



CHEMIJOS INSTITUTAS



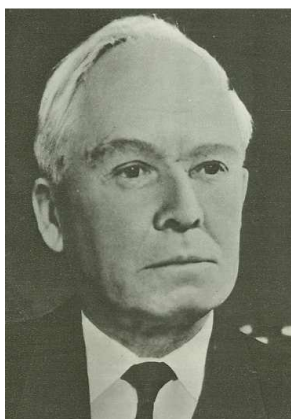
VILNIAUS UNIVERSITETAS

9-OJI LIETUVOS CHEMIKŲ KONFERENCIJA

**“CHEMIJA 2009“**

**Skirta**

**Akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai**



**KONFERENCIJOS PRANEŠIMŲ  
MEDŽIAGA**

ISBN 978-9986-702-17-7

Brūkšninis kodas:  
9789986702177

Spalio 16 d. Vilnius, 2009

# TURINYS

## KVIESTINIAI PRANEŠIMAI

<b>E. Juzeliūnas.</b> AKADEMIKAS JUOZAS MATULIS.....	8
<b>Waldfried Plieth.</b> MODEL DEVELOPMENT FOR THE PLATING PROCESS: WHAT ARE THE BENEFITS FOR THE PRACTICE.....	9
<b>V. Razumas.</b> ELECTROCHEMISTRY AND VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF BIOMIMETIC REDOX ACTIVE MONOLAYERS (BIOMIMETINIŲ REDOKSO AKTYVIŲ MONOSLUOKSNIŲ ELEKTROCHEMIJA IR VIRPESIŲ SPEKTROSKOPIJA).....	10
<b>A. Ramanavičius.</b> CONDUCTING POLYMER POLYPYRROLE FOR NANOTECHNOLOGY (ELEKTRAI LAIDAUŠ POLIMERO - POLIPIROLO - TAIKYMAS NANOTECHNOLOGIJOJE) .....	11
<b>E. Orentas, L. Öhrström, C.-J. Wallentin, K. Wärnmark, O. F. Wendt, E. Butkus.</b> CRYSTAL ENGINEERING OF BICYCLIC MOLECULAR STRUCTURES (BICIKLINIŲ MOLEKULINIŲ STRUKTŪRŲ KRISTALŲ INŽINERIJA).....	12
<b>A. Malinauskas, G. Niaura, R. Mažeikienė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka.</b> THE STUDY OF NANOMETRIC LAYERS OF THE SURFACE OF ELECTRODES BY THE RAMAN SPECTROSCOPY METHOD (ORGANINIŲ JUNGINIŲ NANOMETRINIŲ SLUOKSNIŲ ELEKTRODŲ PAVIRŠIUJE TYRIMAS RAMANO SPEKTROSKOPIJOS METODU).....	14

## ANALIZINĖS, APLINKOS, NEEORGANINĖS CHEMIJOS IR MEDŽIAGOTYROS SEKCIJA

<b>A 1. I. Ancutienė, R. Ivanauskas, N. Kreivėnienė.</b> SIDABRO JONAIŠ PAVEIKTŲ VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ ANT POLIETILENO PLĖVELĖS CHARAKTERIZAVIMAS.....	15
<b>A 2. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus.</b> PAVEIKSLO „ŠV. BRUNONAS. STEBUKLAS BAŽNYČIOJE“ TAPYBOS TECHNIKOS TYRIMAS.....	16
<b>A 3. I. Bogdanovičienė, K. Tõnsuaadu, V. Mikli, I. Grigoravičiūtė, A. Beganskienė, A. Kareiva.</b> ON THE SOL-GEL PREPARATION OF CALCIUM HYDROXYAPATITE (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> , HA).....	17
<b>A 4. D. Brukštienė, V. Bolšakovienė, A. Miliūtė, I. Jarmalaitė.</b> MYCOTOXIN ANALYSIS.....	18
<b>A 5. N. Dubnikova, E. Garškaitė, A. Beganskienė, A. Kareiva.</b> ON THE SOL-GEL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Yb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Tm <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> AND Ho <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> .....	19
<b>A 6. A. Gatelytė, D. Jasaitis, A. Beganskienė, A. Kareiva.</b> SOL-GEL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED IRON-CONTAINING OXIDE CERAMIC PIGMENTS.....	20
<b>A 7. A. Gefenienė, L. Janušauskienė, E. Kazlauskienė, D. Kaušpėdienė.</b> SORPTION AND DESORPTION OF CHROMIUM COMPLEX DYE UNDER DYNAMIC CONDITIONS.....	21
<b>A 8. A. Gefenienė, K. Petrušienė, D. Kaušpėdienė.</b> REMOVAL OF TOTAL NITROGEN AND TOTAL PHOSPHORUS FROM BIOLOGICALLY TREATED WASTEWATERS BY ION EXCHANGERS.....	22
<b>A 9. V. Janickis, I. Ancutienė, S. Žalėnienė.</b> INVESTIGATION OF COPPER SULFIDE COPPER TELLURIDE LAYERS ON THE POLYAMIDE SURFACE BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY.....	23
<b>A 10. V. Janickis, R. Stokienė.</b> DODECATHIONIC ACID – A PRECURSOR FOR THE MODIFICATION OF POLYAMIDE 6 FILMS BY THALLIUM SULFIDE LAYERS.....	24
<b>A 11. J. Jankauskas.</b> FLUORIDŲ ŠALINIMO IŠ POŽEMINIO VANDENS NAUDOJANT ALIUMINIO DRUSKAS TYRIMAI.....	25
<b>A 12. V. Jasulaitienė, R. Kondrotas, V. Pakštas, P. Miečinskas.</b> XPS AND AFM STUDY OF Ni-W ALLOYS WITH DIFFERENT AMOUNT OF W.....	26

<b>A 13.</b>	<b>D. Jonynaitė, J. Senvaitienė, A. Beganskienė, A. Kareiva.</b> IR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF SILICA IN BLUE COBALT SMALT PIGMENT.....	<b>27</b>
<b>A 14.</b>	<b>R. Ivanauskas, I. Ancutienė.</b> VARIO SELENIDŲ SLUOKSNIŲ ANT POLIAMIDO 6 PLĖVELĖS MORFOLOGINIAI TYRIMAI.....	<b>28</b>
<b>A 15.</b>	<b>A. Ramanavičius, E. Borovikovaitė, J. Senvaitienė, J. Lukšėnienė.</b> DIRBINIŲ IŠ VARIO IR JO LYDINIŲ KONSERVAVIMO METODŲ PALYGINAMIEJI TYRIMAI.....	<b>29</b>
<b>A 16.</b>	<b>A. Katelnikovas, T. Jüstel, A. Kareiva.</b> SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF $Ba_2Zr_2Si_3O_{12}:Eu^{2+}$ .....	<b>30</b>
<b>A 17.</b>	<b>D. Kaušpėdienė, E. Kazlauskienė.</b> SORPTION OF METAL COMPLEX DYE ONTO HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE ADSORBENT.....	<b>31</b>
<b>A 18.</b>	<b>E. Kazlauskienė, B. Baltrušaitytė, D. Kaušpėdienė, A. Selskienė, A. Gefenienė.</b> DYE SORPTION ONTO ANION EXCHANGE RESINS.....	<b>32</b>
<b>A 19.</b>	<b>I. Kazadojev, A. Beganskienė, A. Kareiva, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis.</b> SKAIDRINANČIŲ SILICIO DIOKSIDO DANGŲ ANT KDP KRISTALO PAVIRŠIAUS SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ BŪDU.....	<b>33</b>
<b>A 20.</b>	<b>E. Kirpšaitė, G. Dabrilaitė, S. Kitrys.</b> ACETONO GARŲ ADSORBCIJA SUDĖTINIAIS ALIUMOGELIO-AKTYVINTŲ ANGLIŲ ADSORBENTAIS.....	<b>34</b>
<b>A 21.</b>	<b>K. Klemkaitė, A. Kareiva, A. Khinsky.</b> SYNTHESIZED AND RECONSTITUTED LDH CONTAINING DIFFERENT CATIONS.....	<b>35</b>
<b>A 22.</b>	<b>V. Krylova, D. Jankūnaitė, A. Guobienė.</b> $Cu_xS$ SLUOKSNIŲ POLIAMIDO 6 PAVIRŠIUJE SPEKTROSKOPINIAI IR MORFOLOGINIAI TYRIMAI.....	<b>36</b>
<b>A 23.</b>	<b>K. Leinartas, P. Miečinskas, M. Samulevičienė, A. Grigucevičienė, P. Kalinauskas, E. Juzeliūnas.</b> Mg-Cr LYDINIŲ FORMAVIMAS MAGNETRONIO DULKINIMO METODU, JŲ KOROZINIS ATSPARUMAS IR PUSLAIDININKINĖS SAVYBĖS.....	<b>37</b>
<b>A 24.</b>	<b>E. Panaščikaitė, S. Armalis.</b> INVERSINIS VOLTAMPEROMETRINIS MANGANO NUSTATYMAS GERIAMAJAME VANDENYJE.....	<b>38</b>
<b>A 25.</b>	<b>A. Prichodko, V. Šakočiūtė, V. Vičkačkaitė.</b> PARABENŲ DUJŲ CHROMATOGRAFINIS NUSTATYMAS PANAUDOJUS MIKROEKSTRAKCIJĄ TIRPIKLIO LAŠU.....	<b>39</b>
<b>A 26.</b>	<b>R. Ragauskas, A. Dikčius, A. Stončius.</b> AMONIO JONŲ ŠALINIMAS IŠ FIKSAŽŲ TIRPALŲ ATLIEKŲ, NAUDOJANT KATIJONITINES DERVAS.....	<b>40</b>
<b>A 27.</b>	<b>R. Ramanauskas, O. Girčienė, M. Samulevičienė, A. Martušienė.</b> PERFORMANCE OF PHOSPHATED REINFORCING STEEL IN CONCRETE.....	<b>41</b>
<b>A 28.</b>	<b>I. Razmislevičienė, A. Padarauskas, B. Pranaitytė, E. Naujalis.</b> DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION OF Cr(VI) FOLLOWED BY ULTRA-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS.....	<b>42</b>
<b>A 29.</b>	<b>I. Razmislevičienė, A. Padarauskas.</b> CAPILLARY ELECTROPHORETIC DETERMINATION OF MELAMINE.....	<b>43</b>
<b>A 30.</b>	<b>B. Sivakova, O. Darčanova, A. Beganskienė, A. Kareiva.</b> STABILIZAVIMO KJ/APTES TIRPALO POVEIKIS RAŠALO PAŽEISTAM POPIERIUI.....	<b>44</b>
<b>A 31.</b>	<b>R. Skaudžius, M. Ahlhelm, A. Adam, A. Beganskienė, A. Kareiva.</b> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED-METAL GARNETS $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ AND $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$ .....	<b>45</b>
<b>A 32.</b>	<b>I. Stankevičienė, J. Barkauskas.</b> ANGLINIŲ NANOAMZDELIŲ SINTEZĖ IR VALYMAS.....	<b>46</b>
<b>A 33.</b>	<b>S. Šakirzanovas, T. Jüstel, A. Kareiva.</b> SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF STRONTIUM HEXA-ALUMINATE DOPED WITH TRIVALENT SAMARIUM.....	<b>47</b>
<b>A 34.</b>	<b>J. Šukytė, P. Tomandl, E. Demengeot, M. Kapoun, P. Ševčíkova, E. Escoda Perello, A. Mateos Ferre.</b> LONG -TERM CHANGES IN WATER ECOSYSTEMS: A COMPARISON OF SOUTH, CENTRAL AND EASTERN EUROPEAN WATERS.....	<b>48</b>
<b>A 35.</b>	<b>J. Šukytė, S. Žalėnienė, R. Ivanauskas.</b> ON THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF COPPER CHALCOGENIDES LAYERS ON PA.....	<b>49</b>

<b>A 36.</b>	<b>R. Verbickas, G. Grincienė, A. Selskienė, R. Pauliukaitė, E. Norkus.</b> PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL Bi FILM FORMATION IN THE PRESENCE OF BROMIDE AND HEAVY METAL IONS.....	<b>50</b>
<b>A 37.</b>	<b>A. Žalga, R. Sažinas, A. Katelnikovas, A. Selskis, J. Pinkas, A. Kareiva.</b> INFLUENCE OF DOPING EFFECT ON THE CRYSTALLIZATION OF RE <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (RE = Gd, Eu) PREPARED BY AQUEOUS SOL-GEL CITRATE COMPLEX ROUTE.....	<b>51</b>
<b>A 38.</b>	<b>A. Žalga, A. Katelnikovas, A. Selskis, J. Pinkas, A. Kareiva.</b> PHASE PURITY OF Eu <sup>3+</sup> AND Ce <sup>4+</sup> ACTIVATED MMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> BASED (M = Ba, Ca) RED – EMITTING PHOSPHORS.....	<b>52</b>
<b>A 39.</b>	<b>A. Žalga, R. Sažinas, E. Garškaitė, A. Kareiva, T. Bareika, G. Tamulaitis, R. Juškėnas, R. Ramanauskas.</b> SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF THE RE <sup>3+</sup> ACTIVATED CaWO <sub>4</sub> RED-EMITTING PHOSPHORS.....	<b>53</b>

## FIZIKINĖS CHEMIJOS, ELEKTROCHEMIJOS IR CHEMINĖS INŽINERIJOS SEKCIJA

<b>F 1.</b>	<b>R. Araminaitė, A. Malinauskas.</b> RDE STUDY OF ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE AND OXIDATION OF ASCORBATE AT PRUSSIAN BLUE MODIFIED ELECTRODE.....	<b>54</b>
<b>F 2.</b>	<b>R. Araminaitė, A. Malinauskas.</b> DECOMPOSITION OF PRUSSIAN BLUE LAYER DURING ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE.....	<b>55</b>
<b>F 3.</b>	<b>S. Asadauskas, E. Moroz, A. Grigučevičienė, D. Bražinskienė.</b> TEPALŲ PLĖVELĖS ELEKTROCHEMIJA VANDENS IR OKSIDACINĖSE APLINKOSE.....	<b>56</b>
<b>F 4.</b>	<b>S. Asadauskas, A. Stončius, E. Moroz, A. Grigučevičienė.</b> BIOSKALIŲ ESTERIŲ IR ALYVŲ LAKUMO PALLYGINIMAS NAUDOJANT PLONOS PLĖVELĖS TESTĄ.....	<b>57</b>
<b>F 5.</b>	<b>G. Bikulčius, A. Ručinskienė, A. Selskis, A. Sudavičius, A. Grigučevičienė.</b> ECOLOGICALLY GREEN CONVERSION COATINGS FOR ZINC-COBALT ALLOY.....	<b>58</b>
<b>F 6.</b>	<b>K. Brazdžiuvienė, I. Jurevičiūtė, A. Malinauskas, A. Selskis.</b> PANI AND PMEA MORPHOLOGY ON Pt ELECTRODE.....	<b>59</b>
<b>F 7.</b>	<b>H. Cesiulis, N. Skridaila, A. Budreika, N. Tsyntaru.</b> ELECTRODEPOSITION OF Co-Mo ALLOYS FROM ACIDIC SOLUTIONS.....	<b>60</b>
<b>F 8.</b>	<b>Chodosovskaja, S. Lichušina, B. Šebeka, A. Selskis, A. Sudavičius, E. Juzeliūnas.</b> PSEUDOCAPACITIVE PROPERTIES OF Ru-Co MIXED OXIDE ELECTRODES.....	<b>61</b>
<b>F 9.</b>	<b>L. Gudavičiūtė, A. Kosenko, A. Sudavičius, R. Ramanauskas.</b> CHARACTERIZATION OF ANODICALLY FORMED OXIDE FILMS ON Zn AND Zn ALLOY SURFACES.....	<b>62</b>
<b>F 10.</b>	<b>N. Yurchenko, D. Plaušinitis, H. Cesiulis.</b> INITIAL STAGES OF Co AND Co-W ELECTRODEPOSITION ONTO SILVER.....	<b>63</b>
<b>F 11.</b>	<b>A. Jagminas, R. Tamošiūnas,</b> TEMPLATE SYNTHESIS AND NEW APPLICATIONS OF SEMICONDUCTOR NANOWIRES AND QUANTUM DOTS.....	<b>64</b>
<b>F 12.</b>	<b>A. Jagminas, K. Mažeika, E. Juška, J. Reklaitis, G. Niaura, R. Juškėnas, D. Baltrūnas.</b> FABRICATION AND CALCINATION OF LEPIDOCROCITE (γ-FeOOH) NANOWIRES IN ALUMINA MATRIX.....	<b>65</b>
<b>F 13.</b>	<b>K. Juodkazis, J. Juodkazytė.</b> ELECTROCHEMICAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROCESSES OF SILICON IN HF SOLUTIONS.....	<b>66</b>
<b>F 14.</b>	<b>R. Juškėnas, V. Kapočius, V. Karpavičienė, P. Miečinskas.</b> AZ31 ir AZ31-Ti PLONŲ SLUOKSNIŲ ELEKTROCHEMINIO ĮVANDENILINIMO/IŠVANDENILINIMO TYRIMAI.....	<b>67</b>
<b>F 15.</b>	<b>R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, R. Giraitis, A. Selskis.</b> ELEKTROLITINĖS Ni-W DANGOS IŠ CITRATINIO TIRPALO BE ŠARMINIŲ MET.....	<b>68</b>
<b>F 16.</b>	<b>V. Kepenienė, E. Norkus, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and G. Stalnionis.</b> APPLICATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LIGANDS FOR ALKALINE ELECTROLESS COPPER PLATING SYSTEMS: ELECTROLESS COPPER DEPOSITION USING CITRIC ACID AS Cu(I) LIGAND.....	<b>69</b>

<b>F 17.</b>	<b>A. Lugauskas, A. Selskienė, A. Narkevičius, D. Bučinskienė, D. Andziulevičius.</b> THE SOME REASON OF BIOCORROSION OF POLY(MELDOLABLUE) MODIFIED GOLD ELECTRODE.....	<b>70</b>
<b>F 18.</b>	<b>R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas.</b> RAMAN SPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF THE STABILITY OF POLY (MELDOLA BLUE) MODIFIED GOLD ELECTRODE.....	<b>71</b>
<b>F 19.</b>	<b>V. Medelienė, V. Stankevič, R. Juškėnas, M. Kurtinaitienė.</b> THE INFLUENCE OF CARBON NANODERIVATES ON THE ELECTRODEPOSITION OF COPPER NANOCOMPOSITE COATINGS.....	<b>72</b>
<b>F 20.</b>	<b>A. Narkevičius, D. Bučinskienė, R. Ramanauskas, A. Lugauskas, A. Selskienė, D. Andziulevičius.</b> FUNGI DETECTED ON THE STEEL UNDER THE PROTECTION OF ZINC POLYMERIC COATING EXPOSED AT ATMOSPHERIC CONDITIONS.....	<b>73</b>
<b>F 21.</b>	<b>S. Ostachavičiūtė, E. Valatka.</b> MORPHOLOGY OF ELECTRODEPOSITED TUNGSTEN OXIDE LAYERS ON STAINLESS STEEL SUBSTRATE.....	<b>74</b>
<b>F 22.</b>	<b>V. Pautienienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Sudavičius, G. Stalnionis, Z. Jusys.</b> SPONTANEOUS DEPOSITION OF Sb ON Pt: CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY.....	<b>75</b>
<b>F 23.</b>	<b>K. Prušinskas, E. Norkus, I. Stalnionienė, J. Jačiauskienė.</b> APPLICATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LIGANDS FOR ALKALINE ELECTROLESS COPPER PLATING SYSTEMS: ELECTROLESS COPPER DEPOSITION USING GLYCEROL AS Cu(II) LIGAND.....	<b>76</b>
<b>F 24.</b>	<b>T. Ragaliauskas, D. Plaušinitis, G. Valinčius, R. Budvytytė.</b> BISLUOKSNĖS FOSFOLIPIDINĖS MEMBRANOS FORMAVIMO ANT Au PAVIRŠIAUS TYRIMAS TAIKANT PJEZOELEKTRINIO KVARCO JUTIKLIO METODĄ.....	<b>77</b>
<b>F 25.</b>	<b>Savickaja, P. Kalinauskas, R. Kondratas, A. Lukinskas.</b> NANOMETRINIO STORIO PbSe SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS ANT Ti ELEKTRODO.....	<b>78</b>
<b>F 26.</b>	<b>S. Survilienė, A. Češūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, V. Jasulaitienė.</b> ELECTRODEPOSITION OF Cr-Co ALLOY FROM Cr(III) FORMATE-UREA BATH.....	<b>79</b>
<b>F 27.</b>	<b>D. Šileikienė, J. Pekarskas, T. Demikis.</b> ELEKTROCHEMINIŲ TYRIMO METODŲ TAIKYMAS EKOLOGIŠKOS AUGALINĖS PRODUKCIJOS KOKYBĖS TYRIMUOSE.....	<b>80</b>
<b>F 28.</b>	<b>D. Šimkūnaitė, I. Valsiūnas, A. Steponavičius.</b> UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF Cu ONTO POLYCRYSTALLINE Pt FROM SULPHATE SOLUTION OF DIFFERENT ACIDITY IN THE PRESENCE OF H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .....	<b>81</b>
<b>F 29.</b>	<b>Šulčiūtė, E. Valatka.</b> STRUCTURE AND PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF SELENIUM LAYERS ON AISI304 STAINLESS STEEL.....	<b>82</b>
<b>F 30.</b>	<b>R. Tarozaitė, Z. Sukackienė, A. Sudavičius.</b> ELECTROLESS DEPOSITION OF Co-P AND Co-W-P FILMS FROM GLYCINE CONTAINING SOLUTIONS AS BARRIER LAYERS AGAINST Cu DIFFUSION.....	<b>83</b>
<b>F 31.</b>	<b>G. Valiulienė, A. Žielienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas.</b> MIŠRIŲ SULFIDŲ FORMAVIMAS.....	<b>84</b>
<b>F 32.</b>	<b>A. Valiūnienė, G. Baltrūnas.</b> SIDABRO SULFITINIŲ KOMPLEKSŲ ELEKTROCHEMINIO FFT IMPEDANSO SPEKTRAI.....	<b>85</b>

## ORGANINĖS, POLIMERŲ IR BIOORGANINĖS CHEMIJOS SEKCIJA

<b>O 1.</b>	<b>E. Arbačiauskienė, W. Holzer, A. Šačkus.</b> SUZUKI AND SONOGASHIRA CROSS-COUPLING REACTIONS OF 1-PHENYL-1H-PYRAZOLE DERIVATIVES.....	<b>86</b>
-------------	--	-----------



<b>O 2.</b>	<b>G. Bernotienė, R. Butkienė.</b> CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF <i>Hyssopus officinalis</i> L. GROWING IN VILNIUS DISTRICT.....	<b>87</b>
<b>O 3.</b>	<b>E. Binkauskienė, A. Lugauskas, M. Krunks, I. Oja Acik, V. Jasulaitienė, G. Šaduikis.</b> INTERACTION OF FUNGUS WITH TITANIUM OXIDE SURFACE.....	<b>88</b>
<b>O 4.</b>	<b>V. Buinauskaitė, A. Šačkus.</b> SPIROINDOLO[2,2']PIPERIDIN-3'-ONO DARINIŲ SINTEZĖ IR REAKCIJOS.....	<b>89</b>
<b>O 5.</b>	<b>R. Butkienė, E. Juknaitė, O. Nivinskienė.</b> VARIETY OF CHEMICAL COMPOSITION OF JUNIPER ( <i>Juniperus communis</i> L.) ESSENTIAL OILS.....	<b>90</b>
<b>O 6.</b>	<b>J. Dodonova, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, S. Tumkevičius.</b> 2,4-DIARYLPYRROLO[2,3- <i>d</i> ]PYRIMIDINES: SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES.....	<b>91</b>
<b>O 7.</b>	<b>O. Eicher-Lorka, A. Matijoška, Z. Kuodis, A. Rutavičius, T. Charkova.</b> MIKROBANGINĖ MERKAPTOALKIL-OLIGO(ETILENO OKSIDŲ), SKIRTŲ METALŲ PAVIRŠIAUS FUNKCIONALIZAVIMUI, SINTEZĖ.....	<b>92</b>
<b>O 8.</b>	<b>R. Garjonytė, V. Melvydas, A. Malinauskas.</b> MEDIATED AMPEROMETRIC BIOSENSORS FOR GLYCEROPHOSPHATE BASED ON CARBON PASTE ELECTRODES MODIFIED WITH BAKER'S YEAST.....	<b>93</b>
<b>O 9.</b>	<b>O. Gedrimaitė, L. Labanauskas, G. Urbelis.</b> STUDIES OF ORELLANINE SYNTHESIS.....	<b>94</b>
<b>O 10.</b>	<b>V. Gefenas, Ž. Stankevičiūtė, A. Malinauskas.</b> OXIDATION OF 5-AMINO-2-METHYLSULFANYL-6-PHENACYLFURO[2,3- <i>D</i> ]PYRIMIDINES WITH PEROXYCARBOXYLIC ACIDS.....	<b>95</b>
<b>O 11.</b>	<b>I. Gerasimčik, S. Budrienė, T. Romaškevič, E. Udrėnaitė.</b> IMMOBILIZATION OF MALTOGENAZE TO FINE MAGNETIC POLYURETHANE CAPSULES.....	<b>96</b>
<b>O 12.</b>	<b>R. Gruškienė, R. Deveikytė, R. Makuška.</b> CATIONIZATION OF CHITOSAN AND ITS GRAFT-COPOLYMERS.....	<b>97</b>
<b>O 13.</b>	<b>D. Gudeika, R. Lygaitis, J.V. Gražulevičius, V. Jankauskas.</b> POTENTIAL BIPOLAR AND ELECTRON-TRANSPORTING ORGANIC SEMICONDUCTORS BASED ON NAPHTHALENE-IMIDE.....	<b>98</b>
<b>O 14.</b>	<b>S. Gustaitė, J. Kazlauskė, J. Liesienė.</b> CHOLIO RŪGŠTIES ADSORBCIJA CELIULIOZES NEŠIKLIAIS.....	<b>99</b>
<b>O 15.</b>	<b>I. Jonuškienė, S. Sikorskaitė, V. Micekičius.</b> METABOLITŲ NUSTATYMAS IR ĮVERTINIMAS JONAŽOLĖS ( <i>HYPERICUM PERFORATUM</i> L.) KALIAUS KULTŪROSE <i>IN VITRO</i> .....	<b>100</b>
<b>O 16.</b>	<b>A. Judžentienė, J. Būdienė, R. Butkienė, E. Kupčinskienė, I. Laffont-Schwob, V. Masotti.</b> CARYOPHYLLENE OXIDE-RICH ESSENTIAL OILS OF <i>ARTEMISIA CAMPESTRIS</i> L. FROM LITHUANIA AND THEIR TOXICITY.....	<b>101</b>
<b>O 17.</b>	<b>L. Kosychova, Z. Stumbrevičiūtė, R. Jancienė, V. Ragalevičienė, Z. Staniulytė, A. Palaima, B.D.Puodžiūnaitė.</b> SYNTHESIS OF NOVEL FUSED [A]TRIAZOLO[1,5]BENZODIAZEPINE DERIVATIVES.....	<b>102</b>
<b>O 18.</b>	<b>V. Kriščiūnienė, J. Rousseau, A. Tatibouët, P. Rollin, A. Šačkus.</b> 3-AMINOBENZO[ <i>B</i> ]TIOFENO- 2-KARBOKSIRŪGŠTIES METILESTERIO DARINIŲ: TIOKARBAMIDO IR PIRIMIDIN-4-ON-2-TIONO SINTEZĖ.....	<b>103</b>
<b>O 19.</b>	<b>K. Krikštopaitis, J. Šarlauskas, N. Čėnas.</b> ORGANIC NITRATES AND NITRAMINES: SYNTHESIS AND VOLTAMMETRIC CHARACTERISTICS.....	<b>104</b>
<b>O 20.</b>	<b>Lavrinovič, R. Garjonytė, V. Melvydas, A. Malinauskas.</b> AMPEROMETRIC BIOSENSORS FOR LACTIC ACID BASED ON CARBON PASTE ELECTRODES MODIFIED WITH YEAST <i>KLUYVEROMYCES LACTIS</i> .....	<b>105</b>

<b>O 21.</b>	<b>S. Lengvinaitė, J.V. Gražulevičius, G. Buika, S. Grigalevičius, B. Zhang, Z.-Y. Xie.</b> POLY[OXY(2-METHYL-2-{[9'-ARYL-3,3'-BICARBAZOL-9-YL]METHYL}) PROPYLENE]S AS ELECTROACTIVE MATERIALS.....	<b>106</b>
<b>O 22.</b>	<b>V. Mickevičius, R. Vaickelionienė, G. Mikulskienė.</b> 1-ARIL-N'-(2-CHLOR-1,4- DIHIDRO-1,4-DIOKSONAFTALEN-3-IL)-5-OKSOPIROLIDIN-3-KARBOHIDRAZIDŲ SINTEZĖ IR STRUKTŪROS TYRIMAS.....	<b>107</b>
<b>O 23.</b>	<b>G. Mikulskienė, I. Tumosienė, K. Kantminienė, Z.J. Beresnevičius.</b> PAKEISTŪJŲ 3,3'- [(FENILIMINO)DIETAN-2,1-DIIL]BIS[N-(1-BENZILIDEN)PROPANHIDRAZIDŲ] <sup>13</sup> C BMR SPEKTRŲ YPATUMAI.....	<b>108</b>
<b>O 24.</b>	<b>D. Ragauskienė, A. Burvytė, J. Jonikaitė, R. Kavaliauskaitė.</b> KOPOLIMERŲ, TINKANČIŲ MUZIEJINEI TEKSTILEI RESTAURUOTI, SINTEZĖ IR TYRIMAS.....	<b>109</b>
<b>O 25.</b>	<b>I. Sapijanskaitė, A. Voskienė, V. Mickevičius.</b> 1-(4-HIDROKSIFENIL) DIHIDROPIRIMIDIN-2,4-DIONO IR JO 5- IR 6-METILDARINIŲ REAKCIJOS SU 2,3- DICHLOR-1,4-NAFTOCHINONU PRODUKTAI.....	<b>110</b>
<b>O 26.</b>	<b>J. Sudžius, D. Račkauskaitė, L. Baranauskienė, D. Matulis, S. Tumkevičius.</b> SYNTHESIS OF <i>N</i> -(4-PYRIMIDINYL)AMINOBENZENESULFONAMIDES AND THEIR CARBONIC ANHYDRASE INHIBITORY ACTIVITY.....	<b>111</b>
<b>O 27.</b>	<b>A. Strakšys, J. Matusevičiūtė, T. Romaškevič, S. Budrienė.</b> PREPARATION OF POLYURETHANE MICROPARTICLES USING POLY(VINYL ALCOHOL) AND ISOPHORONE DIISOCYANATE.....	<b>112</b>
<b>O 28.</b>	<b>R. Steponavičiūtė, M. Barkauskas, V. Martynaitis, M. Vengris, A. Šačkus.</b> SYNTHESIS AND PHOTOCROMISM OF 7 <i>H</i> -12-OXA-6 <i>b</i> -AZADIBENZO[ <i>a,h</i> ] FLUORENE DERIVATIVES.....	<b>113</b>
<b>O 29.</b>	<b>I. Survilaitė, M. Budvytienė, J. Liesienė.</b> SILIKAGELIO STACIONARIŲ FAZIŲ, DENGŲ POLI(VINILO ALKOHOLIO) DARINIAIS, CHROMATOGRAFINIŲ SAVYBIŲ ĮVERTINIMAS.....	<b>114</b>
<b>O 30.</b>	<b>A. Tamulis, M. Grigalavičius.</b> QUANTUM MECHANICAL ORIGIN OF GENETIC MATERIAL IN MINIMAL CELLS.....	<b>115</b>
<b>O 31.</b>	<b>Tumosienė, Z.J. Beresnevičius.</b> RŪGŠTINĖ 3,3'-{[(4-ALKOKSIFENIL)IMINO] DIETAN-2,1-DIIL}BIS[(N-FENILUREIDO)PROPANAMIDŲ] CIKLIZACIJA.....	<b>116</b>
<b>O 32.</b>	<b>S. Urnikaitė, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Gaidelis, R. Maldžius, V. Jankauskas, V. Getautis.</b> C <sub>60</sub> FULLERENE-HYDRAZONE DYADS FOR OPTOELECTRONICS.....	<b>117</b>
<b>O 33.</b>	<b>I. Vitkauskienė, M. Aštrauskaitė, R. Makuška.</b> GLYCOLYSIS OF INDUSTRIAL PET WASTE TOWARDS BIS(2-HYDROXYETHYLENE TEREPHTHALATE).....	<b>118</b>
<b>O 34.</b>	<b>J. Voronovič, A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, N. German, A. Suchodolskis.</b> GLIUKOZĖS BIOSENSORIŲ KŪRIMAS NAUDOJANT SKIRTINGO DYDŽIO AUKSO NANODALELES.....	<b>119</b>
<b>O 35.</b>	<b>A. Žilinskas, L. Adamonytė, A. Bandalevič, S. Višniakova.</b> JONINIŲ SKYSČIŲ SU BICIKLOALKANŲ FRAGMENTAIS SINTEZĖ IR TYRIMAS.....	<b>120</b>

## AKADEMIKAS JUOZAS MATULIS

### E.Juzeliūnas

Chemijos institutas, A.Goštauto 9, LT-01108 Vilnius

E-mail: ejuzel@ktl.mii.lt

Juozas Matulis yra žymiausias XX amžiaus Lietuvos chemikas, sukūręs didžiulę mokslinę mokyklą, savo darbais metalų elektrochemijos srityje įnešęs reikšmingą indėlį į pasaulinį mokslą. Ilgas J.Matulio gyvenimas beveik sutapo su XX amžiumi.

#### Svarbiausios J.Matulio gyvenimo datos:

1899 m. kovo 19 d. gimė Tatkonių km., Kupiškio raj.

1912 m. baigė Juodupėnų pradinę mokyklą.

1924 m. baigė Lietuvos mokytojų profesinės sąjungos Kauno gimnaziją suaugusiems.

1929 m. baigė Lietuvos universiteto Matematikos-gamtos fakulteto fizikos-chemijos skyrių.

1931-1933 m. stažavosi Leipcigo universitete.

1934 m. Vytauto Didžiojo universitete apgynė daktaro disertaciją *Fotodichroizmo tyrinėjimai organinių dažų-kolodžio ir želatinos sistemose*

1936 m. apgynė habilitacinį darbą *Weigerto efektas ir fotocheminiai procesai sidabro halogenidų želatinoje* ir jam buvo pripažintas privatdocento titulas.

1940 m. suteiktas profesoriaus vardas.

1941 m. išrinktas Lietuvos MA akademiku.

1946 m. TSRS MA narys korespondentas.

1946 -1984 m. Lietuvos MA prezidentas.

1930 - 1962 m. dirbo pedagoginį darbą VDU Kaune ir VU Vilniuje

1956 -1976 m. Chemijos ir cheminės technologijos instituto direktorius.

1984 – 1993 m. Chemijos instituto Garbės direktorius

1993 m. birželio 25 d. mirė Vilniuje.

J. Matulio mokslinių darbų sąrašas per 600 pozicijų, jis vadovavo 85 disertantams (po to 8 tapo habilituotais daktarais, o jo mokslinei mokyklai galima priskirti apie 200 mokslininkų), 76 išradimų bendraautorius, skaitė pranešimus tarptautinėse konferencijose TSRS, Italijoje, Japonijoje, JAV, Prancūzijoje ir kitose šalyse. J.Matulio darbai yra plačiai cituojami pasaulio mokslinėje literatūroje. Pagal Mokslinės informacijos instituto Filadelfijoje leidžiamo "Science Citation Index" 1973-1997 m. darbai, kurių pirmasis autorius yra J.Matulis, prestižiniuose pasaulio mokslo žurnaluose yra cituoti 225 kartus. Pagal šį rodiklį J.Matulis ir dabar (jo paskutinis mokslinis straipsnis paskelbtas 1986 m.) yra vienas labiausiai pasaulyje cituojamų Lietuvos chemikų.



# MODEL DEVELOPMENT FOR THE PLATING PROCESS: WHAT ARE THE BENEFITS FOR THE PRACTICE

**Waldfried Plieth**

*Dresden University of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Mommssenstraße 13 D-01062 Dresden, Germany, waldfried.plieth@chemie.tu-dresden.de*

Our quantitative description of electrocrystallization is based on models describing our images of the processes, taking place on the electrode surface. Usually mathematical relations are derived enabling a more quantitative relation between experimental parameters and the structure and properties of the deposits. Early examples are Faradays laws or the Butler-Volmer equation.

A more recent example is the introduction of a surface selectivity and of selectivity coefficients to describe alloy formation and the correlation between alloy composition and the electrolyte concentrations.

Another example is the description of a deposition process as process chain of nucleation, nucleus growth and the death of the "growing" nucleus, leading to an equation between grain size and experimental parameters.

# BIOMIMETINIŲ REDOKSO AKTYVIŲ MONOSLUOKSNIŲ ELEKTROCHEMIJA IR VIRPESIŲ SPEKTROSKOPIJA

V. Razumas

Biochemijos institutas, Mokslininkų 12, 08662 Vilnius

E-mail: vrazumas@bchi.lt

Gamtoje, greta kitų redokso aktyvių junginių, sintetinami redokso aktyvūs 1,4-naftochinonai. Tarp fiziologiškai aktyvių naftochinonų reikšmingiausi yra K grupės vitaminai, dalyvaujantys kraujo krešėjimo faktorių ir kai kurių kitų baltymų potransilacinėje modifikacijoje: karboksilina N-gale esančias glutamo rūgšties liekanas, sudarydami  $\gamma$ -karboksigliutamata. Dėl išgrynintų naftochinonų spalvų gamos praktikoje jie naudojami kaip dažai.

Filochinonui (vitaminas  $K_1$ ) ir menachinonui (vitaminas  $K_2$ ) dalyvaujant elektrono pernašoje atitinkamai fotosistemoje ir bakterijų kvėpavimo grandinėse, vyksta aktyviosios šių molekulių dalies – 2-metil-1,4-naftochinono – redokso virsmai. Šie virsmai sąlygoja ir kitų naftochinono darinių toksiškumą: jų metu susidaro „aktyviojo deguonies“ formos, veikiančios kaip stiprūs oksidatoriai ir žalojančios ląstelės struktūras. Kitas toksiškumo mechanizmas – naftochinonų, kaip stiprių elektrofilių, vykdomas audinių komponentų arilinis. Dėl šių priežasčių citotoksiški augalų ir mikroorganizmų naftochinonai naudojami medicinoje kaip vaistai nuo pirmuonių, grybelių ir bakterijų sukeltų ligų bei prieš navikus.

Taigi, biologinių 1,4-naftochinono darinių redokso procesų svarba sąlygoja būtinybę gerai suprasti šių reakcijų mechanizmus. Kadangi gamtiniai naftochinonai blogai tirpsta vandenyje, jų redokso savybės vandeninėje terpėje patogu tirti formuojant ant elektrodų paviršių junginių sintetinių analogų (mono)sluoksnius, imituojančius biomembranas.

Siekiant ištirti elektrono pernašą, kurioje dalyvauja biologiniai naftochinonai, instituto Bioelektrochemijos ir biospektroskopijos skyriaus darbuotojai sintetavo (2-metil-)1,4-naftochinono darinius, turinčius žiedo C3 padėtyje skirtingo ilgio alkantiolines grandines su įterptomis skirtingomis funkcinėmis grupėmis (2-metil-1,4-naftochinono dariniai, turintys  $\omega$ -merkptoalkilalkanoatų,  $\omega$ -merkptoalkilų ar  $\omega$ -merkptoalkilalkanamidų grupes; 1,4-naftochinono dariniai, turintys  $\omega$ -merkptoalkilaminų grupes). Šių biomimetinių monosluoksnių struktūrinės-funkcinės savybės tirtos ant aukso ir sidabro paviršių elektrochemijos ir virpesių spektroskopijos metodais. Tyrimai, kurie apibendrinti darbuose [1-5], parodė, kad:

1) sintezuoti (metil)naftochinono  $\omega$ -merkptoalkilai formuoja kompaktiškus ir stabilus elektroaktyvius savitvarkius monosluoksnius ant aukso paviršiaus, chemiškai prisijungdami per sieros atomą. Grandinės išsitiesusios į tirpalo pusę, bet jose esama ir *gauche* defektų;

2) junginių, besiskiriančių tik grandinės ilgiu, monosluoksniuose, grandinei ilgėjant, heterogeninė elektrono pernašos konstanta mažėja, o formalusis redokso potencialas tampa neigiamesnis, kas rodo lengvesnę oksidacijos vyksmą, negu redukcijos dėl solvatacijos skirtumų;

3) eterio (CO), esterio (COO) ir amido (CONH) grupės, įterptos į grandinę greta redokso aktyvių galvučių, dėl indukcinio efekto pasilenka redokso potencialą į teigiamą pusę. Lyginant su paprasta alkantiolio grandine, įterpta esterio funkcinė grupė, pasižyminti dipoliniu momentu, ženkliai sumažina metilnaftochinono junginių monosluoksnių organizacijos tvarkingumą, paviršinę koncentraciją ir elektrono pernašos greičio konstantą;

4) suformavus mažesnės paviršinės koncentracijos monosluoksnius iš praskiestų modifikacinių (metil)naftochinono junginių tirpalų, pasikeičia molekulių konformacija: redokso aktyvios grupės priartėja prie elektrodo paviršiaus ir pakeičia orientaciją jo atžvilgiu iš statmenos į lygiagrečią. Elektrono pernašos greičio konstanta padidėja, o redokso potencialas pasilenka į teigiamą pusę. Tai rodo oksiduotos formos stabilumo sumažėjimą dėl sąglaudos sąveikos susilpnėjimo, arba redukuotos formos stabilumo padidėjimą dėl vandenilinių ryšių sąveikos sustiprėjimo;

5) mišriuose (metil)naftochinono junginių ir trumpesnių paprastų alkantiolių monosluoksniuose sumažėja stūmos sąveika tarp redokso aktyvių grupių ir padidėja elektrono pernašos greičio konstanta dėl lengvesnės protonų pernašos. Mišrūs monosluoksniai su ilgesniais alkantioliais yra elektrochemiškai neaktyvūs, bet redokso virsmai stebimi, kai tiolio-skiediklio galinė grupė yra COOH, galinti teikti redokso procesui protonus;

6) ant sidabro paviršiaus formuojasi kompaktiškesni monosluoksniai nei ant aukso dėl mažesnio sidabro atomo spindulio. Monosluoksnių savybės ant sidabro, dengto plonu aukso sluoksniu, analogiškos monosluoksnių savybėms ant aukso.

## References

1. M. Kažemėkaitė, A. Bulovas, Z. Talaikytė, E. Butkus, V. Railaitė, G. Niaura, A. Palaima, V. Razumas. *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 3551.
2. A. Bulovas, N. Dirvianskytė, Z. Talaikytė, G. Niaura, S. Valentukonytė, E. Butkus, V. Razumas. *J. Electroanal. Chem.* **591** (2006) 175.
3. M. Kažemėkaite, V. Railaite, A. Bulovas, Z. Talaikyte, G. Niaura, V. Razumas, E. Butkus. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **71** (2006) 1383.
4. A. Bulovas, Z. Talaikytė, G. Niaura, M. Kažemėkaitė, L. Marcinkevičienė, I. Bachmatova, R. Meškys, V. Razumas. *Chemija* **18** (2007) 9.
5. M. Kažemėkaitė, A. Bulovas, Z. Talaikytė, V. Railaitė, G. Niaura, A. Butkus, V. Razumas. *Tetrahedron Lett.* **49** (2008) 6212.

# CONDUCTING POLYMER POLYPYRROLE FOR NANOTECHNOLOGY (ELEKTRAI LAIDAUŠ POLIMERO - POLIPIROLO - TAIKYMAS NANOTECHNOLOGIJOJE)

**A. Ramanavičius**

*Centre of Nanotechnology and Material Science - NanoTechnas, Faculty of Chemistry, Vilnius University, Naugarduko  
24, LT-03225 Vilnius 6, Lithuania  
E-mail: arunas@imi.lt*

Conducting polymers are extensively exploited in the design of biosensors and for other nanobiotechnological applications [1]. Some advances in application of conducting polymer polypyrrole including electrochemical synthesis and electron transfer properties will be highlighted during the presentation. Real biocompatibility “in-vivo” of Ppy particles and influence Ppy on mammalian immune system will be presented [2]. Novel application of polypyrrole as fluorescence-quencher able to increase sensitivity and selectivity of immunosensing system will be highlighted [3]. Progress in development and application of molecularly imprinted conducting polymers will be discussed [4]. Basic electrochemical target-DNA and target-protein detection methods based on changes of semiconducting properties of electrochemically-generated polypyrrole will be presented [5]. Recent advances show that conducting polymers can be exploited as an excellent tool for the preparation of nanocomposites with nano-scaled biomolecules, some new insights towards development of such nanocomposites will be presented [6], including self-encapsulation of enzymes [7] and changes major kinetic parameters of self-encapsulated enzymes [8]. New enzymatic methods for preparation of other conducting polymers suitable for biosensor design will be overviewed [9]. Application of polypyrrole for stabilization of Q-dots will be discussed [10].

## References

1. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas; *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*, 6025-6037.
2. A. Ramanaviciene, A. Kausaite, S. Tautkus, A. Ramanavicius; *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **2007**, *59*, 311-315.
3. A. Ramanavicius, N. Kurilcik, S. Jursenas, A. Finkelsteinas, A. Ramanaviciene; *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, *23*, 499–505.
4. A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius *Biosensors & Bioelectronics* **2004**, *20*, 1076–1082.
5. A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, *379*, 287-293.
6. A. Ramanavicius, A. Kausaite, A. Ramanaviciene, J. Acaite, A. Malinauskas, Redox enzyme – glucose oxidase – initiated synthesis of polypyrrole *Synthetic Metals*, **2006**, *156*, 409-413.
7. A. Ramanaviciene, W. Schuhmann, A. Ramanavicius *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2006**, *48*, 159-166.
8. A. Ramanavicius, A. Kausaite, A. Ramanaviciene; *Sensors and Actuators B-Chemical* **2005**, *111-112*, 532-539.
9. A. Kausaite, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius *Polymer* **2009**, *50*, 1846–1851.
10. A. Ramanavicius, V. Karabanovas, A. Ramanaviciene, R. Rotomskis *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 1909-1915.

# CRYSTAL ENGINEERING OF BICYCLIC MOLECULAR STRUCTURES

E. Orentas,<sup>a</sup> L. Öhrström<sup>b</sup>, C.-J. Wallentin,<sup>c</sup> K. Wärnmark,<sup>c</sup> O. F. Wendt<sup>c</sup>, E. Butkus<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT03225 Vilnius, Lithuania;

<sup>b</sup>Dept. of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Göteborg, Sweden.

<sup>c</sup>Organic Chemistry, Department of Chemistry, Lund University, P. O. Box 124, SE-221 00 Lund, Sweden

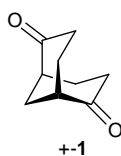
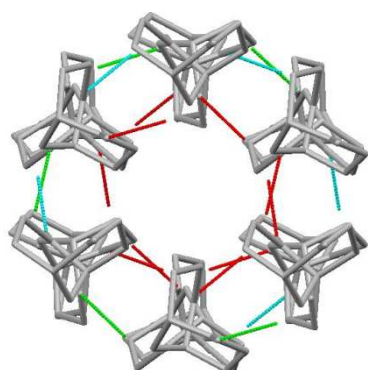
E-mail: eugenijus.butkus@chf.vu.lt

In the last decade new materials design increasingly relies on molecular building blocks that are assembled into organised structures with desired properties and functions. Crystal engineering is employed to design functional organic materials. Unique architectures and physical properties of organic frameworks have afforded a promising approach towards the design and synthesis of the materials with potential applications in areas such as catalysis, optics and magnetic devices, selective absorption, separation, sensors, gas storage, etc. Much effort is paid to rationale molecular and crystal structure of materials and required properties. Organic tubular assemblies constitute supramolecular structures with potential applications in chemistry and biology. The unique molecular shape of the bicyclo[3.3.1]nonane framework has been used to form self-assembled supramolecular structures and inclusion complexes with various guest molecules.[1] Some derivatives of this ring skeleton, the so called "tubular diols", give controllable crystal structures with a variety of inclusion guests, an impressive feat of crystal engineering.[2]

Herein we report on construction of supramolecular crystal structures designed on the basis of chiral bicyclo[3.3.1]nonanes. An efficient resolution of enantiomers by Baker's yeast affords the straightforward access to enantiomerically pure (+)-(1*S*,5*S*)-bicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione **1** (>99% *ee*).[3] The enantiomerically pure crystals of (+)-**1** adopt a triple helix tubular crystal structure hold together by the weak C-H...O interactions (Fig. 1a).

The *endo,endo*-bicyclo[3.3.1]nonane-2,6-diol **2** crystallises in the chiral space group P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, and thus spontaneous resolution forms a conglomerate. In the so formed enantiomorphs each hydroxyl group participates in intermolecular hydrogen bonds as both donor and acceptor so that each oxygen can be regarded as a node in a three-connected, 3D-net, schematically shown in Figure 1b. These hydrogen bonds define helices that are interconnected by longer intramolecular links, and the complete net has the unusual (8<sup>2</sup>.12)-**utg** topology.

a)



b)

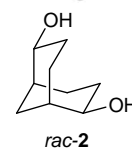
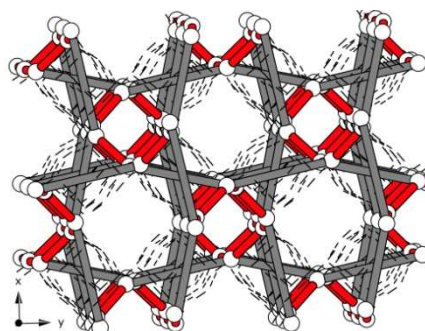
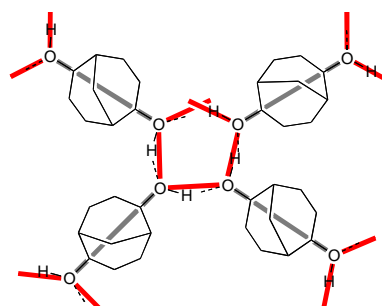


Figure 1. a) The triple helix tubular crystal structure of **1** hold together by weak C-H...O interactions (view along *c* axis) ; b) Schematic representation of the hydrogen bonding and nodes in the 3D-network in the enantiomorphs *endo,endo*-bicyclo[3.3.1]nonane-2,6-diol, and below, the **utg**-net in enantiomorphs **2**. Red links are hydrogen bonds and grey links are intramolecular connections. The latter are much longer. C-C bonds have been dashed and hydrogen atoms have been omitted for clarity.

One would expect the protected bicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione, bis-2,6-ethylenedioxy acetal **3**, to have lesser tendencies to act as a hydrogen-bond acceptor because of steric crowding. On the other hand, an ether (as model of an acetal) is a stronger base ( $pK_{aH} \approx -4$ ) compared to a ketone ( $pK_{aH} \approx -7$ ). In a combined CSD and computational study their hydrogen bonding ability has been judged to be equal. However, analysing the crystal structure we find no intermolecular O...H contacts shorter than 2.72 Å, indicating considerably weaker hydrogen bond interactions compared to **3**. Whatever interactions there are seem to assemble **3** in oblong stacks that are more or less close packed, having a possible weak hydrogen bond (2.71 Å, 3.582 Å, 148°) between them, somewhat resembling the packing of the weak hydrogen bonded chains in the crystal structure of rac-**1** containing heterochiral **1**. The two structures are compared in Fig. 2a,b.

Heterochiral **1**, where weak hydrogen bonds (C-H...O: 2.62 Å, 3.44-3.49 Å, 131-144°) connect these molecules into chains that are then packed in parallel (*vide infra*, Fig. 2a). These chains are not possible with one enantiomer only, indeed even the dimer cannot form. Consequently, the optically pure crystals from (+)-**1** adopt a very different structure with every molecule forming weak C-H...O hydrogen bonds (C-H...O: 2.5300 Å, 3.4031 Å, 150.00°) to four other molecules.

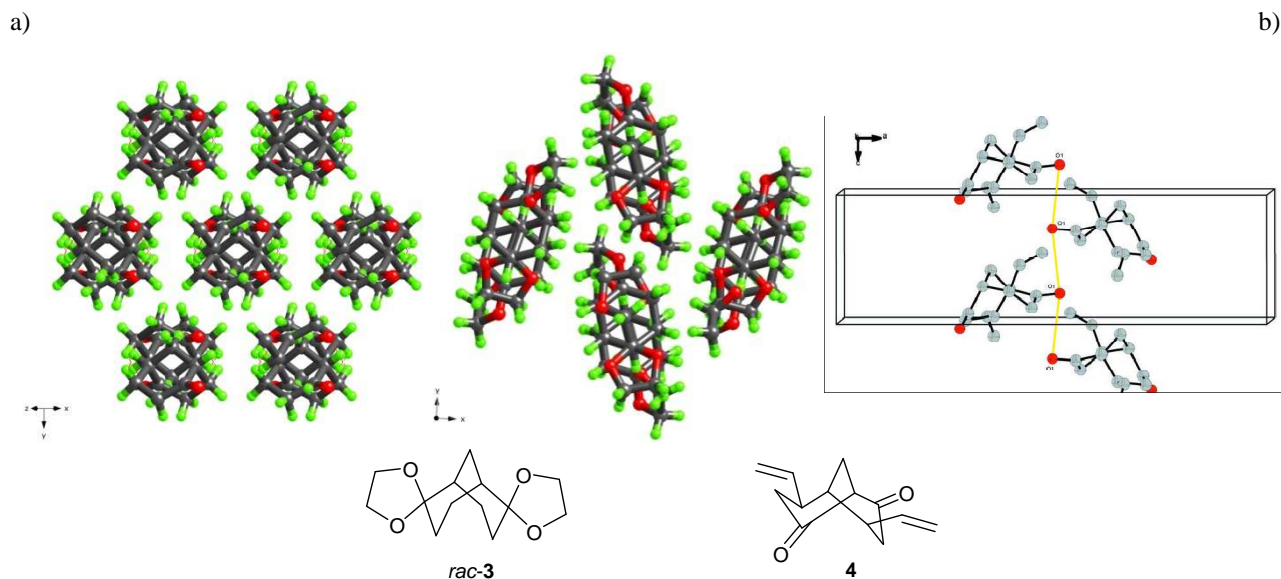


Figure 2. a) Close-packing of the one-dimensional motifs in heterochiral crystals of both diketone **1** and bis-2,6-ethylenedioxy acetal **3**, respectively (H=green, C=black, O=red). b) A partial packing diagram of 4,8-divinylbicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione **4** displaying the weak interactions that govern the formation of column pairs. Dipole-dipole interactions are visualized as lines connecting the carbonyl O atoms

The unsaturated derivative, 4,8-divinylbicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione **4**, was synthesized by a hydrolysis of the respective silylenol ether obtained from 3,7-diene 2,6-dione [4]. The molecules of **4** are packed in column pairs which propagate in a unidirectional manner along the *c* axis. The column pairs are homochiral and generated by two fold screw axis. The formation of column pairs is governed by dipole-dipole interactions stemming from stacked carbonyl functionalities: centroid C2O1...centroid C2O1, 3.290 Å. Another feature is both chair and boat conformations of cyclohexanone rings in this structure.

Thus molecular structures with strong and also weaker hydrogen bonds may be profitable for construction of tubular crystal structures with close-packing motifs (non-directional dispersion forces etc.) and are important in structures with molecules having a dominant hydrocarbon backbone.

## References

- 1 S. Stončius, E. Butkus, A. Zilinskas, K. Larsson, L. Ohrstrom, U. Berg, K. Warnmark, J. Org. Chem. **69** (2004) 5196-5203.
- 2 S. Stončius, E. Orentas, E. Butkus, L. Öhrström, O. Wendt, K. Warnmark, J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 8272-8285.
- 3 R. Bishop, Acc. Chem. Res. **42** (2009) 67-78.
- 4 C. J. Wallentin, E. Orentas, E. Butkus, K. Warnmark. Synthesis 2009 864-867.
- 5 E. Orentas, O.F. Wendt, K. Wärmarm, E. Butkus, C.J. Wallentin. Acta Cryst. **E65** (2009) o1357.

# ORGANINIŲ JUNGINIŲ NANOMETRINIŲ SLUOKSNIŲ ELEKTRODŲ PAVIRŠIUJE TYRIMAS RAMANO SPEKTROSKOPIJOS METODU

**A. Malinauskas, G. Niaura, R. Mažeikienė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka**

*Chemijos institutas, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius*

*E-mail: albertas.malinauskas@chi.lt*

Elektrodai, modifikuoti plonais, dažnai nanometriniu storio organinių medžiagų sluoksniais, yra naudojami elektrokatalizės ir elektroanalizės tikslams. Vieną gausią tokių organinių modifikatorių grupę sudaro azinų (fenazinų, fenotiazinų ir fenoksazinų) klasės redokso mediatoriai, pagreitinantys elektronų pernašą tarp elektrodo ir tirpalo dalelių.

Kelis pastaruosius metus mes tiriamo tokių sluoksnių susidarymą, savybes bei elektrocheminius procesus, vykstančius šių sluoksnių ir elektrolito sąlyčio riboje. Azinų sluoksniai yra formuojami elektrodo paviršiuje adsorbcijos ir elektrocheminės polimerizacijos būdais, jų storis paprastai sudaro nuo kelių iki keliasdešimties monosluoksnių. Sluoksnių tyrimui, šalia tradicinių elektrocheminių metodų, naudojama Ramano spektroelektrochemija. Dėka dviejų efektų – stiprinimo ant specialiai paruošto elektrodo paviršiaus ir rezonanso – yra gaunami pakankamai aukštos raiškos Ramano spektrai, net esant monomolekuliniams adsorbato sluoksniui.

Detaliai ištirti adsorbuotų ir elektropolimerizuotų azinų tipo mediatorių toluidino mėlio (fenotiazino), neutralaus raudonojo (fenazino) ir Meldola mėlio (fenoksazino) sluoksniai bei juose vykstantys redokso procesai. Parodyta, kad priklausomai nuo elektrodo potencialo ir tirpalo rūgštingumo šių mediatorių sluoksniai egzistuoja skirtingose redokso būsenose. Detaliai ištirti kai kurių junginių elektrocheminiai oksidacijos procesai, vykstantys modifikuotų elektrodų paviršiuje. Parodyta, kad priklausomai nuo sluoksnio prigimties šie procesai vyksta arba modifikatoriaus-tirpalo fazių skyrimo riboje, arba modifikatoriaus sluoksnio viduje.

## **Literatūra**

1. R.Mažeikienė, G.Niaura, O.Eicher-Lorka, A.Malinauskas. *Vibrat. Spectrosc.* **47** (2008) 105.
2. R.Mažeikienė, G.Niaura, A.Malinauskas. *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7736.
3. R.Mažeikienė, G.Niaura, A.Malinauskas. *J. Coll. Interf. Sci.* **336** (2009) 195.
4. R.Mažeikienė, K.Balskus, O.Eicher-Lorka, G.Niaura, R.Meškys, A.Malinauskas. *Vibrat. Spectrosc.*, spaudoje.



# SIDABRO JONAIŠ PAVEIKTŲ VARIO SULFIDŲ SLUOKSNIŲ ANT POLIETILENO PLĖVELĖS CHARAKTERIZAVIMAS

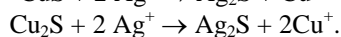
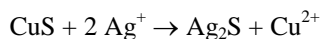
**I. Ancutienė, R. Ivanauskas, N. Kreivėnienė**

*Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT- 50254 Kaunas*

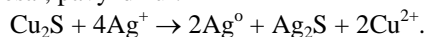
*E-mail: ingrida.ancutiene@ktu.lt*

Sierintą mažo tankio polietileno plėvelę (PE) tiesiogiai paveikus sidabro nitrato tirpalu sidabro sulfidų sluoksniai nebuvo gauti, todėl šio darbo tikslas buvo rasti būdą šiems sluoksniams gauti. Tikslui pasiekti sudaryti vario sulfidų sluoksniai buvo paveikti sidabro (I) jonais. Sudaryti sluoksniai buvo charakterizuoti rentgeno difrakcinės analizės ir atominių jėgų mikroskopijos metodais.

Pirmiausia PE bandiniai buvo sierinami 0,002 M koncentracijos ir 60 °C temperatūros aukštosios politionato rūgšties, H<sub>2</sub>S<sub>33</sub>O<sub>6</sub>, tirpale. Laikui bėgant, aukštosios politionato rūgštys skyla, išsiskiria elementinė sierra, kuri adsorbuojasi PE paviršiuje, o vėliau difunduoja į polimero gilumą. Sierintą PE paveikus vario (II/I) druskų tirpalu, PE paviršiaus matricoje gaunami vario sulfidų (Cu<sub>x</sub>S) sluoksniai. Priklausomai nuo sieros koncentracijos bandinyje ir apdoravimo vario (II/I) druskų tirpale trukmės gauti rudi ar net juodi vario sulfidų sluoksniai. Vėliau PE bandiniai su Cu<sub>x</sub>S sluoksniais buvo paveikti 0,04 M AgNO<sub>3</sub> tirpalu. Sluoksnių PE paviršiuje spalva pasikeitė – jie iš rudos ar rudai juodos spalvos tapo pilkai juodi. Cheminė sluoksnių analizė parodė, kad modifikuotuose sluoksniuose vario kiekis sumažėja. Taigi, Cu<sub>x</sub>S sluoksnius veikiant Ag<sup>+</sup> jonais, keičiasi sluoksnio sudėtis, nes sidabro (I) jonai keičia Cu<sup>2+</sup> ir Cu<sup>+</sup> jonus:



Modifikuotų sluoksnių paviršiuje buvo matomas metalinis sidabras. Vadinasi, modifikavimo metu vyko ne tik jonų mainų, bet ir oksidacijos – redukcijos procesai, pavyzdžiui:



Nustatant sudarytų sulfidinių sluoksnių fazinę sudėtį užrašytos rentgeno difraktogramos lygintos su žinomų mineralų rentgeno difraktogramomis. Kadangi identifikuoti vario sulfidų fazes trukdo paties polimero kristališkumas, tai detaliau nagrinėta 2θ ≥ 26° sritis, kurioje PE smailės nėra intensyvios. Bandinio, sierinto 120 min politionato rūgšties tirpale ir apdoroto 10 min vario(II/I) druskų tirpale, difraktogramoje vyrauja ortorombinio anilito Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> (33-489) smailės. Taip pat stebimos nedidelės ortorombinio djurlito Cu<sub>1,97</sub>S (20-365) ir talnaktito Cu<sub>34</sub>S<sub>32</sub> (71-2438) smailės. Modifikuotų AgNO<sub>3</sub> tirpalu bandinių rentgeno difraktogramose vyrauja daugybė monoklinio sidabro sulfido akantito Ag<sub>2</sub>S (14-72) smailių. Difraktogramose stebimos ir kelios sidabro-3 C (4-783) smailės. Ypatingai intensyvi sidabro-3 C smailė ties 2θ = 38,11°. Akantito ir sidabro-3C smailės intensyvėja ilginant veikimo sidabro nitrato tirpalu trukmę nuo 1 iki 20 min. Gauti rezultatai patvirtino, kad modifikavimo metu vyko ne tik jonų mainų, bet ir oksidacijos – redukcijos procesai, kadangi difraktogramose matomos ne tik sidabro sulfido, bet ir sidabro smailės. Modifikuotų bandinių difraktogramose taip pat stebimos anilito ir talnaktito smailės. Todėl galime konstatuoti, kad vario sulfidų sluoksnis modifikuotas dalinai.

Gautų sluoksnių morfologijai ir šiurkštumui apibūdinti naudotas atominių jėgų mikroskopijos metodas. Tiriant sudarytų sluoksnių paviršiaus morfologiją ir struktūrą šiuo metodu paaiškėjo, kad dangos skiriasi iš esmės. Topografijos vaizdas parodė, kad sierintos PE plėvelės paviršiuje yra dideli aglomeratai, sudaryti iš kristalitų. Paviršiaus šiurkštumas nedidelis, nes kristalitai yra susilieję į aglomeratus. Tačiau paviršius nėra homogeniškas.

Vario sulfidų sluoksnio susidarymo procesas prasideda nuo nedidelių salelių formavimosi. Dangos paviršius yra gana šiurkštus, kristalitai yra skirtingo aukščio, skersmens ir formos. Pailginus veikimo Cu(II/I) druskų tirpalu trukmę iki 10 min stebimas klasterizacijos procesas, todėl įvairaus skersmens ir aukščio kristalitai pradeda pamažu jungtis į aglomeratus, gaunama tolygesnė Cu<sub>x</sub>S danga. Taip yra dėl tos priežasties, kad užsipildo dangos tarpai susiliejant kristalitams ir augant naujiems kristalitams tarpuose. Tuo pačiu storėja ir pati danga. Iš paviršiaus šiurkštumo histogramos nustatytas vidutinis kristalitų aukštis siekia 94,27 nm. Šiuo atveju vidutinis linijinis šiurkštumas lygus 14,2 nm. Analizuojant dangos pokyčius po modifikavimo AgNO<sub>3</sub> tirpalu stebima, kad atskirose paviršiaus vietose išauga dar didesni aglomeratai, sudaryti iš įvairaus skersmens, aukščio ir formos kristalitų. Sidabro jonais paveikus vario sulfidų sluoksnius danga šiurkštėja; vidutinis linijinis šiurkštumas siekia jau 29,6 nm (paveikus 1 min AgNO<sub>3</sub> tirpalu) ar 52,2 nm (paveikus 10 min AgNO<sub>3</sub> tirpalu). Iš paviršiaus šiurkštumo histogramos nustatytas vidutinis kristalitų aukštis siekia atitinkamai 184,87 ir 376,95 nm. Profilogramoje matyti daug didelių kristalitų, kurių aukščiai siekia ~160-240 nm (skersmenys ~ 2-5 μm). Dėl skirtingo kristalitų aukščio bei formos šiuo atveju žymiai padidėjo vidutinis dangos šiurkštumas.

Sidabro jonais paveikus vario sulfidų sluoksnius ant polietileno plėvelės buvo gauti mišrūs sidabro ir vario sulfidų sluoksniai. Rentgeno difrakcine analize nustatyta, kad sluoksniuose yra įvairių vario sulfidų, sidabro sulfido ir sidabro fazių. Atominių jėgų mikroskopijos tyrimai parodė, kad sulfidų sluoksniai susidaro netolygiai, salelėmis, kurios suauga į didesnius aglomeratus. Susidariusios dangos paviršius nelygus, gana šiurkštus. Preliminariai nustatytas dangos storis didėja ilginant vario sulfidų sluoksnių veikimo AgNO<sub>3</sub> tirpalu trukmę.

# PAVEIKSLO „ŠV. BRUNONAS. STEBUKLAS BAŽNYČIOJE“ TAPYBOS TECHNIKOS TYRIMAS

**J. Bagdzevičienė, S. Tautkus**

*Analizinės ir aplinkos chemijos katedra, Vilniaus universitetas, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
E-mail: jbagdzeviciene@gmail.com*

Lietuvos dailės muziejaus rinkiniuose saugomi paveiksai iš Vilniaus šv. Pranciškaus Asyžiečio (Bernardinų) bažnyčios. Šiame 20 nealtorinių paveikslų cikle vaizduojami šventųjų atvaizdai, jų gyvenimas, stebuklai ir epizodai iš bernardinų gyvenimo. Šis paveikslų ciklas suformuotas nuo XVII a. vid. iki XIX a. pab. ir yra laikytinas beveik unikaliu, turinčiu didelę istorinę, ikonografinę ir meninę vertę bei glaudžiai siejamas su Lietuva. Tai yra vienintelis, bent jau dalinai išlikęs ir mūsų dienas pasiekęs vienuolyno paveikslų ciklas iš daugelio buvusių kituose vienuolynuose. Minėtas paveikslų ciklas jau ne kartą nagrinėtas menotyrinėje literatūroje [1, 2]. Tačiau jis visiškai netyrinėtas technologiniu bei restauraciniu aspektu, kadangi didelio formato drobės yra labai sunykusios ir sunkiai prieinamos mokslininkams. Nuo 2004 m. LDM Prano Gudyno centre restauruojamas pirmasis tokio didelio formato (283 x 281,5 cm) Vilniaus šv. Pranciškaus Asyžiečio (Bernardinų) bažnyčios paveiklas „Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje“, tapytas nežinomo Lietuvos (XVII a. (1677 m.?) tapytojo (Ap.9152 T 10117).

Šio darbo tikslas yra keliais analiziniais metodais nustatyti ankstesnių restauravimo metu naudotas medžiagas ir jų poveikį autorinei paveikslo struktūrai, o taip pat identifikuoti paveikslą sudarančias neorganinės ir organinės kilmės medžiagas – pigmentus, rišamąsias medžiagas, aprašyti tapybos struktūrą. Gauta informacija būtina kūrinio technologiniams ypatumams, objekto tapatumo, autorystės, sukūrimo laikotarpio, autentiškumo klausimams spręsti.

Autorinio tapybos grunto ir 10-ties įvairių spalvų dažų mėginių bei ankstesnių restauravimų metu dubliavimui naudotų klijų tyrimai atlikti mikrocheminės kokybinės analizės, IR spektrinės analizės metodu, stratigrafinis tyrimas dažų mėginių atliktas optiniu mikroskopu (matomoje ir UV šviesoje). Kai kurie pigmentai nustatyti SEM/EDS bei micro –pXRD analizės metodais. Apibendrinus tyrimų rezultatus buvo nustatyta:

Remiantis turima menotyrine ir istorinė informacija galima įvardinti dvi ankstesnių restauravimų datas, t.y. 1765 m. ir 1860 m. [1]. Paveikslo ankstesnių restauravimų metu dubliavimui, užlankoms ir lopams klijuoti, buvo naudoti kelių rūšių klijai: a) kleisteris, kurio sudėtyje yra miltų klijai, natūrali derva ir kreida; dabartinio restauravimo metu kleisteris pašalinama gana lengvai, tačiau kleisteryje esanti derva yra giliai įsiskverbusi į autorinę drobę ir sunkiai pašalinama; b) raudonos spalvos aliejinis gruntas, naudotas lopų klijavimui, yra kietos konsistencijos, giliai įsiskverbęs į autorinę drobę ir sunkiai pašalinamas; c) sintetiniai klijai polivinilacetatinės dervos pagrindu buvo naudoti lopui priklijuoti prie pagrindo.

Tapybos pagrindas (lininė drobė) padengtas nevienodo storio, vienasluoksniu, rudai raudonos ochros spalvos gruntu, kurį sudaro kreida, švino baltasis, įvairių (raudonos, rudos, gelsvos) spalvų ochros, surikas ir nedidelis juodo anglies pigmento kiekis. Grunto rišamoji medžiaga – baltyminiai klijai ir aliejus. Dažų stratigrafinis tyrimas optiniu mikroskopu ir SEM/EDS leido nustatyti tapybos technologinius ypatumus. Šviesiai pilkų dažų sluoksnį sudaro du skirtingos mėlynos spalvos sluoksniai: šviesiai pilkšvos ir tamsiai mėlynos spalvos stikliškos smaltos dalelės maišytos su švino baltuoju pigmentu. Nustatytos skirtingų spalvų smaltos turi skirtingą kalio kiekį, kuris leidžia daryti prielaidą, kad smaltos gamybos procesai yra skirtingi [3]. Abu sluoksniai yra originalūs be lako tarp sluoksnio. Baltų dažų sluoksnio sudėtyje dominuoja švino baltasis pigmentas. Mėlynai žalios spalvos dažų sluoksnį sudaro du skirtingos cheminės sudėties mėlyni dažų sluoksniai: apatiniame mėlynų dažų sluoksnyje dominuoja papilkėjusi smalta, o viršutiniame – ryškiai mėlynos, grubokai sutrintos azurito pigmento dalelės. Juodi dažai – juodo medžio anglies ir švino baltojo pigmentų mišinys. Gelsvos spalvos dažų sluoksnį sudaro: viršutinis – švino alavo geltonasis ( $Pb_2SnO_4$ ) pigmentas maišytas su švino baltuoju pigmentu ir apatinis – sodriai rudos spalvos sluoksnis, kurio sudėtyje dominuoja ochra. Visų dažų rišamoji – aliejus. Kelių dažų sluoksnių derinys nustatytas dažuose liudija apie tam tikro laiko tapybos technikos ypatumus.

Derinant mikrocheminės kokybinės, optinės mikroskopijos, spektroskopinius ir skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos analizinius metodus identifikuotos paveikslą sudarančios neorganinės ir organinės kilmės medžiagos – pigmentai, rišamosios medžiagos bei ankstesnių restauravimo metu naudotos medžiagos. Nustatyta tapybos struktūra, pagrindinių tapybos sluoksnių eiliškumas ir pigmentų pasiskirstymas. Gauta svarbi informacija apie kūrinio technologinius ypatumus bei objekto būklę. Pateikta rezultatų analizė akivaizdžiai parodo, kad toks tapybos kūrinių technologinių tyrimų metodologinis principas yra tikslingas, efektyvus ir patikimas.

## Literatūra

1. R. Janonienė, Menotyra, Vilnius, 2002, 3(28), p.3.
2. R. Janonienė, Menotyra, Vilnius, 1999, 2(15), p.33.
3. B. Mühlethaler, J. Thissen, Smalt, in *Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*/Ed. A. Roy,; National Gallery of Art: Washington, 1993; Vol. II, p.113.

# ON THE SOL-GEL PREPARATION OF CALCIUM HYDROXYAPATITE ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA)

I. Bogdanovičienė<sup>1</sup>, K. Tõnsuaadu<sup>2</sup>, V. Mikli<sup>3</sup>, I. Grigoravičiūtė<sup>1</sup>, A. Beganskienė<sup>1</sup>, A. Kareiva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania  
E-mail: aivaras.kareiva@chf.vu.lt

<sup>2</sup> Laboratory of Inorganic Materials, Tallinn University of Technology, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia

<sup>32</sup> Centre for Materials Research, Tallinn University of Technology, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia

Calcium hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , commonly referred to as HA, is one of the calcium phosphate based bioceramic material which makes up the majority of the inorganic components of human bones and teeth. The bioactive properties of this compound have shown to provide a faster fixation of the implants which are used in orthopedics (joint replacement implants) and dentistry (endosseous dental implants). Synthetic HA is known to be one of most important implantable materials due to its biocompatibility, bioactivity and osteoconductivity coming from the analogy to the mineral components of natural bones, and is used as substitute material for human hard tissues. For the use in medical practice, the HA ceramics have been conventionally strengthened and toughened in the form of granules and dense or porous ceramics composites, coatings, whiskers, nanorods and different pieces with complex shapes. Although these materials can closely replicate the structure of human bone, the improvement of its properties is still very much desirable [1-8].

Recently, aqueous sol-gel chemistry routes have been developed to prepare calcium hydroxyapatite samples with different morphological properties [9]. In the sol-gel processes, an aqueous solutions of ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) or tartaric acid (TA) as complexing agents were added to the reaction mixture. The monophasic  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  samples were obtained by calcination of precursor gels for 5 h at 1000 °C. Also an aqueous sol-gel synthesis route by using different gelation temperatures were investigated for the preparation of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ceramics [10]. The phase purity of calcium hydroxyapatite ceramics was found to be dependent on the gelation temperature used in the sol-gel processing. The HA material derived from room-temperature prepared precursor gel contained the minor amount of CaO as secondary phase.

In this study we conclude, that the proper selection of complexing agent used in the sol-gel processing, annealing atmosphere and pH of solutions allows to control the grain size and other morphological features of the resulting  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  powders. For example, Fig. 1 shows the SEM micrographs of HA powders at different magnifications when pH of sol solution was 5.7.

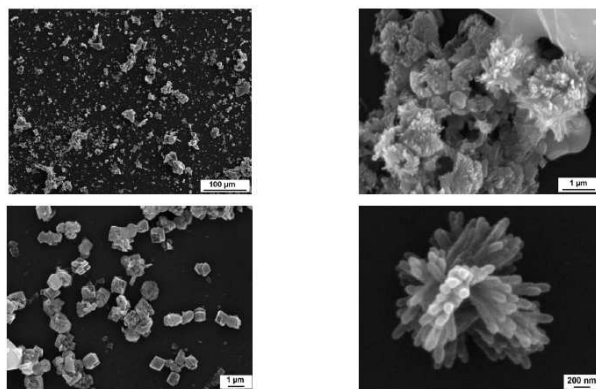


Fig 1. SEM micrographs of HA powders derived from sol-gel route (pH = 5.7).

As seen, the ceramic sample is well crystalline with crystal size about 700-800 nm. However, the crystal size monotonically increased with increasing pH of sol-gel processing.

## References

1. A. H. Choi, B. Ben-Nissan, *Nanomedicine* **2** (2007) 51.
2. A. Y. P. Mateus, C. C. Barrias, C. Ribeiro, M. P. Ferraz, F. J. Monteiro, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2** (2008) 483.
3. M. S. Djosic, V. B. Miskovic-Stankovic, S. Milonjic, Z. M. Kacarevic-Popovic, N. Bibic, J. Stojanovic, *Mater. Chem. Phys.* **111** (2008) 137.
4. T. F. Stoica, C. Morosanu, A. Slav, T. Stoica, P. Osiceanu, C. Anastasescu, M. Gartner, A. Zaharescu, *Thin Solid Films* **516** (2008) 8112.
5. K. Madhumathi, N. S. Binulal, H. Nagahama, H. Tamura, K. T. Shalumon, N. Selvamurugan, S. V. Nair, R. Jayakumar, *Int. J. Biolog. Macromol.* **44** (2009) 1.
6. N. Matsumoto, K. Yoshida, K. Hashimoto, Y. Toda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (2009) 249.
7. H. Wang, C. Z. Chen, D. G. Wang, *Surf. Eng.* **25** (2009) 131.
8. H. Khireddine, S. Saoudi, S. Ziani, S. Meski, S. Meskour, *Asian J. Chem.* **21** (2009) 3885.
9. I. Bogdanovičienė, A. Beganskienė, K. Tõnsuaadu, J. Glaser, H.-J. Meyer, A. Kareiva, *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 1754.
10. I. Bogdanovičienė, K. Tõnsuaadu, A. Kareiva, *Polish J. Chem.* **83** (2009) 47.

## MYCOTOXIN ANALYSIS

**D.Brukštienė, V.Boļšakovienė, A.Miliūtė, I.Jarmalaitė**

*National Food And Veterinary Risk Assessment Institute, J. KAIRIŪKŠČIO G. 10, 08409 VILNIUS*

*E-mail: [NMVRVI@VET.LT](mailto:NMVRVI@VET.LT)*

7243 foodstuffs and feedstuffs mycotoxin samples were analyzed during the last four year period: 2005 – 2008 in the Laboratory Department of National Food and Veterinary Risk Assessment Institute. 3580 of them were foodstuffs and 3663 feedstuffs samples. The largest part of all mycotoxin samples were analyzed for aflatoxin B<sub>1</sub> – 37% and total aflatoxins – 15%. 12% of samples were analyzed for zearalenone, 12% for ochratoxin A, 10% for deoxynivalenol and 8% for aflatoxin M<sub>1</sub>. And lesser number of samples were analyzed for patulin and T-2 toxin, respectively – 4% and 3%.

Aflatoxins B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> have been analyzed in vegetable origin samples such as cereal, maize, various nuts, dried fruits, spices and feedstuffs; aflatoxin M<sub>1</sub> - in milk, milk powder and other milk products. Ochratoxin A has been analyzed in vegetable origin samples such as cereal, flour, dried fruits, coffee and feedstuffs and in animal origin samples – kidney and liver. Zearalenone has been analyzed in cereal, maize and feedstuffs; deoxynivalenol - in cereal and feedstuffs; patulin - in clear and cloudy juice, wine, puree and cider; T-2 toxin - in cereal, flour and feedstuffs.

Mycotoxins, except patulin, were analyzed by enzyme immunoassay, patulin - by HPLC and diode array detection. Contaminated samples with concentrations exceeding the maximum allowable concentrations were confirmed or not by HPLC or by LC-MS-MS.

Over four years were confirmed 36 contaminated samples concentrations of which exceeded the maximum allowable mycotoxin concentrations. Their number in various matrixes and origin is given in the table.

Samples contaminated by mycotoxins in 2005 - 2008

Mycotoxin	Number	Matrix	Origin
Aflatoxins B <sub>1</sub> ,B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub>	4	pistachio nuts in shell	Iran
	1	groundnut kernels	India
	14	rice	Pakistan
	2	peanut	China
Ochratoxin A	4	raisins	Turkey
	1	raisins	Uzbekistan
	7	feed	Lithuania
	2	buckwheat	Lithuania
Zearalenone	1	feed	Lithuania
Total:	36		

# ON THE SOL-GEL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ AND $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

N. Dubnikova<sup>1</sup>, E. Garskaite<sup>2</sup>, A. Beganskiene<sup>1</sup>, A. Kareiva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania  
Natalija.Dubnikova@chf.vu.lt

<sup>2</sup> Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

Garnet structure compounds can be used as laser medium, laser radar, ceramic materials, photoelectric or medical facilities. Therefore they have attracted much attention because of their many unique properties and characteristics [1]. Well-known yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG), has relatively high hardness and mechanical stability. The rare earth garnets are also potential materials which have high mechanical stability like that of YAG. The rare earth garnets are also used as laser and phosphor materials [2, 3]. For example, lutetium aluminium garnet ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , LuAG) as YAG is widely applied optical host material for luminescent powders, ceramics and single crystals [4]. The main aim of this study was to synthesize and characterize lanthanide aluminium garnet compounds ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) using an aqueous sol-gel processing route.

In the sol-gel process,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  were dissolved in 0.2 M solution of acetic acid. Then, aqueous solution of aluminium nitrate (25 mL) was added. The resulting mixture was stirred for 1 h at 65 °C, followed by addition of ethane-1,2-diol (2 mL) upon vigorous stirring. The resulting sols were mixed for another 1 h at the same temperature and then concentrated by slow solvent evaporation. The gels were dried in the oven for 24 h at 105 °C. The resulting gel powders were ground in an agate mortar and preheated in air for 2 h at 800 °C by slow temperature elevation ( $\sim 3\text{--}4$  °C  $\text{min}^{-1}$ ). After grinding in an agate mortar, the powders were further sintered in air for 10 h at 1000 °C.

It was concluded from the XRD data that monophasic  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  garnets can be easily synthesized at 1000 °C using the proposed sol-gel chemistry approach. These results were fully supported by IR spectroscopy measurements. The SEM measurements showed that very similar morphology and microstructure of sol-gel derived garnet samples have formed. The formation of homogeneous crystallites, having wide particle size distribution has been determined.

## References

1. L. Gao, F. Gao, Mater. Chem. and Phys. 113 (2009) 145.
2. A. Leleckaite, A. Kareiva, Opt. Mater. 26 (2004) 123.
3. J.Y. Li, H. Dai, X.H. Zhong, Y.F. Zhang, X.F. Ma, J. Meng, X.Q. Cao, Mater. Sci. Eng. A 460-461 (2007) 504.
4. D. Uhlich, P. Huppertz, D.U. Wiechert, T. Justel, Opt. Mater. 29 (2007) 1505.

# SOL-GEL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED IRON-CONTAINING OXIDE CERAMIC PIGMENTS

A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva

Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

Iron-containing oxide phases have been the subject of extensive investigations. These oxides possess unique magnetic, magneto-optical, thermal, electrical and mechanical properties such as ferrimagnetism, excellent creep and radiation damage resistance, high thermal conductivity, high electrical resistivity, controllable saturation magnetization, moderate thermal expansion coefficients, energy-transfer efficiency, narrow linewidth in ferromagnetic resonance and others. These properties make iron-containing garnets suitable for numerous device applications, including magnetic materials (circulators, oscillators, phase shifters for microwave region), sensors, lasers, phosphorescent sources, microwave and electrochemical devices, black pigments. The variation of the magnetic moment of the compound  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$  with  $x < 0.7$  indicated that aluminium cations replace iron cations in tetrahedral sites. Since these particles have also been shown to be non-cytotoxic, they would be suitable for biotechnological applications. Structural and magnetic characterization of (Y, Bi)<sub>3</sub>(Fe, Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> layers obtained on different substrates proved the suitability of such layers for applications as magneto-optic sensors.

It is interesting to note that the substitution of Bi for Y can even decrease the garnet phase formation temperature and the sintering temperature of  $Y_3Fe_5O_{12}$ . This allows to prepare micron-thick layers of bismuth doped magnetic garnet phase by lower thermal treatments. Moreover, all mentioned properties of iron-containing oxide ceramics are highly sensitive not only to the changes in dopant composition or host stoichiometry, but also to the processing conditions, which are very much responsible for the crystallinity, crystal shape, crystal size, crystal size distribution and phase purity of the resulting powders.

Previously, for the preparation of nanocrystalline yttrium aluminium garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ , YAG), new mixed-metal  $Y_3Sc_xAl_{5-x-y}Ga_yO_{12}$  ( $0 \leq x, y \leq 5$ ) (YSAGG) garnets, yttrium gallium garnet ( $Y_3Ga_5O_{12}$ , YGG) and other ceramic oxides [1-23] we have developed very simple aqueous sol-gel process using mixtures of inorganic salts or oxides of the respective elements. It has been demonstrated that the sol-gel process offers considerable advantages such as better mixing of the starting materials and excellent chemical homogeneity in the final product. Moreover, the molecular level mixing and the tendency of partially hydrolyzed species to form extended networks facilitate the structure evolution thereby lowering the crystallization temperature.

In the present work, the sinterability and formation of nanosized yttrium iron garnet ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ), yttrium perovskite ferrate ( $YFeO_3$ ), cobalt, nickel and zinc iron spinel ( $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  and  $ZnFe_2O_4$ , respectively) powders by aqueous sol-gel processes are investigated. The microstructural evolution and physical properties of synthesized compounds are also discussed. A number of transition metal oxides and salts provides a color to glazes usually in small quantities are placed in ceramics coatings. All those produced iron-containing mixed-metal oxides will be used as pigments for the synthesis black glazes in this work.

## References

1. S. Sakirzanovas, L. Sun, Ch. Yan, A. Kareiva, *Mendeleev Commun.* **18** (2008) 251.
2. S. Cizauskaite, A. Kareiva, *Centr. Eur. J. Chem.* **6** (2008) 456.
3. A. Katelnikovas, T. Justel, D. Uhlich, J.-E. Jorgensen, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, *Chem. Eng. Comm.* **195** (2008) 758.
4. A. Katelnikovas, A. Kareiva, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1655.
5. R. Skaudzius, A. Zalga, A. Kareiva, *Materials Science (Medžiagotyra)* **14** (2008) 193.
6. R. Skaudzius, A. Selskis, J. Pinkas, A. Kareiva, *J. Physics: Conf. Series* **93** (2007) 012003.
7. S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva, *Materials Science (Poland)* **25** (2007) 755.
8. E. Garskaite, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 990.
9. E. Garskaite, N. Dubnikova, A. Katelnikovas, J. Pinkas, A. Kareiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **72** (2007) 321.
10. S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva, *Mater. Chem. Phys.*, **102** (2007) 105.
11. S. Šakirzanovas, A. Kareiva, *Lithuanian J. Phys.* **47** (2007) 75.
12. A. Katelnikovas, J. Barkauskas, F. Ivanauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **41** (2007) 193.
13. E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckaite, J. Glaser, D. Niznansky, A. Kareiva, H.-J. Meyer, *Chem. Phys.* **323** (2006) 204.
14. J. Pinkas, E. Garskaite, A. Beganskiene, G. Nenartaviciene, A. Kareiva, *Chemija* **4** (2006) 56.
15. E. Garskaite, Z. Moravec, J. Pinkas, S. Mathur, R. Kazlauskas, A. Kareiva, *Philosophical Magazine Lett.* **85** (2005) 557.
16. A. Leleckaite, A. Kareiva, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 2987.
17. M. Chroma, J. Pinkas, I. Pakutinskiene, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Ceram. Int.* **31** (2005) 1123.
18. S. Mathur, H. Shen, A. Leleckaite, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 439.
19. S. Mathur, H. Shen, R. Rapalaviciute, A. Kareiva, N. Donia, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 3259.
20. A. Leleckaite, A. Kareiva, *Opt. Mater.* **26** (2004) 123.
21. E. Garskaite, D. Jasaitis, A. Kareiva, *J. Serb. Chem. Soc.* **68** (2003) 677.
22. I. Mulioliene, D. Jasaitis, A. Kareiva, B. Blaschkowski, J. Glaser, H.-J. Meyer, *J. Mater. Sci. Lett.* **22** (2003) 349.
23. I. Mulioliene, S. Mathur, D. Jasaitis, H. Shen, V. Sivakov, R. Rapalaviciute, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Opt. Mater.* **22** (2003) 241.



# SORPTION AND DESORPTION OF CHROMIUM COMPLEX DYE UNDER DYNAMIC CONDITIONS

A. Gefenienė<sup>1,2</sup>, L. Janušauskienė<sup>1</sup>, E. Kazlauskienė<sup>2</sup>, D. Kaušpėdienė<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Vilnius Pedagogical University, Studentų 39, 08106 Vilnius, Lithuania  
Tel. +370 5 2790478, E-mail: audronege@vpu.lt*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, 01108 Vilnius, Lithuania  
Tel. +370 5 2648843, Fax +370 5 2649774,  
E-mail: dana@ktl.mii.lt*

Effluents from the dyeing and finishing processes in the textile industry contain highly colored species and harmful heavy metals such as Cr, Ni and Cu. Colored wastes hinder light penetration and may disturb biological processes in natural waters [1]. Moreover, dyes themselves and their reaction products such as aromatic amines and heavy metals are highly toxic, which make the removal of dyes before disposal of the wastewater necessary. Among the methods for dye removal, adsorption is considered as a simple and efficient technique [2].

This study investigated the adsorption and desorption characteristics of chromium complex dye Lanasyne Navy M-DNL using two types of commercial sorbents, with different pore structures but the similar surface area, nonionic polymeric sorbent Macronet MN-200 and extruded activated carbon Norit RB 0.8 CC. The polymeric sorbent Macronet MN-200 is based on a spherical styrene-divinylbenzene copolymer that is crosslinked, it contains both macropores and micropores within the polymer matrix. Activated carbon Norit RB 0.8 CC is a porous material, with a large surface area (1150 m<sup>2</sup>/g) containing predominantly micropores.

A dynamic model for adsorption and desorption of chromium complex dye in the fixed-bed charged with a sorbent was used. The adsorption column was made of glass with an inside diameter 10 mm and length 270 mm. In the adsorption stage, dye solution (initial concentration 83.4 mg/L) was loaded at a constant flow rate (1 ml/min). The samples of the effluent were collected and analyzed for residual concentration. The pH of the effluent stream was also measured. It was determined that dye adsorption is highly dependent on the nature of sorbent used. Polymeric sorbent MN-200 can remove a high percentage of dye from the 83.4 mg/L feed solution (80-90 %), similar to the batch adsorption performance. Using nonionic polymeric sorbent about 110 bed volumes of dye solution were treated. The initial concentration of chromium in dye solution was 1.57 mg/L and it was reduced to near-zero level according to AAS analysis. Despite of the similar surface area the hypercrosslinked MN-200 exhibited greater adsorption capacity than activated carbon and could bind with the dye more quickly. This could be attributed to the action of so-called transition pores present in Macronet MN-200 sorbent. In the case of activated carbon at the initial stage the dye sorption takes place rapidly on the external surface followed by a slower internal diffusion process, which may be the rate determining step. The granular activated carbon has a high equilibrium capacity, but, due to poor kinetics, its dynamic activity is so low that the breakthrough already occurs in the first portions of the effluent.

From the economic point of view, the success of an adsorption system depends on the regeneration of the sorbent. [3]. For this reason desorption breakthrough curves were obtained. In this study, the organic solvent methanol was used as an eluent for dye. The regeneration efficiency was excellent (near 100 %) for MN-200. Polymeric adsorbent has much better desorption characteristics in column operations when compared to the batch results. The regeneration process resulted in a highly concentrated dye solution (up to 4 g/L) in a small volume of regenerant. Elution of the dye from activated carbon was carried out using 1 % solution of anionic surfactant Hostapal EH (Clariant AB). During regeneration process only a few amount of dye desorbed into the solution. For the desorption of chromium complex dye higher temperature was found to be more effective than lower.

The present study was performed to elucidate the relationship between sorption-desorption performance and the physical and chemical structure of used materials. It may be suggested that the high adsorbing capacity and desorbing efficiency of MN-200 is due to its special character of network and pore structure. Besides that, the different nature of dye-solid interaction could be important. Since the adsorption capacity and regeneration efficiency of the spent sorbent MN-200 are significantly higher than that of the spent activated carbon, it may be concluded that the polymeric sorbent MN-200 is practically more useful than the commercial activated carbon Norit RB 0.8 CC.

## References

1. A.E. Nembr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled. *J. Hazard. Mater.* **161** (2009) 102.
2. M. Ozacar, I.A. Sengil. *Bioresour. Technol.* **96** (2005) 791.
3. Ch.-H. Liu, J.-S. Wu, H.-Ch. Chiu, S.-Y. Suen, K.-H. Chu. *Water Res.* **41** (2007) 1491.

# REMOVAL OF TOTAL NITROGEN AND TOTAL PHOSPHORUS FROM BIOLOGICALLY TREATED WASTEWATERS BY ION EXCHANGERS

**A. Gefenienė<sup>1,2</sup>, K. Petrušienė<sup>1</sup>, D. Kaušpėdienė<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Vilnius Pedagogical University, Studentų 39, 08106 Vilnius, Lithuania  
Tel. +370 5 2790478, E-mail: audronege@vpu.lt*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, 01108 Vilnius, Lithuania  
Tel. +370 5 2648843, Fax +370 5 2649774,  
E-mail: dana@ktl.mii.lt*

This study was focused on the possibility of purifying biologically treated wastewaters by using ion exchange resins. The traditional method of removing nutrients from wastewater is based on biological treatments. Various operational parameters influence successful biological nutrient removal in wastewater treatment plants, such as temperature, sludge quality, dissolved oxygen concentration [1]. The removal of compounds containing nitrogen and phosphorus is intended to reduce and prevent eutrophication of sensitive inland waters. As discharge limits of various pollutants are becoming more stringent, ion exchange and adsorption are gaining interest as potential methods for the treatment of water polluted with ammonium, nitrate and phosphate ions [2]. The main goal is to decrease biogenic elements discharge levels and recover nitrogen and phosphorus in useful form. Fixed-bed sorption processes are promising because of their operational simplicity and adaptability to changing wastewater flow rates and compositions. The performance and operating cost of an ion exchange-based separation process greatly depend upon the effectiveness of design and operating conditions.

In this study, activated carbons and polymeric ion exchange resins have been characterized to assess their ability to remove nitrogen and phosphorus species from wastewater. The better results have been obtained with strong acid cation exchanger KU-2-8 when compared to weak acid cation exchanger Purolite C104. Activated carbons Norit RB 0.8 CC, AC 20, and AquaSorb HS were not effective in the removal of nitrogen and phosphorus. The full-scale experiments of the nitrogen and phosphorus removal were performed with two ion exchange resins such as strong acid cation exchanger KU-2-8 and strong base anion exchanger AB-17-8. The adsorption columns were made of glass with an inside diameter 5 cm and length 38 cm. Ion exchangers (100 ml) were transferred into the columns and subjected to swelling in distilled water. Prior to use cation exchange resin was rinsed with 3 BV (bed volumes) of 1 M HNO<sub>3</sub> and anion exchange resin with 1 M KOH. Biologically treated wastewater containing 4.4 mg/L N<sub>total</sub>, 1.06 mg/L P<sub>total</sub>, 375 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 28 mg/L Cl<sup>-</sup>, 63 mg/L Ca<sup>2+</sup>, 11 mg/L Mg<sup>2+</sup> was passed through the columns filled with ion exchangers at a flow rate of 4 ml/min. After the start of experiment, the filtrates (100 ml samples) were collected and evaluated for total nitrogen and total phosphorus concentration. Two different experiments were carried out. In the first one, both columns for cation exchanger and anion exchanger were packed with 100 ml of sorbent. In the second one, the same volume of each ion exchange resin was divided in two parts and distributed among two columns. Accordingly, wastewater was passed through the filters in two or four steps. Clean water (about 50-100 μS/cm) was obtained by passing wastewater through the two or four columns purification system. The better results have been obtained with four operating columns. By using the strong base anion exchanger AB-17-8 in OH-form it was possible to trap phosphates from 8000 ml of wastewater. The concentration of total nitrogen may be reduced by 70-80 % by passing wastewater through the KU-2-8 cation exchanger.

When the saturation was achieved, the experiments were interrupted and the columns were completely regenerated with 3 BV of eluent. The total nitrogen, the total phosphorus and other species present in eluate were determined using appropriate analytical methods. The two-fold higher concentration of total nitrogen was obtained in the eluate after the regeneration of the first column filled with KU-2-8 cation exchanger when compared to another one. The higher concentration of total phosphorus was determined in the eluate after the regeneration of the second column filled with AB-17-8 anion exchanger. Almost all amount of phosphorus was recovered with the first fractions of eluent.

The performance data obtained from the experiments with two or four columns show that the use of ion exchangers offers solution to environmental problems. However, there are still some questions that have to be solved in order to realize the potential of ion exchange. In the future, the use of polymeric exchangers with specific active sites and with enhanced affinity for special ions is promising [3].

## References

1. D. Mulkerrins, A.D.W. Dobson, E. Collieran. *Environmental International*. **30** (2004) 249.
2. T.C. Jorgensen, L.R. Weatherley. *Water Res.* **37** (2003) 1723.
3. L.M. Blaney, S. Cinar, A. K. SenGupta. *Water Res.* **41** (2007) 1603.

# INVESTIGATION OF COPPER SULFIDE-COPPER TELLURIDE LAYERS ON THE POLYAMIDE SURFACE BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

V. Janickis, I. Ancutienė, S. Žalėnienė

*Kaunas University of Technology, Radvilėnų str. 19, LT-50254 Kaunas*

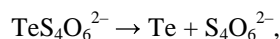
*E-mail: vitalijus.janickis@ktu.lt*

The aim of the present work was to study by the X-ray photoelectron spectroscopy method the composition of PA films surface modified with the copper sulfides–copper tellurides by the use of potassium telluropentathionate,  $K_2TeS_4O_6$  solutions. PA films were sulfurized in a thermostatic vessel using a solution of  $K_2TeS_4O_6$  in  $0.2 \text{ mol/dm}^3$  HCl.  $Cu_xS-Cu_yTe$  layers formed by treating chalcogenized PA films with Cu(II/I) salt solution. Analysing the samples the composition of copper chalcogenide coating in deeper layers (up to 1 nm) after its surface was etched (bombardment with the  $Ar^+$  ions) was studied. In present work the dependence of the layer composition on the concentration of chalcogenization agent solution, temperature and treating duration in this solution has been studied. The dependence of obtained layers composition on the concentration of chalcogenization agent solution was studied first. It was found that the composition of layers obtained in different conditions is similar; this was confirmed by the similarity of spectra.

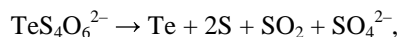
It was detected that in the etched surface various compounds of copper, sulfur and tellurium –  $Cu_2S$ ,  $CuS$ ,  $S_8$ ,  $Cu_xS$ ,  $Cu_yTe$  – are present. In the work only etched by  $Ar^+$  ions the layer's surface was analyzed and oxygen in deeper layer was not detected. Copper sulfides and tellurides take the major part in the layers; the content of copper sulfides in the composition of layer is higher. Data received showed that atomic percentages of the elements (Cu, S, Te) increasing concentration of  $K_2TeS_4O_6$  solution changes insignificantly. Therefore, we may state that increase in chalcogenization agent solution concentration almost does not change composition of the layer.

Having calculated from atomic percentages the ratios of copper with sulphur-tellurium we saw that their values decrease with increase in a  $K_2TeS_4O_6$  solution concentration. These data are in good agreement with the results of the samples electrical sheet resistance measurements, i. e. the samples are more conductive at a lower value of the ratio copper with sulfur-tellurium.

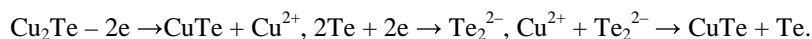
Data of dependence of the obtained layers composition on a temperature of chalcogenization agent solution showed that more copper are in the samples chalcogenized at a higher temperature: at  $1^\circ C$  – 54.1 at. %, at  $10^\circ C$  – 57.29 at. %, at  $20^\circ C$  – 60.13 at. %. But largest amount of sulfide sulfur is in the sample chalcogenized at a lowest ( $1^\circ C$ ) temperature; largest amount of tellurium in the telluride form is in the sample chalcogenized in  $K_2TeS_4O_6$  solution at a temperature of  $10^\circ C$ . Having calculated from elements atomic percentages the ratios of copper with sulfur–tellurium one could see that the value of this ratio increases with increase in a temperature of  $K_2TeS_4O_6$  solution. Increase of this ratio may be decided by few reasons, for example by the fact that telluropentathionate ion at a higher temperature decomposes:



or



therefore copper ions may react not only with  $TeS_4O_6^{2-}$  ions according earlier mentioned equation but with the products of this ion decomposition too. The following processes are possible:

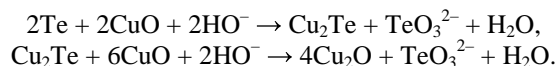


Decrease in the amount of sulfur may be explained by formation and liberation of  $SO_2$ .

The composition of obtained layers depends on the duration of chalcogenization process. It was found that in etched layer not only the copper sulfide and copper telluride but also a copper hydroxide is present. The metal sulfides forming layers in the polymer surface matrix by the sorption–diffusion method take the form of dendrites, therefore, among the dendrites there may remain adsorbed compounds. In our case, insoluble copper hydroxide which forms during washing with water the coating's surface is remained among the dendrites. Upon analysing data received one could see that largest amount of oxygen (34.19 at. %) is detected in very short time (only 0.25 h) chalcogenized samples. A reason may be fact that significantly smaller amounts of sulfur and tellurium are in the sample, therefore, the chalcogenide layer forms in separate islands, and more copper hydroxide do adsorb in-between islands or dendrites. Presence of separate islands decides low electrical conductivity of the sample (the value of sheet resistance is  $1.04 \cdot 10^3 \text{ k}\Omega/$ ); this is confirmed by the value of ratio copper with sulfur–tellurium calculated from the percentages of these elements and equal to 2.61.

It was concluded that the ratio of copper with sulfur–tellurium decreases increasing duration of chalcogenization; this is in accordance with the results of the samples sheet resistance measurements since the samples with the lower value of the ratio of copper with sulfur–tellurium were more conductive.

In very long chalcogenized (24 h) PA film small amount of Te(IV) (2.05 at. %) was detected. That may be  $TeO_2$  or  $TeO_3^{2-}$ :



Summarizing XPS data we may state that copper sulfides and copper tellurides take the largest part of the layers on PA film samples.

# DODECATHIONIC ACID – A PRECURSOR FOR THE MODIFICATION OF POLYAMIDE 6 FILMS BY THALLIUM SULFIDE LAYERS

V. Janickis, R. Stokienė

*Kaunas University of Technology, Radvilėnų str. 19, LT-50254 Kaunas*

*E-mail: vitalijus.janickis@ktu.lt*

Layers of thallium sulfide,  $Tl_xS$ , of varying composition and properties are formed on the surface of polyamide 6 (PA) films by a sorption-diffusion method using solutions of dodecathionic acid,  $H_2S_{12}O_6$ . The nature of sulfur-containing particles sorbed by a PA film was studied by means of IR and UV absorption spectra of the polymer films treated in a dodecathionic acid solution.

It was found that the peaks of most intensive bands in the IR spectra of PA samples sulfurized in a  $H_2S_{12}O_6$  solution, recorded by the compensation method (PA absorption eliminated), were in the intervals 420–473 ( $\nu_{S-S}$ ), 503–558 ( $\delta_{as}(O-S-O)$ ), 612–724 ( $\delta_s(O-S-O)$ ), 838–1100 ( $\nu_s(S-O)$ ), 1144–1293 ( $\nu_{as}(S-O)$ )  $cm^{-1}$ . These results have confirmed that the sorption of dodecathionate ions by a PA occurs during polymer treatment with  $H_2S_{12}O_6$  solution.

Absorption maxima in the UV absorption spectra of PA samples sulfurized for different periods of time in  $H_2S_{12}O_6$  solution are at ~225, ~250, ~290 and ~322–332 nm. According to data of a study of UV absorption spectra of polythionates, the absorption maxima of polythionate ions as shoulders and peaks are at ~215, ~250, ~290 and ~340 nm. Thus, UV absorption spectra recorded by us have confirmed again that sulfur is sorbed by PA films in the form of polythionate ions.

The concentration of sulfur in the samples during exposure in  $H_2S_{12}O_6$  solution increased continuously with time. Sulfur concentrations in the range ~10–240  $mg \cdot g^{-1}$  might be obtained by varying the temperature of  $H_2S_{12}O_6$  solution: a higher sulfur concentration was obtained at a higher temperature.

In order to form  $Tl_xS$  layers on the surface of sulfurized PA films, they were treated with an alkalified  $Tl_2SO_4$  solution. The concentration of thallium in the sulfide layer increased with the time of PA sulfurization at all temperatures studied, and a different concentration of thallium at each temperature was reached (~150–270  $mg \cdot g^{-1}$ ).

The concentration of thallium in PA increases with an increase in the sulfur concentration obtained at a sulfurization temperature of 20–40 °C. This is quite understandable since with a higher concentration of sulfur sorbed-diffused into the PA a larger amount of  $Tl^+$  ions may be involved in the reaction with the sulfur species. The molar  $Tl/S$  ratio in the thallium sulfide layers on the PA surface was calculated from their content measured in the PA films. We have found that the  $Tl/S$  ratio does not depend much on the time of initial PA sulfurization, but in all cases it decreases with increasing the temperature of the  $H_2S_{12}O_6$  solution. By changing the conditions of sulfurization, it was possible to obtain thallium sulfide layers on the surface matrix layer of PA of stoichiometrical composition varying from ~ $Tl_{0.15}S$  to  $Tl_{1.2}S$ . The decrease of the  $Tl/S$  molar ratio with an increase in the temperature of the sulfurization solution may be explained by the fact that the concentration of sulfur sorbed-diffused into PA grows with an increase of the sulfurization temperature to a significantly higher extent as compared to the thallium content increase with the  $H_2S_{12}O_6$  solution temperature. It seems that the reaction product – thallium sulfides – hinders the further diffusion of  $Tl^+$  ions into the polymer.

Four phases,  $TlS$ ,  $Tl_2S_2$ ,  $Tl_2S_5$  and  $Tl_4S_3$ , were identified by X-ray diffraction analysis in thallium sulfide layers on PA surface. If the duration of the initial PA sulfurization was short (0.5–1.0 h) and the temperature was relatively low (20 °C), the  $\alpha$ - $TlS$  and orthorhombic  $Tl_2S_5$  phases prevailed in the diffractograms of the  $Tl_xS$  layers. The phase composition of these layers approached the composition of the orthorhombic  $Tl_2S_5$  phase, if the duration and temperature of the initial polymer sulfurization had been increased. From these data we have concluded that changing the conditions of PA sulfuration leads to the formation of thallium sulfide layers of different composition.

The processes of PA film sulfurization and sulfide layers formation take place in a natural environment; therefore, it is impossible to prevent its influence. The metal sulfides formed the polymer surface matrix by the sorption-diffusion method are formed in the form of dendrites, therefore, in-between the dendrites there may remain absorbed oxygen, water and others compounds. For this and others reasons, the microstructure of a metal sulfide layer may significantly differ from the macrostructure and chemical composition of all layers. Analysing the XPS data and comparing the distribution of  $Tl$ ,  $S$  and  $O$  on the surface of the samples, we have found that oxygen takes the main part of the sample surface. Such a high content of oxygen may be explained by its chemical absorption, by a low soluble  $Tl_2SO_4$  absorption on the layer surface and by insoluble thallium(III) hydroxide formation on the coating surface.

The obtained data show that on the layer surface and in the etched layer, various thallium, sulfur and oxygen compounds are present. The following compounds have been identified:  $Tl_2O_3$ ,  $Tl_2S_3$ ,  $Tl_2S$ ,  $S_8$ ,  $Tl_2SO_4$ ,  $Tl(OH)_3$ . The biggest amounts of  $Tl_2SO_4$  and  $Tl(OH)_3$  were found on the coating surface. Thallium sulfides, like copper sulfides, take the form of dendrites. Thus, some absorbed thallium sulfate remains in-between the dendrites. During the redox reaction between thallium(I) ions and elemental sulfur, formed during the decomposition of polythionic acid, thallium(III) ions appear, which with the  $HO^-$  ions present in the alkalified  $Tl_2SO_4$  solution form insoluble  $Tl(OH)_3$ . The oxygen may join  $Tl_2O_3$ . Oxygen was not detected in samples etched for 60 s; there, thallium ions were joined with the sulfide sulfur into thallium sulfides. At a higher sulfurization temperature, more sulfur was detected. The reason may be the bigger amount of sorbed polythionate ions and of elemental sulfur as a product of their decomposition. Elemental sulfur was present in a deeper layer. The content of thallium in deeper layers increased; for example, the content of thallium in a sample sulfurized for 3 h at 40 °C increased from 10.51 (surface) to 34.75 (etched for 60 s) at. %.

# FLUORIDŲ ŠALINIMO IŠ POŽEMINIO VANDENS NAUDOJANT ALIUMINIO DRUSKAS TYRIMAI

**J. Jankauskas**

*Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius*

*E-mail: jank@fm.vgtu.lt*

Fluoras yra biologiškai aktyvus cheminis elementas, kurio nedidelis kiekis būtinas žmogaus organizmui. Fluoro trūkumas lygiai kaip ir jo perteklius yra žalingas. Nemažą dalį organizmui reikalingo fluoro žmogus gauna naudodamas geriamąjį vandenį.

Higienistų nuomone optimali fluoridų koncentracija geriamajame vandenyje yra 0,6–0,8 mg/L. Pasaulinė sveikatos organizacija (PSO) yra nustačiusi didžiausią leistiną fluoridų koncentraciją geriamajame vandenyje – 1,5 mg/L. Lietuvos sveikatos apsaugos ministerijos duomenimis apie 128 tūkst. Šiaurės vakarų Lietuvos gyventojų vartoja geriamąjį vandenį, kuriame fluoridų koncentracija didesnė kaip 1,5 mg/L. Neretai fluoridų koncentracija siekia 3-4 mg/L. Ilgą laiką Lietuvoje ši problema nebuvo sprendžiama, kadangi visas vandenruošos ir vandentiekos specialistų ir organizacijų dėmesys buvo sutelktas į geležies, amonio ir mangano šalinimą. Tačiau pastaruoju metu situacija pradėjo keistis. Jau šiais metais turi pradėti veikti fluoridų šalinimo įrenginiai Palangoje, planuojama fluoridus šalinti Klaipėdos ir Kretingos vandenvietėse. Šioje situacijoje labai svarbu pasirinkti optimalią jų šalinimo technologiją.

Fluoridus iš vandens galima šalinti įvairiais būdais [1-3]:

- adsorbuojant reagentų sudaromais dribsniais;
- naudojant jonų mainų metodą;
- naudojant membranių perskyrimą (atvirkštinio osmoso membranos).

Kiekvienas šių būdų turi savo privalumų ir trūkumų. Naudojant adsorbicijos reagentų sudaromais dribsniais būdą filtruojantis užpildas pirmiausiai “brandinamas”, t.y. apdorojamas pakankamai dideliais magnio ar aliuminio druskų ir natrio šarmų kiekiais. Šio proceso metu užpilde susikaupia tam tikras atitinkamo hidroksido kiekis, kuris vėliau tam tikrą laiką adsorbuoja fluoridus. Antrasis būdas nėra selektyvus. Trečiasis būdas iš vandens šalina visus jonus. Vėliau šis demineralizuotas vanduo maišomas su neapdorotu vandeniu tokiu santykiu, kad mišinyje būtų norima fluoridų koncentracija. Pastarasis būdas, be viso kito, dar yra ir pakankamai brangus, kadangi susidaro apie 20 % smarkiai mineralizuoto vandens atliekų, o 1 m<sup>3</sup> vandens paruošti sunaudojama apie 4 kW elektros energijos.

Dar prieš 7-8 metus keliose Žemaitijos vandenvietėse atlikti preliminarūs fluoridų šalinimo naudojant aliuminio druskas bandymai davė neblogus rezultatus. Šie bandymai buvo atliekami “laboratorijos” sąlygomis, t.y. naudojant laboratorinius indus, tačiau naudojant natūralius požeminius vandenis. Teigiami šių bandymų rezultatai paskatino atlikti išsamesnius fluoridų šalinimo tyrimus. Esminis skirtumas tarp literatūroje aprašyto ir mūsų naudojamo fluoridų šalinimo būdo buvo tas, kad mes “nebrandinome” filtruojančiojo užpildo; aliuminio druskos tirpalas buvo nuolatos dozuojamas į žalią požeminį vandenį, kuris po to buvo filtruojamas per vienokį ar kitokį filtruojantį užpildą. Laboratorinių tyrimų metu buvo nustatytas optimalus fluoridų šalinimo pH intervalas, optimali aliuminio druskos dozė bei hidrolizės reakcijos trukmė. Tyrimai parodė, kad toleruotinas pH intervalas yra 6,5÷7,5, o optimalus - 6,8÷7,2. Tam, kad fluoridų koncentraciją vandenyje sumažinti nuo 2 mg/L iki 1 mg/L, pakako 8-12 mg/L Al dozės. Esant šioms sąlygoms, hidrolizės reakcijai pakako 3-4 min.

Nustačius svarbiausius proceso parametrus, fluoridų šalinimas buvo atliekamas naudojant iš plieninio vamzdžio pagamintą eksperimentinį filtro modelį (skersmuo 200 mm, filtruojantysis užpildas - kvarcinis smėlis, užpildo aukštis 1 m, filtravimo greitis 4-6 m/h). Visų šių tyrimų metu taip pat buvo kontroliuojama aliuminio jonų koncentracija paruoštame vandenyje, kadangi ribinė šių jonų koncentracija pagal Lietuvos geriamojo vandens higienos normą HN 24:2003 lygi 0,2 mg/L. Atlikus daugybę fluoridų šalinimo bandymų, gautas labai geras rezultatų atsikartojimas. Suvidurkinti daugelio bandymų (n = 12) rezultatai naudojant polialiuminio oksichloridą (PAX-18) pateikti lentelėje. Žaliame vandenyje fluoridų koncentracija nežymiai svyravo apie 2 mg/L.

**Lentelė.** Fluoridų šalinimas iš požeminio vandens naudojant polialiuminio oksichloridą

PAX dozė, mg/L Al	Paruošto vandens kokybės rodikliai		
	pH, pH vienetai	Fluoridų jonų konc., mg/L	Aliuminio jonų konc., mg/L
4,0	7,18	1,49	0,044
8,0	7,08	1,22	0,032
12,0	6,90	1,01	0,029
20,0	6,84	0,89	0,033

## Literatūra

1. Water treatment handbook. Degremont, 1991, Vol 1,2, 1150 p.
2. Water treatment plant deign. AWWA, American Society of Civil Engineering. Third edition. The McGraw-Hill Company, 1999, 806 p.
3. S. D. Faust. Chemistry of water treatment. Ann. Arbor Pres., Inc. 1997, 560 p.

# XPS AND AFM STUDY OF Ni-W ALLOYS WITH DIFFERENT AMOUNT OF W

**V.Jasulaitienė, R.Kondrotas, V.Pakštas, P.Miečinskas**

*Institute of Chemistry, A.Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

*E-mail: vitalijaj@chi.lt*

Among the metals and alloys which are expected to have a higher thermal stability than nickel, Ni–W is a favorable candidate. Furthermore, a Ni–W alloy is an excellent material because it has high corrosion resistance and mechanical strength. In this work we report an analysis of the surface composition of Ni -W alloy coatings with different amount of W prepared by DC magnetron sputtering deposition method and measurements of Ar+ ion depth profiling, studied by means of XPS and AFM methods. The XPS depth profiles of as - deposited of Ni-W alloys with different amount of W ( 25 ÷ 75 at.% ) show the marked compositional and modest chemical shifts deviations, when the analysis is extended to the alloy substrate. These modest chemical shifts can be considering that they arise not only from the changes in the ground state charge distribution between the alloying compounds, but also from the charges rearrangement in response to removal of core electrons, that is called the extra-atomic relaxation effect [ 1].

These data are presented in Table 1, where one can see, that Ni/W atomic ratio of these films changes slightly as a function of the Ar+ ion sputtering time.

Table 1. DC magnetron sputtered Ni-W films, as-deposited

Compound	sputter time (min)	ratio Ni/W	Ni binding energy (eV)	W binding energy (eV)
Ni25W75	2	0,26	852,9	31,0
	8	0,3	852,7	31,0
	16	0,26	852,7	30,9
	24	0,26	852,7	31,0
Ni50W50	2	0,6	852,8	31,0
	8	0,58	852,8	30,9
	16	0,59	852,8	30,9
	24	0,56	852,8	30,9
Ni75W25	2	2,29	852,7	31,1
	8	2,3	852,7	31,1
	16	2,4	852,7	31,1
	24	2,6	852,7	31,1

It indicates, that the composition of both alloys was remained uniform during Ar+ ion bombardment. From the AFM data, increase in the W content ( from 25 to 75 at.%) resulted reducing in the surface roughness (from 6,47 to 9.43nm) of the alloys. According to the literature [2], increase in W content leads to substantial XRD peak broadening, which is quantified through the trend of decreasing grain size and also is consistent with lattice swelling due to the relatively large size of W atoms in Ni-W solid solution. It is correlates with our average surface roughness Rq (nm) measurements.

The BE of Ni2p3 ( 852.9eV-852.7eV) and W4f7 (30.9eV – 31.1eV) spectra differ from their references values of 852.6eV and 31.3eV, respectively, but remain invaried with depth. These chemical shifts can be considering that they arise from the charge transfer between Ni and W atoms [1].

## References

1. B.Timmermans, F. Reniers, P. Weightman, N. Vaeck, J.of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 159 (2007) 1-7.
2. A.J. Detor, C.A. Schuh ,Acta Mater., 55 , 2007, 371-379.



# IR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF SILICA IN BLUE COBALT SMALT PIGMENT

D. Jonynaitė, J. Senvaitienė, A. Beganskienė, A. Kareiva

Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania  
E-mail: aivaras.kareiva@chf.vu.lt

The blue cobalt pigment smalt ( $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ ) has significant importance in art history. It was known and used as a pigment already in the Ancient world, in Egypt and Mesopotamia. In Europe it was found in glass works and ceramic glazes of Early Middle Ages. In the 17th century the smalt became one of the basic blue pigments in baroque style painting. Nowadays blue smalt is used in restoration, for painting on glass, in producing ceramic glaze and enamel. Chromatic characteristics of blue smalt pigment, shades of blue colour are dependent on the molar ratio of constituents [1, 2]. A numerous amount of recently published results clearly demonstrated that FTIR spectroscopy is indispensable tool for the characterization and examination of variety objects of cultural heritage, such as historical pottery, pigments, glazes, paper, amber, inks and others [3-19].

Fig. 1 represents two XRD patterns of blue cobalt smalt pigment ( $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ ) samples having different particle size of 120  $\mu\text{m}$  and 80  $\mu\text{m}$ . As seen, both XRD patterns show only amorphous character and no any crystalline phases could be identified. Evidently, the XRD technique is not suitable for the characterization of this type of pigments.

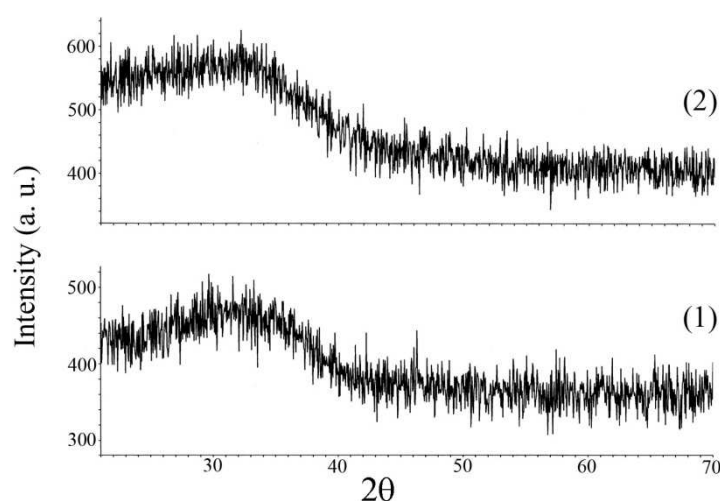


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of blue cobalt smalt pigments having different particle size: (1) –120  $\mu\text{m}$  and (2) – 80  $\mu\text{m}$ .

Therefore, in this work we report the application of FTIR spectroscopic technique for the characterization of blue cobalt pigment smalt ( $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ ). A novel FTIR spectroscopic determination of silica in physical mixture of CoO and  $\text{SiO}_2$  and in the cobalt pigment smalt  $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$  has been suggested.

## References

1. A. Zucchiatti, A. Bouquillon, I. Katona, A. D'Alessandro, *Archaeometry* **48** (2006) 131.
2. B. Mühlethaler, J. Tissen, *Studies in Conservation* **14** (1969) 47.
3. S. Bruni, F. Cariati, F. Casadio, L. Toniolo, *Vibr. Spectrosc.* **20** (1999) 15.
4. M. T. Domenech-Carbo, A. Domenech-Carbo, J. V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig, *Appl. Spectrosc.* **55** (2001) 1590.
5. B. Havlinova, D. Babiakova, V. Brezova, M. Durovic, M. Novotna, F. Belanyi, *Dyes Pigm.* **54** (2002) 173.
6. G. Barone, V. Crupi, S. Galli, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, *J. Mol. Struct.* **651** (2003) 449.
7. J. Senvaitiene, A. Beganskiene, L. Salickaite-Bunikiene, A. Kareiva, *Lithuanian J. Phys.* **46** (2006) 109.
8. J. Senvaitiene, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Vibr. Spectrosc.* **37** (2005) 61.
9. E. Marengo, M. C. Liparota, E. Robotti, M. Bobba, *Anal. Chim. Acta* **553** (2005) 111.
10. D. C. Creagh, *Rad. Phys. Chem.* **74** (2005) 426.
11. J. Kiuberis, S. Tautkus, R. Kazlauskas, I. Pakutinskiene, A. Kareiva, *J. Cult. Herit.* **6** (2005) 245.
12. D. Barilaro, G. Barone, V. Crupi, D. Majolino, P. Mazzoleni, M. Triscari, V. Venuti, *Vibr. Spectrosc.* **42** (2006) 381.
13. J. Senvaitiene, J. Smirnova, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Acta Chim. Slovenica* **54** (2007) 185.
14. T. Trafela, M. Strlic, J. Kolar, D. A. Lichtblau, M. Anders, D. P. Mencigar, B. Pihlar, *Anal. Chem.* **79** (2007) 6319.
15. I. Pakutinskiene, J. Kiuberis, P. Bezdicka, J. Senvaitiene, A. Kareiva, *The Canadian J. Anal. Sci. Spectrosc.* **52** (2007) 297.
16. B. Sivakova, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Mater. Sci. (Medziagotyra)* **14** (2008) 51.
17. M. F. La Russa, G. Barone, P. Mazzoleni, A. Pezzino, V. Crupi, D. Majolino, *Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process.* **92** (2008) 185.
18. D. Barilaro, G. Barone, V. Crupi, D. Majolino, P. Mazzoleni, G. Tigano, V. Venuti, *Vibr. Spectrosc.* **48** (2008) 269.
19. S. Akyuz, T. Akyuz, S. Basaran, C. Bolcal, A. Gulec, *Vibr. Spectrosc.* **48** (2008) 276.

# VARIO SELENIDŲ SLUOKSNIŲ ANT POLIAMIDO 6 PLĖVELĖS MORFOLOGINIAI TYRIMAI

R. Ivanauskas, I. Ancutienė

Kauno technologijos universitetas, Neorganinės chemijos katedra  
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, E-paštas: remigijus.ivanauskas@ktu.lt

Vario binariniai chalkogenidai pasižymi labai įvairiomis ir šiuolaikinei technologijai svarbiomis fizikinėmis savybėmis: fotolaidumu, gebėjimu sugerti radijo bangas, absorbuoti saulės radiaciją, poliarizuoti IR spektro bangas, jautriai įvairioms dujoms, yra puslaidininkiai ar laidūs elektros srovei. Šiomis dangomis modifikuoti polimerai įgauna pastarųjų savybes, kurios priklauso ne tik nuo jų fazinės sudėties, bet ir nuo dangų morfologijos: atskirų jų sudarančių kristalitų dydžio, formos, dangos šiurkštumo ir kt.

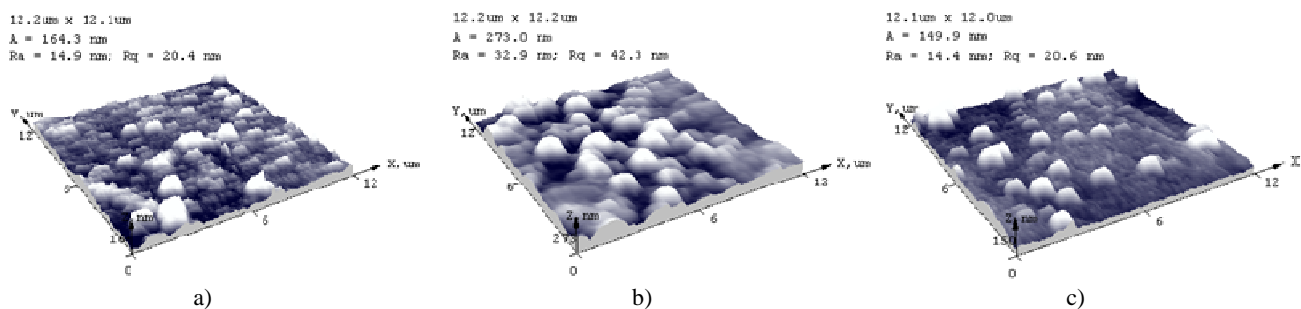
Pastaraisiais metais KTU Neorganinės chemijos katedroje pasiūlytas naujas sorbcinis-difuzinis metodas ploniems vario selenidų,  $Cu_xSe_y$ , ir vario sulfidų,  $Cu_xS_y$ , [1, 2] sluoksniams poliamido (PA) 6 plėvelių paviršiuje sudaryti. Pirmojoje šio proceso stadijoje PA plėvelė seleninama arba sierinama, o antrojoje – apdorojama  $Cu(II/I)$  druskų tirpalu.

Šio darbo tikslas buvo ištirti  $Cu_xSe$  sluoksnio, sorbciniu-difuziniu metodu suformuoto poliamido 6 plėvelės paviršiuje, morfologiją atominės jėgos mikroskopijos (AJM) metodu.

Darbe polimero plėvelė iki 240 min buvo seleninama  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  koncentracijos  $K_2SeS_2O_6$  tirpale (su HCl priedu,  $c=0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )  $60^\circ\text{C}$  temperatūroje, po to seleninta plėvelė 10 min buvo veikama  $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ir  $80^\circ\text{C}$  temperatūros  $Cu(II/I)$  druskų tirpalu.

Vario selenidų sluoksnių PA 6 plėvelės paviršiuje morfologija ir kiekybiniai šiurkštumo tyrimai atlikti atominių jėgų mikroskopu NT-206 (Baltarusija), kontaktiniu režimu, naudojant silicio zondą, skenavimo laukas iki  $15\times 15 \mu\text{m}$ ; matavimų matrica – iki  $512\times 512$  taškų; maksimalus matavimų aukštis –  $2,5 \mu\text{m}$ ; lateralinė skiriamoji geba –  $2 \text{ nm}$ , vertikalioji skiriamoji geba –  $0,1\text{--}0,2 \text{ nm}$ .

Atominių jėgų mikroskopu gauti  $Cu_xSe_y$  dangų paviršiaus vaizdai (paveikslas) parodė, kad šių dangų vidutinis linijinis aukštis ir šiurkštumas priklauso nuo polimero seleninimo sąlygų.  $Cu_xSe_y$  dangų sluoksniai 30 min seleninto PA 6 paviršiuje formuojasi netolygiai, salelėmis, kuriose kristalitai yra skirtingo aukščio, skersmens ir formos. Iš paviršiaus šiurkštumo histogramos nustatyti jų maksimalūs ir vidutiniai aukščiai yra atitinkamai  $164,3$  ir  $20,4 \text{ nm}$ , o vidutinis linijinis šiurkštumas –  $14,9 \text{ nm}$ . 90 min seleninto PA 6 paviršiuje stebima klasterizacija – kristalitų salelės jau yra susijungusios į didesnius aglomeratus. Tuo pačiu didėja maksimalus ( $273,0 \text{ nm}$ ) ir vidutinis ( $42,3 \text{ nm}$ ) kristalitų aukščiai bei vidutinis linijinis dangos šiurkštumas ( $32,9 \text{ nm}$ ). Ilgiausiai seleninto (240 min) polimero paviršiuje suformuotas  $Cu_xSe_y$  dangų sluoksnis tampa homogiškesnis, sumažėja maksimalus ( $149,9 \text{ nm}$ ) ir vidutinis ( $14,4 \text{ nm}$ ) kristalitų aukščiai bei vidutinis linijinis dangos šiurkštumas ( $20,6 \text{ nm}$ ). Taip yra todėl, kad užsipildo dangos tarpai susilieję kristalitams ir augant naujiems kristalitams tarpuose. Tuo pačiu storėja ir pati danga. Tai patvirtina seleno ( $m_{Se}$ ) ir vario ( $m_{Cu}$ ) kiekių didėjimas  $\text{mg}$  viename  $\text{g}$  modifikuoto polimero. Šie kiekiai ilgėjant polimero seleninimo trukmei  $30\rightarrow 90\rightarrow 240 \text{ min}$  atitinkamai kinta:  $m_{Se} 12,1\rightarrow 24,0\rightarrow 34,7 \text{ mg/g}$  ir  $m_{Cu} 11,3\rightarrow 19,3\rightarrow 19,95 \text{ mg/g}$ .



**Paveikslas.**  $Cu_xSe_y$  dangų, sorbciniu-difuziniu būdu suformuotų poliamido 6 paviršiuje AJM 3D topografijos vaizdas, seleninimo trukmė: a) – 30 min, b) – 90 min, c) – 240min.

Taigi matome, kad sorbciniu-difuziniu metodu, poliamido 6 paviršiuje, keičiant polimero seleninimo trukmę, galima suformuoti dangas su norimu maksimaliu ir vidutiniu kristalitų aukščiais bei vidutiniu linijiniu šiurkštumu.

## Literatūra

1. V. Janickis, R. Maciulevičius, R. Ivanauskas, I. Ancutienė. Colloid and Polymer Science., **281** (2003), 84.
2. R. Ivanauskas, V. Janickis. Polish J. Of Chemistry. **82** (2008) 2281.

# DIRBINIŲ IŠ VARIO IR JO LYDINIŲ KONSERVAVIMO METODŲ PALYGINAMIEJI TYRIMAI

**A. Ramanavičius<sup>1</sup>, E. Borovikovaitė<sup>1</sup>, J. Senvaitienė<sup>2</sup>, J. Lukšėnienė<sup>2</sup>**

*VU Chemijos fakultetas, Nanotechnologijų ir medžiagotyros centras (Nanotech) (Naugarduko g. 24, Vilnius)<sup>1</sup>, Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centras (Rūdininkų g. 8, Vilnius)<sup>2</sup>*

Muziejų rinkiniuose, bažnyčių ir privačiose kolekcijose saugomi vertingi iš vario ir jo lydinių pagaminti meno dirbiniai, liturginiai reikmenys, numizmatikos rinkiniai, archeologiniai radiniai bei antikvariniu požiūriu vertingi buitės daiktai. Šiuos objektus dėl vieno ar kitų priežasčių tenka restauruoti ir konservuoti: nuvalyti nešvarumus apnašas, korozijos produktus, išlyginti deformacijas, rekonstruoti neišlikusius fragmentus. Be to, dirbinius būtina apsaugoti nuo tolimesnio aplinkos poveikio juos apdorojant inhibitoriais, padengiant apsauginėmis dangomis. Vienais atvejais yra išsaugoma metalų patina, kitais atvejais dirbiniui suteikiamas pirminis paviršiaus atspalvis, blizgesys ar matiškumas. Visi atliekami konservavimo procesai privalo nepažeisti kūrinio medžiagų bei jo atlikimo technologijos autentiškumo. Šie autentiškumo aspektai turi informacinės svarbos – jie gali būti naudojami atributuojant kūrinį: nustatant sukūrimo laikotarpį, geografinę kilmę, tuo metu naudotas technikas ir žaliavų šaltinius. Šiame darbe buvo tiriamas vienas iš metalo dirbinių konservavimo etapų – paviršiaus valymas. Tai itin svarbus procesas, atsižvelgiant į tai, kad objektus tenka valyti pakankamai dažnai, bent kas 10–20 metų.

Šioje konferencijoje pateikiami vario, žalvario ir bronzos valymo metodų tyrimų rezultatai, įvertinant dešimties skirtingų valymo būdų poveikį metalų paviršių savybėms ir cheminei sudėčiai. Taip pat palygintas metalų korozinis atsparumas drėgnoje atmosferoje po valymo procesų. Eksperimentui buvo naudojamos techniškai gryno vario, žalvario (CuZn 36, DIN 17660) ir XIXa. bronzos 10cm<sup>2</sup> dydžio plokštelės.

Metalų mėginių paviršiaus nelygumams įvertinti naudotas skenuojantis atominės jėgos mikroskopas (AJM) *Bioscope II, Veeco*; metalų cheminė sudėtis nustatyta rentgeno fluorescencinės analizės metodu, naudojant *Niton XL3T 900 XRF Analyser* portatyvinį analizatorių. Metalų korozinis pažeidimas drėgmės kameroje įvertintas kokybiškai, stebint pasikeitimus vizualiai ir juos fiksuojant mikrofotografijose.

Gauti tyrimų duomenys rodo, kad cheminio valymo procese labiausiai kinta bronzos cheminė sudėtis, ypač Sn bei Pb kiekis, bei sumažėja ar išstipsta Sb, Ni priemaišos, kurios, kaip ir As, yra vienas iš pagrindinių faktorių vario dirbinių chronologinei klasifikacijai. Metalų paviršiaus nelygumai atsiranda tik naudojant rūgščių mišinius, o metalo paviršiaus tekstūra kinta poliruojant dirbinius chromuota oda. Tirinėtų metalų korozinis atsparumas išlieka geriausias po valymo ultragarsu.

Apibendrinus gautus rezultatus dirbinių iš vario lydinių valymui pasiūlyti keli metodai: valymas ultragarsu paviršinio aktyvumo medžiagų tirpaluose ir cheminis valymas NH<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpale.

# SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$

A. Katelnikovas<sup>a,b</sup>, T. Jüstel<sup>b</sup>, A. Kareiva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225, Lithuania

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Münster University of Applied Sciences, Stegerwaldstr. 39, D-48565 Steinfurt, Germany

e-mail: arturas.katelnikovas@chf.vu.lt, arturas.katelnikovas@fh-muenster.de

A series of  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  samples were synthesized by conventional high temperature solid state reaction from oxides and carbonates. Two annealing steps were employed to achieve the target samples. First, starting materials were annealed at 1400°C for 5 hours under CO atmosphere in order to obtain the desired phase and partially reduce  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$ . The complete reduction of europium ions to  $\text{Eu}^{2+}$  was obtained by annealing target samples under 5%  $\text{H}_2$  / 95%  $\text{N}_2$  gas flow for 2 hours in the tube furnace. Samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) techniques.

The XRD measurements showed that annealing starting materials at 1400°C resulted in phase pure target samples (see Fig. 1).  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  crystallizes in a cubic structure with P213 (198) space group. The structure is formed from the framework of  $\text{SiO}_4$  tetrahedras and  $\text{ZrO}_6$  octahedras sharing vertexes.

Photoluminescence measurements revealed that emission spectrum of  $\text{Eu}^{2+}$  ions in  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  host lattice extends from 400 up to 750 nm peaking at 495 nm (blue-green spectral region) (see Fig. 2).

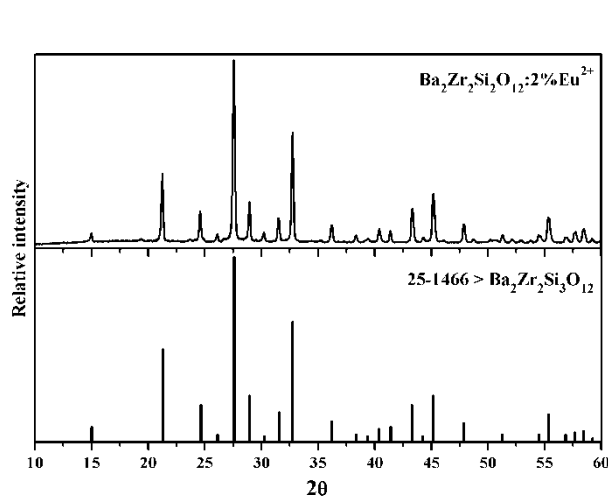


Fig. 1. The XRD pattern of  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{2\%Eu}^{2+}$  powder annealed at 1400°C for 5 hours under CO atmosphere.

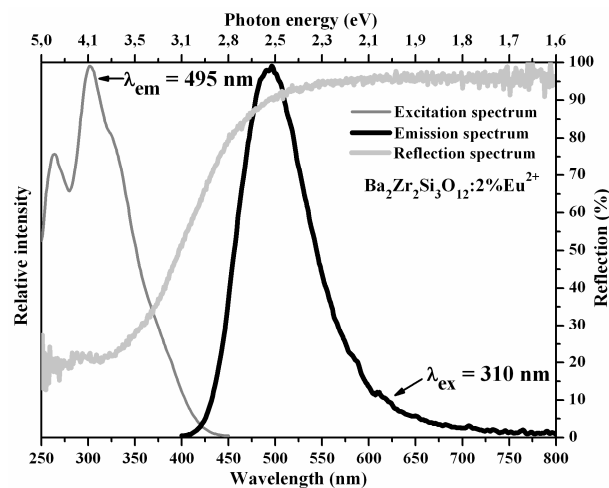


Fig. 2. Excitation, emission and reflection spectra of  $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  powders doped with 2 mol-% of  $\text{Eu}^{2+}$ .

Reflection spectra showed broad absorption band from 250 to 400 nm and high transmittance at longer wavelengths making target samples interesting for application in near-UV LEDs.

Optical properties of the phosphor powders were studied as a function of  $\text{Eu}^{2+}$  concentration. Furthermore, quantum efficiencies (QE), lumen equivalents (LE) and CIE 1931 color points were also calculated and will be discussed.

# SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$

D. Kaušpėdienė, E. Kazlauskienė

Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius

E-mail: dana@ktl.mii.lt

The sorption is an attractive process for the treatment of industrial wastewater, recovering process water for reuse and preventing the contamination of environment by various pollutants such as metal (II) ions as well as organic compounds [1].

Removal of commercial anionic chromium complex dye (Lanasyn NavyM-DNL, Clariant) from aqueous solutions using polymeric adsorbent Macronet MN 200 (Purolite International Ltd.) was studied in batch system. Using this method, important physicochemical factors, such as structure or functional groups of sorbent, electrical charge of surface net and sorption conditions, as well as solution pH value and the influence of co-present substance, were evaluated. The behaviour of MN 200 – chromium complex dye system was compared with the behaviour of system of activated carbon Norit RB 0.8 CC (AC Amersfoort, Netherlands) – chromium complex dye. Removal of dye using MN 200 was found relatively higher than that using AC. The residual colour of dye solution treated with MN 200 strongly depends on solution's pH with the lower values at acidic pH, when positively charged surface net is favorable for the adsorption of the dye anion. In identical conditions ( $\text{pH} \leq 2$  and temperature 293 K) MN 200 removed chromium complex dye more effectively than activated carbon: the maximum adsorption values, as described using Langmuir isotherms model on Macronet MN 200 and activated carbon were  $3.88 \mu\text{mol/g}$  and  $2.46 \mu\text{mol/g}$ , respectively.

The correlation of experimental data with Freundlich isotherm model was high, with  $R^2 > 0.9913$ . Accordingly to this model equation calculated at the  $n$  value was less than unity (0.51), which reflects the favourable sorption of the chromium complex dye over used in this study the entire concentration range (4 -  $80 \mu\text{mol/l}$ ). Approximate indicator of the adsorption capacity constant  $k_F$  (Freundlich constant) was equal to  $0.53 \mu\text{mol/g}(\text{l}/\mu\text{mol})^{1/n}$ .

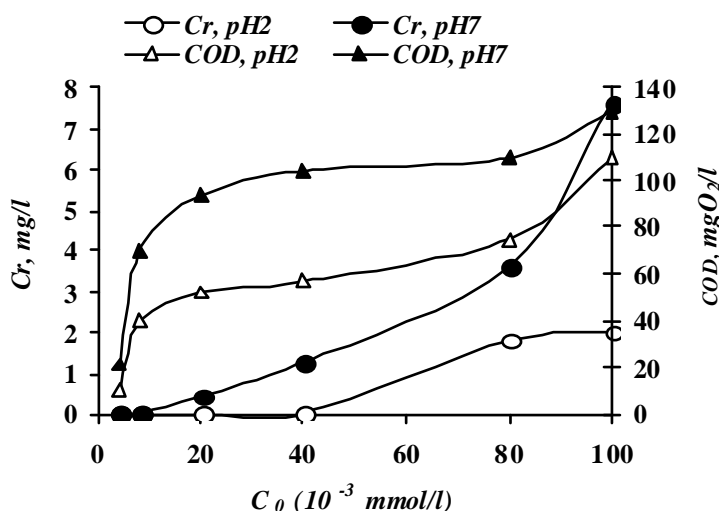


Figure 1. Residual concentrations of Cr (mg/l) and COD (mgO<sub>2</sub>/l) in the solutions treated using Macronet MN 200. Conditions: adsorbent mass 0.5 g; volume of solution 25 ml; contact time 24 h; temperature 20 °C.

Maximum removal of chromium ions (permitted concentration below 0.4 mg/l [2, 3]) was obtained when the initial concentration of chromium complex dye ranged from 20 to 50  $\mu\text{mol/l}$ , while maximum removal of organics (permitted values of chemical oxygen demand COD below 125 mgO<sub>2</sub>/l [2, 3]) - when the initial concentration was less than 100  $\mu\text{mol/l}$  (Fig. 1). Macronet MN 200 could be employed as alternative to commercial activated carbon in the removal of metal complex anionic dye from wastewater recovering process water for reuse and preventing the contamination of environment. The results obtained with model solutions have to be verified with original wastewaters before a final evaluation of economical and ecological viability.

## References

1. S. Mondal. Environ. Eng. Sci. 25 (3) (2008) 383.
2. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document of Best Available Techniques for Textile Industry, July, 2003.
3. Nuotekų tvarkymo reglamentas. Lietuvos respublikos aplinkos ministro 2007 m. spalio 8d. Įsakymo Nr. D1-515 redakcija.

## DYE SORPTION ONTO ANION EXCHANGE RESINS

E. Kazlauskienė<sup>1</sup>, B. Baltrušaitytė<sup>2</sup>, D. Kaušpėdienė<sup>1</sup>, A. Selskienė<sup>1</sup>, A. Gefenienė<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, 01108, Vilnius

E-mail: dana@ktl.mii.lt

<sup>2</sup>Vilnius Pedagogical University, Studentų 39, Vilnius

E-mail: audronege@vpu.lt

Metal complex dyes are acid dyes bonded to transition metal mainly Cr or Co and Cu atom in the molar ratio 1:1 or 1:2, one or two chromophores coordinated to one central metal atom [1]. These dyes in water solutions are negatively charged. Environmental concerns arise from the carcinogenic properties of these metals and from amines formed by reductive cleavage of azo groups of organics [1, 2]. Therefore, complete removal of this recalcitrant compounds from wastewater by adsorption technique prevent from release in the environment, at the same time reuse water in the industrial process.

Removal of chromium complex dye (Lanasyn Navy M-DNL) from aqueous solutions by a gel, weakly basic, acrylic matrix anion exchanger Purolite A845 and macroporous, type I, strongly basic, polystyrene matrix anion exchanger Purolite A 500P was investigated in a batch experiments with respect to dye concentration, contact time, pH and temperature. The extent of dye removal depends on dye concentration, solution pH and temperature. The anion exchangers exhibit a higher sorption potential at  $\text{pH} \geq 2$ . At identical conditions ( $\text{pH} 2 \sim 4$  and temperature 293 K) Purolite A 845 removed chromium complex dye effectively than Purolite A 500P: the maximum adsorption values as described using Langmuir isotherms model on Purolite A 845 ( $R^2 = 0.963$ ) and Purolite A 500P ( $R^2 = 0.932$ ) were 12.24 mg/g and 9.11 mg/g, respectively.

The dye molecule mobility increase with the temperature rise causes as the pseudo-second-order rate constants  $k_2$ , as well adsorption capacity  $q_e$  and equilibrium constants  $K$  for dye sorption as on Purolite A845 as well on Purolite A 500P. The positive values of activation energies for anion exchangers Purolite A 845 and Purolite A 500P (9040,56 and 7789,56 kJ/g, respectively) indicate dye adsorption process being combination of chemical and diffusion processes. Equilibrium constants increased with temperature for both resins suggested miscellaneous interactions between dye and anion exchanger: ion exchange and physisorption. The amount of sorbed dye is the summation of sorption on all sites.

The rate of dye sorption on anion exchanger depends on the anion exchanger structure: gel, acrylic structure of weakly basic anion exchanger Purolite A 845 is more suitable for sorption of large dye molecules than macroporous, styrene - divinylbenzene structure of strongly base Purolite A500P (Fig. 1). The adsorption of chromium complex dye on both anion exchangers follows pseudo-second-order rate kinetic model with correlation coefficients ( $R^2$ ) for Purolite A 845 in the range of 0.993 – 0.998 and for Purolite A 500P in the range of 0.983 – 0.988 confirming a good agreement with experimental data.

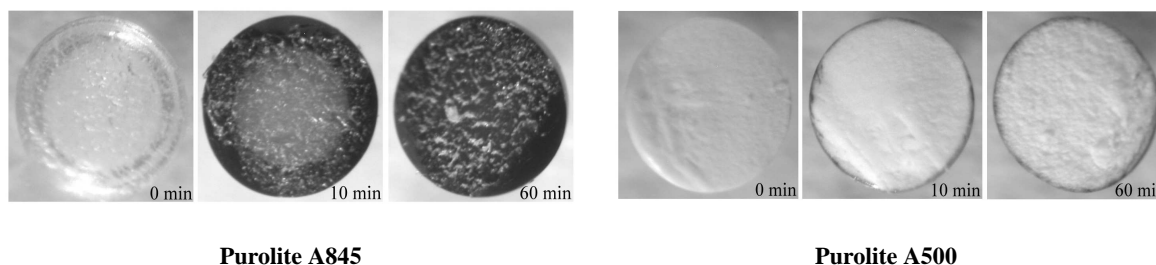


Fig. 1. Optical microscopy images of bead cross-section comparing the sorption of chromium complex dye (834 mg/l, 20°C): Purolite A 845 and Purolite A500P over 60 min time period.

Accordingly superior sorption equilibrium and kinetic characteristics obtained in a batch experiments the dye removal using basic anion exchanger Purolite A 845 was examined in column experiment. The amount of the dye loaded on the Purolite A 845 anion exchanger in column experiment was 1.8 mg/ml at the  $C_0 = 800$  mg/l. Maximum recovery of sorption capacity of anion exchanger about 70 % was obtained using 3.5 bed volume of alkaline – ethanol mixture solution.

Purolite A 845 is suitable for the removal chromium metal complex anionic dye (Lanasyn Navy M-DNL) up to the permitted values of chemical oxygen demand and chromium as for discharge of textile wastewater in sewerage as well for water reuse.

### References

1. Industrial dyes, Chemistry, Properties, Applications / Ed. K. Hunger.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003; p.386.
2. T. Poiger, S. D. Richardson, and G. L. Baughman, J. Chromatogr. A 886 (2000), pp. 259-270.

# SKAIDRINANČIŲ SILICIO DIOKSIDO DANGŲ ANT KDP KRISTALO PAVIRŠIAUS SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ BŪDU

I. Kazadojev<sup>1</sup>, A. Beganskiene<sup>1</sup>, A. Kareiva<sup>1</sup>, A. Melninkaitis<sup>2</sup>, V. Sirutkaitis<sup>2</sup>

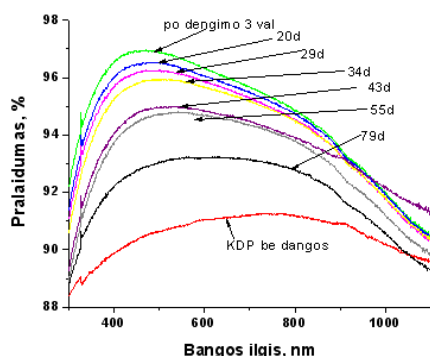
<sup>1</sup>Chemijos fakultetas, Vilniaus Universitetas, Naugarduko 24, Lt-03225, Vilnius, Aldona.Beganskiene@chf.vu.lt

<sup>2</sup>Lazerinių tyrimų centras, Vilniaus Universitetas, Saulėtekio 10, Lt-10222, Vilnius

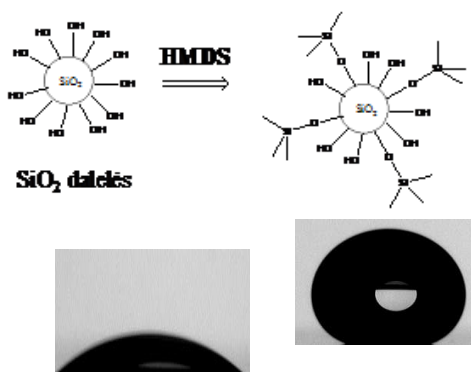
Pastaruoju metu ypatingas dėmesys skiriamas optinių dangų technologijų kūrimui bei jų dangų kokybės gerinimui. Optinės dangos, t.y. nesugierančios dielektrinės plėvelės, kurių storis yra sulyginamas, ar mažesnis nei šviesos bangos ilgis ir kurių veikimas pagrįstas šviesos interferencijos reiškiniu, dabartiniu metu yra naudojamos beveik kiekviename optiniame prietaise pradedant akiniais su skaidrinančia danga, fotoaparatais, kompaktinių diskų grotuvais bei baigiant aukštųjų technologijų produktais, tokiais kaip sudėtingos optinės sistemos fundamentiniams tyrimams, telekomunikacijų sistemų gamybai ir lazerinėms technologijoms [1-3]. Užgarintos dielektrinės plėvelės yra svarbi lazerinių rezonatorių ir lazerinių sistemų dalis, todėl taikymų ir produktų efektyvumas eilėje naujai kuriamų technologijų taip pat yra ribojamas optinių dangų kokybe.

Vakuuminio garinimo metu naudojama gana sudėtinga ir brangi aparatūra, reikalinga tiksli kontrolė garinimo metu. Kitas alternatyvus ir efektyvus dangų gavimo metodas - tai dangų formavimas iš zolių-gelių tirpalų. Šio metodo privalumai - galime lengvai kontroliuoti vykstančius procesus, žema temperatūra, pigi sintezės aparatūra. Šis efektyvus ir ekonomiškasis metodas gali būti naudojamas termiškai jautriems kristalams padengti, didelių matmenų optiniams elementams gaminti. Silicio dioksido zolių-gelių būdu gautos dangos pasižymi optinių parametrų stabilumu ir minimaliais šviesos sugerties nuostoliais.

Šio darbo tikslas hidrofobinių skaidrinančių silicio dioksido dangų sintezė zolių-gelių būdu bei suformuotų dangų ant stiklo ir kalio divandenilio fosfato (KDP) paviršiaus savybių tyrimas. Koloidinio silicio dioksido zolių-gelių sintezei pradine medžiaga buvo naudotas tetraetoksisilanas (TEOS), o koloidinių silicio dioksido (3 %) dalelių paviršiaus modifikacijai naudotas heksametildisilozanas (HMDS). Zolių-gelių metodu susintetinti modifikuoti (HMDS) hidrofobiniai silicio dioksido zolių-gelių tirpalai buvo panaudoti dangų formavimui ant stiklo ir KDP kristalo paviršių. Modifikacijos su HMDS reakcijos metu  $-OH$  grupės pakeičiamos į  $-OSi(CH_3)_3$  grupes, o dalelės paviršius įgyja hidrofobinių savybių.



1 pav. KDP kristalo su danga pralaidumo spektrai



2 pav. Vandens lašų vaizdas dangų iš a) iš zolio  $SiO_2 - 17^\circ$ , b) iš zolio  $SiO_2 (3 \%)$  su HMDS -  $141^\circ$ ;

Dangos suformuotos iš zolio  $SiO_2 (3\%)$  paviršius yra hidrofiliškas ( $17^\circ$ ), o modifikuoto zolio tirpalo paviršius hidrofobiškas ( $143^\circ$ ). Tokiu būdu keičiant sintezės parametrus keisti ir kontroliuoti suformuotų dangų paviršiaus savybes t.y. mažinti vandens absorbciją. Padengus hidrofobinio zolio danga stiklo ir KDP kristalo paviršių, buvo stebima, kaip keičiasi padengto kristalo pralaidumas, bei paviršiaus morfologija. Padengti stiklo ir KDP kristalo pavyzdžiai buvo stebimi apie 2,5 mėnesius.

Zolių-gelių metodu susintetintos ir ištirtos hidrofobines silicio dioksido dangos pasižymintys skaidrinančių dangų savybėmis. Suformuota hidrofobinė skaidrinanti danga iš modifikuoto su heksametildisilozanu silicio dioksido zolio dekanе, kurios kontaktinis kampas  $143^\circ$ , pralaidumas 99,1%; o lazerio pažeidimo slenkstis (LIDT) -  $35 J/cm^2$  (matavimai atlikti pagal ISO11254-2 standartą. Lazerio impulsų pasikartojimo dažnis: 10 Hz trukmė (FWHM): 3,4 ns bangos ilgis: 1064 nm.. Hidrofobinės silicio dioksido skaidrinančios dangos suformuotos ant optinio KDP kristalo. Nustatyta, kad dangų paviršiaus kokybė ir defektai priklauso nuo kristalo paviršiaus paruošimo ir poliravimo kokybės. Be to, skaidrinančių dangų ant KDP kristalo pralaidumas po 79 d. sumažėjo apie 4,2% (nuo 96,9% iki 92,7%). Pralaidumo sumažėjimą galima paaiškinti atmosferinio vandens adsorbcija dangos defektų vietose.

## References

1. E. Hammerberg, A. Roos. Thin Solid Films. **442** (2000) 222-226.
2. M. C. Bautista, A. Morales. Solar Energy Mater and Solar Cells. **80** (2003) 217-225.
3. C. L. Luyer. Opt. Mater. **18** (2001) 211-217.

# ACETONO GARŲ ADSORBCIJA SUDĒTINIAIS ALIUMOGELIO-AKTYVINTŲ ANGLIŲ ADSORBENTAIS

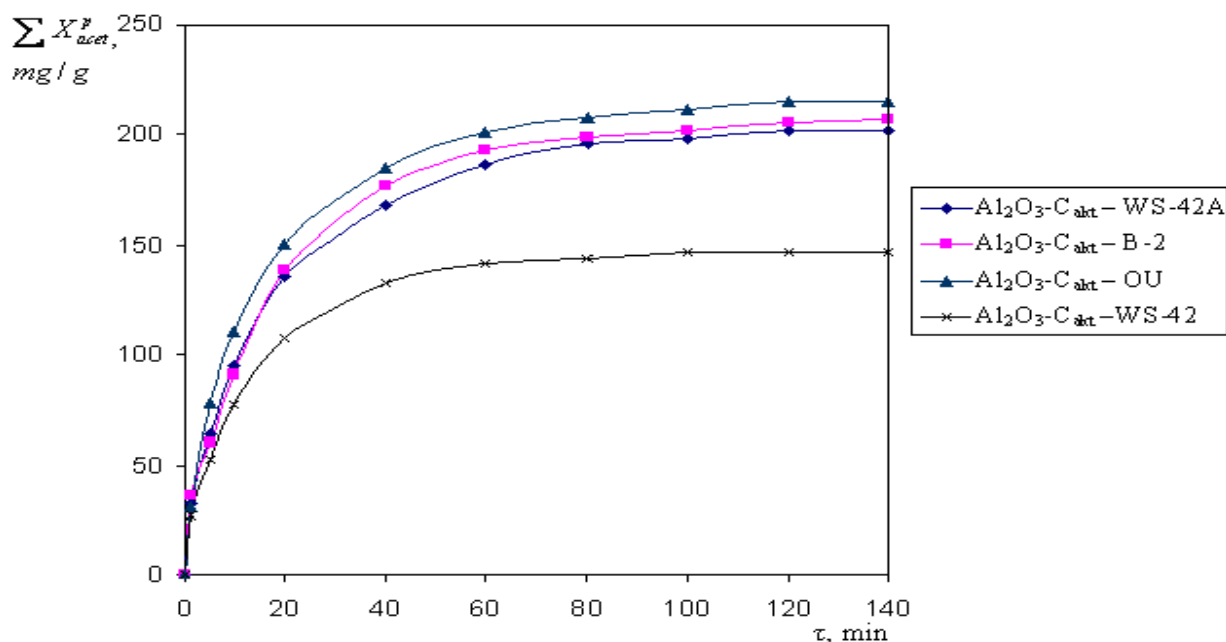
E. Kirpšaitė, G. Dabrilaitė, S. Kitrys

KTU, Fizikinės chemijos katedra, Radvilėnų pl. 19, Kaunas

E-mail: edita.kirpsaite@yahoo.com

Pagamintiems adsorbentams [1] buvo nustatyta geba adsorbuoti acetono garus. Gauti  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_{\text{akt}}$  dariniai termiškai yra atsparesni už grynas aktyvintas anglis, todėl ir šių darinių regeneracijai nuo acetono garų galima būtų naudoti didesnę nei  $200^\circ\text{C}$  temperatūrą (tokią temperatūrą įprasta naudoti aktyvintų anglių regeneracijai).

Maksimali adsorbentų adsorbcijos geba buvo išmatuota panaudojus  $68\text{--}694\text{ g/cm}^3$  acetono garų koncentraciją priešadsorbiniame oro-garų mišinyje (1 pav.).



1 pav. Acetono garų adsorbcijos kinetinės kreivės, esant  $22^\circ\text{C}$  temperatūrai,  $748\text{--}763\text{ mmHg}$  atmosferos slėgiui ir  $40\text{--}45\%$  oro drėgniui

Greičiausiai adsorbcinė pusiausvyra nusistovėjo adsorbento  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(WS-42)}$  atveju (po  $\sim 80$  min), tačiau buvo adsorbuota tik  $146,68\text{ mg/g}$  acetono garų.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(WS-42A)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(B-2)}$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(OU)}$  adsorbentų pusiausvirosios adsorbcijos gebos didesnės ir svyruoja  $201,47\text{--}215,68\text{ mg/g}$  intervale. Šiuo atveju adsorbcinė pusiausvyra pasiekama per  $\sim 100\text{--}120$  min.

Iš acetono garų adsorbcijos kinetinių kreivių duomenų apskaičiuotas vidutinis adsorbcijos greitis (1 lentelė). Kinetinės kreivės suskirstytos į 3 dalis (sritis): I –  $0\text{--}20$  min; II –  $20\text{--}60$  min; III –  $60\text{--}100$  min.

1lentelė. Vidutinis acetono garų adsorbcijos greitis ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{-1}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_{\text{akt}}$  adsorbentams, esant  $22^\circ\text{C}$  temperatūrai,  $748\text{--}763\text{ mmHg}$  atmosferos slėgiui ir  $40\text{--}45\%$  oro drėgniui.

Adsorbentai $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_{\text{akt}}$ su aktyvintomis anglimis:	I sritis ( $0\text{--}20$ min)	II sritis ( $20\text{--}60$ min)	III sritis ( $60\text{--}100$ min)
WS-42A	6,16	1,33	0,26
B-2	6,23	1,40	0,22
OU	7,12	1,32	0,21
WS-42	4,95	0,87	0,11

Lyginant vandens [2] ir acetono garų adsorbcijos panašiomis sąlygomis (kai  $p/p_0 \approx 1$ ) rezultatus, acetono garų adsorbcija ženkliai greitesnis procesas. I-os srities vidutinis adsorbcijos greitis skiriasi beveik 3 kartus. Acetono garų adsorbcijos atveju pusiausvyra nusistovi per  $80\text{--}120$  min. Tuo tarpu vandens garai po 3 valandų adsorbcijos vis dar adsorbuojami.

## Literatūra

1. S. Kitrys, G. Dabrilaitė, E. Kirpšaitė. Cheminė technologija. (2007) Nr. 1. (43)
2. E. Kirpšaitė, G. Dabrilaitė, S. Kitrys. Cheminė technologija. (2007) Nr. 3. (45)



# SYNTHESIZED AND RECONSTITUTED LDH CONTAINING DIFFERENT CATIONS

**K. Klemkaitė<sup>a,b</sup>, A. Kareiva<sup>a</sup>, A. Khinsky<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius,  
e-mail : kristina.klemkaite@chf.stud.vu.lt*

<sup>b</sup> *Norta Ltd, Savanorių pr. 290, LT-49473 Kaunas.*

Layered double hydroxides (LDH) with general formula like for hydrotalcite (HT) is  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-x/m})_nH_2O$ , where M is metal with different valency usually II and III, A is interlayer anion, mostly  $CO_3^{2-}$ . The structure is similar to that of brucite  $Mg(OH)_2$ . The calcined LDH can be used as catalysts with respect to their basic properties, high surface area and thermal stability. Regeneration of hydrotalcite is successfully used for extraction of anions from solutions [1-4]. The reverse reactions from mixed oxide to layered double hydroxide were described in literature as “memory effect” with topotactical character of the regeneration reaction [5, 6]. Millange and Stanimirova tried to prove that the regeneration is a process of dissolution of mixed oxide and subsequent crystallization of layered double hydroxide [7, 8]. The dissolution crystallization mechanism of mixed oxide regeneration explains well the formation of LDH with new anions and implies a possibility of changing of cation composition of LDH during regeneration process. Therefore, in the present work it was of interest to determine the possibility of regeneration of mixed oxides derived from layered double hydroxides containing different cations, like Mg with Co or Ni and Al. The initial and reconstituted LDH crystallite sizes were investigated to see the impact of “memory effect”.

The classic hydrotalcite type material was prepared by coprecipitation under low supersaturation from solution of the appropriate metal nitrates with molar ratio of Mg(II):Al(III) equal to 3:1 and a solution of  $NaHCO_3/NaOH$ . LDH containing cobalt or nickel were prepared under the same technology as previous sample only with replacement of 15 % of magnesium nitrate solution with 1M cobalt nitrate solution or 15% with 1M nickel nitrate solution. After decomposition of all samples at 650 °C the regeneration was performed in  $H_2O$  or 1M  $Mg(NO_3)_2$  solution at 20 °C for 6h.

Sharper reflections of the (003) and (006) planes at low  $2\theta$  values (11-23°) and broad asymmetric reflections at higher  $2\theta$  values (34-66°) were observed in XRD patterns. There is a difference in the intensities of the reflections from one sample to another, indicating different degrees of crystallinity when the cationic composition varies. Thermal treatments of hydrotalcite type samples lead to dehydration, followed by dehydroxylation and decomposition of anions localized in the interlayer, resulting in the formation of mixed oxides. It was found that short and fast coprecipitation method forms LDH with rather disordered structure, therefore the post-synthesis procedures, e.g. calcination followed by rehydration, act like aging procedures improving the overall crystallinity. In this work this effect is observed only with cobalt containing LDH after reconstitution in water. In all other cases we get lower intensity of (003) peaks in XRD patterns and smaller calculated crystallite sizes. The difference in LDH behavior during structure reconstitution can be explained by low temperature and too short period for recrystallization of mixed oxide phase.

The XRD patterns of samples treated in water or magnesium nitrate solution at room temperature show for layered double hydroxide typical analysis results. Only Mg/Ni/Al LDH show not full reconstitution and mixed oxide phase can be found.

All thermal treated at 650 °C LDH with transition metals after reconstitution in nitrate solution show lower crystallinity and have smaller crystallite sizes compared to initial samples. This fact could be because of pronounced change in the composition of the interlayer since in the reconstructed form, the nitrate anions are in sensible higher concentration compared to the one in initial LDH hydroxyl and carbonate anions.

Analysis of the obtained data shows that although all thermal treated samples “remember” LDH structure and reconstitute, they also display some differences. Sample with nickel in the structure still keeps mixed oxide phase after the same treatment as for other samples. Treatment in water or magnesium nitrate solution at low temperature does not show formation of more crystalline material except for one sample and this could be due to conditions of reconstitution and changes of layered double hydroxide composition. Future investigation of temperature and time influence to reconstitution is needed.

## References

1. T. Stanimirova, T. Stoilkova, G. Kirov. *Geoch. Mineral. Petrol.* **45** (2007) 119.
2. F. Kovanda, E. Kovacsova, D. Kolousek. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **64** (1999) 1517.
3. Y.W. You, H.T. Zhao, G.F. Vance. *Environm. Technol.* **22** (2001) 1447.
4. N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou. *Water Res.* **37** (2003) 2875.
5. T. Stato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A. Tsunashima. *React. Solids* **5** (1988) 219.
6. A.J. Marchi, C.R. Apesteguía. *Appl. Clay Sci.* **13** (1998) 35.
7. F. Millange, R. I. Walton, D. O’Hare. *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1713.
8. T. Stanimirova, G. Kirov, E. Donolova. *J. Mater. Sci. Lett.* **20** (2001) 453.

# Cu<sub>x</sub>S SLUOKSNIŲ POLIAMIDO 6 PAVIRŠIUJE SPEKTROSKOPINIAI IR MORFOLOGINIAI TYRIMAI

V. Krylova<sup>1</sup>, D. Jankūnaitė<sup>2</sup>, A. Guobienė<sup>3</sup>

Kauno technologijos universitetas, <sup>1</sup>Neorganinės chemijos katedra,

<sup>2</sup>Inžinerinės ekologijos katedra, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas,

<sup>3</sup>Fizikinės elektronikos institutas, Savanorių 271, LT-50131 Kaunas

E-paštas: Valentina.Krylova@ktu.lt

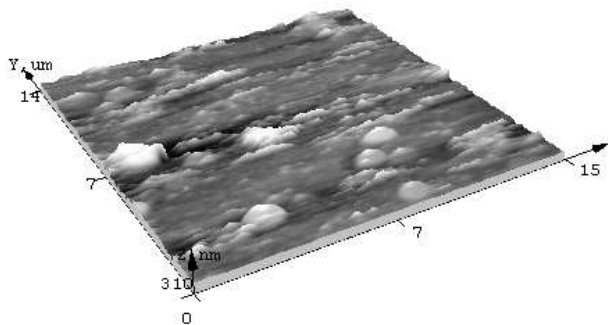
Kompozicinės medžiagos, kurias sudaro chemiškai modifikuoti dielektrikai, tarp jų ir polimerai, turintys paviršiuje vario sulfidų sluoksnių ir todėl įgyjantys pastarųjų fizikines savybes: gerą pralaidumą regimojoje, mažą – infraraudonojoje spektro srityje, mažą regimosios šviesos sugertį ir sąlygiškai didelį atspindį infraraudonojoje spektro srityje yra labai svarbios bei sparčiai tiriamos. Dažniausiai vario sulfidas būna nestechiometrinis ir jo sudėtis išreiškiama formule Cu<sub>x</sub>S. Polimerinių plėvelių, modifikuotų elektrai laidžiais Cu<sub>x</sub>S sluoksniais, dangų fazinė sudėtis ir morfologija nulemia šių dielektrikų savybes ir galimą panaudojimą: polimerams metalizuoti reikalingos gerai sukibusios mažų elektrinių varžų dangos; elektronikai ir optiniams prietaisams – tikslios ir stabilios varžos; adheziniams sujungimams – šiurkščių paviršių gerai su polimeru sukibusios dangos.

Darbo tikslas – ištirti vario sulfidinių sluoksnių (Cu<sub>x</sub>S), sudarytų poliamido 6 (PA) plėvelės paviršiuje, morfologiją atominės jėgos mikroskopijos metodu bei atlikti Cu<sub>x</sub>S/PA dangų analizę UV ir regimojo spektro molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu.

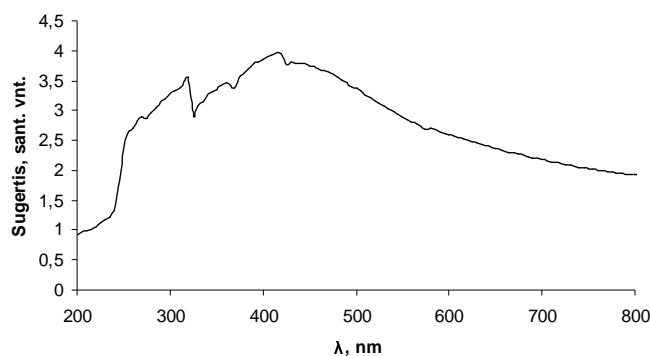
PA plėvelės paviršius vario sulfidų sluoksniu buvo modifikuojamas polimero mėginus 4 ir 5 h išlaikant 0,15 mol/dm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl koncentracijos tirpale 20 °C temperatūroje, paskui veikiant juos Cu(I) druskos tirpalu. Cu<sub>x</sub>S/PA sluoksnių suformavimo metodika aprašyta darbe [1].

Cu<sub>x</sub>S/PA sluoksnių paviršiaus morfologijos tyrimai atlikti atominės jėgos mikroskopu NT-206, kontaktiniame režime, naudojant silicinį zondą (jėgos konstanta 3 N/m). Paviršiuje susiformavusių sluoksnių nevienalytiškumui nusakyti naudojami lateraliųjų jėgų vaizdai, lateralinė skiriamoji geba – 2 nm. UV–R (200–800 cm<sup>-1</sup>) absorbcijos spektrai užrašyti kompensaciniu metodu spektrofotometru *Spectronic<sup>R</sup> Genesys<sup>TM</sup>*.

Atominių jėgų mikroskopu gautas Cu<sub>x</sub>S/PA paviršiaus vaizdas pateiktas 1 paveiksle. Nustatyta, kad vario sulfidų sluoksnių, suformuotų PA matricoje, aukštis ir paviršiaus morfologija priklauso nuo PA išlaikymo K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> tirpale trukmės. Vertinant Cu<sub>x</sub>S/PA sluoksnių vaizdus ir profilineis pjūvius nustatyta, kad Cu<sub>x</sub>S sluoksniai PA paviršiuje formuojasi netolygiai, salelėmis. Susidarę Cu<sub>x</sub>S kristalitai yra nevienodo aukščio ir skersmens. Didėjant išlaikymo K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> tirpale trukmei, įvairaus skersmens ir aukščio Cu<sub>x</sub>S kristalitai jungiasi į aglomeratus. Cu<sub>x</sub>S/PA paviršiaus vidutinis kvadratinis šiurkštumo parametras R<sub>q</sub> kinta nuo 21,3 nm iki 24,9 nm, linijinis šiurkštumo parametras R<sub>a</sub> kinta nuo 15,9 nm iki 17,1 nm. Atitinkamai kinta ir vario sulfidų sluoksnio aukštis PA paviršiuje: nuo 275 iki 310 nm. Nustatyta, kad keičiant PA plėvelių išlaikymo K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> tirpale trukmę, jų paviršiuje galima suformuoti kintamo aukščio ir šiurkštumo vario sulfidų sluoksnius.



1 pav. Cu<sub>x</sub>S/PA, 5 h išlaikyto K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> tirpale, paviršiaus 3D topografijos vaizdas



2 pav. Cu<sub>x</sub>S/PA, 5 h išlaikyto K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> tirpale, UV-R sugerties spektras

Cu<sub>x</sub>S/PA sluoksnių sugerties spektras UV ir regimojo spektro srityje parodytas 2 paveiksle. Iš sugerties spektro matyti, kad Cu<sub>x</sub>S/PA sluoksniams yra būdingas pralaidumo minimumas, kai bangos ilgis lygus 780–800 nm. Draudžiamosios juostos potencialas E<sub>bg</sub> randamas nagrinėjant sugerties koeficiento  $\alpha$  priklausomybę nuo elektromagnetinės spinduliuotės energijos (hv). Apskaičiuotas sugerties koeficientas  $\alpha$  spektro srityje, artimoje sugerties ribai, lygus  $1,48 \cdot 10^4$ – $1,52 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup>. Cu<sub>x</sub>S yra netiesioginės juostos puslaidininkis [2]. Apskaičiuotas draudžiamosios juostos potencialas E<sub>bg</sub> srityje, artimoje sugerties ribai, lygus 1,25–1,3 eV.

## Literatūra

1. V. Krylova. Mat. Sci-Poland. 25 (2007) 933.

2. P. K. Khanna. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry. 37 (2007) 805.

# Mg-Cr LYDINIŲ FORMAVIMAS MAGNETRONIO DULKINIMO METODU, JŲ KOROZINIS ATSPARUMAS IR PUSLAIDININKINĖS SAVYBĖS

**K. Leinartas\*, P. Miečinskas, M. Samulevičienė, A. Grigucevičienė, P. Kalinauskas, E. Juzeliūnas**

*Chemijos institutas, Goštauto 9, LT 01108 Vilnius*

*\*E-mail: leinart@ktl.mii.lt*

Mg lydiniai charakterizuojami mažu tankiu ( $\rho \sim 1,7 \text{ g/cm}^3$ ), geru terminiu ir elektriniu laidumu, atsparumu mechaninėms deformacijoms. Dėl gerų fizikinių mechaninių savybių Mg lydiniai yra perspektyvi kaip konstrukcinė medžiaga aviacijos ir automobilių pramonėse, elektronikoje. Problema, ribojanti šių lydinų taikymą - mažas atsparumas korozijai. Magnetroninis dulkinimas plačiai naudojamas plonų metalų ir nemetalų sluoksnių formavimui ant įvairių substratų.

Darbo tikslas - magnetroninio dulkinimo metodu suformuoti Mg-Cr lydinius, įvertinti jų korozinį atsparumą ir pasyvių paviršinių sluoksnių puslaidininkines savybes.

Mg-Cr lydiniai buvo formuojami naudojant įrenginį UNIVEX 350 (Leybold Vacuum GmbH, Vokietija) su trimis konfokaliniais magnetronais ST-20 (AJA International). Lydinų elementinė sudėtis ir struktūra buvo nustatomi SEM "EVO-50XVP" (Carl Zeiss SMT AG, Vokietija) ir difraktometru "D8" (Bruker AXS, Vokietija). Lydinų anodinė tirpimas buvo tiriamas 0,1 M  $((\text{NH}_4)_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{OH})$  tirpale, kurio  $\text{pH} = 9,9 \pm 0,2$ , naudojant elektrocheminių matavimų sistemą AUTOLAB302 (Eco Chemie B.V, Nyderlandai). Mg-Cr lydinų paviršinių sluoksnių puslaidininkinės savybės buvo įvertintos Mott-Schottky metodu (impedanso spektrometras "IM6" (Zahner, Vokietija)) ir fotoelektrocheminiai metodais. Pastaruoju atveju elektrodų, eksponuojamų tirpale, paviršius buvo sužadinas monochromatine 130 mW galingumo 455 nm bangos ilgio šviesa. Šviesos galingumas buvo kontroliuojamas prietaisu LM-2 (Vokietija), atsakas – potencialo pokytis – registruojamas potenciostatu. Fazijų riboje puslaidininkis/elektrolitas erdvinio krūvio (space charge) talpos  $C_{sc}$  priklausomybė nuo potencialo aprašoma Mott – Schottky lygtimi:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon N_{D/A} e} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

kur  $N_{D/A}$  – donorų/ akceptorijų koncentracija puslaidininke,  $E_{fb}$  – plokščių zonų potencialas,  $k$  – Bolcmano konstanta,  $\epsilon$  – puslaidininkio dielektrinė konstanta,  $\epsilon_0$  – vakuumo dielektrinė skvarba,  $T$  – absoliutinė temperatūra,  $e$  – elementarus krūvis ("+" e – elektrono atveju, "-" e – skylės atveju). Talpų dydžiai  $C_{sc}$  buvo nustatomi modeliuojant eksperimentinius impedanso spektrus ekvivalentinėmis grandinėmis.

Elektrocheminiais tyrimais įvertintas magnetroninių Mg-Cr lydinų korozinis atsparumas boratiniame tirpale. Nustatyta koreliacija tarp dangos anodinio tirpimo greičio ir jo sudėties. Didėjant Cr koncentracijai lydiniuose atviros grandinės potencialas teigiamėja, o poliarizacinėse kreivėse ryškėja (pradžioje, nežymiai) pasyvi zona. Esant Cr koncentracijai lydinyje  $> \sim 34 \text{ sv.}\%$  "pasyvi" zona aiškiai išreikšta, o lydinų aktyvaus anodinio tirpimo pradžios potencialas artimas Cr tirpimo potencialui.

Mott-Schottky metodu iširtos lydinų paviršinių sluoksnių puslaidininkinės savybės. Nustatyta, kad lydinų laidumo tipas poliarizuojant keičiasi iš  $n$ - į  $p$ - tipą. Nustatytos akceptorijų ir donorų koncentracijos puslaidininkinių sluoksniuose. Visų lydinų atvejais  $C_{sc}^{-2}$ ,  $E$ -priklausomybės turi "lūžio tašką", t.y. nedidelių anodinių poliarizacijų srityje  $C_{sc}^{-2}$ ,  $E$ -tiesės turi teigiamą polinkį, būdingą  $n$ -tipo puslaidininkiams, didesnių – neigiamą, būdingą  $p$ -tipo puslaidininkiams. Manoma, kad tai lemia Cr pasyvios plevelės struktūra: ji susideda iš išorinio  $p$ -tipo  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  sluoksnio ir vidinio  $n$ -tipo  $\text{CrOOH}$  sluoksnio (duplex layer). Pagal formulę (1) krūvininkų (akceptorijų/donorų) koncentracijos

Fotoelektrocheminiai tyrimai parodė, kad suformuotų magnetroninių Mg-Cr lydinų paviršiniai sluoksniai yra  $n$ -tipo puslaidininkiai. Galima pažymėti, kad didėjant Cr koncentracijai lydinyje fotoatsakai mažiau išreikšti. Magnetroninio Mg-3Al lydinio atveju, duominuojantis laidumas yra  $p$ -tipo.

**Padėka.** Autoriai dėkoja dr. A. Selskiui ir (HP) dr. R. Juškėnui atlikusiems magnetroninių lydinų sudėties ir struktūros tyrimus.

# INVERŠINIS VOLTAMPEROMETRINIS MANGANO NUSTATYMAS GERIAMAJAME VANDENYJE

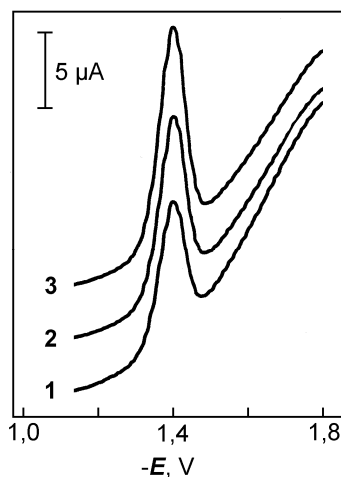
E. Panaškaitė, S. Armalis

Vilniaus universiteto Analizinės ir aplinkos chemijos katedra  
Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius; e-paštas: saulius.armalis@chf.vu.lt

Požeminiuose vandenyse manganas, kaip ir geležis, yra paplitęs elementas, nes nemaži jo kiekiai yra uolienose, kurių dūlėjimas nulemia požeminių vandenų cheminę sudėtį. Manganas priklauso būtiniesiems elementams – gyvūnams ir žmogui paros norma yra 3-8 mg. Lietuvos gėlas požeminis vanduo yra gana manganingas – daugiau nei 40% eksploatacinių išteklių jo koncentracija viršija 100  $\mu\text{g/l}$  [1]. Tai nėra pavojinga sveikatai, tačiau tokios mangano koncentracijos jau turi įtaką organoleptiniams vandens rodikliams – skoniui, spalvai, kvapui. Be to, netirpūs mangano junginiai nusėda santechniniuose įrenginiuose ir vandentiekio vamzdžiuose. Pagal Lietuvos geriamojo vandens higienos normą geros kokybės vandeniui yra priimta 50  $\mu\text{g/l}$  riba, todėl daug kur manganą iš geriamojo vandens reikia šalinti, o jo koncentraciją kontroliuoti. Dažniausiai manganui nustatyti naudojamas standartinis spektrofotometrinis metodas [2], tačiau analizė šiuo metodu ilgai trunka, o reali nustatymo riba yra gana aukšta.

Šio darbo tikslas buvo iširti mangano nustatymo kvadratinės bangos anodinės inversinės voltamperometrijos metodu galimybes ir palyginti šį metodą su standartiniu spektrofotometriniu metodu.

Tyrimams buvo naudotas poliarografas ПУ-1 kvadratinės bangos voltamperometrijos režimu ( $E_{\text{sw}} = 90 \text{ mV}$ ,  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ). Voltamperogramos buvo registruojamos dvikordinačiu saviraščiu H 307. Darbinis elektrodas – stikliškosios anglies elektrodas F 3500 (Radiometer), kurio paviršius prieš kiekvieną matavimų seriją buvo nupoliruojamas iki veidrodinio blizgesio ir elektrochemiškai padengiamas gyvsidabrio plėvele. Plėvelės dengimo sąlygos: 50  $\text{mg/l Hg}^{2+}$ ,  $E = -1,1 \text{ V}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ . Lyginamasis elektrodas – Ag/AgCl (sotus KCl), pagalbinis elektrodu naudota platinos viela.



**1 pav.** Inversinės voltamperogramos vandentiekio vandenyje. 1 – be  $\text{Mn}^{2+}$  priedų, 2,3 – atitinkamai 50 ir 100  $\mu\text{g/l Mn}^{2+}$ . Sąlygos:  $E_k = -1,85 \text{ V}$ ,  $t_k = 30 \text{ s}$ .

Tipiškos inversinės voltamperogramos su analizinėmis mangano smailėmis pavaizduotos 1 pav. Kaip matyti iš kreivių, mangano tirpimo anodinės smailės yra taisyklingos, o jų maksimumo potencialas apie  $-1,4 \text{ V}$ . Tiriant kaupimo potencialo ir trukmės įtaką mangano analiziniams signalams nustatyta, kad optimalus kaupimo potencialas ir trukmė yra atitinkamai  $-1,85 \text{ V}$  ir 10-30 s.

Tyrinėjant terpės įtaką mangano analiziniams signalams geriamojo vandens pH buvo keičiamas jį rūgštinant arba pridėdant įvairių buferinių tirpalų. Pasirodė, kad geriausi rezultatai gaunami natūraliame vandentiekio vandenyje be jokių rūgštinančių ar laidumą didinančių priedų, kai  $\text{pH} \approx 7,5$ . Nustatyta, kad vienintelis vandentiekio vandens paruošimas mangano nustatymui yra jo išlaikymas apie 4 valandas uždareme inde kambario temperatūroje. Po tokio laiko registruojamos stabilios ir pakankamo aukščio analizinės mangano smailės.

Iš trukdančių faktorių svarbūs pasirodė paplitusių gamtoje žemės šarminių metalų – kalcio ir magnio – jonai. Jų įtaka buvo tiriama naudojant modelinę hidrokarbonatinę terpę – 3,6  $\text{mmol/l NaHCO}_3$  tirpalą. Tačiau vandentiekio vandenyje esančios kalcio ir magnio koncentracijos neturi esminės įtakos analizinių mangano signalų dydžiui, tik kiek blogina jų pasikartojamumą.

Tiriant analizinių signalų pasikartojamumą nustatyta, kad modeliniame tirpale su 3  $\mu\text{g/l Mn}^{2+}$  priedu signalų santykinis standartinis nuokrypis yra 0,064, o vandentiekio vandenyje, turinčiame 10-20  $\mu\text{g/l Mn}^{2+}$ , jis svyruoja intervale 0,015-0,019. Mangano aptikimo riba įvertinta kaip 1  $\mu\text{g/l}$  (esant 40 s kaupimo trukmei). Nustatant manganą geriamojo vandens mėginiuose tikslinga naudoti standartinių priedų metodą.

Mangano koncentracija geriamajame vandenyje iš Vingio parko vandenvietės, paimtame Chemijos fakulteto laboratorijoje, svyruoja apie 20  $\mu\text{g/l}$ . Inversinis voltamperometrinis mangano nustatymo metodas buvo palygintas su standartiniu spektrofotometriniu metodu. Nustatyta, kad abu metodai yra ekvivalentiški – skirtumai tarp analizės rezultatų ir jų sklaidos nėra statistiškai reikšmingi. Didžiausias inversinio voltamperometrinio metodo privalumas trumpa analizės trukmė (iki 10 min) ir labai menkas cheminių reagentų suvartojimas.

## Literatūra

1. J. Diliūnas, A. Jurevičius, M. Kaminskas. Manganas Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje, GGI: Vilnius, 2002.
2. LST ISO 6333-1998 Vandens kokybė. Mangano kiekio nustatymas. Spektrofotometrinis metodas, naudojant formaldoksimą.

# PARABENŲ DUJŲ CHROMATOGRAFINIS NUSTATYMAS PANAUDOJUS MIKROEKSTRAKCIJĄ TIRPIKLIO LAŠU

A. Prichodko, V. Šakočiūtė, V. Vičkačkaitė

Vilniaus universitetas, Analizinės ir aplinkos chemijos katedra Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
E-mail: vida.vickaackaite@chf.vu.lt

Parabenai yra p-hidroksibenzoinės rūgšties esteriai. Jie yra efektyvūs konservantai naudojami kosmetikos, vaistų, maisto pramonėje [1-4]. Ilgą laiką buvo manyta, kad parabenai nėra toksiški. Tačiau pastarųjų metų tyrimai parodė, kad jie pasižymi estrogeniniu aktyvumu [5], gali sukelti krūties vėžį ir vyrų reprodukcijos sutrikimus [6]. Dar daugiau, neseniai buvo nustatyta, kad vis didėjantis sergančių melanoma jaunų žmonių skaičius susijęs su augančiu kūno priežiūros priemonių ir apsaugos nuo saulės kremų, kuriuose yra parabenų, naudojimu [7]. Taip pat buvo nustatyta, kad didelės propilparabeno ir butilparabeno koncentracijos yra genotoksiškos [8].

Dėl galimo poveikio sveikatai parabenų kiekį aplinkoje ir kosmetikos produktuose būtina kontroliuoti. Parabenų koncentracijos dažnai yra per mažos, o mėginiai per daug sudėtingi, kad juos būtų galima analizuoti nesukoncentravus ir neizoliavus nuo trukdančios matricos. Mėginio paruošimas dažnai tampa ilgiausia ir sudėtingiausia analizės stadija, užimančia iki dviejų trečdalių bendros analizės trukmės ir sąlygojančia apie trečdalį analizės paklaidos. Todėl viena iš pagrindinių pastarųjų metų analizinės chemijos vystymosi krypčių – naujų, efektyvių mėginio paruošimo analizei metodų paieška, tyrimas ir taikymas.

Populiariausias išskyrimo ir koncentravimo metodas yra ekstrakcija skysčiais. Tačiau šis metodas reikalauja daug laiko bei darbo sąnaudų, sunaudojama daug brangių ir toksiškų organinių tirpiklių. Norint pašalinti šiuos trūkumus, metodas miniatiūrizuotas. Vienas iš miniatiūrizuotos skysčių-skysčių ekstrakcijos variantų yra mikroekstrakcija tirpiklio lašu [9]. Paprasčiausiame mikroekstrakcijos tirpiklio lašu variante ekstrahento lašas išspaudžiamas į ekstrahuojamąjį tirpalą iš mikrošvirkšto. Lašas lieka pakibęs ant mikrošvirkšto adatos galiuko, atliekama ekstrakcija, po to lašas įtraukiamas atgal į švirkštą ir analizuojamas [10]. Ypač patogų analizę atlikti dujų chromatografijos metodu.

Šiame darbe buvo tirta parabenų mikroekstrakcija tirpiklio lašu iš vandeninių tirpalų. Ekstrahentais buvo išbandyti anglies tetrachloridas, amilo acetatas, oktanolis, oktanas bei toluenas. Pasirodė, kad geriausiomis parabenų ekstrakcinėmis savybėmis pasižymi amilo acetatas. Optimizuotos ekstrakcijos sąlygos: amilo acetato tūris 1  $\mu\text{L}$ , ekstrakcijos trukmė 20 min., NaCl kiekis 0,2 g/mL. Nustatytos metodo analizinės charakteristikos: rezultatų pasikartojamumas yra 11,2 – 12,1 %, kalibracinės kreivės tiesinės iki 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  analizių koncentracijos, aptikimo ribos yra 0,06 - 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Metodas pritaikytas parabenų nustatymui vandenyje.

## Literatūra

1. J.K. Lokhnauth, N.H. Snow. Anal. Chem. 77 (2005) 5938.
2. P. Canosa, I. Rodriguez, E. Rubi, M.H. Bollain, R. Cela. J. Chromatogr. A 1124 (2006) 1124.
3. F. Han, Y-Z He, Ch-Z Yu. Talanta 74 (2008) 1371.
4. Q. Zhang, M. Lian, L. Liu, H. Cui. Anal. Chim. Acta 614 (2008) 27.
5. P.W. Harvey, D.J. Everett. J. Appl. Toxicol. 24 (2004) 1.
6. P.D. Darbe, P.W. Harvey, J. Appl. Toxicol. 28 (2008) 561.
7. J.J. Strouse, T.R. Fears, M.A. Tucker, A.S. Wayne. J. Clin. Oncol. 23 (2005) 4735.
8. S. Tayama, Y. Nakagawa, K. Tayama. Mutat. Res. 649 (2008) 114.
9. M.A. Jeannot, F.F. Cantwell. Anal. Chem. 68 (1996) 2236.
10. Jeannot M. A., Cantwell F. F., Anal. Chem. 69, (1997) 235.

# AMONIO JONŲ ŠALINIMAS IŠ FIKSAŽŲ TIRPALŲ ATLIEKŲ, NAUDOJANT KATIJONITINES DERVAS

**R. Ragauskas, A. Dikčius, A. Stončius**  
*Chemijos institutas, Akademijos 7, LT 08412, Vilnius*  
*E-mail: adikcius@chi.lt*

Valant galvanines nuotekas, turinčias ypač kenksmingų šešiavalenčio chromo  $\text{Cr}^{6+}$  jonų, atliekamas jų redukavimas iki mažiau kenksmingų trivalenčio chromo  $\text{Cr}^{3+}$  jonų, kurie gali būti lengvai nusodinami hidroksidų pavidalu. Redukavimui naudojami įvairūs reduktoriai, tame tarpe ir tiosulfatai, kurie įeina į fiksažų sudėtį, todėl kilo mintis panaudoti fiksažų tirpalų atliekas (FTA). Tačiau tiosulfatai esantys FTA, dažniausiai yra amonio formoje. Amonio jonai trukdo nusodinti sunkiųjų metalų priemaišas hidroksidų pavidalu, todėl juos būtina pašalinti, tiksliau pakeisti pvz.,  $\text{Na}^+$  katijonais. Amonio jonai gali būti nusodinami (pašalinami) amonio-magnio fosfatų formoje [1], oksidinti elektrolizės būdu [2], tačiau dažniausiai yra absorbuojami jonų mainų procesų pagalba. Tam naudojami tiek gamtiniai, tiek sintetiniai ceolitai [3], bei organiniai katijonitai [4].

Šiame darbe buvo tirtos amonio jonų šalinimo (pakeitimo) iš fiksažų tirpalų galimybės. Pradiniame darbo etape buvo atlikti tyrimai parenkant katijonitines dervas, tinkamas absorbuoti amonio jonus iš koncentruotų amonio jonų atžvilgiu (1-2 g-ekv/l) FTA. Buvo išbandyti įvairūs Purolite® katijonitai. Tolimesniems tyrimams buvo pasirinkti du Purolite® katijonitai - stipriai rūgštinis C-100PPC ir silpnai rūgštinis C-104PPC. Amonio jonų koncentracija buvo nustatoma Kjeldalio metodu. Buvo tiriamas „Konica Minolta“ firmos fiksažas Konica KF-SR, kurį naudoja daugelio Lietuvos ligoninių radiologinės laboratorijos.

Tyrimais nustatyta, kad katijonitų (ypač stipriai rūgštinio C100PPC atveju) sąveikoje su fiksažo tirpalo komponente – amonio tiosulfatu, susidaro sieros nuosėdos, kurios trukdo sorbcijos procesui. Todėl šie katijonitai buvo modifikuojami apdorojant NaCl tirpalu - iš  $\text{H}^+$  formos verčiami į  $\text{Na}^+$  formą. Modifikuotų katijonitų atveju, sieros nuosėdų susidarydavo žymiai mažiau. Pateikiami kai kurie gauti tyrimų duomenys:

1) Sorbcijos tyrimas stacionariose sąlygose. Katijonitai buvo užpilami FTA (1,87 g-ekv/l amonio jonų atžvilgiu), tūriniu santykiu katijonitas/fiksažas (K/F) 1/1 ir išlaikomi. Katijonitas C100PPC, palyginus su C104PPC, amonio jonus sorbavo geriau (atitinkamai) – po 1 val fiksaže liko 0,43 g-ekv (0,7), absorbavo 77% (63%), o sorbcinė geba (lit. duomenimis amonio jonų sorbcinė geba ~2 g-ekv.) išnaudojama 72% (59%). Išlaikius parą, katijonito C100PPC atveju tirpale liko tik 0,25 g-ekv amonio jonų, t.y. absorbavo 87%, o sorbcinė geba išnaudota 81%.

2) Sorbcijos tyrimas absorbcinėje kolonėlėje. Buvo tiriamas katijonitas C100PPC, (kadangi jis parodė geresnes savybes, toliau tirtas tik šis katijonitas). FTA tirpalas buvo praleidžiamas tam tikru tekėjimo greičiu per absorbcinę kolonėlę. Tikėtasi, kad sorbciją atliekant dinaminio būdu, bus gauti geresni sorbcijos rezultatai. Tačiau, gauti rezultatai yra analogiški gautiems esant stacionarioms bandymų sąlygoms.

3) Katijonito regeneracija. Ji buvo atliekama naudojant įvairios koncentracijos HCl. Nustatyta, kad regeneracija pakankamai efektyviai vyksta tik naudojant gana koncentruotus HCl tirpalus. Pvz., panaudojus 9% HCl tirpalą ir išlaikius 1 val., pašalinama iš katijonito (regeneruojama) 90% susikaupusių amonio jonų.

## Literatūra

1. H. D. Ryu, D. Kim, S. I. Lee. J. Haz. Mat. **156** (2008) 163, b) X. Z. Li, Q. L. Zhao, X. D. Hao. Waste Management. **19** (1999) 409.
2. R. M. Gomes de Lima, G. R. da Silva Wildhagen, J. W. S. Dias da Cunha, J. C. Afonso. J. Haz. Mat. **161** (2009) 1560.
3. Y. Wang, F. Lin, W. Pang. J. Haz. Mat. **160** (2008) 371.
4. T. C. Jorgensen, L. R. Weatherley. J. Chem. Technol. Biot. **81** (2006) 1151.

# PERFORMANCE OF PHOSPHATED REINFORCING STEEL IN CONCRETE

Rimantas Ramanauskas, Olga Girčienė, Meilutė Samulevičienė, Aldona Martušienė

*Institute of Chemistry, A Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

E-mail: *olgag@chi.lt*

Steel bars embedded in concrete are protected from corrosion by a thin oxide layer formed on their surfaces because of highly alkaline environment of the surrounding media ( $\text{pH} \approx 13$ ). However, the breakdown of the passive film and hence, the corrosion can be stimulated either due to carbonation, which reduces the pH of the pore electrolyte to a non-protective level, or by the presence of significant quantities of chloride ions at reinforcement level in concrete [1, 2]. A variety of protective methods have been used to improve the corrosion resistance of reinforcing bars. One of them is phosphating, which is the most widely used for metal surface pre-treatment and finishing of ferrous and non-ferrous metals. The phosphate coating is an insulating porous film. These pores induce the electrochemical corrosion of the steel substrate in an aqueous solution. The protection ability of the phosphate coating principally depends on its mechanical barrier [3].

The aim of the present work was to investigate under accelerated conditions the corrosion performance of phosphated reinforcing rebars in the concrete, which is used for bridge construction.

The protective properties of three crystalline (F1, F11 and F44) and one amorphous (FA50) phosphate films on the reinforcing steel bar surface were examined in two different media: an alkaline chloride solution and reinforced concrete specimens. The working electrode was a rebar segment consisting of the carbon steel (mass %): C 0.2-0.29, Mn 1.2-1.6, Si 0.6-0.9,  $\text{Cr} \leq 0.3$ ,  $\text{Ni} < 0.3$ ,  $\text{S} < 0.045$ ,  $\text{P} < 0.040$ ,  $\text{Cu} < 0.3$ . The electrochemical parameters (corrosion potential  $E_{\text{corr}}$ , corrosion currents  $I_{\text{corr}}$ , polarization resistance  $R_p$ ) of investigated samples were determined in a saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + 1 M NaCl solution from Tafel line extrapolation and from EIS studies. Accelerated corrosion tests were carried out in a neutral salt spray and  $\text{CO}_2$  chambers, as well as by immersion in a 5% NaCl solution. XRD was employed for the phosphate phase composition analysis and AFM for surface morphology studies. All experiments were performed at ambient temperature ( $20 \pm 2$  °C).

**Tests in alkaline solution.** Inasmuch as  $\text{Cl}^-$  ions promote steel corrosion, the protective properties of phosphate films were investigated in a saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution containing 1 M NaCl by monitoring the  $E_{\text{corr}}$  of steel electrode. All the phosphated steel electrodes after 3 h of exposure to the test solutions possessed 50 to 100 mV more positive  $E_{\text{corr}}$  as compared with those of the non-covered examples. The uncovered steel electrode exhibited two- or three-fold higher  $I_{\text{corr}}$  values as compared to those of the phosphated samples. All the determined  $R_p$  values for steel electrodes with phosphate coatings were higher with respect to the sample without the coating. The  $R_p$  values obtained for amorphous coating FA50 were only twice, while the other crystalline coatings possessed from four to eight fold higher  $R_p$  values in comparison to the non-phosphated samples. The crystalline phosphate coatings were less porous [4] in comparison with the amorphous FA50 coating. The lowest values of porosity  $F < 2$  % were determined for the crystalline F11 coating.

The data obtained indicate that all the investigated phosphate films protect steel from corrosion in an alkaline media even in the presence of 0.1 to 1 M  $\text{Cl}^-$  ions in electrolyte. Hereafter, these coatings were tested in concrete structures, which are usually used for bridge construction.

**Tests in concrete.** Steel corrosion in the NaCl solution and under the salt spray conditions is induced by  $\text{Cl}^-$  ions. Meanwhile, in the  $\text{CO}_2$  chamber the corrosion is affected by the reduction in pH of the environment because of concrete carbonisation. In addition to  $E_{\text{corr}}$  mapping, EIS measurements were carried out with concrete cylinders immersed into a 5% NaCl solution with the aim to determine the polarization resistance  $R_p$ , which is in inverse proportion to the corrosion current density. The data obtained suggest that the corrosion inhibition effect of phosphate films on the rebar surface was pronounced only up to half a year of sample exposure, as the  $R_p$  values of phosphated samples determined were significantly higher with respect to those of uncoated steel. After 1.5 years of exposure only the rebar with the F11 film exhibited higher  $R_p$  values ( $0.84 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ), while all the rest systems possessed  $R_p$  close to  $0.2 - 0.4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ . After 4.5 years of exposure all the investigated systems possessed  $R_p$  close to  $0.025 - 0.09 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ .

All the phosphated rebars in concrete specimens exhibited very similar corrosion behaviour under the neutral salt spray chamber conditions and the protection of steel with the phosphate films was not effective enough. The carbonisation of the same concrete specimens under the  $\text{CO}_2$  chamber conditions was not sufficient to initiate steel corrosion damages up to 4.5 years of exposure.

Summarizing the obtained results, it can be stated that the thickness of the phosphate coating is not of primary importance in determining the protective properties of reinforcing steel, while it is obvious, that less porous phosphate coatings yield a higher protection level of reinforcing steel corrosion in concrete.

## References

1. L. Li and A. A. Sagüés. Corrosion **57** (2001) 19.
2. D. B. Freeman. Phosphating and Metal Pre-treatment; New-York: Industrial Press, 1986.
3. D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, H. Boehni. Surf. Coat. Technol. **88** (1996) 147.
4. O. Girčienė, M. Samulevičienė, V. Burokas, R. Ramanauskas. Chemija **19** (2008) 14.

# DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION OF Cr(VI) FOLLOWED BY ULTRA-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

I. Razmislevičienė<sup>1</sup>, A. Padarauskas<sup>1</sup>, B. Pranaitytė<sup>2</sup>, E. Naujalis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius

<sup>2</sup>Laboratory for Metrology in Chemistry, Semiconductor Physics Institute, A. Goštauto 11, LT-01108 Vilnius

E-mail: audrius.padarauskas@chf.vu.lt

In solutions chromium may exist in Cr(III) and Cr(VI) oxidation states. Both valence states can enter the environment due to discharge from steel, electroplating, tanning industries, etc. The chemical properties of the two species are very different. Cr(III) plays a significant role in human body and is considered as an essential element in mammals for the maintenance of glucose, lipid and protein metabolism. The hexavalent chromium is toxic and potentially carcinogenic agent. For this reason, it is necessary to use a sensitive method for the determination of Cr(III) and Cr(VI) in the real samples.

The aim of this work is to develop a new dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method for selective and rapid determination of Cr(VI) in waters by ultra performance liquid chromatography (UPLC) based on the formation of a complex with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC).

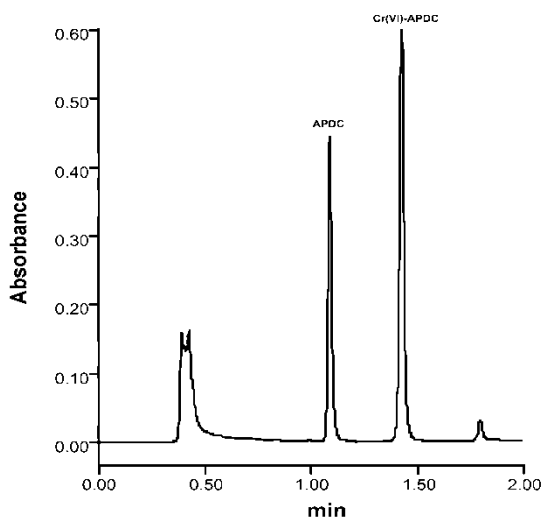


Fig. 1. UPLC chromatogram of Cr(VI)-APDC chelate.

UPLC separations were performed on the Waters Acquity UPLC system (Waters) equipped with an Acquity UPLC photodiode array detector. An Acquity UPLC BEH C18 column (100 mm×2.1 mm i.d., 1.7 μm), maintained at 30 °C was used for the analysis. Separations were performed under isocratic conditions at a flow rate of 0.5 mL/min using mobile phase composed of acetonitrile-water (70:30, v/v). Absorbance data were collected at 256 nm. Fig. 1 shows the UPLC separation of Cr(VI)-APDC chelate under optimized conditions.

In preliminary DLLME experiments carbon tetrachloride and MeOH were selected as extraction and dispersion solvents, respectively. The following variables were optimized for the DLLME of the Cr(VI)-APDC complex: sample pH, APDC concentration, extraction solvent volume and sample volume. Matrix effects caused by common transition metals were also investigated.

One of the critical variables for the formation of Cr(VI)-APDC complex and its extraction is acidity of the sample solution. For studying the effect of pH on extraction efficiency, Cr(VI) solutions at different pH in the range 2–7 were made. A steady peak areas were observed for a pH in the range 2–4 but a sharp decrease occurs for a pH higher than 4. A pH of 3.0 was chosen as optimum. The concentration of APDC was studied in the range 0.01–1.0% w/v. The peak area of the Cr(VI)-APDC complex increased with increasing APDC concentration up to about 0.05%. From this value, no further improvements in absorbance were achieved.

Transition metals may influence the Cr(VI) extractability since APDC forms complexes with most of them. The effect of Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) were studied. The obtained results showed, that only high ( $\geq 2.5$  mg/L) concentrations of Fe(III) caused significant depressive effect due to a competitive reaction with APDC. The influence of Fe(III) ions was completely eliminated by addition of the 1 mmol/L of EDTA to the samples prior to extraction. Optimized DLLME was performed as follows. A 10 mL sample solution was placed in a 15-mL glass tube with conical bottom and 1 mL of 1 mol/L phosphate buffer (pH 3.0) containing 0.01 mol/L EDTA and 0.5 mL of 0.1% w/v APDC were added. Then methanol (1 mL) as dispersive solvent, containing 50 μL carbon tetrachloride as extraction solvent, was injected rapidly into the sample solution by using a 2-mL syringe. The cloudy solution produced was centrifuged for 5 min at 5000 rpm. The sedimented phase was completely transferred to another test tube with microsyringe and after evaporation of the solvent, the residue was dissolved in 50 μL acetonitrile and injected into the UPLC system. Under the optimum conditions, the enrichment factor 100 was obtained from only 10 mL of water sample. The calibration graph was linear in the concentration range 1–500 μg/l of Cr(VI). The detection limit (three times the baseline noise) was 0.25 μg/l. These data support the suitability of the proposed method for its application to real water samples. To evaluate the accuracy of the method, a recovery study was carried out with two water samples. The concentrations found were generally in good agreement with the added concentrations, with recoveries between 88 and 109%. These results suggest that interferences by the other matrix components are not significant.

**Acknowledgements.** This work has been supported by the Lithuanian State Science and Studies Foundation (Project No. T-76/09).



# CAPILLARY ELECTROPHORETIC DETERMINATION OF MELAMINE

**I. Razmislevičienė, A. Padarauskas**

*Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
E-mail: audrius.padarauskas@chf.vu.lt*

Melamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, MEL) is a nitrogen-containing compound used in the production of plastics, flame retardants and melamine-formaldehyde resins for surface coatings, laminates and adhesives but is not approved as an ingredient in food. In 2008, several companies in China were implicated in a scandal involving milk and infant formula which had been adulterated with melamine, leading to kidney stones and other renal failure, especially among young children. Nearly 300 000 people had become ill, with more than 12 800 hospitalizations and four infant deaths. Determination of melamine in food and particularly in dairy products for children, is therefore of large importance to ensure food safety.

The aim of this work was to develop a rapid and simple capillary electrophoretic (CE) method for the determination of melamine in milk powder.

Separations were performed on a P/ACE 2100 apparatus (Beckman Instruments Inc., Fullerton, CA, USA) equipped with a UV detector with wavelength filters (200, 214, 230 and 254 nm). Fused silica capillary (Polymicro Technology, Phoenix, AZ, USA) of 75  $\mu\text{m}$  I.D. and 57 cm total length (50 cm to the detector) was used. Samples were introduced in the hydrodynamic mode by overpressure ( $3.43 \cdot 10^3$  Pa). System Gold software (Beckman Instruments Inc.) was used for data acquisition. Direct UV detection was employed at 214 nm. All experiments were conducted at 25°C using a liquid thermostated capillary cartridge.

To examine the influence of different electrolyte co-ions on the separation performance, ethylenediamine, triethanolamine and tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris) cations were compared. All experiments were performed in electrolyte containing 50 mmol/l of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neutralized with appropriate base to pH 3.0. The highest peak efficiency and the shortest migration time for MEL using Tris co-ion were obtained. Based on these results, Tris-phosphate was chosen as carrier electrolyte. However, due to very slow electroosmotic flow (EOF) in the acidic electrolyte the total run time (about 7.5 min) was too high for fast analysis. Using capillary coated with poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(sodium-4-styrenesulfonate) bilayer the separation time was reduced by a factor of about 2.4, while peak efficiency remained quite satisfactory (Fig. 1).

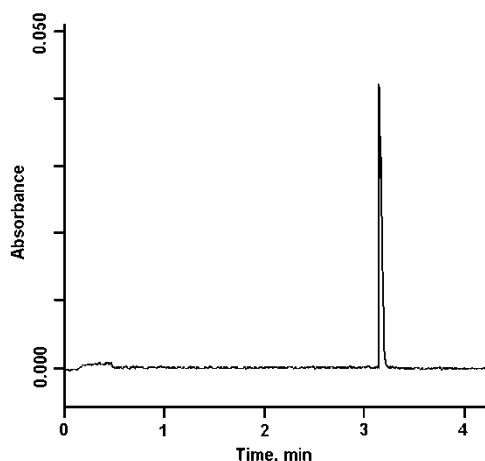


Fig. 1. Electropherogram of a standard melamine solution (10 mg/l) using capillary coated with poly(diallyldimethylammonium)/poly(styrenesulfonate) bilayer. Electrolyte, 50 mmol/l of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neutralized with Tris to pH 2.5. Voltage, 30 kV. Direct UV detection at 214 nm.

The linearity of the method was tested by preparing a calibration curve for each analyte with six points. The tested concentration range was from 0.2 to 10 mg/l and each concentration level was injected (12 s) three times. The assay showed linearity with a relative standard deviation (RSD)  $\leq 4.1\%$  for the relative responses (peak area divided by concentration) obtained in the tested concentration range and correlation coefficient  $> 0.9997$ . The intercept was not significantly different from zero. The detection limit (three times the baseline noise) was 0.06 mg/l. These data support the suitability of the proposed method for its application to real samples.

Method precision was determined by measuring repeatability and intermediate precision (between-day precision). Relatively little dispersion was observed for migration times because both repeatability and intermediate precision were less than 1.8%. For peak areas, repeatability was in the range 2.3-4.8%, whereas intermediate precision ranged from 3.9 to 6.3%, depending on the concentrations.

To evaluate the proposed CE system for the real samples, it was applied to the determination of MEL in milk powder samples. Among the 10 samples obtained from local supermarkets tested, none were found positive for MEL. To evaluate the accuracy of the method, a recovery study was carried out with two samples. The concentrations found were generally in good agreement with the added concentrations, with recoveries between 93.5 and 104%. These results suggest that interferences by the other matrix components are not significant and the CE conditions are suitable to obtain adequate method accuracy.

In comparison with commonly used chromatographic techniques the CE method has a minimal set-up time, lower sample matrix dependence, reduced costs and the consumption of reagent and gives better separation efficiencies in a shorter analysis time.

# STABILIZAVIMO KJ/APTES TIRPALO POVEIKIS RAŠALO PAŽEISTAM POPIERIUI

**B. Sivakova, O. Darčanova, A. Beganskiene, A. Kareiva**

*Chemijos fakultetas, Vilniaus Universitetas, Naugarduko24, Lt-03225, Vilnius, Aldona.Beganskiene@chf.vu.lt*

Bibliotekose, muziejuose, archyvuose saugomos įvairių laikotarpių spausdintos ir rašytinės knygos, dokumentai, grafikos darbai, žemėlapiai, akvarelės, pastelės, kurių pagrindinė laikmena yra popierius. Šimtmečiais didžioji dalis kultūros vertybių ne tik Lietuvoje, bet ir visame pasaulyje buvo įrašoma geležies galo rašalas, J.S.Bach'as naudojo jį savo muzikos kūriniais rašyti, H.Rembrant'as juo piešė. Ilgiau nei 2000 metų naudotas geležies-galo rašalas yra neabejotinai viena svarbiausių istorinio rašalo rūšių. Jo populiarumą lėmė nebrangios ir lengvai gaunamos žaliavos, nesudėtingi gamybos būdai ir puikios rašalo savybės: jis gerai įsigeria į pergamentą ir popierių, rašant neužkemša plunksnos ir ilgai neišblunka. Praėjus šimtmečiams paaiškėjo kad geležies galo rašalai, kuriuos mūsų protėviai taip mėgo dėl spalvos sodrumo, greito džiūvimo ir kitų savybių, įtakoja celiuliozės ir pergamento destrukciją. Šis reiškinys žinomas kaip geležies galo rašalo korozija. Viena pagrindinių galo rašalų korozijos priežasčių yra celiuliozės makromolekulių gliukozidinių ryšių rūgštinė hidrolizė [1, 2].

Senuosiuose receptuose aprašyta daug įvairių medžiagų, kurios buvo naudojamos gaminant rašalą. Ypač dažnai minimas gumiarabikas, vyšnių sakai, raudonasis vynas, natūralūs dažikliai, suodžiai ir kt., bet visuose receptuose būtina minimos dvi pagrindinės rašalo sudedamosios dalys: taninų turinčių augalų ekstraktai ir geležies druskos. Šio rašalo sudėtis dažniausiai yra labai sudėtinga, be to ir popierius, ant kurio buvo rašyta, gali būti blogos kokybės, todėl surasti tinkama būda stabilizuoti gautą kūrinių nėra lengva.

Šio darbo pagrindinis tikslas – ištirti rašalo, pagaminto pagal skirtingus senovinius receptus, poveikį popieriaus destrukcijai ir atlikti stabilizavimo tirpalų paiešką. Tyrimams buvo naudotas dviejų rūšių popierius be priedų: medvilnės ir eukalipto pluoštai. Buvo pagamintas trijų rūšių rašalas pagal senovinius receptus ir jame įmirkyti gryno popieriaus pavyzdžiai. Gauti bandiniai buvo įmirkyti į antioksidatoriaus – KJ tirpalą (peroksidų surišėjo) ir į šarminės medžiagos 3-aminopropiltrioksasilano (APTES) tirpalą 2-propanolyje. Visi gauti bandiniai: medvilnės ir eukalipto pluošto popierius, popierius įmirkytas į skirtingos sudėties rašalą, popierius įmirkytas į skirtingos sudėties rašalą ir antioksidatoriaus tirpalą, bei į šarminės medžiagos tirpą ir popieriaus pluoštas įmirkytas tik į antioksidatoriaus ir šarminio agento tirpalus, - buvo dirbtinai sendinti 30 ar 90 parų dviem skirtingais būdais. Pirmas iš jų – terminis sendinimas atviruose induose, antras – sendinimas užlydytose ampulėse. Naudoti tyrimo metodai: pH, šarminės atsargos ir polimerizacijos laipsnio nustatymas.

Įmirkytų stabilizavimo tirpale KJ/APTES standartų ir termiškai sendintų 90 parų atvirame inde ir užlydytose ampulėse pH matavimų rezultatai pateikti 1 lentelėje.

Lentelė 1. Medvilnės ir eukalipto popieriaus, bei popieriaus įmirkyto rašale ir KJ/APTES tirpale pH vertės

Rašalo Nr.			3		4		6	
	Medvilnė	Eukaliptas	3M	3E	4M	4E	6M	6E
Bandinio pavadinimas	Medvilnė	Eukaliptas	3M	3E	4M	4E	6M	6E
pH	6,50	6,66	3,48	3,69	3,64	3,77	3,45	3,46
pH po įmirkyto KJ/APTES	9,61	9,68	9,25	8,91	8,96	8,45	8,91	8,53
pH po 90 parų terminio sendinimo atvirame inde	6,62	6,3	3,76	3,93	3,88	3,72	3,64	3,76
pH po 90 parų terminio sendinimo atvirame inde su KJ/APTES	8,16	8,36	4,02	4,36	4,21	3,92	3,98	3,97
pH po 90 parų terminio sendinimo ampulėse	6,66	6,58	3,23	3,183	2,92	3,18	3,18	3,11
pH po 90 parų terminio sendinimo ampulėse su KJ/APTES	8,48	8,48	3,33	3,82	3,74	3,51	3,186	3,29

Įmirkius bandinius į KJ/APTES tirpalus, jų pH vertės padidėja. Po dirbtinio sendinimo įmirkytų į stabilizavimo tirpalus standartų pH vertės sumažėja, bet yra didesnė už nesendintų ir niekuo neveiktų standartų pH vertes. Bandinių, veiktų prieš sendinimą KJ/APTES tirpalu pH vertės didesnės nei įmirkytų tik rašaluose. Teigiamą KJ/APTES veikimą taip pat patvirtina ir polimerizacijos laipsnio (PL) nustatymas tyrimas, mėginių įmirkytų stabilizavimo tirpalais po sendinimo polimero masė sumažėja, bet išlieka didesnė nei mėginių įmirkytų tik rašalu. Lyginant prieš ir po sendinimo visų mėginių IR spektrus matome kad, kad karboksilinių ir aldehydinių grupių kiekis yra mažesnis, esant reduktoriui. Tai rodo, kad reduktorius sulėtina pH mažėjimą ir destrukcijos procesus, o 3-aminopropiltrioksasilano amino grupė veikia kaip šarminimo medžiaga. Palyginus du sendinimo būdus, t.y. terminį sendinimą atvirame inde ir sendinimą ampulėse, matyti, kad ampulėse sendintų mėginių pH bei PL vertės yra mažesnės. Tai galima paaiškinti tuo, kad sendinant užlydytuose ampulėse rašalo ir popieriaus destrukcijos lakūs produktai negali pasišalinti, o likęs ant paviršiaus vanduo skatina hidrolizės procesus.

## References

1. J. Kolar, A. Šrolfa, M. Strič, M. Pompe, B. Pihlar, M. Budnar, J. Simčič. *Analytica Chimica Acta* **555** (2006) 167 –174.
2. A.Pothast, U. Henniges, G. Banik *Cellulose* **15** (2008) 849 – 859.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED-METAL GARNETS $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$ AND $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$

R. Skaudžius<sup>1</sup>, M. Ahlhelm<sup>2</sup>, A. Adam<sup>2</sup>, A. Beganskienė<sup>1</sup>, A. Kareiva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania  
E-mail: aivaras.kareiva@chf.vu.lt

<sup>2</sup> Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Clausthal University of Technology, Paul-Ernst-Straße 4, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

Lamps, based upon phosphor downconversion of blue light emitting diodes (LEDs) are potential replacements for conventional light sources such as incandescent or fluorescent lamps. The standard white emitting phosphor converted LED (pcLED) consists of a yellow emitting ( $\lambda_{em} \approx 560$  nm)  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  garnet based phosphor (YAG:Ce) and blue ( $\lambda_{em} \approx 450$  nm) LED chip. However, combination of yellow and blue colours gives insufficient colour rendering index (CRI), i.e. many colours are poorly reproduced under illumination by such light source. Recently, lots of effort has been put for shifting the emission spectrum of YAG:Ce into the red spectral region either by co-doping with other rare-earth ions or by substituting  $Y^{3+}$  by other cations (especially by  $Tb^{3+}$  and  $Gd^{3+}$ ).

It is known that the chemical composition of host material influences of optical properties of such phosphors considerably. Therefore, in the present work the sinterability and microstructural evolution of mixed-metal  $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$  (YAING) and  $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$  (YGING) garnets powders synthesized by an aqueous sol-gel process were investigated. The gels were prepared using stoichiometric amounts of analytical-grade  $Y_2O_3$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  or  $Ga_2O_3$  and  $In_2O_3$  as starting materials. The synthesized samples were characterized by Infrared spectroscopy and X-ray powder analysis. Scanning electron microscopy was used to study the morphology and microstructure of the ceramic samples. Figs. 1 and 2 show the XRD patterns of  $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$  and  $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$  samples.

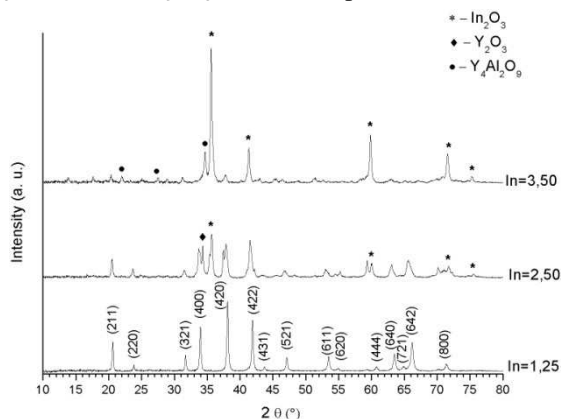


Fig 1. XRD patterns of  $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$  samples

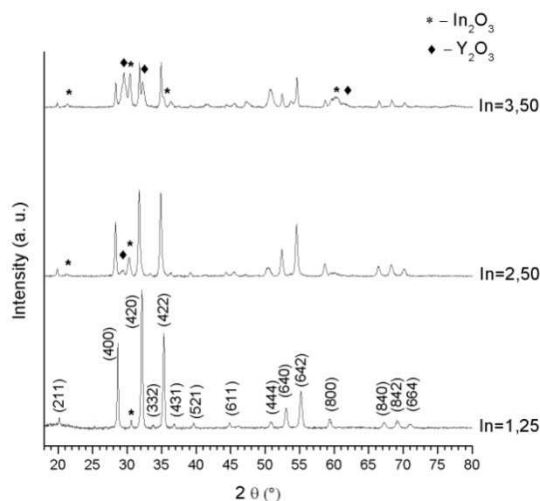


Fig 2. XRD patterns of  $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$  samples

It was demonstrated that the formation of  $Y_3Al_{5-x}In_xO_{12}$  and  $Y_3Ga_{5-x}In_xO_{12}$  garnets proceeds only within narrow substitutional range.

# ANGLINIŲ NANOVAZDELIŲ SINTEZĖ IR VALYMAS

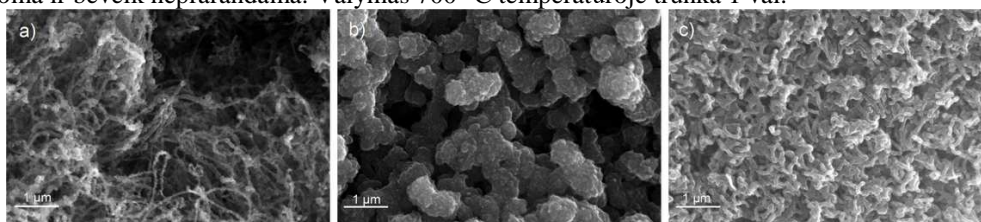
I. Stankevičienė, J. Barkauskas

Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius

E-mail: zarzajute@yahoo.com

Unikaliomis cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis pasižymintys daugiasluoksniai angliniai nanovamzdeliai (*angl. Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs*) sintetinami daugeliu metodų. Pats efektyviausias ir paprasčiausias yra cheminis nusodinimas iš garų fazės (*angl. Chemical Vapor Deposition, CVD*) [1]. Jis pasižymi lengvai kontroliuojamais sintezės parametrais ir didele produkto išeiga. Tačiau CVD metodu susintetintas produktas sudėtyje turi katalizatoriaus priemaišų, kurioms šalinti pasirenkami metodai atsižvelgiant į anglinių vamzdelių ir priemaišų tipą, struktūrą bei morfologiją [2].

Mūsų laboratorijoje MWNT buvo susintetinti katalitiniu CVD metodu, katalizatoriaus pirmtaku panaudojant feroceną [3]. Paruoštas 0,269 mol/l koncentracijos feroceno tirpalas o-ksilene buvo įleistas į reaktorių, kur 300 °C temperatūroje išgaravo ir CH<sub>4</sub> dujų srauto buvo nuneštas į reakcijos zoną (600 – 900 °C). Čia pirolizės metu pasigamino nano-dispersinės Fe dalelės, kurios veikė kaip aktyvūs centrai MWNT augimui. Susintetintas produktas buvo išvalytas nuo Fe katalizatoriaus priemaišų CCl<sub>4</sub> garais. Šis nesudėtingas valymo būdas neužima daug laiko, medžiaga yra efektyviai išvaloma ir beveik neprarandama. Valymas 700 °C temperatūroje trunka 1 val.



1 pav. CVD metodu nusodintų MWNT SEM nuotraukos.

Susintetinto produkto morfologija buvo įvertinta remiantis elektroninės rastrinės (skenuojančios) mikroskopijos (*angl. Scanning electron microscope, SEM*) nuotraukomis (1 pav.). Išvalymo CCl<sub>4</sub> garais efektyvumas buvo tiriamas gravimetrinės analizės (GA), magnetinių matavimų (*angl. Magnetic measurements, MM*), kontaktinio kampo matavimų (*angl. Contact angle measurements, CAM*), energijos dispersijos Rentgeno spindulių spektrometrijos (*angl. Energy dispersive X-ray, EDX*), Rentgeno spindulių difrakcinės analizės (*angl. X-ray diffraction, XRD*) metodais. Funkcinės grupės buvo nustatytos FT-IR spektroskopijos metodu.

Remiantis SEM nuotraukomis ir Rentgeno spindulių difraktograma buvo nustatyta, kad katalitinėje CVD sintezėje 600 – 900 °C temperatūroje ant kvarcinio vamzdžio vidinių sienelių nusėda 30-100 nm skersmens MWNT, turintys Fe katalizatoriaus priemaišų Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>4</sub>C ir elementinės Fe pavidalu. Produkte katalizatoriaus priemaišos sudaro 3,6 masės % EDX duomenimis ir 3,4 masės % GA duomenimis. MM matavimai parodė, kad elementinė Fe sudaro 1,8 masės %.

1. lentelė. Susintetintų ir išvalytų MWNT analizės rezultatai.

MWNT	XRD	GA (masės %)	MM (masės %)	EDX (masės %)				Paviršiaus energija ir jos komponentai (mJ/m <sup>2</sup> )				
	Fe forma	Fe	El. Fe	C	O	Cl	Fe	γ <sub>s</sub>	γ <sub>s</sub> <sup>LW</sup>	γ <sub>s</sub> <sup>AB</sup>	γ <sub>s</sub> <sup>+</sup>	γ <sub>s</sub> <sup>-</sup>
Susintetinti	Fe <sub>3</sub> C, Fe <sub>4</sub> C, el. Fe	3,4	1,8	89,65	6,76	0,00	3,59	55,80	43,93	11,87	6,63	5,31
Išvalyti	Nenustatyta	1,4	0,4	88,23	3,61	6,55	1,61	50,99	42,67	8,32	1,97	8,78

CCl<sub>4</sub> garais išvalytame produkte Fe katalizatoriaus priemaišų kiekis sumažėja iki 1,4 masės % GA duomenimis ir iki 1,6 masės % EDX analizės duomenimis. MM parodė, kad elementinės Fe lieka 0,4 masės %. Rentgeno spindulių difraktogramoje Fe būdingos smailės išnyksta. Be to, EDX analize nustatyta, jog išvalytas produktas savo sudėtyje turi apie 6,5 masės % Cl. Manoma kad jis prisijungia MWNT atviruose galuose ir defektų vietose. Tai patvirtino FT-IR spektre, 670 cm<sup>-1</sup> bangos ilgio srityje stebima C-Cl ryšiui būdinga adsorbcijos juosta. Be to, palyginus ką tik nusodintų ir išvalytų MWNT plėvelių paviršiaus savybes (CAM) matoma, kad CCl<sub>4</sub> garais paveiktų MWNT plėvelių paviršius įgyja poliškumo. Tai paaiškinama tuo, kad MWNT atviruose galuose ir defektų vietose prisijungęs chloras pritraukia konjuguotos sistemos elektronus įgydamas rūgštinių savybių, o sistema – bazinių (1. lentelė).

CVD metodu susintetinti MWNT sudėtyje turi Fe katalizatoriaus priemaišų, kurios efektyviai išvalomos CCl<sub>4</sub> garų pagalba. Be to, valant šiuo metodu vamzdeliai yra funkcionalizuojami atviruose galuose ir defektų vietose. Prisijungę – Cl funkcinės grupės pakeičia MWNT fizikines savybes, kas leidžia juos plačiau pritaikyti įvairiose srityse.

## Literatūros sąrašas

1. C. H. See and A. T. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (2007) 997.
2. Y. P. Liu, Y. Wang, Y. Liu, W. J. Li, W. P. Zhou, F. Wei, *Nanotechnol.* **18** (2007) 175704.
3. G. Eres, A. A. Puzetky, D. B. Geohegan, H. Cui, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1759.

# SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF STRONTIUM HEXA-ALUMINATE DOPED WITH TRIVALENT SAMARIUM

Simas Šakirzanovas<sup>a,b,\*</sup>, Thomas Jüstel<sup>a</sup>, Aivaras Kareiva<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Münster University of Applied Sciences, Stegerwaldstr. 39, D-48565 Steinfurt, Germany

<sup>b</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania  
E-mail: simas.sakirzanovas@chf.vu.lt

Phosphors containing rare-earth ions have received increasing attention in recent years due to their technological importance. Currently, the search for a new solid-state tunable laser in the visible and near infrared spectral region has generated interest in the study of different types of materials doped with rare-earth or transition-metal ions. [1] One of the possible choices can be strontium hexa-aluminate (SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>).

A series of Sr<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder samples have been synthesized using conventional solid-state method. Luminescence properties were measured against different synthesis annealing temperature and time.

Fig. 1 show XRD pattern of sample annealed at 1600°C for 4 hours. All observed peaks are assigned to SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexagonal magnetoplumbite-type structure (PDF 26-976), with space group P63/mmc.

The emission spectrum of trivalent samarium (Sm<sup>3+</sup>) is dominated by transitions from the <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> excited state located at about 17500 cm<sup>-1</sup> [2]. Due to the large energy gap of about 7000 cm<sup>-1</sup> to the next lower level, the <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> decay is predominantly radiative. The strongest emission is observed in the red part of the spectrum. Figure 2 shows the excitation, emission and reflection spectra of Sr<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> phosphor. For the emission of Sm<sup>3+</sup> ion in SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, prominent peaks are observed at 562, 592 nm and 642 nm (excitation wavelength 403 nm). The peak positions vary little with the host lattice and are assigned to the intra-4f-shell transitions from the excited level <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> to ground levels 11(<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>), 12(<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>), 13(<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>). Furthermore, there is associated line structure in the excitation spectrum, corresponding to the transition within the 4f<sup>5</sup> configuration from ground-level <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> to higher energy levels of Sm<sup>3+</sup> ion: 1(<sup>3</sup>H<sub>9/2</sub>), 2(<sup>4</sup>F<sub>11/2</sub>), 3(<sup>4</sup>D<sub>7/2</sub>), 4(<sup>3</sup>H<sub>7/2</sub>), 5(<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>), 6(<sup>5</sup>D<sub>5/2</sub>), 7(<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>), 8(<sup>4</sup>K<sub>11/2</sub>), 9(<sup>6</sup>P<sub>5/2</sub>+M<sub>19/2</sub>), 10(<sup>4</sup>G<sub>9/2</sub>+<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>). Only direct excitation of Sm<sup>3+</sup> ions is observed. It is recognized that Sm<sup>3+</sup> interaction with the host lattice is very weak, and no energy transfer occurs between Sm<sup>3+</sup> and host.

It is observed a significant increase in emission intensity with higher sample annealing temperature; this can be due to higher sample crystallinity and bigger particles.

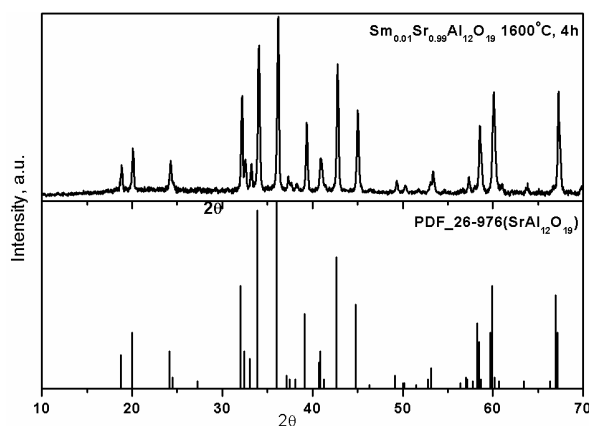


Figure 1. XRD pattern of Sr<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> annealed at 1600°C for 4 hours in air.

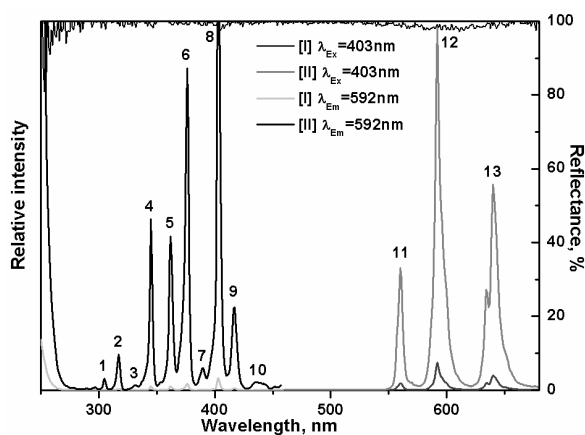


Figure 2. Emission, excitation and reflection spectra of Sr<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> annealed at 1600°C.

## References

1. Lupei, V. Lupei, C. Gheoghe, L. Gheorghe, G. Aka, D. Vivien. Opt. Mater. 30 (2008) 1677.
2. G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare-earth Ions in Crystals Interscience, New York, 1968.

## LONG - TERM CHANGES IN WATER ECOSYSTEMS: A COMPARISON OF SOUTH, CENTRAL AND EASTERN EUROPEAN WATERS

**J. Sukyte<sup>1</sup>, J. P. Tomandl<sup>2</sup>, E. Demengeot<sup>3</sup>, M. Kapoun, P. Ševčíkova<sup>4</sup>, E. Escoda Perello<sup>5</sup>, A. Mateos Ferre<sup>5</sup>**

*<sup>1</sup>Kaunas University of Technology, Lithuania, <sup>2</sup>Upper Austria University of Applied Sciences, Austria  
<sup>3</sup>Ecol Superior de Montpellier, France, <sup>4</sup>Brno Technical University, Czech Republic; <sup>5</sup>Rovira and Virgili University, Spain*

*Email contact: judita.sukyte@ktu.lt*

There is a huge number of data dealing with different types of stressors, both natural and man – made, which maintain the present day water ecosystems or which tend to gradually change it. The long - term investigations with monthly or seasonally sampling in selected rivers and lakes of Austria, Czech Republic, France, Spain and Lithuania make a natural variation range possible to establish. Water quality of rivers was evaluated based on the main most reliable hydrochemical parameters, biogenic substances, heavy metals and organic pollutants including some priority substances (PS) according the Water Framework Directive (WFD) list. Long – term changes in the nutrients concentration in response to changes in nutrient loading and a character of eutrophication are evaluated. An empirical research on transport and transformations of the PS in Rivers Danube, Garonne, Ebra and Nemunas is also discussed. Another range mainly due to anthropogenic loads is also determined. The response to changes of anthropogenic load in lakes and man –made reservoirs in all countries is discussed in relation to their pristine state. The main water districts to manage discharges of nutrients and PS were identified on the basis of emissions from different sources (industrial, municipal, agricultural). The catchment’s areas approach was applied. The land – use statistics and point sources could only partly explain observed differences in riverine water quality from different river basins.

# ON THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF COPPER CHALCOGENIDES LAYERS ON PA

J. Šukytė, S. Žalėnkiėnė, R. Ivanauskas

Department of Inorganic chemistry, Faculty of Chemical Technology, Kaunas Technological University  
judita.sukyte@ktu.lt

Metal chalcogenides (group I-II-VI) semiconductors with energy gaps covering the UV-visible spectral range are promising candidates for opto-electronic devices [1-2]. CuS, CuSe and CuTe are very important wide band gap semiconductors, because of their wide applications in opto-electronics, such as non-linear optics, visible-light emitting diodes and lasers [3]. However, for some opto-electronic applications it is important to be able to tune the emission wavelength. The tunability can be achieved through composition modulation. The mixed layers of copper chalcogenides should have more applications since its band gap can be tuned by means of the composition in between  $\sim 1$  eV (for  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ) and  $\sim 2 - 3$  eV (for  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  and  $\text{Cu}_x\text{Te}_y$ ) almost covering the entire visible range.

Considering the advantages laid down by the mixed binary layers of copper chalcogenides, we focus our work to investigate the tunable band gap properties of these layers on PA. For this we synthesize the mixed binary  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ - $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  and  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ - $\text{Cu}_x\text{Te}_y$  in the thin layers form using the sorption – diffusion process described previously [4-5]. The different species of selenopentathionate and telluropentathionate (selenopentathionic acid  $\text{H}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$  and telluropentathionic acid  $\text{H}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$  and its alkaline metals salts  $\text{Na}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TeS}_4\text{O}_6$ ) as source of chalcogens have been applied in our work. Polyamide as semi-hydrophilic polymer due to multifunctional chelating groups, namely carboxylic and amido, sorbs chalcopentathionate containing a mixed chain of three divalent chalcogen atoms  $-\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{Se}-\text{S}-\text{SO}_3-$  or  $-\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{Te}-\text{S}-\text{SO}_3-$  from their solutions.

Optical absorbance spectra in the wavelength region of 190-800 nm (the photoenergy range 1.55 – 4.13 eV) were used to study the optical transitions in the mixed CuS-CuSe or CuS-CuTe layers (not shown here). It was observed that the absorption edge of the layers varies with the composition. The optical band gap of the mixed chalcogenides layers due to band transition is determined using the empirical relation  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ , where  $E_g$  is the optical band gap and  $n=2, 1/2, 2/3$  respectively for allowed direct, allowed indirect and forbidden direct transitions and  $A$  is a constant. We have chosen  $n=2$  which gives a good linear fit, the plots of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for the mixed copper chalcogenides layers. The wavelength region for the plot was selected based on the region of significant absorption in the absorbance spectra. The values obtained are in agreement with reported values for these chalcogenides [3].

The XRD scans of layers were taken using graphite-monochromatized  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) source under a voltage of 30 kV and a current of 30 mA in the  $2\theta$  range  $30 - 70^\circ$  with a step size of  $0.05^\circ$  by a DRON-6 diffractometer. The crystallite size was calculated using Scherer's formula [6]. Average grain size of polycrystalline copper chalcogenides was also evaluated using the line broadening analysis of the diffraction patterns. Grain size for  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  chalcogenides, namely, *chalcocite*,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , is 4.16–37.90 nm, *djurleite*,  $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ , is  $\sim 4.0$  nm and orthorhombic *anilite*,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\sim 37.97$  nm; for  $\text{Cu}_x\text{Te}_y$  corresponding values are, respectively, for orthorhombic  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$  4.53–31.20 nm, for orthorhombic *vulcanite*  $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ –19.44 nm.

The modulation of the treatment methods using the chalcopentathionates as precursors enable us to form copper chalcogenides layers with different grain size what influence the properties of the layers and with different band gap and establish the regularities of their formation.

## References

1. J. B. Chaudhari, N. G. Deshpands at all. Appl. Surf. Sc. 54, 21 (2008) 6810.
2. B. Krishnan, A. Arato at all. Appl. Surf. Sc. 54, 10 (2008) 3200.
3. H. W. Schock, R. Noufi. Prog. Photovolt. Res. Appl. 8 (2000) 151-160
4. V. J. Šukyte, R. Ivanauskas and V. Janickis. Polish J. Chem. 79 (2005) 759-771.
5. S. Zalenkiene, J. Sukyte, R. Ivanauskas, V. Janickis, Int. J. Photoenergy, 40 (2007) 2660.
6. B.D. Cullity, R. S. Stock. Elements of X-ray Diffraction; Prentice Hall: NY, 2001.

## PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL Bi FILM FORMATION IN THE PRESENCE OF BROMIDE AND HEAVY METAL IONS

**R. Verbickas, G. Grincienė, A. Selskienė, R. Pauliukaitė and E. Norkus**

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

*E-mail:virginalis@chi.lt*

Bi films were deposited on glassy carbon electrode from solutions with and without KBr. The morphology of both types of the films was characterised by scanning electron microscopy (SEM), and their electrochemical behaviour was studied by square wave (SWV) and cyclic voltammetry (CV). Bi films were also co-deposited with common analyte-heavy-metals in the presence of KBr and these films also were characterised by SEM, SWV and CV in order to understand the formation of the mixed metal films. All films studied had a different morphology. Bromide addition made the Bi films more compact and uniform, whereas Pb catalysed Bi film deposition.

When depositing Bi films on glassy carbon electrode it was found, that the addition of  $\text{Br}^-$  changes the BiFE morphology making it more uniform and forming crystalline aggregates. The re-oxidation peak of Bi was shifted to more negative potentials showing the electrocatalytic effect of bromide for the bismuth film.

The addition of the other metal ions to the deposition solutions caused changes in the morphology of the Bi film. Moreover, the morphology of Bi film with Cd was different from that with Pb. CVs at these films had rather low peaks of Cd or Pb and lower peak of Bi than that without additional metals. However, the SWASV this effect was observed only for the Bi-Cd film but in the case of Bi-Pb film the Pb peak was much higher than the Bi one, as well as Bi peak was similar to that without any additional metal. Cd was slowing the Bi film deposition and Pb was catalysing this deposition.

Nanoparticle-structured film was obtained when Bi film was deposited together with both Cd and Pb. Although, the CVs showed even lower re-oxidation peaks of all metals than at Bi-Cd or Bi-Pb films but SWASVs had bigger peak of Cd, the same peak was of Pb, and Bi was similar to the peak without any metals. Pb is catalysing deposition of other metals on the electrode surface.



# INFLUENCE OF DOPING EFFECT ON THE CRYSTALLIZATION OF RE<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (RE = Gd, Eu) PREPARED BY AQUEOUS SOL-GEL CITRATE COMPLEX ROUTE

A. Žalga<sup>a</sup>, R. Sažinas<sup>a</sup>, A. Katelnikovas<sup>a</sup>, A. Selskis<sup>b</sup>, J. Pinkas<sup>c</sup>, A. Kareiva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania,  
e-mail: arturas.zalga@chf.vu.lt

<sup>b</sup> Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania

<sup>c</sup> Department of Inorganic Chemistry, Masaryk Brno University, Kotlarska 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic

In recent years, the optical properties of trivalent rare-earth ions (RE<sup>3+</sup>) in tungstate and molybdate materials with scheelite (CaWO<sub>4</sub>) structure have been widely investigated. Especially, many researchers focused their attention on europium (III) ions as luminescence centers in red light phosphors with excellent luminescent properties [1].

It is well known, that rare-earth elements can form a series of isomorphous tungstates and molybdates with general formula RE<sub>2</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (RE = rare-earth element; M = W or Mo), and some of these compounds showed interesting fluorescence properties [2].

Major applications of such kind materials are in emissive displays and fluorescent lamps. Besides, some X-ray detector systems are based on luminescent materials as well. In many cases, rare earth phosphors noticeably improved the performance of the devices [3]. Therefore, the photoluminescent properties of the Eu<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> ions make them potential candidates for use as luminescent materials and as important phosphor host material [2,3].

Among the previously published results, nearly all of the Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> molybdates were synthesized by conventional solid-state reaction method. This approach usually requires high temperatures, time-consuming heating process and subsequent grinding. The grinding process damages the phosphor surfaces, resulting in the loss of emission intensity. Besides, the aggregation and inhomogeneous shape are also unavoidable, which inhibit the absorption of the excitation energy and reduce the emission intensity [2, 4].

Owing to such situation a simple and economical method for making highquality phosphors is desirable. Sol-gel method is one of the most important techniques for the synthesis of various functional materials because it offers many advantages over conventional solid-state method in the synthesis of fine powders and particularly phosphor materials, such as higher uniformity in particle size distribution, non-agglomeration and higher photoluminescent intensity [2].

In this work RE-Mo-O gels (RE = Gd, Eu) synthesized by an aqueous sol-gel method as a complexing agent using citrate acid with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were characterized. In order to estimate occurring possible reaction mechanism and optimal annealing temperature the thermal analysis (TGA and DTA) of obtained RE-Mo-O citrate gels was performed.

Moreover, the crystallinity, morphological features, and luminescent properties of RE<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>12</sub> powders annealed at different temperatures using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and photoluminescence (PL) measurements were also investigated.

## References

1. Q. Wei, D. Cen. Opt. Laser. Technol. **41** (2009) 783.
2. C. Guo, W. Zhang, L. Luan, T. Chen, H. Cheng, D. Huang. Sensors and Actuators B **133** (2008) 33.
3. C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, A. A. Serra. J. Lumin. **101** (2003) 1.
4. Z. Tang, L. Zhou, F. Wang, L. Zhou. Spectr. Acta A. **72** (2009) 348.

# PHASE PURITY OF $\text{Eu}^{3+}$ AND $\text{Ce}^{4+}$ ACTIVATED $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ BASED ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ) RED – EMITTING PHOSPHORS

A. Žalga<sup>1</sup>, A. Katelnikovas<sup>1</sup>, A. Selskis<sup>2</sup>, J. Pinkas<sup>3</sup>, A. Kareiva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania, e-mail: arturas.zalga@chf.vu.lt*

<sup>2</sup> *Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

<sup>3</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Masaryk Brno University, Kotlarska 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic*

Nowadays, calcium and barium tungstates or molybdates from the scheelite family remain centre of attraction for crystal growers, radiologists, material scientists and physicists due to their luminescence, thermoluminescence and stimulated Raman scattering behavior, and have potential application in the field of photonics and optoelectronics. For example, calcium tungstate is one of the most widely used phosphors in industrial radiology and medical diagnosis, and it can be employed for a variety of applications, e. g. tunable fluorescence and sensor for dark matter search [1]. Currently, modification of phosphor properties by chemical doping and/or by partial substitution has become a modern subject for a long time, since the incorporated elements offer an effective method to adjust its electrical, optical, and magnetic properties, which is important for its practical applications [2]. Some metallic elements like K, Mg, Bi, Sr and especially rare-earth (RE) as a doping and/or replacing metal have also been investigated extensively [3, 4].

Moreover, nano-sized inorganic materials have attracted much interest in recent years, due to their wide range of optical and electrical properties. However, only few studies on the synthesis and luminescent properties of the nanocrystalline  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ) powders prepared via aqueous sol-gel chemical route have been reported.

In this study, we successfully synthesized nanocrystalline  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ) oxides doped by  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  ions in the sol-gel process using tartaric acid as a complexing agent. Differential thermal (DTA) analysis, thermogravimetric (TG) analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectra and photoluminescence (PL) spectra were used to characterize the resulting phosphor.

## References

1. Z. Chen, Q. Gong, J. Zhu, Y. P. Yuan, L. W. Qian, X. F. Qian. *Mater. Res. Bul.* **44** (2009) 45.
2. X. Yang, X. B. Yu, H. Yang, Y. Guo, Y. Zhou. *J. Alloy Compd.* (2009), doi:10.1016/j.jallcom.2008.12.034.
3. B. Yan, J. H Wu. *Mater. Chem. Phys.* **116** (2009) 67.
4. S. Shi, J. Gao, J. Zhou. *Opt. Mater.* **30** (2008) 1616.

# SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF THE RE<sup>3+</sup> ACTIVATED CaWO<sub>4</sub> RED-EMITTING PHOSPHORS

A. Žalga<sup>1</sup>, R. Sažinas<sup>1</sup>, E. Garškaitė<sup>1</sup>, A. Kareiva<sup>1</sup>, T. Bareika<sup>2</sup>, G. Tamulaitis<sup>2</sup>, R. Juškėnas<sup>3</sup>,  
R. Ramanauskas<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania,  
e-mail: arturas.zalga@chf.vu.lt

<sup>2</sup> Institute of Materials Science and Applied Research, Vilnius University, Saulėtekio

<sup>3</sup> Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania

Photoluminescence study of different crystalline multinary metal oxide ceramics, either pure or doped, mainly with rare earth ions such as Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> etc., revealed considerable potential of these materials in optoelectronic applications [1]. The optical properties of trivalent rare-earth ions (RE<sup>3+</sup>) in tungstate materials with scheelite (CaWO<sub>4</sub>) structure have been widely investigated [2], especially due to their attractive third-order nonlinear dielectric susceptibilities [3]. Because of their attractive luminescence and structural properties, tungstates have been intensively studied and found applications in many fields such as lasers, fluorescent lamps, and scintillators during the last few decades.

Calcium tungstate CaWO<sub>4</sub> is a representative example of tungstates with the scheelite structure containing Ca<sup>2+</sup> ions and WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> groups with the coordination number of eight for Ca<sup>2+</sup> and four for W<sup>6+</sup> and is considered to be a highly functional material due to its prominent luminescence properties. When excited by short-wavelength ultraviolet radiation, X-rays or cathode rays, CaWO<sub>4</sub> shows efficient blue emission. Moreover, many researchers focused their attention on europium (III) and samarium (III) ions as luminescence centers in red light phosphors with excellent emission properties. Thus, CaWO<sub>4</sub> whether doped or substituted by rare-earth elements is an important optical material, which already attracted particular interest because of its practical applications such as laser host materials in quantum electronics and scintillators in medical devices [4].

To date, most of the efforts in preparation doped calcium tungstate have been directed to single crystals, powders, and films of CaWO<sub>4</sub>:RE. Meanwhile, there are still only a few reports on the preparation of nano-sized doped CaWO<sub>4</sub>:RE are very rare. Such situation has stimulated this work and motivated us to continue the investigations towards the development of synthesis routes for the preparation of nano-sized CaWO<sub>4</sub> doped by rare-earth elements. The sinterability and physical properties of CaWO<sub>4</sub> doped by Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Sm<sup>3+</sup> ions synthesized by an aqueous sol-gel process were investigated in the present study.

Synthesized ceramics were characterized using infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and photoluminescence (PL) measurements.

## References

1. S. Shi, J. Gao and J. Zhou, *Opt. Mater.*, **30** (2008) 1616.
2. W. Strek, A. Bednarkiewicz and P. J. Dereń, *J. Lumin.*, **92** (2001) 229.
3. Y. Chen, X. Lin, Z. Luo and Y. Huang, *Chem. Phys. Lett.*, **381** (2003) 598.
4. V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm, A. Lushchik, C. Lushchik, L. L. Nagornaya, V. D. Ryzhikov, F. Savikhiu, G. Svensson and I. A. Tupitsina, *Radiat. Meas.*, **29** (1998) 247.

# RDE STUDY OF ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE AND OXIDATION OF ASCORBATE AT PRUSSIAN BLUE MODIFIED ELECTRODE

R. Araminaitė, A. Malinauskas

Institute of Chemistry, Goštauto Str. 9, LT-01108 Vilnius

E-mail: ruta.araminaitė@gmail.com

Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and oxidation of ascorbate have been studied with rotating disc electrode in pH 5.5 and pH 7.3 solutions.

The results showed that the electrocatalytic peroxide cathodic reduction obeys the Koutecky-Levich equation at electrode potential from 0.1 to -0.4 V vs. Ag/AgCl, electrode rotation velocity ranging from 40 to 2000 rpm, and hydrogen peroxide concentration within the limits of 0.1 to 0.4 mM. At any given potential, kinetic current appears to be twofold higher in pH 5.5 solution, as compared to pH 7.3 one. At increased concentration of peroxide (0.8 mM) a deviation was obtained from the Koutecky-Levich relationship (Fig. 1). These deviations appear to be more expressed at higher potentials and higher solution pH. The results obtained could be described following a two-step reaction mechanism.

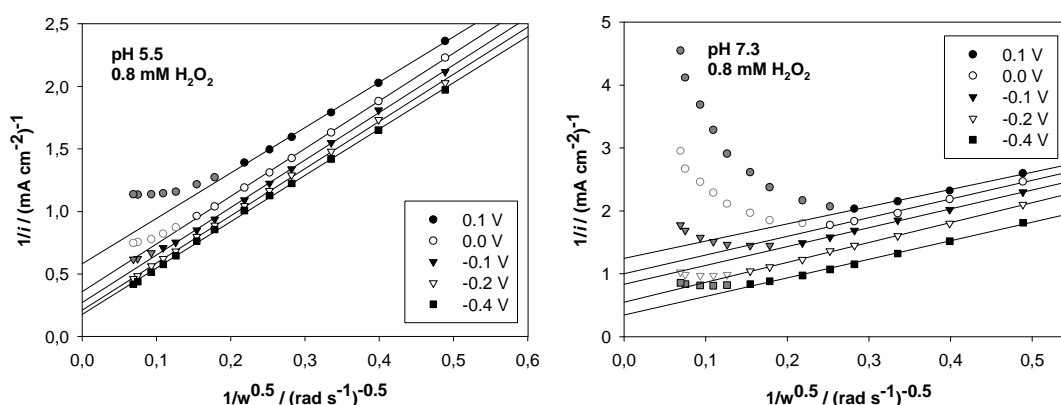


Fig. 1 Transformation of the data obtained at different electrode potentials (as indicated) according to Koutecky-Levich equation for reduction of hydrogen peroxide at PB modified electrode in pH 5.5 (left) and pH 7.3 (right) solutions.

Electrocatalytic anodic oxidation of ascorbate on the Prussian blue modified glassy carbon electrode obeys Koutecky-Levich relationship in pH 5.5 and pH 7.3 phosphate buffer solutions, and at the electrode potential of 0.3 to 0.5 V within ascorbate concentration range 0.1 to 0.8 mM. Higher kinetic currents have been observed in more acidic solution, and at a higher electrode potential. Prussian blue is able to reduce the potential of ascorbate electrooxidation (Fig. 2). Depending on solution pH, the onset potential for ascorbate electrooxidation at PB modified electrode appears shifted by 0.1 - 0.2 V to lower values, as compared to unmodified glassy carbon electrode.

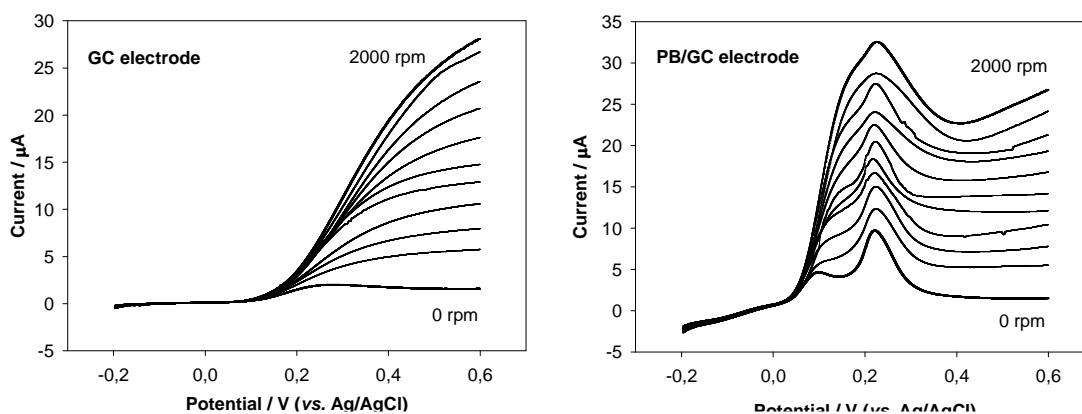


Fig. 2 Slow potential sweep (5 mV/s) voltammograms, obtained in pH 5.5 solution containing 0.4 mM of ascorbate, at glassy carbon (left) and Prussian blue modified glassy carbon electrodes (right) at different electrode rotation velocities (0, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1100, 1700, 2000 rpm).

# DECOMPOSITION OF PRUSSIAN BLUE LAYER DURING ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE

R. Araminaitė, A. Malinauskas

Institute of Chemistry, Goštauto Str. 9, LT-01108 Vilnius

E-mail: ruta.araminaitė@gmail.com

The present work has been aimed at a kinetic study of the decomposition of Prussian blue (PB) layer during electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. Kinetic study on the decomposition of electrocatalytic layer during reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  has been studied in relation to biosensors application of this electrocatalyst. In our earlier study, we addressed the problem of electrochemical decomposition of PB layer [1]. The main drawback of PB modified electrodes is instability of PB layer in alkaline solutions. In the course of electrocatalytic reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at Prussian blue modified electrode, hydroxyl ions produced cause an increase of solution pH at electrode surface, and thus the decomposition of electrocatalytic layer. The final hydrogen peroxide cathodic reduction reaction equation:

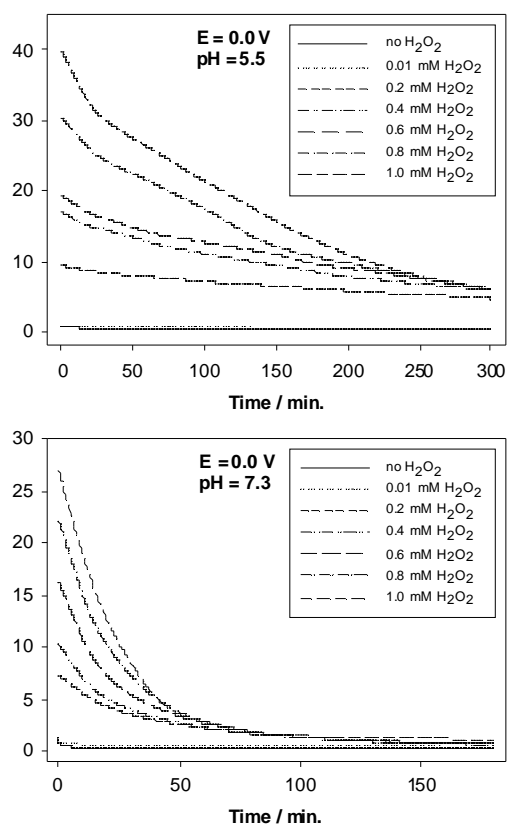
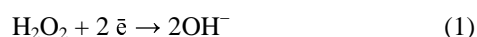


Fig. 1 The decrease of cathodic current during electrolysis of hydrogen peroxide solution at different concentrations, as obtained for Prussian blue modified electrode at operating potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl in pH 5.5 (top) and pH 7.3 (bottom) solutions.

## References

A. Malinauskas, R. Araminaitė, G. Mickevičiūtė, R. Garjonytė. Mater. Sci. Eng. C **24** (2004) 513.

Electrochemical reduction of peroxide (0.01-1.0 mM) on the PB modified glassy carbon electrode was studied in pH 5.5 and pH 7.3 phosphate buffer solutions, and at different working potential of 0.0 V and 0.1 V vs. Ag/AgCl electrode. The decomposition has been shown to proceed as a nearly exponential decay process (Fig. 1). From the data obtained, the corresponding first-order decay rate constants were calculated. It has been shown that the decomposition proceeds about 10 times faster in pH 7.3 as compared to pH 5.5 solution. It has been also found that the decomposition rate depends on operating potential used.

Clearly, the electrocatalytic oxidation hydrogen peroxide at PB modified electrodes and the decomposition of the PB layer during electrocatalytic reduction is a complex processes.

Interpreting the results it can be said that the Prussian blue layer undergone intense degradation process during electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. The stability of PB layer appears to be higher in more acidic solutions, and at lower peroxide concentration. However, significant degradation processes take place even in the presence of small quantities of peroxide, and therefore we can not completely ignore the fact. The present study shows that this material hardly could be used for long-term assay of hydrogen peroxide. For biosensor applications, one-shot use of PB modified electrodes appears to be most realistic, whereas continuing efforts are necessary to solve this problem.

# TEPALŲ PLĖVELĖS ELEKTROCHEMIJA VANDENS IR OKSIDACINĖSE APLINKOSE

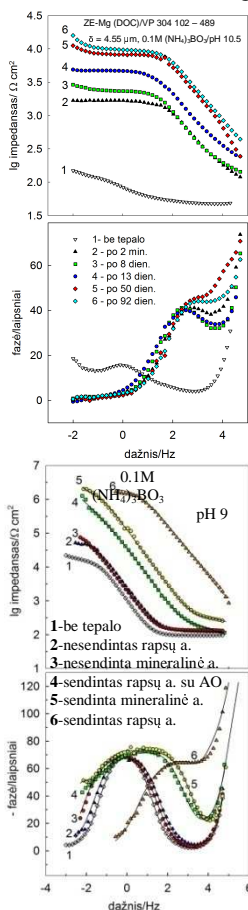
S. Asadauskas, J. Moroz, A. Grigucevičienė, D. Bražinskienė

Chemijos institutas, Goštauto, 9, 01108 Vilnius

E-mail: asadauskas@chi.lt, evgmoroz@chi.lt, asta@chi.lt, dbrazinskiene@chi.lt

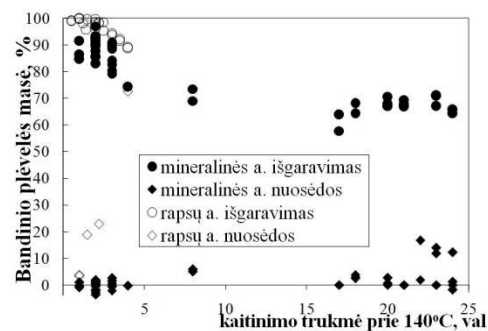
Tepalo plėvelėje vykstantys procesai ne tik nulemia paviršių trintį bei dilimą, bet ir turi įtakos metalų korozijai bei tepalo ilgaamžiškumui. Daugėja technologijų, įgalinančių sukurti tepalus iš vandeninių tirpalų, joninių skysčių, ir bioskalių medžiagų, gaunamų iš atsinaujinančių išteklių [1]. Tačiau labai trūksta aiškių mokslinių principų, susiejančių medžiagų struktūrinės savybės ir jų tinkamumą tepalams. Antikorozinės tepalų savybės dažnai būna itin svarbios. Elektrocheminius tyrimus derinant su rentgeno struktūrine analize, elektronine mikroskopija ir kitais analiziniais metodais, galima įvertinti tepalų korozinę elgseną ir kitus kinetinius procesus.

Tyrimuose buvo naudojama mineralinė alyva VG68, maistinis rapsų aliejus, ir eksperimentinis vaško tepalas (lydosi 40°C) su antikoroziniais priedais. Taip pat naudotas 0.5% fenolio antioksidantas AO (stearil di-t-butil hidroksi cinamatas). Elektrocheminiams matavimams naudota 5 mikronų plėvelė ant darbinio elektrodo 3 elektrodų celėje ir inertiškame 0.1 M amonio borato elektrolite (pH 9,0 ir pH 10,5). Oksidaciniai testai atlikti adaptavus plonų plėvelių metodiką [2] prie 70°C ir 140°C. Buvo naudojami mažanglio plieno ir Mg bei Zn sluoksniais (1,5 ir 3,5 μm atit.) padengti elektrodai MgZn [3]. Mikroskopinei paviršių analizei buvo naudojamas skleidžiamasis elektroninis mikroskopas EVO 50 XVP (Carl Zeiss SMT AG, Vokietija), atominės jėgos mikroskopas (Explorer Veeco-TopoMetrix, JAV), profilometras, Rentgeno fotoelektroninis spektrometras Mk II (Escalab, D. Britanija). ZnMg korozinė elgsena buvo tirta atviros grandinės ir voltamperinės poliarizacijos metodais. Nustatyti dideli paviršiaus struktūros ir morfologijos pokyčiai: Mg tirpsta ypatingai greitai.



ZnMg paviršių padengus vaško tepalu, korozijos proceso parametrų pokyčiai rodo Mg tirpimo sulėtėjimą. Naudojant Elektrocheminio Impedanso Spektroskopiją (EIS), buvo nustatyta tepalo plėvelės senėjimo įtaka elektrocheminiams procesams (Pav. 1). Iš EIS spektrų pokyčių matyti, kad kambario temperatūroje senėjančioje plėvelėje sistema pasiekia stacionarią būseną tik po savaitės. Bazinės alyvos lakumas ir atsparumas senėjimui buvo patikrinti oksidacijos testu. Tik pasiekus 140°C vyko gravimetriškai fiksuojami pokyčiai 50 μm plėvelėje (Pav. 2).

Pav. 1. Vaško tepalo plėvelės ant ZnMg EIS diagramos.



Pav. 2. Gravimetriniai mineralinės alyvos ir rapsų aliejaus 50 μm plėvelės išgaravimo ir netirpių nuosėdų formavimo rezultatai.

Rapsų a. pasižymėjo žemesniu lakumu, tačiau spartesne oksidacine polimerizacija, nei mineralinė a. Šios dvi alyvos buvo toliau tiriamos, 4 val. sendinant jų 5 μm plėveles ant mažanglio plieno elektrodo, 70°C. Tyrimai 0,1 M amonio borato tirpale (pH 9,0) rodo, jog dėl senėjimo anodinių srovių tankiai sumažėja daugiau nei viena eile. Elektrodų atviros grandinės potencialai tampa teigiamesni, o impedansas didėja (Pav 3). Pokyčiai mineralinėje a. buvo mažiau ženklūs, nei rapsų a., kuris yra daug mažiau atsparus oksidacijai (Pav. 2). Oksidacinių pokyčių sulėtėjimą patvirtina ir AO priedo efektyvumas. Rezultatai rodo, jog oksidacija turi didelę įtaką elektrocheminiams procesams tepalo plėvelėje ir tuo pačiu jų antikorozinėms savybėms.

Pav 3. Plieno elektrodų, padengtų 5 μm storio mineralinės a. ir rapsų a. plėvelėmis Bode diagramos, 0.1M (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> tirpale.

## Literatūra

1. W. J. Bartz, Lubricants and the environment. Tribol. Int., **31**, 1998, p 35-47
2. E. Cvitkovic, E.E. Klaus, F. Lockwood, ASLE Transactions, **22** (4) 1979, p. 395-401.
3. B. Schuhmacher et al. Surface Coatings Tech, **163**–**164** (2003) 703–709.

**Padėkos:** Darbus rėmė ES grantas MIRC-CT-2006-044802 LUBRICANT CHEMISTRY. Autoriai taip pat dėkoja dangų paviršių struktūrą nustačiusiems Dr. V. Pakštui, Dr. A. Selskiui, Dr. A. Sudavičiui, V. Jasulaitienei ir Dr. G. Bikulčiui, elektrocheminius matavimus atlikusiems Dr. K. Leinartui, oksidacinius pokyčius tyrusiems Dr. L. Labanauskui, Dr. P. Miečinskui, Dr. R. Butkienei ir Dr. A. Stončiui bei dalį įrangos pagaminusiam J. Kališaičiui.

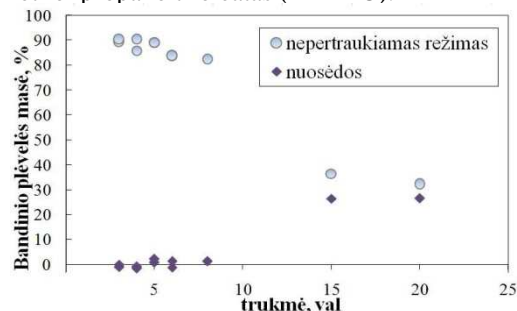
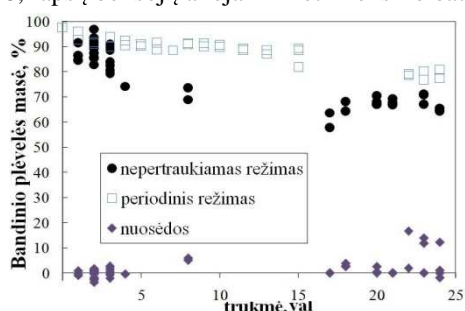
# BIOSKALIŲ ESTERIŲ IR ALYVŲ LAKUMO PALYGINIMAS NAUDOJANT PLONOS PLEVELĖS TESTĄ

S. Asadauskas, A. Stončius, E. Moroz, A. Grigucevičienė

Chemijos institutas, Goštauto, 9, 01108 Vilnius

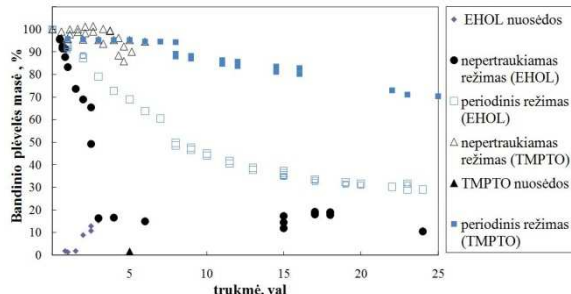
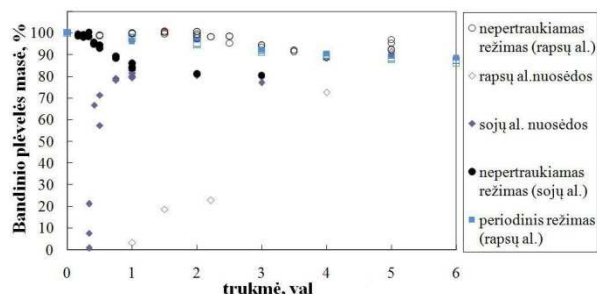
E-mail: asadauskas@chi.lt, stoncius@chi.lt, evmoroz@chi.lt, asta@chi.lt,

Alyvos, pagamintos iš naftos frakcijų, yra naudojamos plastmasių, tepalų, dažų, kuro ir kitose pramonėse. Jas laipsniškai keičia aliejai [1] bei bioskalinės esteriai, gaunami iš atsinaujinančių išteklių [2]. Svarbūs alyvų techniniai parametrai yra lakumas ir nuosėdų susidarymas, nulemiantys galutinio produkto tepamąsias ir kitas eksploatacines savybes, pvz. kvapą ar degumą. Plonose plėvelėse garavimas daug spartesnis dėl didelio paviršiaus ploto ir oksidacinių procesų sukkelto medžiagos skilimo. Šiame darbe buvo adaptuota plėvelės oksidacijos metodika [3], padengiant metalinį ritulį ~50 μm skysto plėvele, jį kaitinant (140°C) ir gravimetriškai nustatant išgaravusio skysto bei susidariusių heptane netirpių nuosėdų kiekius. Buvo tiriamos tepalams naudojamos mineralinės alyvos SAE40 ir VG68, rapsų bei sojų aliejai ir 2-etil heksil oleatas (EHOL) bei trimetilol propano trioleatas (TMPTO).



**Pav 1** Min. alyvos VG68 garavimas ir nuosėdų formavimas **Pav 2** Min. alyvos SAE 40 garavimas ir nuosėdų formavimas

Pav 1 rodo, jog alyva VG68 gana sparčiai garuoja jau pačioje kaitinimo pradžioje. Naudojant periodinį kaitinimo režimą – pavyzdžiui periodiškai ataušinant ir pasveriant, – garavimo nuostoliai buvo kiek mažesni, negu kaitinant pavyzdžiui tą patį laiką nepertraukiamai ir sveriant tik kaitinimo pabaigoje, dėl to, kad visos vykstančios reakcijos periodiškai nutrūksta. Ženklius nuostolius demonstravo ir SAE40, pav 2. Po 20 val kaitinimo faktiškai neliko skystos fazės. Abiejų alyvų nuosėdos buvo iš dalies tirpios heptane. Per 6 val nepertraukiamame režime VG68 praranda apie 25%, o SAE40 apie 15% savo masės.



**Pav 3** Rapsų ir sojų aliejų garavimas ir nuosėdų formavimas

**Pav 4** Bioskalių esterių garavimas ir nuosėdų formavimas

Akiivaizdu, kad aliejai, o ypač sojų, pav. 3, formuoja nuosėdas gerokai sparčiau nei mineralinės alyvos. Garavimas buvo lėtesnis nei mineralinėse alyvose, nes kietos fazės buvimas apsunkina tiek lakių skilimo produktų difuziją per plėvelę, tiek pačios grandininės oksidacijos reakcijos tikimybę. Iš atsinaujinančių resursų pagaminto sintetinio esterio EHOL atsparumas oksidacijai yra panašus į rapsų aliejaus (pav. 4), nors dėl spartaus jo garavimo skysta fazė pradingsta jau po 3 val oksidacijos. Iš aukštesnės kokybės oleino r. pagaminto TMPTO oksidacinis atsparumas yra žymiai geresnis, pav 4. Nuosėdų susidarymo tempai lėtesni, kaip ir garavimo tendencijos. Komercinis TMPTO turi apie 5-10% dioleatų priemaišų, kurios išgaruoja anksčiau. Likę trioleatai skyla lėčiau, nei min. alyvos.

Rezultatai rodo, jog augalinių aliejų savybės yra blogos dėl spartaus kietų nuosėdų formavimo. Tuo tarpu bioskalus esteris TMPTO, suderina pakankamą atsparumą oksidacijai ir lakumą, mažesnę nei min. alyvos, dėl to gali būti naudojamas kaip jų pakaitalas.

**Padėkos:** Darbus rėmė MIRG-CT-2006-044802 ir Lietuvos Valstybinio Mokslo ir Studijų Fondo projektas N-16/2009

## Literatūra

1. H. Wagner, R. Luther, T. Mang. Applied Catalysis A: General **221** (1-2) (2001) 429 – 442.
2. R.D. Svoboda. J Vinyl Tech, **13** (3) (1991) 130 – 133.
3. E. Cvitkovic, E.E. Klaus, F. Lockwood. ASLE Transactions **22** (4) (1979) 395 – 401.

# ECOLOGICALLY GREEN CONVERSION COATINGS FOR ZINC-COBALT ALLOY

**G. Bikulčius\*, A. Ručinskienė, A. Selskis, A. Sudavičius, A. Grigucevičienė**

*Department of Materials and Corrosion Research, Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, 01018 Vilnius, Lithuania*

*\*E-mail: [gbikulcius@chi.lt](mailto:gbikulcius@chi.lt)*

Electroplated zinc alloy coatings possess a higher corrosion resistance than pure zinc, but they need a posterior passive treatment with the aim to reduce formation of white corrosion products. The chromate conversion is a process, which has proved to show the best results as passive treatment for zinc alloy coatings, however it is highly toxic [1]. Therefore, development of alternatives is much desired. The process should be ecologically friendly and provide satisfactory corrosion resistance for chromatic conversion coatings.

The purpose of the present work was to study the use of phytic acid for electroplated Zn-Co alloy coatings.

The conversion coating based on a phytic acid was designed for a Zn-Co alloy. The corrosion protection provided by this coating was evaluated by electrochemical measurements (polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy) in a 0.5 M NaCl solution. Electrochemical corrosion measurements have shown that the corrosion resistance of the Zn-Co alloy has been improved by the phytic acid conversion treatment.

The phytic acid coatings mainly consist of Zn, C, P, N and O compounds which mainly are the products of the reaction between Zn-Co alloy and phytic acid. The thickness of the coating determined by XPS is about 10 nm.

The above results show that a Zn-phytic acid complex obtained at an immersion time of 15 min in a phytic acid solution improved corrosion resistance of Zn-Co alloys. This is in good agreement with the results obtained by SEM studies.

## References

1. M. Costa, C.B. Klein. *Critical Reviews in Toxicology*. **36** (2006) 155.



## PANI AND PMEAMORPHOLOGY ON Pt ELECTRODE

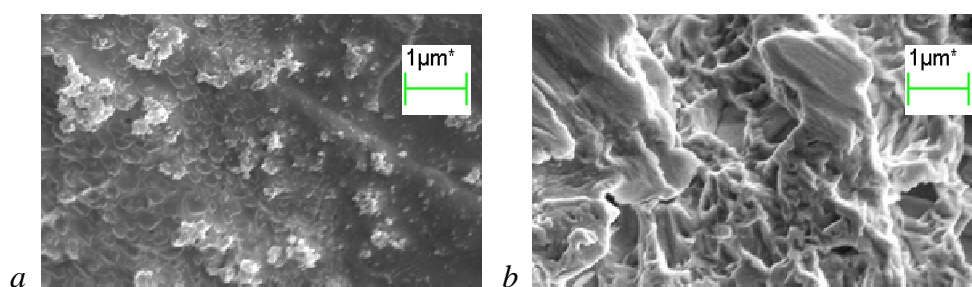
**K. Brazdžiuvienė\*, I. Jurevičiūtė, A. Malinauskas, A. Selskis**

*Institute of Chemistry, Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius*

*E-mail: k.brazdziuviene@gmail.com*

Conducting polymers (CPs) such as polyaniline (PANI), poly-(N-methylaniline) (PNMA) are important due to their relatively easy processability, thermal and environmental stabilities and tunable electrical conductivities [1]. PANI and PNMA exists in three principal forms: leucoemeraldine (totally-reduced, LE), emeraldine (semi-oxidized, EM) and pernigraniline (totally-oxidized, PE) [2, 3, 4]. The latter two forms exhibit a rather complicated molecular structure where oxidized and reduced units coexist. The doping and undoping processes of PANI, PNMA are accompanied by protonation and deprotonation, respectively [5].

Here we reported the preparation of polyaniline PANI and PNMA with different morphologies. The electrochemical characterisation of the electrode was carried out by means of potentiostatic, potentiodynamic and scanning electron microscopy (SEM) techniques in the inorganic acids (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solution. Electro-polymerization was carried out in a classic one compartment cell using three-electrode configuration. The structure of the films obtained from the different coating conditions. The results of the research are presented here.



**Fig. 1.** Polymers film obtained at Pt electrodes in 0.1 M monomer (a- ANI, b-NMA) and 0.5M sulphuric acid solutions.

### References

1. A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2581.
2. R. Prakash, *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002) 378.
3. A. Yagan, N. Ö. Pekmez, A. Yıldız, *J. Synth. Met.*, 156 (2006) 664.
4. M. Blomquist, T. Lindfors, L. Vähäsalo, A. Pivrikas, A. Ivaska, *J. Synth. Met.*, 156 (2006) 549.
5. C. Slim, N. Ktari, D. Cakara, F. Kanoufi, C. Combella, *J. Electroan. Chem.*, 612 (2008) 53.

# ELECTRODEPOSITION OF Co-Mo ALLOYS FROM ACIDIC SOLUTIONS

H. Cesiulis<sup>1</sup>, N. Skridaila<sup>1</sup>, A. Budreika<sup>1</sup>, N. Tsyntsaru<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vilnius University, Dept. Phys. Chem., Naugarduko 24, Vilnius, Lithuania. E-mail: henrikas.cesiulis@chf.vu.lt )

<sup>2</sup> Institute of Applied Physics ASM, Akademiej str. 5, Chisinau, Moldova

MEMS are integrated micro devices or systems combining electrical and mechanical components fabricated using integrated circuit (IC) compatible batch-processing techniques and range in size from micrometers to millimeters. These systems can sense, control, and actuate on the micro scale and function individually or in arrays to generate effects on the macro scale. MEMS field has been one of the fastest developing fields in science and engineering. The MEMS technologies promise to provide us an interface between the digital network and the physical world by making various intelligent sensors and actuators integrated with the microelectronics. LIGA micro-fabrication technologies have the unique advantage of producing high aspect-ratio microstructures of polymers, metals, and alloys. It also provides great potential for building microstructures from a broad selection of materials. Any metals or alloys that can be electroplated may be used as a potential candidate material for three-dimensional MEMS structural components. In fact, MEMS is complicated multilayered device, and materials used for fabrication the complete device and the patterns for the electrodeposited fragments in the device define the chemistry of the further electrodeposition processes especially formulation of baths used for the electrodeposition.

The aim of the present study is to design the composition for Co-Mo alloys electrodeposition compatible with the type of photoresists whose application in alkaline solutions is restricted.

The weakly acidic solution containing  $\text{CoSO}_4$  (0.3 M) +  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . (0.2 M) +  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0,005 – 0.012M) at pH 3-5 had been investigated for potential utilizing it for the electrodeposition in wafers under low frequency pulse (<0.1 Hz) mode. Such deposition mode had been successfully utilized for Ni-W electrodeposition in wafers [1].

Co-Mo alloys containing up to 11 at. % of Mo can be electrodeposited at 20°C and current densities ranged 2.5 to 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . The current efficiency depends on the pH, concentration of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , current density applied, and varies from 46 to 86 %. In order to reduce hydrogen evolution rates some additives favoring the formation of the hydrogen bonds with water molecules (DMSO), and reducing agents (dextrose, glucose, hydrazine, sodium hypophosphite) had been tested. SEM images of the electrodeposited thin films are presented in Fig. 1. The quality of deposits having higher amounts of Mo allows concern them to produce magnetic core by the electrodeposition in the wafers.

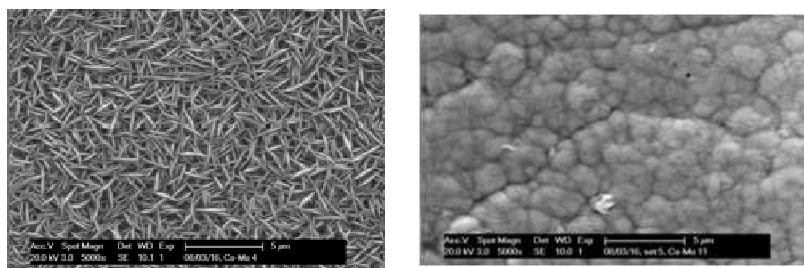


Fig.1. SEM images of Co-Mo alloys electrodeposited at pH 4 and containing 1.1 at.% of Mo (left photo), and 4.0 at.% of Mo (right photo).

**Acknowledgements:** this work was supported by Lithuanian Science Foundation (grant No. B-34/2008) and Moldavian national project for young researches (No. 09.819.05).

## References

1. H. Cesiulis, E.J. Podlaha-Murphy. // *Materials Science-Medziagotyra*, 2003, Vol.9, No 4, pp.324-327.

# PSEUDOCAPACITIVE PROPERTIES OF Ru-Co MIXED OXIDE ELECTRODES

A.Chodosovskaja, S. Lichušina, B. Šebeka, A. Selskis, A. Sudavičius, E. Juzeliūnas

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius*

*E-mail: svetal@chi.lt*

Ruthenium oxide is an attractive material for supercapacitor applications due to its high specific capacitance. However, pure RuO<sub>2</sub> is too expensive for large-scale commercialization and incorporation of other less costly oxides appears as an alternative strategy. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is also considered as a promising candidate for supercapacitor application due to its environmental friendliness, low cost and high pseudocapacitive performance [1].

Several approaches have been applied to increase the surface area of the RuO<sub>2</sub>: formation of RuO<sub>2</sub> on high surface area materials such as carbon nanotubes [2], binary oxide electrodes since it was found that the surface area could be increased for mixed metal oxides by dispersion of RuO<sub>2</sub> in other less expensive oxide matrices [3] and preparation of electrodes at the lowest possible temperatures [4].

Hydrous ruthenium oxide shows very high specific capacitance (~900 F/g), but when the hydration decreases, the capacitance decreases too. However, hydrous RuO<sub>2</sub> prepared without annealing dissolves in the electrolyte and it is necessary to stabilize electrode active material. In this work, the preparation and electrochemical characterization of Ru + Co mixed oxides was examined and Nafion was used as active material stabilizer. Composition and structure of the electrodes were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) methods. Cyclic voltammetric (CV) studies were performed to estimate the capacitance of the synthesized material.

CoO/RuO<sub>2</sub> electrodes were annealed at different temperatures and CV curves were registered. At 400°C, the CV curve is completely capacitive, i.e. became featureless and more rectangular in shape. However, the capacity of the electrode is reduced when the temperature is raised.

The CV curve of the Co/Nafion/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O electrode (without annealing) exhibits redox peaks in both anodic and cathodic scans. The voltammetric current densities of the Co/Nafion/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O electrode are much higher than thus of the Ti/Nafion/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, Co/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O or Co electrodes, revealing the increase in charge storage capability of the Nafion modified electrode and specific capacitance as high as ~1000 F/g is achieved.

XPS study reveals that Ru:Co:O ratio on the hydrous electrode surface is 1:3:15. Co/Nafion/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O has a rough, rugose morphology.

The obtained results indicate that higher pseudocapacitance of the mixed Ru-Co oxide electrode could be due to the interaction of the Co substrate and Nafion ionomer. Nafion could be a highly compatible matrix for hydrous RuO<sub>2</sub> dispersion.

## References

1. N. Krstajić and S. Trasatti. *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2675
2. I-H. Kim, J-H. Kim, Y-H. Lee and K-B. Kim. *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A2170.
3. A. A. F. Grupioni and T. A. F. Lassali. *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1015.
4. Y. Liu, W. Zhao, X. Zhang. *Electrochimica Acta* **53** (2008) 3296.

# CHARACTERIZATION OF ANODICALLY FORMED OXIDE FILMS ON Zn AND Zn ALLOY SURFACES

L. Gudavičiūtė, A. Kosenko, A. Sudavičius, R. Ramanauskas

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-08011 Vilnius*

*E-mail: ramanr@ktl.mii.lt*

Oxide phase, being a layer between metal and corrosion product film, may greatly affect corrosion behaviour of metal in general. An important role of surface oxide film was assumed in corrosion performance of Zn alloys with Fe group metals [1-3]. It was established in these studies that the bare surfaces of Zn-Ni and Zn-Co electrodeposits possessed lower corrosion rates and at the same time higher activity for oxide, chromate or other corrosion product layer formation, in comparison with pure Zn. Besides, coatings which possessed the same composition and at the same time lower grain size, higher uniformity of grain distribution and higher number of lattice imperfections, exhibited a higher corrosion resistance. It was supposed that the corrosion resistance of Zn and Zn alloy coatings was related to the characteristics of the passive film, as the variations in the corrosion behaviour were often influenced by a subtle change in the chemical and electrochemical properties of these films. According to the preliminary results metal structure affects the type and composition of their corrosion products (oxide film) and therefore, a thorough understanding of the characteristics of oxide layers is important. The lack of data regarding the influence of metal structure on the properties of oxide films, especially formed on Zn alloy surfaces, can be stated as well.

Anodic polarization characteristics of Zn, Zn-Co (0.6%), Zn-Fe (0.4%) and Zn-Ni (12%) electrodes were measured and the oxide layers were grown on a rotating disc electrode (Autolab) in 0.1 M NaOH and 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> solutions under steady state and stirring conditions. Surface morphology studies were carried out with an AFM by an Explorer (VEECO-Thermo microscopes) scanning probe microscope, while XPS (ESCALAB MK) was used for the surface analysis.

The data obtained indicate that the process of anodic oxidation of Zn and Zn alloy samples in NaOH solution depends on the coatings composition and on the electrode rotation rate. The passive oxide layers on Zn surface possessed a duplex structure comprising of an outer porous layer (type I) and a thin compact inner layer (type II). The steady state conditions were favourable for type (I) film formation, meanwhile, electrode convection resulted in type (II) film production. It can be stated that under the steady state conditions, Zn-Ni surface was less active for the oxidation reactions in comparison with Zn and low alloyed samples, as the passivation current, the current under the passive conditions and the total charge under the oxidation peak  $\Sigma Q_a$  were c.a. fourfold lower with respect to the mentioned parameters of the other three electrodes. Continuous stirring effected oxidation processes of investigated samples in NaOH solution by increasing  $\Sigma Q_a$  values, which were detected to be the highest ones for Zn-Ni sample. Meanwhile, the amount of oxide film formed was the lowest one for the same Zn-Ni electrode as under the steady state, as well as convective conditions. In general, under the convective regime Zn-Ni surface was the most active one in anodic oxidation process, but at the same time oxide film formed exhibited the highest protective ability.

Single anodic and cathodic current peaks, corresponding to the surface active dissolution, passivation and film reduction processes even for the rotation disc electrodes of investigated samples were observed in bicarbonate solution. The obtained data imply that a simple layer oxide film formation takes place in NaHCO<sub>3</sub> media. The highest values of the anodic current peak were observed for Zn-Ni sample, however, all values of anodic and cathodic current densities, as well of the film thickness were approximately in one order lower in comparison with that one, fixed in NaOH solution. At the same time, the lowest values of the passivating current were observed for the same Zn-Ni sample, what implies the highest protective ability of the film, formed on the surface of mentioned alloy.

XPS analysis was carried out with the aim to determine the composition of oxide films and the chemical bonding status of the elements presenting in the passive layers. Oxide films on Zn and Zn alloy surfaces were determined to be composed of Zn(OH)<sub>2</sub> and ZnO phases, the ratio of which depended on the electrode composition and film formation conditions.

It can be stated therefore, that Zn and Zn alloy oxidation process in respect it mechanism in alkaline solutions depends as on the media applied, electrode rotation rate and alloy composition. Electrode rotation, bicarbonate media and Zn-Ni surface are favourable for the direct (solid state) oxide film (type I) formation, meanwhile higher solution pH values and steady state electrode conditions and un-alloyed Zn surface favours to the dissolution/precipitation mechanism of oxide film formation.

## References

1. R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, A. Kaliničenko, R. Juškėnas, *J. Solid State Electrochem.*, 2005, 9, 900.
2. R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, O. Ščit, R. Juškėnas, *Electrochim. Acta*, 2007, 53, 1801.
3. R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, O. Ščit, D. Bučinskienė, R. Juškėnas, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 2008, 86, 103.

# INITIAL STAGES OF Co AND Co-W ELECTRODEPOSITION ONTO SILVER

N.Yurchenko<sup>1</sup>, D.Plaušinitis<sup>2</sup>, H. Cesiulis

<sup>1</sup> Dnipropetrovsk National University, Dept. Phys. Chem. & Electrochem, Naukova 13, Dnipropetrovsk, Ukraine

<sup>2</sup> Vilnius University, Dept. Phys. Chem., Naugarduko 24, Vilnius, Lithuania. E-mail: henrikas.cesiulis@chf.vu.lt

Electrodeposition of Co and its alloys comprising Co-W are studied taking into account their further applications in tribosystems, for micro- and nanomagnets, as anti-corrosive coatings. One of the trends of modern electrochemistry is electroforming of micro- and nano-devices, such as micromirrors, microgears, nanowires, nanotubes, etc. using templates fabricated by LIGA or anodized alumina membranes. Prior to the electroforming the back side of template is covered by conductive layer, for example, copper, gold, silver. Then, the template is filled up by the electrochemical deposition of the desired metal or alloys. Coatings formation on the "foreign substrate" is driven by the peculiarities of electrocrystallization. Therefore, the aim of the present study is to explore metallic cobalt and Co-W alloy electrocrystallization on the mechanically polished and sputtered silver substrate.

The electrocrystallization was studied by the cyclic voltammetry, electrochemical quartz crystal microbalance methods. Co and Co-W were electrodeposited from the citrate-borate solution 0.2M CoSO<sub>4</sub>+0.2M Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+ 0.04M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>+0.25M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> +0.65M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [1-2]. Pure Co has been electrodeposited from the same solution in the absence of sodium tungstate.

The shape of cyclic voltammograms obtained at the electrodeposition of Co and Co-W alloys on Ag electrode are different – see Fig. 1 and 2. The shape of voltammograms reveals a slow 3-D electrocrystallization. The amount of electrodeposits was controlled by the first vertex potential: the more negative vertex potential, the bigger amount of electrodeposit. Dependently on the amount of Co had been electrodeposited, one or two anodic peaks are observed. The first one obtaining at approx. -0.5V is assigned with bulk Co dissolution, and the second one obtains at more positive potentials and is attributed to the formation of surface alloy. Only this peak is observed when electrodeposition of Co has been performed at the potential close to the Nernst's potential in this solution, i.e. -0.63 V [3]. The maximal thickness of this surface alloy is 10-12 monolayers. Whereas, during dissolution of electrodeposited Co-W only one anodic peak is observed, and it is attributed to the bulk Co-W dissolution (see Fig. 2), i.e. no surface effects are observed.

Data obtained by cyclic voltammetry were compared with data obtained by means of electrochemical quartz microbalance

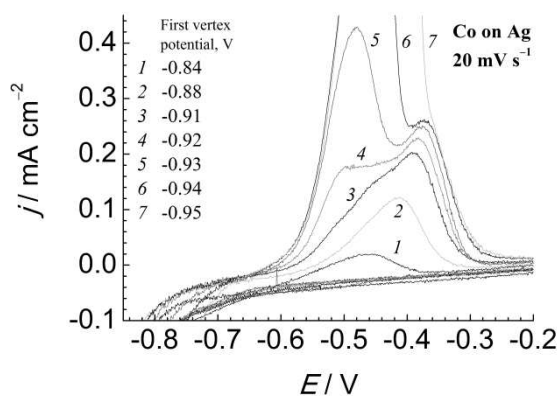


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Ag electrode in Co(II)-containing solution at various vertex potentials. pH 6.7

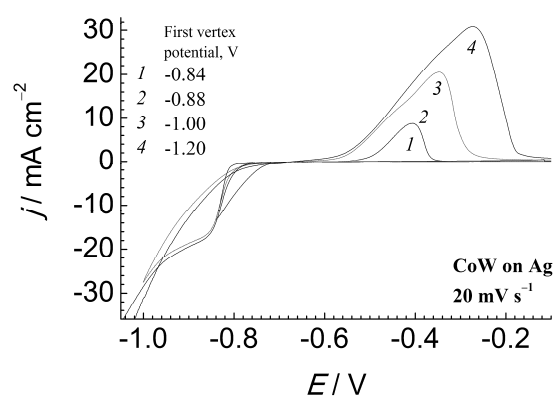


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Ag electrode in Co(II) and WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-containing solution at various vertex potentials. pH 6.7

## References

1. N. Tsyntaru, S. Belevsky, A. Dikumar, J.-P. Celis. Transactions of the Institute of Metal Finishing, **86** (2008) 301-307.
2. N. Tsyntaru, J. Bobanova, X. Ye, H. Cesiulis, A. Dikumar, I. Prosycevas, J.-P. Celis. Surface & Coatings Technology, **203** (2009) 3136-3141.
3. H. Cesiulis, A. Budreika, I. Prosycevas, N. Tsyntaru, S. Belevsky. In „Proceedings of Conf. „Chemistry and Technol. of Inorg. Compounds“, Kaunas, 2009, 13-16

# TEMPLATE SYNTHESIS AND NEW APPLICATIONS OF SEMICONDUCTOR NANOWIRES AND QUANTUM DOTS

A. Jagminas<sup>a</sup>, R. Tomašiūnas<sup>b</sup>

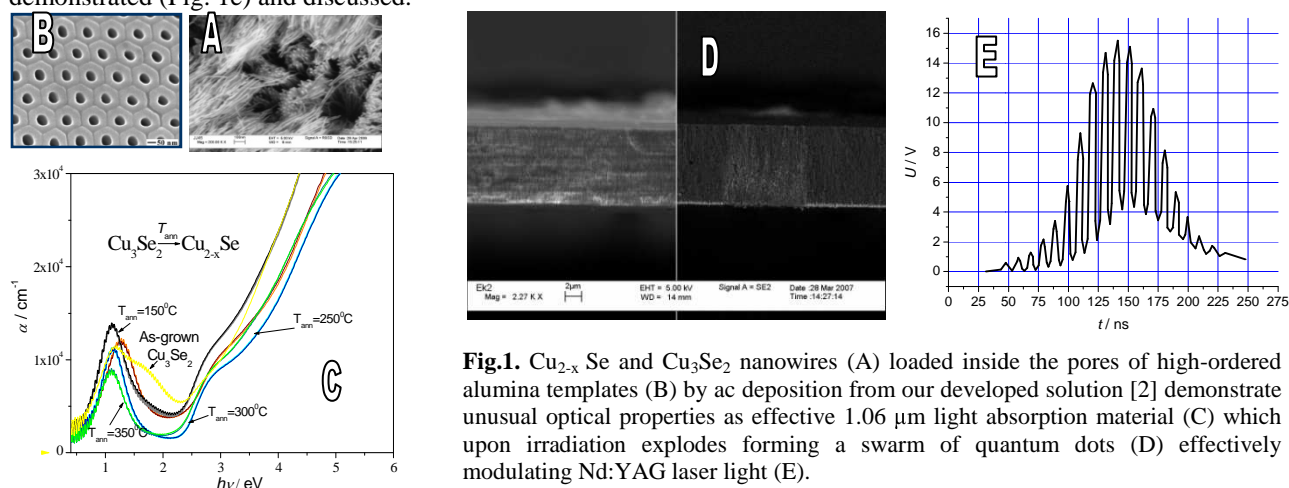
<sup>a</sup>Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania

<sup>b</sup>Institute of Material Science and Applied Research, Vilnius University, Saulėtekio 10, 10223 Vilnius, Lithuania

E-mail: jagmin@ktl.mii.lt

Here is a growing need for fabrication of semiconductor 1D- and 0D-dimensional species in a variety of shapes uniformly positioned inside the transparent hard frameworks producing low cost artificial photonic crystals for optoelectronic applications due to their novel properties arising from size-dependent quantum confinement effects. Porous alumina possessing high-ordered honeycomb structure, high transparency, mechanical hardness, thermal stability, and low-cost production has been referred as being prospective for this purpose [1].

To date, different methods have been reported for loading of metals, semimetals and semiconductors within the alumina pores producing either nanowired or nanotubed arrays. Herein we present a brief overview on recent our developments [2-6] regarding the densely-packed arrays of 1D-dimensional semiconducting crystalline  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  and  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  nanowires (*nws*) loaded inside the alumina template pores by ac deposition way, demonstrating unique optical properties as 1.06  $\mu\text{m}$  light absorption materials prospective for solar cells (Fig. 1, a-c). Furthermore, we will show for the first time, that absorption of light results in the spontaneous heating of deposited species and their explosion creating a swarm of non-stoichiometric  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$  0D-dimensional crystals in a full length of alumina pores (Fig. 1d) Finally, new prospective applications of such photonic crystals for modulation of near IR laser light will be demonstrated (Fig. 1e) and discussed.



**Fig.1.**  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  and  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  nanowires (A) loaded inside the pores of high-ordered alumina templates (B) by ac deposition from our developed solution [2] demonstrate unusual optical properties as effective 1.06  $\mu\text{m}$  light absorption material (C) which upon irradiation explodes forming a swarm of quantum dots (D) effectively modulating Nd:YAG laser light (E).

**Acknowledgement.** Financial support of Lithuanian Science and Study Foundation through Research project C 07035 is acknowledged. This work is a part of EU COST Action MP0702 “Towards functional sub-wavelength photonic structures” WG1 exercise and was supported by the Agency of International Science and Technology Development Programmes in Lithuania. The authors express their appreciation to EKSPLA Ltd for partial funding and technical support, the Laser Research Centre of Vilnius University for providing access to spectrophotometry equipment. We also thank Dr. Giulio P. Veronese from Italian National Istituto per la Microelettronica ed i Microsistemi del CNR for FESEM studies.

## References

- [1] I. Mikulskas, S. Juodkazis, A. Jagminas, Š. Meškiniš, J.G. Dumas, J. Vaitkus, R. Tomašiūnas, *Opt. Mater.* **17** (2001) 343-346.
- [2] A. Jagminas, R. Juškėnas, I. Gailiūtė, G. Statkutė, R. Tomašiūnas. *J. Cryst. Growth.* **294** (2006) 343-348.
- [3] R. Subas, G. Statkutė, I. Mikulskas, R. Tomašiūnas, A. Jagminas, R. Ragalevičius. *Lithuanian J. Phys.* **47**(3) (2007) 361-364.
- [4] G. Statkutė, I. Mikulskas, A. Jagminas, R. Tomašiūnas. *Opt. Mater.* **30**(5) (2008) 743.
- [5] G. Statkutė, A. Jagminas, R. Tomašiūnas. *J. Appl. Phys. A*, **101** (2007) 113715-113721.
- [6] A. Jagminas, R. Tomašiūnas, A. Krotkus, R. Juškėnas, G. Aleksejenko. *Appl. Surf. Sci.* (2009) doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.161.

# FABRICATION AND CALCINATION OF LEPIDOCROCITE ( $\gamma$ -FeOOH) NANOWIRES IN ALUMINA MATRIX

A. Jagminas<sup>1,✉</sup>, K. Mažeika<sup>2</sup>, E. Juška<sup>1</sup>, J. Reklaitis<sup>2</sup>, G. Niaura<sup>1</sup>, R. Juškėnas<sup>1</sup>,  
D. Baltrūnas<sup>2,✉</sup>

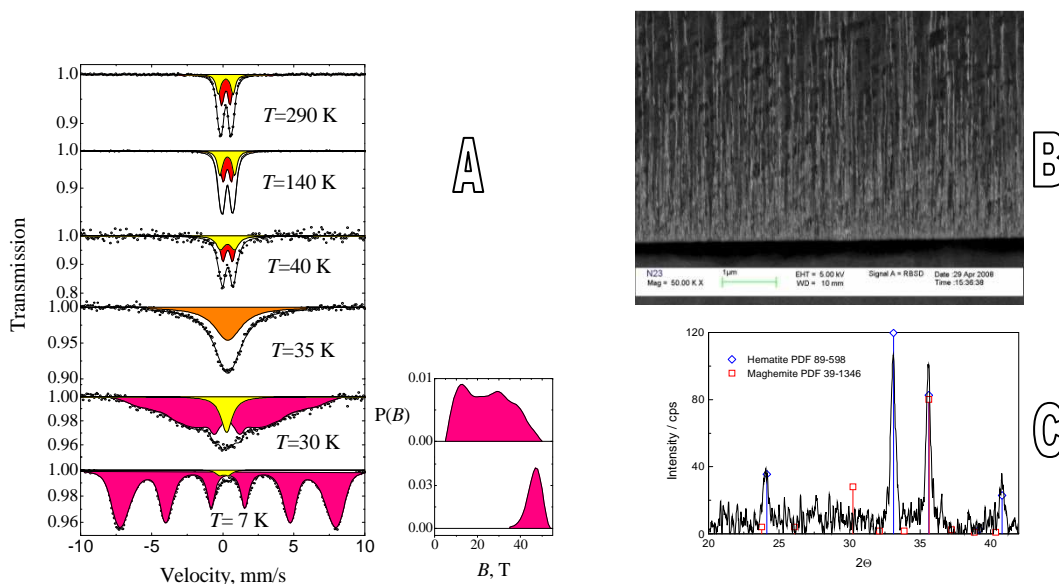
<sup>1</sup>Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania

<sup>2</sup>Institute of Physics, Savanorių 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania

E-mail: jagmin@ktl.mii.lt; dalis@ar.fi.lt

Iron-based materials are extensively used in many fields. To date, wet-chemistry methods have allowed refined control over the phase composition of iron oxide and oxyhydroxide species by delicately balancing their thermodynamic parameters and growth kinetics. In contrast, until now the studies devoted to fabrication of high-ordered, densely-packed arrays of these nm-scaled species in controllable dimensions are scarce yet.

In this study we present for the first time the formation of high aspect ratio, homogenous and densely packed 1D-dimensional lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) nanowire (*nw*) arrays in height up to 10  $\mu\text{m}$  by electrochemical deposition within the alumina pores way (Fig.1). For depositions, the solution friendly to alumina matrix was developed and applied herein. We will show that following the annealing at proper protocol these semiconductor *nws* with  $\varnothing$  from 25 to 150 nm and band gap of  $\sim 2.15$  eV can be transformed to maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crystalline phases prospective in catalysis and super-high density perpendicular anisotropy devices. As-deposited and transformed by heat treatment materials were studied herein using IR, UV-vis, Raman and Mössbauer spectroscopy, transmission and field emission scanning electron microscopes and X-ray diffraction.



**Fig.1.** The transmission Mössbauer spectra (MS) taken at indicated temperatures (A) show the magnetic transition below 35 K for as-deposited FeOOH *nws* inside the alumina pores (B) implying on the formation of quite pure  $\gamma$ -FeOOH phase. Right side in (A) shows the hyperfine fields distribution for description of the spectra. After annealing the formation of crystalline  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases were evidenced by MS at cryogenic temperatures, the Rietveld analysis of XRD spectra (C) and Raman scattering data.

**Acknowledgement.** Financial support of Lithuanian Science and Study Foundation through Research Project no. C07035 is acknowledged

# ELECTROCHEMICAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROCESSES OF SILICON IN HF SOLUTIONS

K. Juodkazis, J. Juodkazytė

Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-08011 Vilnius

E-mail: kesjuod@ktl.mii.lt

Despite numerous studies, the mechanism of the electrochemical processes taking place on Si in HF solutions surface has not been fully clarified yet. Quite unambiguous and even contradictory are the interpretations of the anisotropic anodic etching of silicon during which porous Si is formed. According to [1, 2], the surface of Si is predominantly H-terminated, i.e. covered with Si-H hydride layer, which is the reason of silicon passivity in aqueous solutions. Si holes, which form under illumination, activate hydride layer as a consequence of which stepwise replacement of H atoms with F atoms takes place resulting in formation of surface fluorides -SiF, =SiF<sub>2</sub>, compounds HSiF<sub>3</sub> and SiF<sub>4</sub> and, eventually, soluble [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> complex. After the sequence of such elementary surface reactions, the initial SiH state is recovered. Such fluoride-mediated mechanism of Si dissolution seems questionable, however, due to several reasons. First of all, almost no F atoms, i.e. just below 0.1 at.%, are found on Si electrode surface [3], whereas the surface coverage with H atoms makes about 10 at.% [3] and therefore cannot be the reason of silicon passivity in acid and neutral media as well as in HF solutions.

Recent studies [4] have evidenced the formation of Si-O and Si-OH bonds in addition to Si-H ones on the surface of silicon during anisotropic etching in the solution of 0.05 M fluoride medium (pH 3) within 0 - 0.6 V (vs. Ag/AgCl). Moreover, it has been shown that at  $E \approx -0.3$  V, i.e. in the vicinity of open-circuit potential (OCP), the surface of silicon is clean from the above indicated species. Houbertz et al. [5] have demonstrated that while the surface of Si electrode is free from oxides in the cathodic range of potentials, a thin layer of oxides (1.0 - 1.5 ML) is already present on the surface within the double layer region, whereas in the range of anisotropic anodic etching ( $E > 0$  V (Ag/AgCl)) the amount of oxygen on Si surface increases many times. Thus disregarding of oxide formation during chemical or electrochemical oxidation of Si in HF solutions seems to be unjustified and cannot lead to thorough understanding of the processes taking place on Si electrode surface.

The aim of this study was to present an alternative interpretation of chemical and electrochemical processes taking place on Si surface in the solution of 2 M HF (pH 3), based on the results obtained as well as the literature data. Schematic representation of silicon anodic processes in aqueous HF solutions is shown in Fig. 1. It was suggested that the first step of Si anodic oxidation is formation of Si<sup>2+</sup> oxide – SiO on the electrode surface. Oxidation of SiO to SiO<sub>2</sub> in the 1<sup>st</sup> E region (Fig. 1) can proceed chemically by means of SiO disproportionation to SiO<sub>2</sub> and amorphous, nanoparticulate Si. Moreover, SiO layer on Si electrode surface can be oxidized by Si<sup>+</sup> holes formed as a result of front or back side illumination. Electrochemical oxidation of SiO is possible in the 2<sup>nd</sup> E range (Fig. 1). In the solutions of HF, native, thermal or anodically formed SiO<sub>2</sub> surface layer must be removed from Si surface due to following interaction:  $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

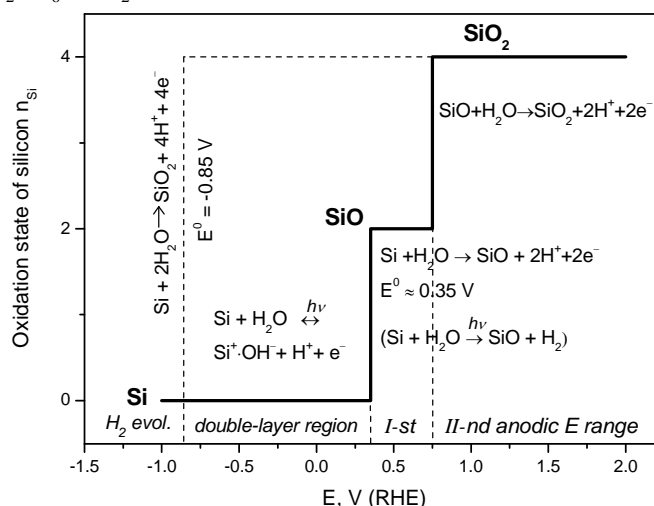


Fig. 1 Schematic representation of silicon anodic processes in aqueous HF solutions. The 1<sup>st</sup> anodic E range (anisotropic, porous anodic etching, influence of illumination); 2<sup>nd</sup> anodic E range (isotropic anodic etching). Dashed line at -0.85 V represents the thermodynamic possibility of Si oxidation

## References

1. H. Gerisher, P. Allongue, V. C. Kieling. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 753.
2. K. W. Kolasinski. Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2003) 1270.
3. R. L. Smith, S. D. Collins. J. Appl. Phys. **71** (1992) R1.
4. R. Outemzabet, M. Cherkaoui, N. Gabouze, F. Ozanam, N. Kesri, J.-N. Chazalviel. J. Electrochem. Soc. **153** (2006) C108.
5. R. Houbertz, U. Memmert, R. J. Behm. Surf. Sci. **369** (1998) 198.



# AZ31 ir AZ31-Ti PLOŪ SLUOKSNIŲ ELEKTROCHEMINIO ĮVANDENILINIMO/IŠVANDENILINIMO TYRIMAI

R. Juškėnas, V. Kapočius, V. Karpavičienė, P. Miečinskas

Chemijos institutas, A.Goštauto 9, Vilnius

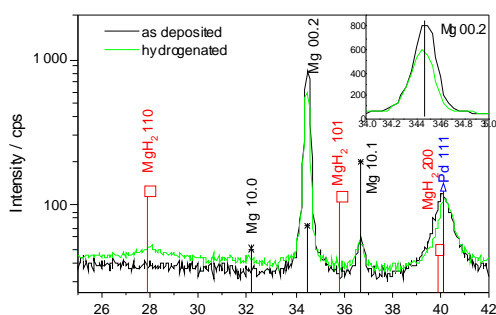
E-mail: juskenas@ktl.mii.lt

Magnis yra vienas tinkamiausių metalų vandenilio kaupimui ir saugojimui hidrido pavidale, nes gali sukaupti iki 7,6 masės % vandenilio, yra plačiai paplitęs gamtoje, pigus. Tačiau gryno magnio lakštai ar milteliai negali būti taip paprastai naudojami šiam tikslui dėl prastos vandenilio absorbcijos ir desorbcijos kinetikos. Paviršiuje susidaręs vos keliasdešimties nm storio  $MgH_2$  sluoksnis trukdo tolimesnei vandenilio absorbcijai. Jau senokai ieškoma būdų, kaip įveikti šį trukdį. Bandoma padidinti Mg kristalinių defektingumą juos malant rutuliniais malūnais [1], sudarant lydinis [2], naudojant katalizatorius [3], deformuojant kristalinę gardelę aukštos energijos jonais [4]. Vienas iš perspektyviausių būdų gali būti Mg lydinis su tokiais metalais kaip Sc, Ti, V, Nb, Ni sudarymas. Lengviausias iš jų ir efektyviausias būtų Sc, tačiau yra gana brangus. Pastaruoju metu gana plačiai tyrinėjami įvairiais būdais suformuoti Mg-Ti lydiniai. Įvandenilinimas dažniausiai vykdomas aukšto slėgio vandenilio dujose, esant 200 – 250 °C temperatūrai. Įvandenilinti galima ir elektrocheminiu būdu. Šiuo atveju magnio ar jo lydinio paviršius turi būti padengtas plonu Pd sluoksniu, apsaugančiu nuo korozijos ir atliekančiu katalizatoriaus funkciją. Pigesni už gryną magnį yra pramonėje plačiai naudojami jo lydiniai su Al ir Zn. Šio darbo tikslas buvo išmėginti vieno iš tokių lydinų – AZ31 ir jo lydinio su Ti galimybes kaupti vandenilį elektrocheminio įvandenilinimo metu, iširti, kokie hidridai susidaro šio proceso metu.

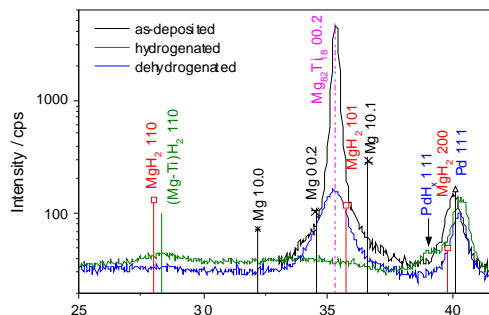
Ploni apie 200 nm storio AZ31 ar AZ31 su Ti sluoksniai buvo suformuoti magnetroninio garinimo būdu naudojant įrenginį UNIVEX 350. Baigus garinti šį sluoksnį, tuoj pat ant jo viršaus užgarinamas ~10 nm storio Pd sluoksnis. Tirtieji sluoksniai garinti ant poliruoto nikelio ir stiklo padėklų. Elektrocheminis įvandenilinimas vykdytas 3M KOH vandeniniame tirpale galvanostatinėse sąlygose. Įvandenilinimo/išvandenilinimo metu susidarę junginiai tirti rentgeno spindulių difraktometru D8 Advance, naudojant Cu  $K\alpha$  spinduliuotę ir slystančio kampo metodiką.

Įvandenilinant AZ31 lydinį  $MgH_2$  susidaro ploname paviršiaus sluoksnyje, o didžiojoje AZ31 lydinio dalyje sudaro vandenilio kietasis tirpalas šiame lydinyje (pav.1a).

(a)



(b)



Pav.1 Rentgenogramos AZ31 lydinio (a) ir AZ31 lydinio su Ti (b): prieš įvandenilinimą (juodos kreivės), po įvandenilinimo (žalios) ir po išvandenilinimo (mėlyna).

Įvandenilinant AZ31 lydinį su 18 atominių % Ti visas lydinys virsta hidridu: nedidelę dalį hidrido sudaro rutilo struktūrą turintis  $(Mg-Ti)H_2$ , o likusiąją - amorfinis hidridas (pav.1b). Išvandenilinimo metu  $(Mg-Ti)H_2$  suirsta pilnai, o amorfinis hidridas suirsta ne visas, kadangi magnio-titano kietojo tirpalo difrakcinė smailė 00.2 po išvandenilinimo nepasiekia prieš įvandenilinimą buvusio intensyvumo. Kubinio hidrido  $Mg_7TiH_x$  ( $x \approx 12,7-16$ ) neaptikta. Pastebėta anomali įvandenilinto Pd difrakcinių smailių elgsena: jos pasislenka į didesniųjų difrakcijos kampų pusę, o ne į mažesniųjų, kaip paprastai įvyksta padidėjus Pd kristalinei gardelei dėl joje įsiterpusio vandenilio. Mūsų manymu tai susiję su dideliais tempimo įtempimais, susidaranciais AZ31 lydinyje įvandenilinimo metu. Dėl šios priežasties plonoje Pd plėvelėje susidaro dideli spaudimo įtempimai, sukiantis difrakcinių smailių poslinkį į didesniųjų difrakcijos kampų pusę.

## Literatūra:

1. G. Liang, J. Hout, S. Boily, A. Van Neste, R. Schultz. *J. Alloys Comp.* **291** (1999) 295.
2. P. Vermeulen, R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten. *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 27.
3. N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino, H. Fujii. *J. Alloys Comp.* **420** (2006) 46.
4. L. Pranevičius, D. Milėčius, L.L. Pranevičius, G. Thomas. *J. Alloys Comp.* **373** (2004) 9.

# ELEKTROLITINĖS NI-W DANGOS IŠ CITRATINIO TIRPALO BE ŠARMINIŲ METALŲ

R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, R. Giraitis, A. Selskis

Chemijos institutas, A.Goštauto 9, Vilnius

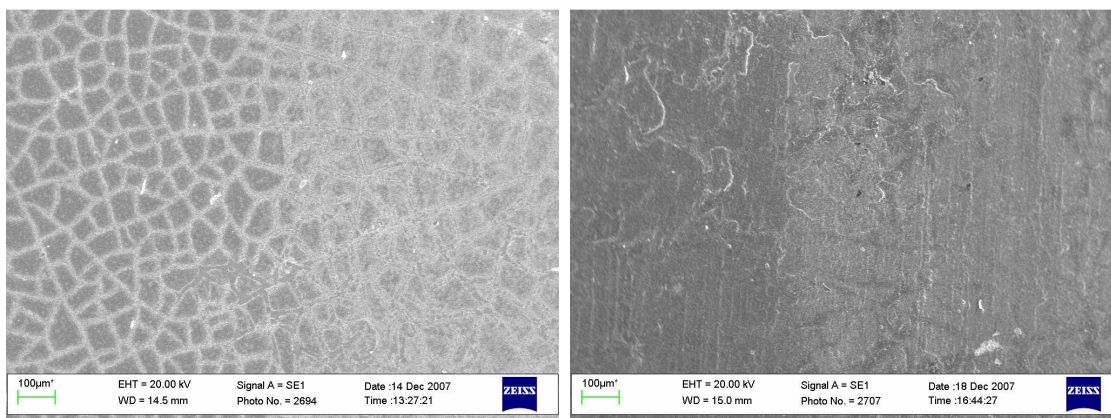
E-mail:juskenas@ktl.mii.lt

Elektrolitiniai geležies grupės metalų lydiniai su sunkiai besilydančiais metalais Mo, W ir Re randa platų pritaikymą šiuolaikinėje pramonėje, todėl išlieka nemažas susidomėjimas šiais lydiniais. Ankstesniuose darbuose [1,2] esam parodę, kad elektrolitiniai Ni-W lydiniai nėra tokie gryni, kaip tvirtina nemaža dalis juos tyrinėjusių mokslininkų. Toli gražu ne visas volframo kiekis, nustatytas rentgeno spektrinės analizės metodu (EDX) skenuojančiuose elektroniniuose mikroskopuose (SEM), yra volframo kietojo tirpalo nikelyje būsenoje. Mūsų atlikta elektrolitinių Ni-W lydinų, iškaitintų 1000 °C temperatūroje argono ir vandenilio dujų aplinkoje, rentgeno fazinė analizė (XRD) įrodė, kad į lydinį terpiasi volframatai ir citratai. Vandenilio aplinkoje aukštoje temperatūroje volframatai dažniausiai redukuojasi iki gryno metalinio volframo, tuo tarpu argono aplinkoje juos redukuoja anglis arba anglies monoksidas, susidarantys aukštoje temperatūroje irstant citratams. Šio proceso metu sudaro mišrūs karbidai: Ni<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, Ni<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C. Vėlesni mūsų tyrimai parodė, kad, esant pH < 4,5, į Ni-W dangas terpiasi ir natrio volframas, kaitinimo metu virstantis į Na<sub>0,58</sub>WO<sub>3</sub>. Daugelis kitų autorių tvirtina, kad citrato kiekis tirpale turi būti ≥ už Ni(II) ir volframatų bendrą kiekį. Mūsų naudotame tirpale buvo (mol dm<sup>-3</sup>): 0,1 NiSO<sub>4</sub>, 0,3 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ir 0,28 Na<sub>3</sub>Cit. Galima teigti, kad būtent su tokia tirpalo sudėtimi susijęs volframatų ir citratų terpimasis, tačiau mūsų atlikta kitų autorių XRD rezultatų analizė patvirtino, kad ir dangose, nusodintose iš „teisingos“ sudėties tirpalų, iškaitinus susidaro NiWO<sub>4</sub> ir mišrūs karbidai [3,4].

Iki šiol nėra pilnai išaiškinta priežastis, dėl kurios ženkliai padidėja Ni-W dangų kietumas, kai jos iškaitinamos oro aplinkoje 600-650 °C temperatūroje 24 h, tačiau, iškaitinus aukštesnėse temperatūrose, kietumas ima mažėti. Viena galimų priežasčių – superlydinio susidarymas žemesnėje temperatūroje. Tai tokia lydinų nikelio pagrindu struktūra, kai W kietojo tirpalo nikelyje (dar vadinamo γ faze) matricoje susidaro smulkūs intarpai γ' fazės – Ni<sub>3</sub>W, turinčios primityviąją kubinę gardelę. Gali būti, kad besiterpiantis į dangą natrio volframas trukdo pastarosios fazės susidarymui ar bent jau apsunkina jos aptikimą XRD metodu, nes Na<sub>0,58</sub>WO<sub>3</sub> turi tą pačią kubinę gardelę ir panašų gardelės parametą.

Šiame darbe atlikti tyrimai Ni-W dangų, nusodintų iš tirpalo be Na jonų – naudoti (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ir citrinos rūgštis. Kaip ir ankstesniame darbe, tyrinėtoms dangoms, 3 valandas iškaitintos 1000 °C temperatūroje argono ir vandenilio dujų aplinkoje ir 24 h 600 °C temperatūroje ore. Dangos tirtos XRD, EDX, SEM ir AFM metodais.

Kaip ir tirpalų su Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> atveju, dangų, iškaitintų vandenilio ir argono aplinkoje, fazinė sudėtis skiriasi – susidaro atitinkamai gryno volframo ir mišriųjų karbidų fazės. Užfiksuoti nedideli kiekiai smulkiakristalinio intermetalinio junginio Ni<sub>4</sub>W, kuris nebuvo aptiktas dangose iš tirpalo su Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Ore iškaitintose dangose susidarė kubinis WO<sub>2</sub>, heksagoninę gardelę turintis volframo karbidas, o mišrūs karbidai nebuvo aptikti. Vandenilio ir argono aplinkoje iškaitintų dangų SEM tyrimai parodė, kad volframas, susidarantis dangas kaitinant vandenilyje, kaupiasi γ fazės grūdelių ribose, sukeldamas dangoje įtempimus ir to pasekmėje atsirandančius dangos įtrūkimus. Dangas kaitinant argono dujose susidarantys mišrieji karbidai, matyt, tolygiau pasiskirsto γ fazės matricoje ar jos kristalinių ribose, sukeldami mažesnius įtempimus, nes taip iškaitintose dangose įtrūkimų yra mažiau.



Ni-W dangų, 3 h kaitintų 1000 °C temperatūroje, SEM fotografijos: kairėje –kaitinta H<sub>2</sub> aplinkoje, dešinėje – argono dujose.

## Literatūra:

1. R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitienė, V. Karpavičienė and V. Kapočius. Appl. Sur. Sc. **253** (2006) 1435.
2. R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, R. Giraitis. Electrochimica Acta **54** (2009) 2616.
3. T. Yamasaki, Mater.Phys.Mech. **1** (2000) 127.
4. M. Donten, J.Solid State Electrochem. **3** (1999) 87.

**APPLICATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LIGANDS  
FOR ALKALINE ELECTROLESS COPPER PLATING SYSTEMS:  
ELECTROLESS COPPER DEPOSITION USING CITRIC ACID AS Cu(I) LIGAND**

**V. Kepenienė, E. Norkus, J. Jačiauskienė, I. Stalnionienė and G. Stalnionis**

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

*E-mail:virginalis@chi.lt*

Since it is known that Cu(II) ions form soluble complexes with citrate anions in alkaline medium, the aim of the study presented herein was to evaluate the electroless copper deposition process in solutions containing citrate as the Cu(II) ligand.

Trisodium salt of citric (2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic) acid, forming sufficiently stable complexes with copper(II) ions in alkaline solutions, was found to be a suitable ligand for copper(II) chelating in alkaline (pH > 12) electroless copper deposition solutions. Reduction of copper(II)-citrate complexes by hydrated formaldehyde was investigated and the copper deposits formed were characterized. The thickness of the compact copper coatings obtained under optimal operating conditions in 1 h reaches ca. 3  $\mu\text{m}$  at ambient temperature. The plating solutions were stable and no signs of Cu(II) reduction in the bulk solution were observed. Results were compared to those for systems operating with other copper(II) ligands. Solution equilibria were discussed and itemized.

# THE SOME REASON OF BIOCORROSION PROCESSES AT METALS (STEEL, Al) SURFACE.

**A.Lugauskas, A. Selskienė, A. Narkevičius, D. Bučinskienė, D. Andziulevičius**

*Institute of chemistry, A. Goštauto-9, LT-01108, Vilnius*

*E-mail: lugauskas@chi.lt*

The study of microbial interactions with metallic recently to the formulation of a unifying electron-transfer hypothesis of bio corrosion using microbial influenced corrosion of ferrous metals as a model system [1]. According to this hypothesis, biocorrosion is a process in which metabolic activities of microorganisms supply insoluble products that can accept electrons from the base metal. This sequences of biotic and abiotic reactions products a kinetically forwarded pathway of electron flow from the metal anode to the universal electron acceptor, oxygen.

The role that organic component, i. e. the biofilm matrix, plays in the electron transfer process has not been considered in the unified electron transfer hypothesis, despite evidence that enzymes active within the biofilm matrix and metal ions bound by extra cellular polymeric substances can catalyze cathodic reactions [2]. These are generally lower than for concentrated solutions. The magnitude of the corrosion currents is sufficient to produce significant corrosion of steel [3]. Same of authors [4]. showed that the inhibitory action of fungi to Fe and Al corrosion lies primarily in increase of charge transfer resistance through the inner oxide layer. Microbial influenced corrosion acceleration was ascertained for zinc while corrosion inhibition was typical of aluminum.

Biodegradation of metals is a fairly new field in microbiology and not assessable to conventional microbiological methods. The aim of ours study was to determine the influence of 5 species of micromycetes (*Chrysosporium merdarium*, *Penicileum cyclopuim*, *Arthrinium phueosporium*, *Clodosporium herbarum*, *Aspergillus niger*), obtained from metals, exposed to natural environmental conditions for a long time (0.5 to 2 years) on steel and Al, which are the main constituents of construction materials of technical purpose used in the natural environmental. The investigation were carried out in the following directions: fungi interaction with metal surface; products of metal surface and fungi interaction; metal surface morphology after fungi impact, anemometric evaluation of changes in the surface of metals (Fe, Al), the corrosion rate was evaluated using polarization resistance as a criterion.

Micromycetes is a strong ecologic factor, capable of changing polarization resistance, including metal oxidation processes, promoting or in some cases stabilizing or decreasing corrosion processes. The influence of various species of micromycets on metals is differing.

## References

1. Hamilton W.A. Biofouling **19** (2003); pp 65-76.
2. Beech J. B Sunner J.A. Current Opinion in Biotechnology. **15**(2004); p.p.181-186.
3. Little B, Ray R. Corrosion, **58**(2002); p.p. 424-431.
4. Juzeliūnas E., Ramanauskas R., Lugauskas A., Samulevičienė M., Leinartas K. Electrochemistry Communication, **7**(2005); p.p. 305-311.

# RAMAN SPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF THE STABILITY OF POLY(MELDOLA BLUE) MODIFIED GOLD ELECTRODE

**R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas**

*Institute of Chemistry, Goštauto 9, LT-01108 Vilnius*

*E-mail: rema@chi.lt*

Meldola blue, a phenoxazine dye is widely used as redox mediator in the amperometric detection of a variety of analytes including NADH, lactate, ascorbic acid and others [1,2], therefore its stability is an actual problem. We have applied Raman spectroscopy for in situ analysis of poly(Meldola blue) stability towards applied potential ranging from -0.6 to +0.2 V (vs. Ag/AgCl) in the phosphate buffer of pH 7.

The dye compound was electropolymerized on Au electrode by means of cyclic voltammetry in the solution, containing 0.001 M Meldola blue, 0.02 M phosphate buffer and 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6.9) by scanning electrode potential from -0.6 to 1.0 V with scan rate of 100 mV/s. The midpoint potential of modified electrode was found to be -0.05 V vs. Ag/AgCl.

The changes under applied potential of the poly(Meldola blue) film were monitored by Raman spectroelectrochemical method with excitation wavelength at 785 nm (10mW) [3]. Two Raman bands were chosen for relative intensity measurements: 1) the band near 1631 cm<sup>-1</sup> associated with aromatic ring C=C stretching vibrations, and 2) the band at 1181 cm<sup>-1</sup> concerned with ring C-H in-plane deformations.

From the slope of the linearized data of relative band intensity change with applied potential time, the first-order kinetic rate constants of the decomposition were calculated. In the pH 7 buffer solution poly(Meldola blue) degradation first-order constants were found to vary between  $8.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $6.51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $r=0.92-0.95$ ) for applied electrode potentials in the range from -0.6 to +0.2 V, respectively.

## References

1. C.M. Maroneze, L.T. Arenas, R.C.S. Luz, E.V. Benvenuti, R. Landers, Y. Gushikem. *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 4167-4175.
2. R.F. de Castilho, E.B.R.de Souza, R.V.da Silva Alfaya, A.A. da Silva Alfaya. *Electroanalysis*, **20** (2008) 157-162.
3. R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas. *Journal of Colloid and Interface Science*, **336** (2009) 195-199.

# THE INFLUENCE OF CARBON NANODERIVATIVES ON THE ELECTROCODEPOSITION OF COPPER NANOCOMPOSITE COATINGS

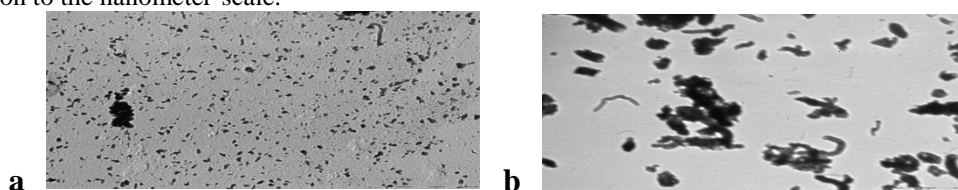
V. Medelienė<sup>1</sup>, V. Stankevič<sup>2</sup>, R. Juškėnas<sup>1</sup>, M. Kurtinaitienė<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of chemistry, A. Goštauto 9, LT 01107 – Vilnius, Lithuania

<sup>2</sup> Semiconductor physics institute, A. Goštauto 11, LT 01107 – Vilnius, Lithuania

viktorija.medeliene@gmail.com

The primary attention in obtaining the metal matrix composite coatings by electrodeposition with metals and alloys was devoted to the particles of micrometer-size. The coatings formed have a dispersion-hardened heterogeneous metallic matrix with an evenly distributed solid phase of particles of oxides, carbides *etc* and traditionally are used in the automotive industry and in the aeronautics as wear, corrosion and high-temperature oxidation resistance coatings [1]. Our work illustrates the concepts of the formation of metal matrix composite coatings in aqueous electrolyte-suspensions with carbon nanoderivatives (CN) (Fig. 1), especially their alteration in acid copper electrolyte-suspension as well as on the cathode during electroreduction of copper. Indisputable fact is that nanophases have recently generated considerable scientific interest because of the improvements in a variety of properties that are expected to result from grain-size reduction to the nanometer-scale.



**Fig. 1.** TEM (Morgagni 268) image of carbon nanoderivatives (CN) synthesized at  $800 \pm 10$  °C by catalytic chemical precipitation and decomposition of carbon black or / monoxide by Boudouard reaction using a  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  catalyst precursor (CN 1) (a). 5 %  $\text{H}_2\text{S}$  gas was injected into separate stream of gaseous media (CN 2) (b)\*.

The investigated carbon nanoderivatives (CNs 1 and 2) stimulated formation of nanostructured crystallitic coatings with a smoother relief than that of pure copper coating. The hardness of pure copper coating reaches  $190 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ , while the hardness of the copper nanocomposite coatings increases up to  $300 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ . The electrical resistance of copper composite coatings slowly increases, when the optimal concentration of both carbon nanoderivatives is exceeded in electrolyte-suspension. It should be noted that the fraction of nanoderivatives commonly is low due to a high threshold of "penetration" into growing coating layers in a strong nanostructured electrolyte-suspension. A new generation of copper nanocomposite coatings has been obtained. It is known that graphene is the name given to individual sheets of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon bound of which crystalline graphite, the most thermodynamically stable form of carbon, is composed. The bonds between the graphene planes are very weak [2]. Crystalline forms of carbon nanoderivatives are identified by XRD analysis with crystals lattices of graphite and a quasi-stable solid  $\text{FeC}_3$  solution of angstrom-size. Graphite oxidizes in the aerated strongly acidic copper electrolyte to graphite oxide, which is soluble in aqueous electrolyte. It is then that graphene layers can be disengaged and separated. According to [2, 3], positive charged graphene layers in graphite play a similar role as positive ions in crystal lattice of metals. Similarly to graphite, electrical conductive and positively charged graphene can interact with the cathode and codeposit with copper. XRD analysis shows that crystallographic orientation of copper crystal growth is changed, when copper composite coatings are formed with carbon nanoderivatives. Thus, incorporated into copper matrix graphite oxides and/or graphenes of angstrom-size generated changes in copper coating properties and material durability.

The coexistence of these mobile graphene planes improved the characteristics of a new class of graphene-based materials and widened their perspective use in a variety of applications. Graphene sheets are predicted to have a range of unusual properties. Their thermal conductivity and mechanical stiffness markedly exceed the values for graphite, their fracture strength should be comparable to that of carbon nanotubes for similar types of defects *etc*. One possible route to put these properties to practical use would be to incorporate graphene sheets in a composite material. Graphene has been used as reinforcement in polymer composites as a less expensive substitute for carbon nanotubes. Graphite, inexpensive and available in large quantities, unfortunately does not readily exfoliate to yield individual graphene sheets without mechanical or chemical treatment. Although graphite is known as one of the most chemically inert materials, graphene, which is a single atomic plane of graphite, can react with atomic hydrogen, which transforms this highly conductive semimetal into an insulator - graphane. The obtained graphene derivative - graphane is crystalline and retains the hexagonal lattice, but its period becomes markedly shorter than that of graphene [4].

**Acknowledgments\***. Authors thank to prof. J Barkauskas and dr. A. Rukšėnas for carbon nanoderivatives synthesis (VU, DCh, Vilnius, Lithuania)

## References

1. V. Medelienė. Jahrbuch Oberflächentechnik ( ISBN 978-3-874880-245-1) Band 64 (2008) 310.
2. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos. Nature. 438 (2005) 197.
3. F. Rozploch, J. Patyk and J. Stankowski. ACTA PHYSICA POLONICA. A 112 (3) (2007) 557.
4. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov. Science. 30 January, 323 (5914) (2009) 610.



# FUNGI DETECTED ON THE STEEL UNDER THE PROTECTION OF ZINC POLYMERIC COATING EXPOSED AT ATMOSPHERIC CONDITIONS.

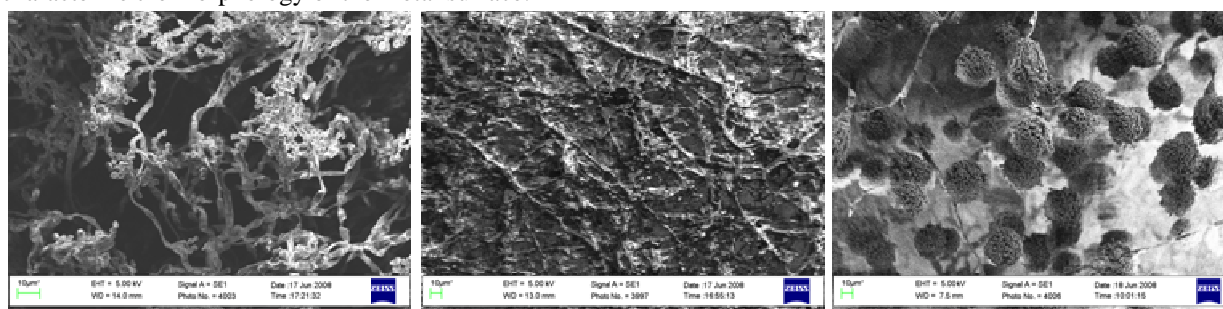
A. Narkevičius, D. Bučinskienė, R. Ramanauskas, A. Lugauskas, A. Selskienė,  
D. Andziulevičius

*Institute of Chemistry, A. Goštauto-9, LT-01108, Vilnius*

*E-mail: narkeval@chi.lt*

Biocorrosion processes on metal surface are associated with microorganisms or the products of their metabolic activities, including enzymes, ex polymers, organic and inorganic acids, as well as volatile compounds such as ammonia or hydrogen sulfide. Various mechanisms of biocorrosion, reflecting the variety of physiological activities carried out by different types of micromycetes are identified and recent insights into these mechanisms reviewed. Fungi are well known to produce organic acids, and are capable to enforce of contributing to microbial influenced corrosion. Fungi survival in such environment is determined by their metabolism peculiarity, their ability to adopt themselves and transform their enzymatic system for specific assimilation process [1]. Metal corrosion process depends on atmosphere pollution by various chemical compounds, especially chlorides and sulphure dioxide, and time of wetness (time period in witch an electrolyte film exists on the metal surface) parameter as well [2].

Steel plates (100x150x1 mm) covered with polymeric zinc coatings were exposed for 1.5 years under various environmental conditions: on the coast of Baltic see (Neringa, Preila), in the rural zone (Moletai distr., Kulioniai village) and in the suburban of Vilnius city, Visoriai). The contamination of polymeric zinc coatings by mitosporic fungi were detected after 0,5, 1 and 1.5 years of the exposure, fungi were separated and identified. In all the trial period 30 fungi species were detected on the steel, covered with polymeric zinc coatings, exposed in all sites mentioned. A lot of certain fungi species were finding only in the particular sites: in Preila village-19 species, in Moletai town- 20, in Visoriai suburban-25. A scanning electron microscope EVO 50EP (Carl zeiss SMTAG, Germany) was used to characterize the morphology of the metal surface.



Neringa, Preila

Molėtai, Kulionys

Vilnius, Visoriai

Figure1. The general view of the development of micromycets on the steel, covered with the polymeric zinc coating after 1 year exposition under different landscape conditions.

The mass lost of the coatings after 1.5 years exposition was established, and the amount of rusted zinc in the exposed coatings by the conventional solution method was estimated. The changes of coatings electrochemical data were also established.

Table: The mass change of polymeric zinc coatings and mass loss of the coatings through corrosion after exposition under various environmental conditions

Exposure location and duration	Mass change of Zincpolymeric coatings (g/m <sup>2</sup> ) depending on the exposition duration			Mass losses of Zincpolymeric coatings (g/m <sup>2</sup> ) after removal of corrosion products		
	0,5 year	1 year	1,5 year	0,5 year	1 year	1,5 year
Preila	-9,7	-3,4	6,3	23,9	26,8	36,6
Molėtai	2,4	-6,3	-2,6	15,1	22,4	27,5
Visoriai	-1,5	1,5	-1,9	16,4	17,8	22,6

## References

1. Nogiub A., Monsfeld F., *Electrochim. Acta* **47** (2002) 2319.
2. Ramanauskas R., Juzeliūnas E., Narkevičius A., Bučinskienė D., Lugauskas A., Pečiulytė D., Levinskaitė L., Ulevičius V., Jasinevičienė D., **16**, *Chemija*. Nr.18 (2005) p.p 25-34.
3. Lugauskas A., Bridžiuvienė D., Narkevičius A., Ivaškevič E. *Микология и фитопатология*. **38** вып. 5, (2004) с.с 54-61.

# MORPHOLOGY OF ELECTRODEPOSITED TUNGSTEN OXIDE LAYERS ON STAINLESS STEEL SUBSTRATE

S. Ostachavičiūtė, E. Valatka

Kaunas University of Technology, Department of Physical Chemistry, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Lithuania  
E-mail: evalatka@ktu.lt

Tungsten oxide has been widely studied as a material because of its suitability for various applications.  $\text{WO}_3$  is one of  $n$ -type semiconductors with great electrochromic properties [1, 2], so it is relevant material for displays and smart windows. Due to its relatively high electric conductivity and photosensitivity,  $\text{WO}_3$  is also used in gas sensing [3], it may be one of the promising electrode materials in wastewater treatment [4], photoelectrochemical hydrogen production [5] and decomposition of organic pollutants [6].

The aim of this work was to prepare tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) coatings on AISI 304 stainless steel by using electrochemical deposition and to study their morphology when depositing under various conditions and using electrolytes of different composition. This work is relevant to developing a photoelectrochemical method for the generation of hydrogen and oxygen from aqueous solutions.

$\text{WO}_3$  coatings on stainless steel were prepared by electrochemical deposition under both potentiostatic and galvanostatic conditions. The synthesis was carried out by using peroxy – tungstic acid solutions  $0.1 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 + 0.1 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0.3 \text{ M HNO}_3$  and in the presence of different quantities of selenious acid ( $0 \div 0.01 \text{ M H}_2\text{SeO}_3$ ). The electrochemical measurements were performed with a computer-controlled *Autolab PGSTAT12* (Ecochemie, The Netherlands) potentiostat / galvanostat. The GPES<sup>®</sup> 4.9 software was used for the collection and treatment of experimental data. A photoelectrochemical quartz cell was employed, and these electrodes were used: AISI 304 stainless steel as a working electrode, Ag, AgCl | KCl (sat) as a reference electrode and platinum wire (geometric area about  $15 \text{ cm}^2$ ) as a counter electrode. The obtained tungsten oxide coatings were characterized by photovoltammetry, differential scanning calorimetry–thermogravimetry (DSC–TG), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD).

The results of the experiment show that the most uniform and mechanically stable  $\text{WO}_3$  coatings can be electrochemically deposited either potentiostatically at  $-0.35 \text{ V}$  potential for 20 min, or galvanostatically at the current density of  $5 \text{ mA/cm}^2$  for 10 min. XRD analysis revealed that the as-deposited tungsten oxide coatings are amorphous. Heat treatment at  $400^\circ\text{C}$  results in the formation of monoclinic  $\text{WO}_3$ . Selenious acid supplement to the electrolysis bath improves quality of  $\text{WO}_3$  coatings, and its photoelectrochemical activity too.

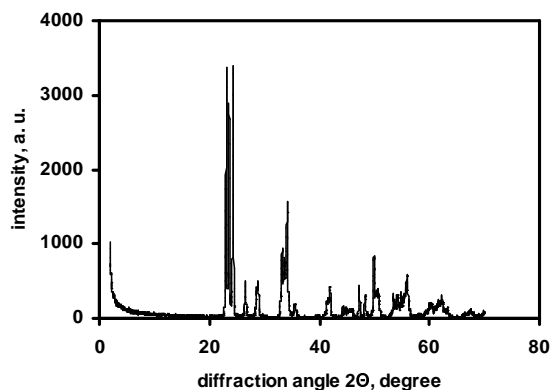
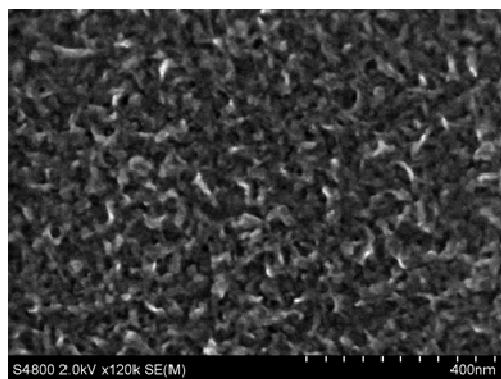


Fig. 1. SEM micrograph of as-deposited  $\text{WO}_3$  coating Fig. 2. XRD spectra of  $\text{WO}_3$  coating treated at  $400^\circ\text{C}$

## References

1. C.G. Granqvist. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **60** (2000) 201 – 262.
2. X. G. Wang, Y. S. Jang, N. H. Yang, Y. M. Wang, L. Yuan, S. J. Pang. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63** (2000) 197 – 205.
3. T. Hyodo, Y. Tominaga, T. Yamaguchi, A. Kawahara, H. Katsuki, Y. Shimizu, M. Egashira. *Electrochemistry* **71** (6) (2003) 481 – 483.
4. H. Habazaki, Y. Hayashi, H. Konno. *Electrochimica Acta* **47** (2002) 4181 – 4188.
5. G. R. Bamweda, H. Arakava. *Appl. Catal.* **210** (2001) 181 – 191.
6. M. Hepel, J. Luo. *Electrochimica Acta* **47** (2001) 729 – 740.



# SPONTANEOUS DEPOSITION OF Sb ON Pt: CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY

**V. Pautienienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė,  
A. Sudavičius, G. Stalnionis and Z. Jusys<sup>#</sup>**

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

*<sup>#</sup>Ulm University, Albert-Einstein-Allee 47, D-89069 Ulm, Germany*

*E-mail: vilija.pautieniene@chi.lt*

We introduce a method for Pt surface modification through spontaneous deposition of both antimony oxy-species and antimony metal for fabrication of the fuel cell catalysts via: *i*) Pt immersion into  $\text{SbCl}_3/\text{HCl}$  solution under open-circuit conditions; *ii*) subsequent rinsing of the surface by pure water.

The resulting Sb-modified Pt surfaces were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and tested in electrooxidation reactions of formaldehyde, methanol and formic acid.

The XPS analysis confirms the presence of irreversibly adsorbed Sb oxy-species and metallic Sb on the Pt surface. The acid treatment of Sb-modified platinum shows a significant decrease in Sb species coverage.

The spontaneously Sb-modified Pt catalyst shows ca. 0.2 V more negative for formaldehyde and methanol oxidation, while have insignificant effect on formic acid oxidation, compared to un-modified Pt. Formaldehyde and methanol oxidation is proposed to be enhanced in the low potential region due to OH species adsorption on the Sb-modified surface, required for poisoning  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oxidation. A negligible effect of Sb modification on formic acid oxidation can be explained by the direct oxidation of formic acid to  $\text{CO}_2$  which does not require  $\text{OH}_{\text{ad}}$  species.

The proposed method must be further improved to develop optimal Sb species coverage by varying the concentration of modifying solution and/or modification time. The method could be easily adopted for the tailored nano-structured fuel cell catalyst formulations.

**APPLICATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LIGANDS  
FOR ALKALINE ELECTROLESS COPPER PLATING SYSTEMS:  
ELECTROLESS COPPER DEPOSITION USING GLYCEROL AS Cu(II) LIGAND**

**K. Prušinskas, E. Norkus, I. Stalnionienė and J. Jačiauskienė**

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, LT-01108 Vilnius, Lithuania*

*E-mail: kespru@chi.lt*

The aim of the presented work was to investigate peculiarities of electroless copper deposition from solutions containing glycerol (1,2,3-propanetriol) as copper(II) chelating agent under earlier specified conditions, i. e. 0.05 mol l<sup>-1</sup> copper(II), 0.15 mol l<sup>-1</sup> formaldehyde, excess of ligand (glycerol), pH > 12, 20 °C temperature, and compare the results with those obtained for systems operating at the same conditions, but using different ligands.

Glycerol forming sufficiently stable complexes with copper(II) ions in alkaline solutions, was found to be a suitable ligand for copper(II) chelating in alkaline (pH > 12) electroless copper deposition solutions. Reduction of copper(II)-glycerol complexes by hydrated formaldehyde was investigated and the copper deposits formed were characterized. The thickness of the compact copper coatings obtained under optimal operating conditions in 1 h can reach ca. 3-4 μm at ambient temperature. The plating solutions were stable and no signs of Cu(II) reduction in the bulk solution were observed during the experiment time. Results were compared to those for systems operating with other copper(II) ligands. Solution equilibria were discussed and itemized.

# BISLUOKSNĖS FOSFOLIPIDINĖS MEMBRANOS FORMAVIMO ANT Au PAVIRŠIAUS TYRIMAS TAIKANT PJEZOELEKTRINIO KVARCO JUTIKLIO METODĄ

T. Ragaliauskas<sup>1</sup>, D. Plaušinitis<sup>1</sup>, G. Valinčius<sup>2</sup>, R. Budvytytė<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fizikinės chemijos katedra, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius.

<sup>2</sup> Biochemijos institutas, Mokslininkų g. 12, LT-08662, Vilnius.

E-mail: deivis.plausinaitis@chf.vu.lt

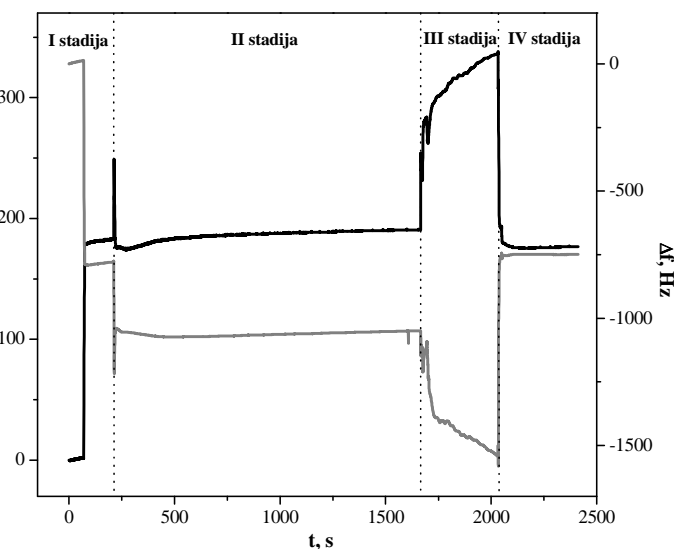
Nuo 1985 metų, kai Tamm ir McConnelli [1] pasiūlė metodą leidžiantį modeliuoti ląstelės membraną, išaugo susidomėjimas šia sritimi dėl paties modelio paprastumo. Tai leido taikyti fundamentines ir tikslines studijas, t.y. tyrinėti membranos struktūrą, paviršių, dinamiką, elektrochemines savybes bei sąveiką su kitais objektais. Taip pat šias membranas imta taikyti kaip biologinius jutiklius. Vienas iš šio metodo privalumų - suformuota membrana pasižymi dideliu stabilumu bei ilgaamžiškumu, todėl galima taikyti įvairių tyrimo techniką, bei pats formavimas gali būti atliekamas ant įvairių paviršių, kaip tarkim, stiklo, silikono ar metalų, pvz. platinos, aukso. Todėl šio darbo tikslas buvo: suformuoti bisluoksnę fosfolipidinę membraną ant aukso paviršiaus bei pjezoelektrinio kvarco jutiklio metodu iširti jos formavimosi ir nutirpinimo procesus [2].

Fosfolipidinis bisluoksnis buvo formuojamas ant aukso elektrodu padengto pjezoelektrinio kvarco jutiklio, kuris prieš tai 12 valandų laikomas tiolinių junginių etanolio tirpale [3]: ilgą anglies atomų grandinę turinčio tiolio (20-tetradeciloksi-3,6,9,12,15,18,22-heptaoksaheksatrikontano-1-tiolio) bei merkaptotanolio mišinyje. Kvarco jutiklį įtvirtinus celėje, pastaroji buvo užpildoma fosfolipido (1,2-difitanoil-sn-glicero-3-fosfocholino) tirpalu etanolyje (I stadija, 1 pav.). Praėjus kelioms minutėms buvo vykdomas etanolio pakeitimas buferiniu tirpalu (pH 7,2) (II stadija, 1 pav.). Praėjus pasirinktam laikui buferinis tirpalas pakeičiamas absoliučiuoju etanoliumi (III stadija, 1 pav.), o po kelių minučių celėje esantis etanolis vėl keičiamas buferiniu tirpalu (IV stadija, 1 pav.). Viso šio proceso metu buvo registruojami pjezoelektrinio kvarco jutiklio du dydžiai: rezonansinio dažnio  $\Delta f$  bei ekvivalentinės varžos  $\Delta R$  pokyčiai.

Fosfolipidinio bisluoksnio formavimo metu (II stadijos pradžia) buvo stebimas 310 Hz rezonansinio dažnio ir 27  $\Omega$  ekvivalentinės varžos pokyčiai (1 pav.) nutirpinto bisluoksnio atžvilgiu (IV stadija). Fosfolipidinio bisluoksnio buvimą

įrodė ir taip vadinamas „tuščias“ eksperimentas, kuriuo metu celė vietoj fosfolipido tirpalo etanolyje užpildoma grynu etanoliumi. Buvo pastebėta, kad abiejų bandymų metu paskutinėse stadijose registruoti dydžiai (rezonansinis dažnis ir ekvivalentinė varža) sutapo. Remiantis teoriniais paskaičiavimais formuojantis bisluoksnei membranai ant jutiklio paviršiaus rezonansinio dažnio pokytis turėtų siekti apytikriai 30 Hz. Mūsų eksperimentų metu užregistruotas ženkliai didesnis dažnio pokytis gali būti susijęs su paviršiuje esančio skysčio fizikinių savybių (tankio ir klampumo) pakitimais. Tai patvirtina užregistruotas ekvivalentinės varžos  $\Delta R$  pokytis. Taip pat neatmetama galimybė, kad fosfolipidinio bisluoksnio formavimosi metu gali susidaryti fosfolipido sankaupos [4].

Išvada: tirpiklio pakeitimo metodu formuojant fosfolipidinę bisluoksnę membraną, buvo užregistruotas pjezoelektrinio kvarco jutiklio rezonansinio dažnio sumažėjimas ir ekvivalentinės varžos padidėjimas. Vykdomas bisluoksnio nutirpinimo eksperimentą buvo registruojamas priešingas reiškinys - rezonansinio dažnio padidėjimas ir



pav. Jutiklio rezonansinio dažnio pokyčio kreivės registruotos vykdant fosfolipidinio bisluoksnio formavimo ir tirpinimo eksperimentą; pilka kreivė – rezonansinio dažnio pokyčio  $\Delta f$  registravimas; juoda kreivė – ekvivalentinės varžos pokyčio  $\Delta R$  registravimas.

ekvivalentinės varžos sumažėjimas. Šie efektai parodo, kad pjezoelektrinio kvarco jutiklio metodas yra tinkamas tirti fosfolipidinių bisluoksnų membranų struktūroms ir jų savybėms.

## References:

1. H. M. McConnell, T. H. Watts, R. M. Weis, and A. A. Brian. *Biochim. Biophys. Acta.* 864, pp. 95–106, 1986.
2. C. A. Keller and B. Kasemo. *Biophysical Journal.* Volume 75, pp. 1397–1402, 1998.
3. D. J. McGillivray, G. Valinčius, D. J. Vanderah and W. Febo-Ayala. *Biointerphases.* Vol. 2, No. 1, 2007.
4. B. R. Dorvel, H. M. Keizer, D. Fine etc. *Langmuir.* 23, pp. 7344–7355, 2007.

# NANOMETRINIO STORIO PbSe SLUOKSNIŲ NUSODINIMAS ANT Ti ELEKTRODO

**I.Savickaja, P.Kalinauskas, R. Kondratas, A.Lukinskas.**

*Chemijos institutas, A.Goštauto 9,LT-01108, Vilniaus Universitetas, Vilnius*

*E-mail: savickaja@chi.lt*

Švino selenidas yra siaurajuostis puslaidininkis, kuris naudojamas infraraudonosios spinduliuotės jutiklių spindulių, lazerių ir kitų prietaisų gamyboje. Priklausomai nuo PbSe sluoksnių storio kinta draudžiamosios juostos plotis. Ši unikali savybė dar labiau praplečia PbSe panaudojimo galimybes.

Šiame darbe buvo tiriama galimybė nusodinti nanometriniu storio PbSe sluoksnį ant Ti elektrodo, kadangi šis metodas yra palyginus pigus ir technologiškai griežtai kontroliuojamas.

Iš rūgščių paprastų druskų tirpalų Pb ir Se skiriasi lengvai, ir šių procesų greitį limituoja difuziniai procesai. Iš šviežiai paruoštų tirpalų nusodinamos kokybiškos dangos. Tačiau šie tirpalai yra nestabilūs, susidaro mažai tirpaus PbSeO<sub>3</sub> nuosėdos. Tam, kad būtų galima padidinti tirpalų stabilumą, būtina naudoti ligandus, kurie sudarytų pakankamai stabilius kompleksus su Pb jonais. Bandymų pagrindu buvo pasirinktas elektrolitas: Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>+ KCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>+ trilonas B, pH -10. Tokiuose tirpaluose Se išskyrimas prasideda, esant beveik 500mV teigiamiesiems potencialams negu Pb, o jo išsiskyrimo greitį riboja kinetiniai reiškiniai. Tačiau, kai tirpale yra kartu Se ir Pb jonai, švino išsiskyrimas palengvėja ir prasideda kartu su Se išsiskyrimu. Priklausomai nuo Pb ir Se koncentracijų santykio bei elektrolizės parametrų galima keisti Pb ir Se santykį dangoje. Ekvivalentinių koncentracijų tirpaluose, esant potencialui -1,0V, dangoje nustatoma 8,0 % Se, o esant potencialui -1,2 V Se dangoje nerandama. Ilgėjant dangos nusodinimo laikui, Se kiekis paviršiuje mažėja ir po 10 min paviršiuje jis nebenustatomas. Visose dangose, nusodintose iš tokių tirpalų, randamas didelis kiekis Pb oksidinių junginių bei priklausomai nuo potencialo, kuriam esant nusodinamos dangos, randami skirtingi kiekiai Se ir PbSe.

Nusodintos dangos nepasižymi fotoelektrinėmis savybėmis. Tačiau po anodinės dangų poliarizacijos natrio sulfito tirpale iki +0,8 V, jos tampa fotoelektriškai aktyvios ir virsta *p*- tipo puslaidininkiais. Po dangų anodinės poliarizacijos iki +1,3V jų fotoelektrinės savybės išnyksta. Poliarizuojant dangas katodiškai, fotoelektrinės savybės neatsiranda. Tiek anodiškai, tiek katodiškai poliarizuotų dangų paviršiuje nustatomas PbSe.

## Literatūra

1. Yu. A. Ivanova, D. K. Ivanov, E. A. Strelstov. *Electrochimica Acta* **53** (2008) 5051-5057.
2. R. Vaidyanathan, J.L. Stickney, U.H. Happek. *Electrochimica Acta* **49** (2004) 1321-1326.
3. M. Shandalov, Z. Dashevsky, Y. Golan. *Materials Chemistry and Physics*, **112**, (2008) 132-135.

# ELECTRODEPOSITION OF Cr-Co ALLOY FROM Cr(III) FORMATE-UREA BATH

S. Survilienė, a. Češūnienė, a. Selskis, r. Juškėnas, v. Jasulaitienė

*Institute of chemistry, a.gostauto 9, 01108 vilnius, lithuania*

Significant efforts have been made to develop environmentally acceptable cr electroplating based on a cr(iii) bath to replace cr(vi) baths. Decorative trivalent cr plating baths are used for deposition of thin (about 1  $\mu\text{m}$ ) cr coatings. Although some papers describe hard cr coatings deposited from cr(iii) electrolytes, the use of cr(iii) baths in industry is very limited because of chemical and electrochemical problems of  $\text{cr}^{3+}$  ions. The cr(iii) formate-urea bath provides excellent results regarding the current efficiency, deposit appearance and working lifetime of the electrolyte [1], however, this process is not sufficiently advanced for industrial operation. Therefore, it may be anticipated that an environmentally acceptable cr alloy electrodeposited from a cr(iii) bath will replace the conventional cr coating.

The aim of this work was to study the effect of  $\text{coCl}_2$  on electroreduction of chromium, structure and composition of the deposit obtained from the cr(iii) bath containing formate and urea as complexing agents.

The deposition rate, composition, phase state and structure of cr-co deposits were analysed.

The cr-co alloys were electrodeposited galvanostatically on the copper substrate with current densities ( $i_c$ ) of 20 and 30  $\text{a dm}^{-2}$  at a temperature of 50  $^\circ\text{C}$ . The quality of the deposits was assessed visually and by using an optical microscope. The coatings were characterized using the sem, xrd and xps methods.

the data obtained suggest that co, being an electropositive metal in comparison with cr acts as a catalyst, therefore, the electrodeposition of cr-co alloy from the cr(iii) bath begins on the cu substrate at a more positive potential than that of pure cr. Codeposition of cr with co, in contrast, impedes the electroreduction of cobalt ions. Thus, the electrodeposition of cr-co alloy occurs under acceleration of cr(iii) and inhibition of co(ii) ions electroreduction.

Concentration of $\text{CoCl}_2$ in Cr(III) bath $\text{g l}^{-1}$	Percentage of Co in Cr-Co alloy at. %
0.5	1.9
1.0	5.5
2.0	7.7
3.0	10.0
5.0	49.0
10.0	60.5

**Table 1.** Percentage of Co (at.%) in Cr-Co alloy (10  $\mu\text{m}$ ) plated on Cu substrate from Cr(III) bath at  $i_c = 30 \text{ A dm}^{-2}$  and temperature 50  $^\circ\text{C}$ .

It should be pointed out that the rate of electrodeposition decreases sharply when the concentration of  $\text{coCl}_2 \geq 3 \text{ g l}^{-1}$ . It is known [2] that, in order to simultaneously deposit two metals, the difference between their deposition potentials should be  $< 200 \text{ mv}$ . Otherwise, a more noble metal deposits predominantly which can even result in exclusion of a less noble metal. Such is indeed the case since the difference in the reduction potentials of  $\text{cr}^{3+}$  and  $\text{co}^{2+}$  is about 0.5 v. According to the data obtained, the Cr-Co alloy begins to deposit on the Cu substrate from the Cr(III) bath containing 2  $\text{g l}^{-1}$  of  $\text{CoCl}_2$  at -0.95 V, which is about 0.4 V more positive than that of pure Cr plating (-1.35 V) and about 0.1 V more negative than the potential of pure Co plating (-0.85 V). As Co is deposited at a much lower negative potential than Cr, it is conceivable, that Co covered the Cu surface before Cr deposition, therefore Cr nucleated on Co forming the alloy.

To characterize the phase state of cr-co deposit xrd spectra were recorded. The data obtained suggest that during electrodeposition of cr-co alloy the formation of the substitution solid solution is taking place since atomic radius of co (0.1258 nm) is close to that of cr (0.1249). The xrd pattern reveals that as-deposited cr-co alloy has an x-ray amorphous structure with the size of crystallites about 1.3 nm. The morphology of the deposit shows significant dependence of the nodular structure on the percentage of co.

The valence states of elements in the top layers of cr-co alloys were determined by xps [3]. The deconvoluted cr2p3 spectra show that the intensity of the peaks corresponding to the cr(iii) compounds decreases, whereas the one of the peaks at  $\text{be} = 574\text{-}574.2 \text{ ev}$ , which are characteristic of metallic  $\text{cr}^0$  [4], increases from surface to depth of the deposit. The deconvoluted spectra of co2p3 recorded before and after sputtering of a top layer show the presence of two components in each of these levels. The peaks at  $778.3 \pm 0.2 \text{ ev}$  and at around 779.6-781.2 ev correspond to the metal [5] and oxide [6] phases of cobalt, respectively. It should be pointed out that the percentage of cobalt was found to be higher in the cr-co alloy deposited at 20  $\text{a dm}^{-2}$  than that in the alloy deposited at 30  $\text{a dm}^{-2}$ . Thus, the xps spectra indicated the presence of oxide and metal phases for both metals in the top layers of as-deposited cr-co alloy.

## References

1. S. Survilienė, O. Nivinskienė, A. Cesūnienė and A. Selskis, *J. Appl. Electrochem.* **36**(6) (2006) 649.
2. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice*. Vol.1, P. 49, Academic Press, New York (1963).
3. S. Survilienė, V. Jasulaitienė, A. Češūnienė, A. Lisowska-Oleksiak, "*J. Solid State Ionics*, **179** (2008) 222-227.
4. E. Desimoni, C. Malatesta, P.G. Zamboni, J.C. Riviere, *Surf. Interface Anal.* **13** (1988) 173.
5. M. Oku, K. Hirokawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8** (1976) 475.
6. S.L.T. Andersson, R.F. Howe, *J. Phys. Chem.* **93**, (1989) 4913.

# ELEKTROCHEMINIŲ TYRIMO METODŲ TAIKYMAS EKOLOGIŠKOS AUGALINĖS PRODUKCIJOS KOKYBĖS TYRIMUOSE

D. Šileikienė, J. Pekarskas, T. Demikis

Lietuvos žemės ūkio universitetas, Studentų 11, Akademija, 53361, Kauno r.

Ekologinis ūkininkavimas Lietuvoje tampa vis populiariesnis, o ekologinės gamybos žemės ūkio produkcija sulaukia didesnio vartotojų susidomėjimo [2]. Ekologiškai ūkininkaujant galima naudoti tiek trąšas, tiek ir augalų apsaugos priemones, bet jos visos turi būti natūralios ar biologinės kilmės. [3]. Naudojant leistinas atestuotas priemones tirama jų įtaka produkcijos kokybei. Ekologiškos produkcijos kokybė vertinama ne tik pagal įprastinius cheminius metodus, bet ir pagal elektrocheminius [1]. Pagal nustatytus elektrocheminius rodiklius – pH, redokso potencialą ir savitąjį elektros laidį apskaičiuojama energetinė vertė P.

Darbo tikslas – ištirti ekologinėje gamyboje leidžiamų priemonių įtaką skirtingų burokėlių veislių kokybei, taikant elektrocheminius tyrimo metodus.

Darbo uždaviniai – nustatyti elektrocheminius burokėlių šakniavaisių parametrus, suskaičiuoti jų energetinę vertę P, ir įvertinti skirtingų priemonių panaudojimo įtaką energetinės vertės kaitai.

Tyrimų sąlygos ir metodika

Kalio trąšų įtakos burokėliams tyrimai vykdyti 2007 – 2008 m. LŽŪU Agroekologijos centro ekologinės gamybos ūkyje. Ūkyje vyrauja vidutinio sunkumo priemolio giliau glėžiški pasotintieji palvažemiai – PLb-g4 (*Endohypogleyi-Eutric Planosols – PLe-gln-w*), kurie buvo neutralūs (pH 6,9), didelio fosfaringumo (270,0 mg kg<sup>-1</sup>), kalingi (175,0 mg kg<sup>-1</sup>), vidutinio humusingumo (2,25 %), mineralinio azoto prieš sėją dirvožemyje rasta 9,34 mg kg<sup>-1</sup>, o bendro azoto 0,196 %. Burokėlių elektrocheminių rodiklių tyrimai atlikti LŽŪU Aplinkotyros laboratorijoje.

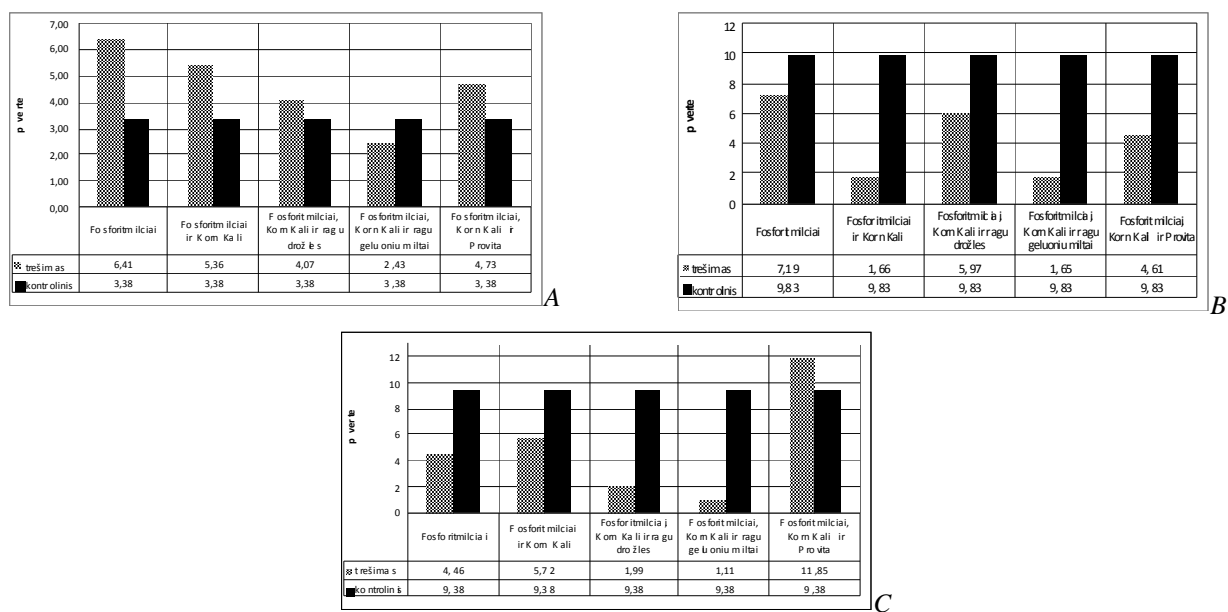
Elektrocheminių rodiklių, kurie reiškiami elektros srovės dydžiais, sąsajos su produkto kokybe apskaičiuotos naudojantis NERST'o lygtimi, surandant išvestinį dydį P [2]:

$$P[\mu W] = [29,07 \text{ mV} \cdot (rH - 2pH)]^2 \cdot \rho_0^{-1}$$

Šie matavimai teikia informaciją apie produkto energetinę vertę ir tinkamumą žmogaus organizmui, sveikumo būklę, amžių, subrendimo laipsnį, priklausomai nuo klimato sąlygų bei fiziologinių ypatybių. pH vertės reikšmė, esant ir statistškai patikimams skirtumams, nedidelė, nes pH vertės skirtumai dažnai pasireiškia tik šimtosiomis sveiko skaičiaus dalimis. rH vertės reikšmė proporcinga P vertei, elektrinis laidumas būna atvirkščiai proporcingas rH ir P vertėms. Vertingesni tie produktai, kurių P vertė ir rH vertė yra žemos, o rH<sub>0</sub> vertė aukšta [2].

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Nustatytos skirtingų trąšų įtaka burokėlių veislių *Bordo 237*, *Cylindra Detroit*, energetinės vertės P kitimui, priklausomai nuo leistinių priemonių naudojimo. Gauti rezultatai pateikti paveiksle 1 (A, B, C)



1 pav. Burokėlių šakniavaisių, veislių *Bordo 237*(A), *Cylindra* (B) ir *Detroit* (C) energetinės P (μW) vertės, LŽŪU Agroekologijos centras 2007 – 2008 m

Išvada

Mažiausios energetinės vertės P reikšmės nustatytos burokėlių *Bordo 237*, *Detroit* ir *Cylindra* veislių šakniavaisiuose, naudojant fosforitmilčių + Korn Kali + ragu geluonių miltų trąšas. Galime daryti prielaidą, kad šių trąšos teigiamai įtakoja burokėlių elektrocheminę sudėtį ir šakniavaisiai yra tinkamiausi žmogaus organizmui.

Literatūra

1. Mickevičius D. Cheminės analizės metodai I, II d. 1999, 2000; VDU Kaunas
2. Rutkoviėnė, V. M., Nominaitis S. Ekologinės produkcijos kokybė. – Akademija, 2004. - 67 p.
3. Pekarskas, J. Tręšimas ekologinės gamybos ūkiuose. – K., 2008. - 189 p.

# UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF Cu ONTO POLYCRYSTALLINE Pt FROM SULPHATE SOLUTION OF DIFFERENT ACIDITY IN THE PRESENCE OF H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>

D. Šimkūnaitė, I. Valsiūnas, A. Steponavičius

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108, Vilnius, Lithuania*

*E-mail: nemezius@ktl.mii.lt*

Underpotentially formed metal overlayers have well been established to act as precursors for the nucleation and growth of metal bulk phases in the overpotential zone. Therefore, the examination of the features of the Me UPD processes is of great importance. Cu UPD deposition is a frequently used model for the elucidation of the Me deposition mechanism and kinetics.

It should be noted that the Cu UPD processes are markedly influenced by a nature of substrate, composition of solutions and other factors, including potentials and acidity of solutions. Only a very few reports have been devoted to the role of pH of sulphate solutions, for example, with a polycrystalline Pt electrode at pH 0.3 and 3.7 [1, 2].

In this study, we present an analysis of the Cu UPD features onto Pt(poly) electrode using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> solutions of different acidity in the presence of H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. This additive was typically applied for the acceleration of Cu<sup>2+</sup> discharge reaction in the deposition of bulk Cu layers or for the formation of thin layers of Cu selenides as semiconducting materials, depending on the composition of the working solutions.

The experiments were carried out with *x*M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 M CuSO<sub>4</sub> without or with 0.005 mM H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> where *x* was 0.5 (pH 0.4), 0.1 (pH 1) 0.03 (pH 1.5), at 20 ± 0.1 °C. The roughness factor of the Pt electrode was found to be 2.05 ± 0.05. The electrochemical investigation was performed using cyclic voltammetry (CV) and single potential step techniques. The samples for the ex situ AFM investigation were prepared by a single potential pulse to the *E*<sub>dep</sub> = +0.35 V for *t*<sub>dep</sub> = 30 s. The equilibrium potential for a couple Cu<sup>2+</sup>/Cu was +0.260 V.

The main points that can be extracted from the data obtained seem to be as follows. The presence of H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> in the solutions of different acidity most likely results in the formation of Se(0) species onto Pt. The formation of these species manifests itself mainly in a dual effect. First of all, the Se(0) particles suppress the Cu UPD at higher underpotentials at pH 0.4 and 1.0 while somewhat enhance the deposition of Cu layer at pH 1.5, in the whole window of potentials and at *E* close to the *E*<sub>Cu<sup>2+</sup>/Cu</sub> in the solution of higher acidity. Secondly, from the AFM examination it follows that the additive H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> causes the chain-like structure to be formed on the surface, which, in its turn, seems to be composed of separate particles.

## References

1. A. I. Danilov, E. B. Molodkina and Yu. M. Plukarov. *Rus. J. Electrochem.* **36** (2000) 976
2. A. I. Danilov, E. B. Molodkina and Yu. M. Plukarov. *Rus. J. Electrochem.* **36** (2000) 998

# STRUCTURE AND PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF SELENIUM LAYERS ON AISI304 STAINLESS STEEL

A. Šulčiūtė, E. Valatka

Kaunas University of Technology, Department of Physical Chemistry, Radvilėnų pl. 19, Kaunas LT-50254, Lithuania  
E-mail: evalatka@ktu.lt

Selenium is one of the most important semiconductors and it is widely used in optics, electronics, catalysis and pharmacy [1]. Recently, selenium thin films are used for synthesis of CdSe, ZnSe and various composite optoelectronic materials [2]. For this purpose the reduction of selenious acid can be used. Electrochemical deposition has the following advantages: inexpensive equipment, layers thickness and structure can be regulated by varying potential or current density, electrolyte composition and pH, process effectively proceeds at atmospheric pressure and low temperatures (<100°C).

The aim of the work was to identify experimentally kinetic peculiarities of electrochemical deposition of selenium layers on AISI304 stainless steel, their determinant parameters (temperature,  $H_2SeO_3$  or  $HNO_3$  concentration, potential scanning rate) and explore layers structure and properties.

Chronoamperometry and Sharifker-Hills theoretical model were used to evaluate selenium nucleation mechanism [3]. It was confirmed that the deposition proceeds through complex electrochemical-chemical process. The effect of synthesis temperature on structure, morphology and photoelectrochemical activity of deposited selenium films was studied by SEM, XRD, XPS and photovoltammetry analysis. It was established that at 18–50 °C amorphous selenium is formed on stainless steel. At higher temperatures, the crystalline, highly photoactive, *p*-type selenium is deposited (Figure 1–3).

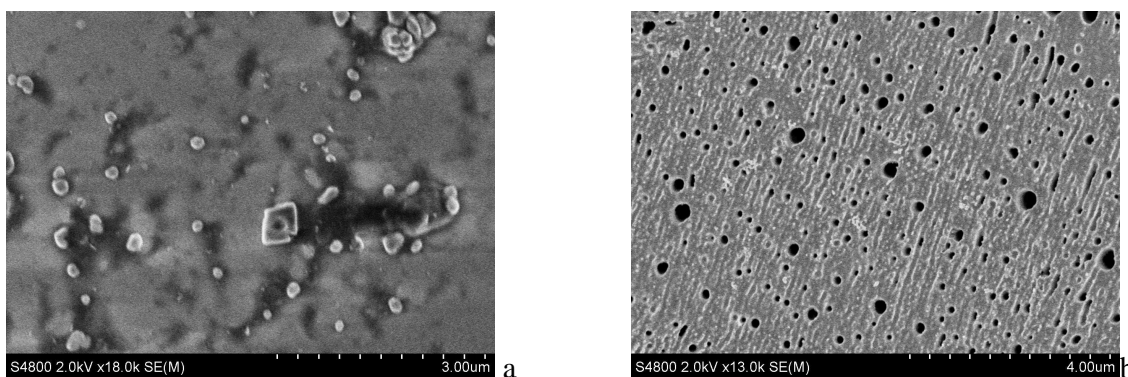


Fig. 1. SEM micrographs of amorphous (a) and crystalline selenium (b)

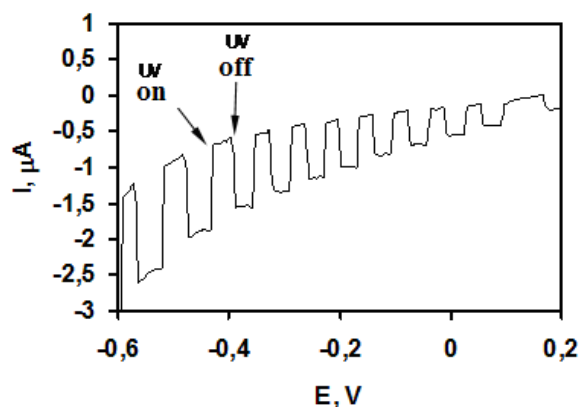


Fig. 2. The influence of UV irradiation on potentiodynamic behavior of selenium layer deposited at 70°C

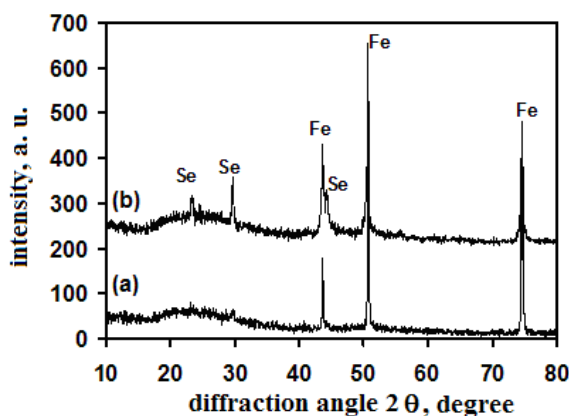


Fig. 3. XRD spectra of selenium layers deposited at 18°C (a) and 70°C (b)

## References

1. P. Zuman, G. Somer. *Talanta* **51** (2000) 654–665.
2. M. Grätzel. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. Boca Raton, 1989.
3. M. E. Hyde, R. G. Compton. *J. Electroanal. Chem.* **549** (2003) 1–12.



# ELECTROLESS DEPOSITION OF Co-P AND Co-W-P FILMS FROM GLYCINE CONTAINING SOLUTIONS AS BARRIER LAYERS AGAINST Cu DIFFUSION

**R. Tarozaitė, Z. Sukackienė, A. Sudavičius**

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius*

*E-mail: rimata@ktl.mii.lt*

Co alloy thin films play a major role in development of magnetic devices and microelectromechanical systems. Renewed interest to the Co electroless deposition process is due to the application of Co-P or Co-B thin films as barrier and cladding layers for protection of Cu layer in microelectronic systems. Co and Ni, if electrodeposited, do not have or have inferior barrier properties, whereas electroless Co or Ni and their alloys have barrier properties for Cu diffusion [1]. Differences between electroless and electrodeposited metals have been ascribed to the presence of metal phosphides in electroless films annealed at 400 °C. The presence of phosphides in Co or Ni films changes the atomic packing and the structure in the grain boundaries. Though a Co-P film was found to be an effective barrier against Cu diffusion, it was proposed that introduction of a third alloying element, especially a refractory metal (W, Mo, Re), may improve the barrier efficiency [2-4]. It is known that pure W cannot be deposited neither electrochemically nor by the electroless plating method, but may be co-deposited with iron group metals. An application of ternary Co-based films as diffusion barriers and capping layers for Cu improves interconnection performance and solves some problems preventing contamination by copper. Co-W-P films have good adhesion to Cu and many other surfaces.

The aim of our work was to investigate the influence of W(VI) species on the parameters of electroless Co deposition from glycine containing solutions, testing the composition and microstructure of the films obtained. The effect of dicarboxylic acids on peculiarities of electroless deposition of Co-P and Co-W-P films was also investigated.

Electroless deposition of Co-P and Co-W-P films was performed on a copper foil or on copper deposited by sputtering on silicon wafers, without activation with Pd(II) ions. The main composition of electroless plating solutions was (mol l<sup>-1</sup>): CoSO<sub>4</sub> 0.1, glycine 0.6, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0.5 an additional buffering agent 0-0.5 and Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0-0.2. The buffering agent used was one of dicarboxylic acids (malonic, succinic, adipic, tartaric). The deposition of films was performed from a freshly prepared solution at 80 °C; solution pH in the range of 9-11 was adjusted at room temperature with a solution of NaOH.

It was established that an addition of buffering additives into glycine containing electroless cobalt deposition solutions increases the coatings deposition rate and the quantity of phosphorus in the deposits. The buffering action of dicarboxylic acids increases to some degree with increase in quantity of -CH<sub>2</sub>- groups in the molecule of dicarboxylic acid. An addition of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in electroless cobalt deposition solutions leads to a decrease in deposition rate. With the increase in concentration of WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the deposition solution P quantity in cobalt coatings decreases and W quantity increase. At the molar ratio Co<sup>2+</sup>:WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1:1, 5 at.% of W were found in the deposited Co-W-P film (solution pH 10), whereas in the case of Co<sup>2+</sup>:WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1:2, the quantity of W in the film reached 8-9 at.%.

The microstructure of films changes with the incorporation of tungsten into the coating. The growth of lamellar structure, typical of Co-P films, is blocked in the presence of WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions in the deposition solution, and the crystallization of coarser crystallites due to W atoms incorporation into the Co lattice is observed. XRD measurements showed that in the presence of WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions an epitaxial growth of cobalt crystallites on the Cu sublayer continues, in contrast to Co-P crystallites growth. XRD patterns measured by the grazing incidence method after heat-treatment of Co-W-P film did not show significant changes in the lattice. XPS depth profile investigation does not show any significant diffusion of Cu atoms into cobalt after heat-treatment of the Co-W-P film, at the time when certain Cu diffusion is noticed after heat-treatment of the Co-P films. This fact confirms that the Co-W-P thin layer, deposited from a glycine containing solution, serves as a diffusion barrier to prevent Cu diffusion. Perfect Co-W-P barrier layer properties as compared with those of Co-P are determined by different microstructure formation with interposition of W in the coatings. The advantage of the proposed method is a possibility to deposit Co-based films on Cu without activation with Pd and without using borohydride or DMAB in the cobalt deposition solution.

## References

1. M. Paunovic, P.J. Bailey, R.G. Schad, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1843.
2. S.Y. Chang, C.C. Wan, Y.Y. Wang, C.H. Shih, M.H. Tsai, S.L. Shue, C.H. Yu, M.S. Liang, Thin Solid Films 515 (2006) 1107.
3. Zhu, Y. Shacham-Diamand, M. Teo, J. Solid State Chem. 179 (2006) 4056.
4. Y. Sverdlov, V. Bogush, Y. Shacham-Diamand, Microelectron. Eng. 83 (2006) 2243.

# MIŠRIŲ SULFIDŲ FORMAVIMAS

G. Valiulienė, A. Žielienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas

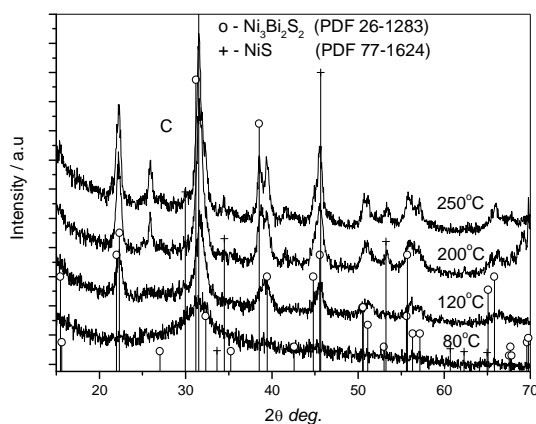
Chemijos institutas, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius

E-mail: redox@ktl.mii.lt

Mišrūs metalu praturtinti sulfidai yra įdomūs dėl savo išskirtinių elektrofizinių ir magnetinių savybių [1, 2]. Šie junginiai pasižymi metaliniu elektros laidumu, o žemose temperatūrose yra superlaidininkai. Tačiau jie sintetunami aukštose temperatūroje ir slėgyje. Mišriųjų sulfidų su metaliniu laidumu formavimo būdų paieška ir jų savybių tyrimai yra aktualūs kieto būvio medžiagų chemijos teorijai dėl savo kristalinės ir elektroninės struktūros.

Bismuto sulfidas buvo nusodinamas ant stiklo anglies elektrodo ir redukuojamas nikeliavimo elektrolite, esant  $E = -0.28$  V (SHE) [3]. Reikalingas rentgeno difrakcinei analizei miltelių kiekis buvo sukaupiamas mechaniškai nugrandant redukuotą dangą, nusodintą 12 –20 ciklų. Po to milteliai buvo kaitinami 6 val argono atmosferoje ir užrašomos rentgeno difraktogramos D8 difraktometru su  $\text{Cu K}\alpha$  spinduliute.

Tiriant bismuto sulfido sąveiką su nikelio jonais nikeliavimo elektrolite nustatyta, kad redukcijos metu, esant potencialui artimam  $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$  pusiausvyriniam potencialui, Ni terpiasi į dangą pakeisdamas jos sudėtį ir sumažindamas sluoksnio ominię varžą [3]. Remdamiesi šių tyrimų rezultatais, o taip pat literatūriniais duomenimis, manome, kad mišrų praturtintą metalu Bi-Ni sulfidą galima suformuoti apdorojant bismuto sulfidinę dangą elektrochemiškai, o po to termiškai.



**1 pav.** Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>dangos, nusodintos ant stiklo anglies plokštelės, apdorotos 30 min Votso nikeliavimo elektrolite, esant  $E = -0.28$  V, nugrandytos mechaniškai ir iškaitintos argono atmosferoje, rentgeno difraktogramos

1 pav. pateiktos rentgeno difraktogramos Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dangų, kurios apdorotos Votso nikeliavimo elektrolite, kai  $E = -0.28$  V (SHE) ir pH 4, ir iškaitintos 80, 120, 200 bei 250 °C temperatūroje. Rentgeno difraktogramose, esant 80°C temperatūrai stebomos tik smailių užuomazgos, o atskiros medžiagos smailės dar neišryškėja. Kai temperatūra 120°C rentgenogramose matome smailes, kurios būdingos Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ir rodo naujo junginio Ni<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (PDF – 2b – 1283) – parkerito susidarymą ir kristalų stambėjimą iki dešimčių nanometrų. Keliant temperatūrą iki 200°C, tęsiasi rekristalizacijos procesas ir vyksta tolimesnis kristalų stambėjimas, tačiau esant šiai temperatūrai be minėtų smailių yra stebima rentgenogramoje ir NiS smailė (PDF 77 –1624). Iškaitintus miltelius iki 250°C esminių pokyčių rentgenogramoje nestebime. Iškaitintuose 200°C temperatūroje milteliuose Ni : Bi : S santykis, įvertintas rentgeno spindulių energetinės dispersijos spektrometrijos metodu (EDX), atitinka stochiometrijos indeksų santykį 3,7 : 2,2 : 2,7, kuris artimas junginiui Ni<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>2</sub> su nedideliu NiS kiekiu.

Gauti rezultatai rodo, kad termiškai apdorojus redukuotą nikelio jonų turinčiame elektrolite Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dangą galima gauti mišrų metalu praturtintą sulfidą – parkeritą.

## Literatūra

1. A.I. Baranov, A.V. Olenov, B.A. Popovkin. Russ. Chem. Bull. **50** (2001) 353.
2. G. Qian, M. Shao, Y. Tong, Y. Ni. J. Cryst. Growth. **284** (2005) 412.
3. G. Valiulienė, A. Žielienė, V. Jasulaitienė, L. Naruškevičius, V. Pakštas. Trans. IMF. **86(6)** (2008)326.

# SIDABRO SULFITINIŲ KOMPLEKSŲ ELEKTROCHEMINIO FFT IMPEDANSO SPEKTRAI

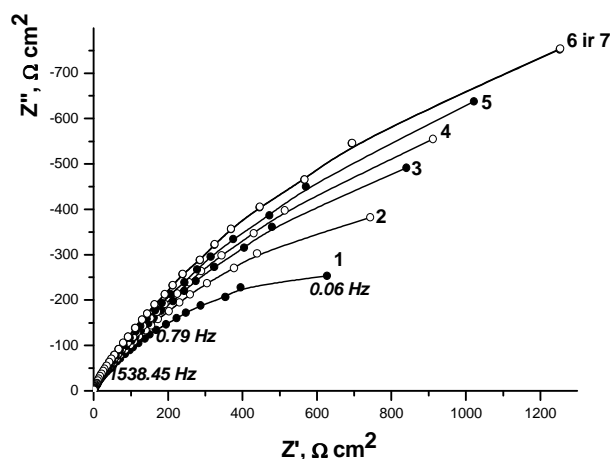
A. Valiūnienė, G. Baltrūnas

Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas, Fizikinės chemijos katedra,  
Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
E-mail: ausra.valiuniene@chf.vu.lt

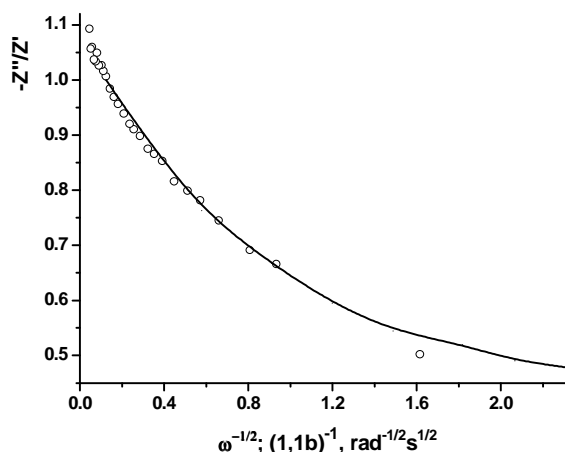
Sparčiai besivystant mikro ir nano technologijoms, tapo aktualu parinkti tokius elektrolitus, iš kurių nusodintos Ag dangos tenkintų gilaus rentgeno ar netgi  $\gamma$  spindulių litografijos keliamus reikalavimus. Būtent tai, kad Ag sulfitinį kompleksų elektrolitai pasižymi ypač gera sklaidomąja geba apsprendė jų panaudojimą mikrotechnikoje [1].

Yra žinoma, kad Ag sulfitinį kompleksų elektrodukciją pusiausvyrinio potencialo srityje apsprendžia lėta elektrokristalizacijos stadija, kurios greitis mažėja elektrodai ilgiau kontaktuojant su tirpalu. Sidabrinio elektrodo impedansas gali būti modeliuojamas ekvivalentine schema, įvertinančia paviršinę Ag ad-atomų difuziją.

Šio darbo tikslu buvo ištirti sidabro elektrokristalizacijos iš sulfitinio elektrolito procesą, analizuojant elektrocheminio FFT impedanso spektrus (61 mHz – 1.5 kHz), nustatytus galvanostatinėse sąlygose kas 30 sekundžių (1 pav.). Naudojant kompiuterinę impedanso duomenų apdorojimo programą „Zview“, buvo gautas patenkinamas eksperimentinių ir teoriškai apskaičiuotų pagal procesą modeliuojančią ekvivalentinę schemą, spektrų atitikimas. Nesutapimai stebimi tik žemiausių dažnių srityje. Tolimesnė FFT impedanso spektrų analizė buvo tęsiama išskaičiuojant iš impedanso realios ( $Z'$ ) ir menamos ( $Z''$ ) dalies komponentių indėlių, atsirandanti dėl tirpalo varžos, dvigubojos elektros sluoksnio talpos, adsorbcinės grandies bei krūvio pernešimo varžos. Tokiu būdu, spektre turėtų likti tik elektrokristalizacijos impedansas, kurį jau galima analizuoti taikant paviršinės difuzijos impedanso modelį, pasiūlytą [2] darbe. Pagal šį modelį, teorinę paviršinės ad-atomų difuzijos impedanso komponentių santykio priklausomybę nuo bedimensinio dažnio  $1/b$  galima palyginti su elektrokristalizacijos impedanso, nustatyto kristalizuojantis Ag iš sulfitinio elektrolito, komponentių santykio priklausomybe nuo kintamos srovės dažnio  $\omega^{-1/2}$ . Pakanka parinkinėti bedimensinį dažnį  $1/b$  realiai naudoto dažnio  $\omega^{-1/2}$  atžvilgiu (2 pav.).



1 pav. Elektrocheminio FFT impedanso spektrai nustatyti, esant pusiausvyriniam elektrodo potencialui. Tirpalo sudėtis (M): Ag(I) - 0,05; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> - 1. Laikas, praėjęs nuo Ag paviršiaus kontakto su tirpalu pradžios (s): 1-30; 2-60; 3-120; 4-210; 5-450; 6-1770; 7-1800.



2 pav. Paviršinės ad-atomų difuzijos impedanso komponentių santykio priklausomybė nuo  $\omega^{-1/2}$  (simboliai) ir  $(1,1b)^{-1}$  (linija). Simboliai – eksperimentiškai nustatyta elektrochemiškai kristalizuojantis Ag iš sulfitinio elektrolito (1 pav., 2 kreivė), linija – teorinė priklausomybė.

Turint 2 pav. duomenis ir naudojantis [2] darbe pateikta lygtimi, atsiranda galimybė įvertinti vidutinę ad-atomų difundavimo paviršiumi trukmę:

$$b = r \sqrt{\frac{\omega}{D}}; \quad \frac{1}{1.1b} = \omega^{-1/2}; \quad \frac{r^2}{D} = 0.83s.$$

Tuo pačiu metodu išanalizavus visus 1 paveiksle pateiktus impedanso spektrus, apskaičiuota vidutinė ad-atomų difundavimo paviršiumi trukmė didėja nuo 0,66 s (1 pav., 1 kreivė) iki 1,56 s (1 pav., 7 kreivė).

## Literatūra

1. B. C. Baker, M. Freeman, B. Menick, D. Wheeler, D. Josell, T. P. Moffat. J. Electrochem. Soc., 150 (2003) C 61.
2. A. I. Sotnikov, N. D. Dobina, A. N. Vatolin. Russ. J. Electrochem., 35 (1999) 59-63.

# SUZUKI AND SONOGASHIRA CROSS-COUPPLING REACTIONS OF 1-PHENYL-1H-PYRAZOLE DERIVATIVES

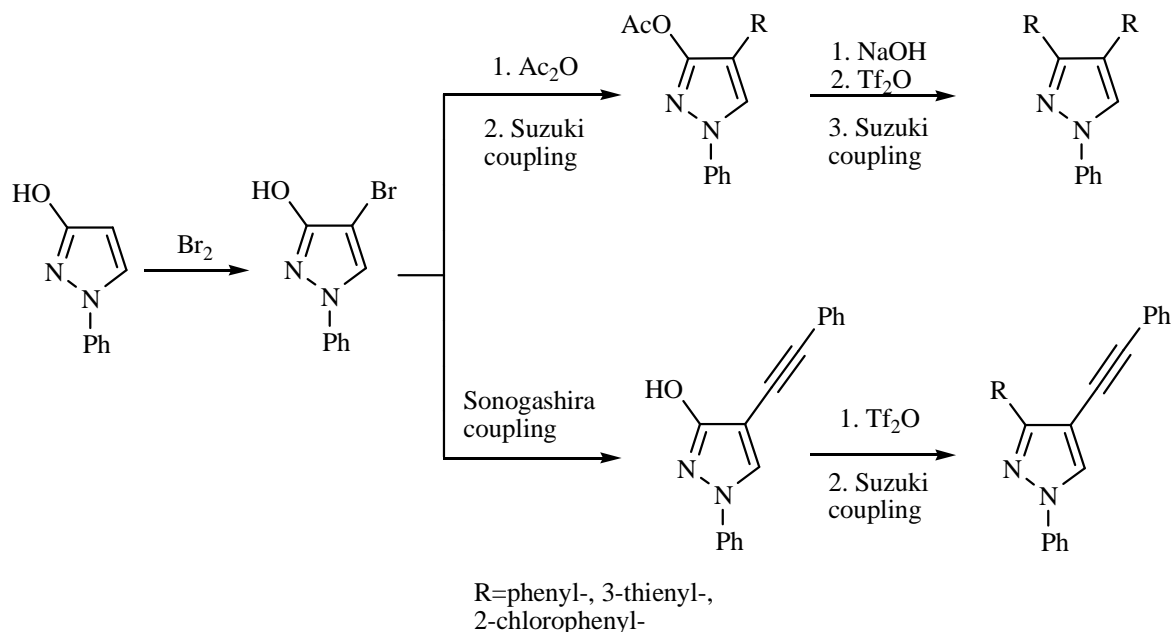
Nedzelskytė E.<sup>a</sup>; Holzer W.<sup>b</sup>; Šačkus A.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kaunas University of Technology, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania

<sup>b</sup> University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090, Vienna, Austria  
egle.nedzelskyte@ktu.lt

As pyrazole derivatives are well known as pharmaceuticals, agrochemicals, dyes, complexing compounds and Pd-catalyzed cross-coupling reactions is a versatile tool for carbon-carbon bond formation, we chose to explore Suzuki and Sonogashira reactions of 1-phenyl-1*H*-pyrazole derivatives.

The starting compound was obtained by bromination of 3-hydroxy-1-phenyl-1*H*-pyrazole [1]. The obtained compound was used for Sonogashira reaction. *O*-acetylation [2] was done to increase the activity of pyrazole derivative in Suzuki reactions. Arylated 3-acetyl- and 3-hydroxy-1-phenyl-1*H*-pyrazoles were further treated with triflic anhydride and obtained compounds were used for Suzuki cross-coupling reactions.



As a result, various 1,3,4-arylsubstituted 1*H*-pyrazoles were synthesized.

## References

1. D.F. O'Brien, J.W. Gates Jr. *J.Org. Chem.* **31** (1966) 1538-1542.
2. E. Nedzelskyte, V. Martynaitis, A. Sackus, G. A. Eller, W. Holzer. *Molbank* **M551** (2007).

# CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF *Hyssopus officinalis* L. GROWING IN VILNIUS DISTRICT

**G. Bernotienė\*, R. Butkienė**

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT- 01108 Vilnius*

*E-mail: gbernotiene@chi.lt*

Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) has been known as a culinary and medicinal herb for hundreds of years. A great number of studies refer to the composition of *H. officinalis* L. oil [1-6]. The plants belonging to the family Lamiaceae are the perennial herbs native in southern Europe and are cultivated in Lithuania as well as in Central and East Europe.

The aerial parts of plants were collected in 2008 at full flowering (in July) and air-dried at room temperature (20-25°C). The essential oils were prepared by hydrodistillation of 100g dried plants. The analysis of the oils was carried out by GC and GC/MS. HP 5890II chromatograph equipped with FID and a capillary column HP-FFAP was used for quantitative analyses. The separation was performed on capillary column DB-5 (50m x 0.32mm, film thickness 0.25µm). The percentage composition of the essential oils was computed from GC peak areas without correction factors. Qualitative analyses were based on the comparison of retention indexes and mass spectra with corresponding data in the literature and the mass spectra libraries (Willey and NBS 54K) [7].

Sixty three identified constituents made up 91.0% - 97.8% of the essential oils. The dominated component was cis-pinocamphone (14.2%-33.6%), followed by pinocarvone (13.8%-26.9%), beta-pinene (7.0%-11.4%), hedycaryol (4.0%-9.1%), germacrene D (3.8%-5.5%), (E)-caryophyllene (1.1%-4.0%), gama-murolene (2.4%-6.2%), beta-phellandrene (1.5%-3.6%), spathulenol (2.1%-3.0%). Our results of chemical composition essential oils of *H. officinalis* L. are in accordance with those of oils from Finland [3] and Hungary [6].

## References

1. M. Sharma, M. Nigan, V. Handa. Riechostoff. Arom. Koerperpflge. **13** (1963) 33-34.
2. D. Joulin, M. Ragault. Rivista Ital. **58** (1976) 129-131.
3. M. Shantz, Y. Holm, R. Hiltumen, B. Galambosi. Deut. Apoth. Ztg. **127** (1987) 2543-2548.
4. G. Schultz, E. Stahl-Biskup. Flav. Fragr. J. **6** (1991) 69-73.
5. M. Gorunovič, P. Bogavac, J. Chulchat, J. Chabardi. J. Essent. Oil Res. **7** (1995) 39-43.
6. K. Veres, E. Varga, A. Dobos, Z. Hajdu, I. Mathe, Z. Pluhar, E. Nemeth. J. Bernath. In *Proceed. 27<sup>th</sup> International Sympos. Essent. Oils*. Viena, (1996) 217-220.
7. R. P. Adams. Identification of Essential Oil Components by Quadrupole Gas Chromatography / Mass Spectrometry. 4th ed. Allured Publising Corp. Carol Stream, IL (2007).

## INTERACTION OF FUNGUS WITH TITANIUM OXIDE SURFACE

E. Binkauskiene<sup>\*</sup>, A. Lugauskas<sup>\*</sup>, M. Krunkas<sup>\*\*</sup>, I. Oja Acik<sup>\*\*</sup>,  
V. Jasulaitiene<sup>\*</sup>, G. Saduikis<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*Institute of Chemistry, Goštauto Str. 9, 01108 Vilnius, Lithuania*

<sup>\*\*</sup>*Tallinn University of Technology, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia*

<sup>\*\*\*</sup>*Environmental Protection Agency, Goštauto Str. 9, 01108 Vilnius, Lithuania*

*E-mail: elenbink@ktl.mii.lt*

Free living fungi play an important role in oxalates and carbonates formation with a variety of different metals [1]. White-rot fungi and brown-rot fungi made high influence to the electrochemical activity of conductive polyaniline [2]. Oxide surfaces play an important role in several environmental processes. Surface studies of chemical processes occurring in the environment provide the information about adsorbate-surface interactions on the molecular level [3]. TiO<sub>2</sub> is often used as a catalyst and an adsorbent in environmental remediation, as well as for applications in electronics [4]. The study of the influence of fungal contaminants to the TiO<sub>2</sub> reactivity and construction of innovative nanomaterial is of increasing interest. The aim of this study was to determine the microbial growth and possible causes of chemical and/or biological deterioration of TiO<sub>2</sub> thin films in the nutrient medium.

The strains of fungi (*Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Alternaria alternata*, *Exophiala jeanselmei*, *Chrysosporium merdarium*) on the malt extract agar (DIFCO OXOID). Sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films deposited by the spray pyrolysis technique were used [5]. The intensities of adhesion of fungi of TiO<sub>2</sub> surface were checked after 7, 14, 28 and 56 days. Photographs, scanning electron micrographs, and AFM images were used to demonstrate the growth of the fungi over the surface. The *Chrysosporium merdarium* showed the highest activity from the five investigated fungi. Treated and untreated samples were analyzed by X-Ray photoelectrons spectroscopy. The attachment of TiO<sub>2</sub> film via the metabolic product resulted in deterioration of the surface. The effect of fungus on rutile and anatase is different. The presence of new XPS peaks of Ca2p3 on the metabolized TiO<sub>2</sub> surface shows the formation of mineralization product. The volatile trimethoxyborane on the rutile in exudation of *Chrysosporium merdarium* was detected by gas chromatographic-mass spectrometric analysis.

### References

1. G.M. Gadd. Mycological Research. 111 (2007) 3.
2. R. Andrejev, E.Binkauskienė, V.Jasulaitienė, A.Lugauskas. In 15th Baltic conference on electrochemistry : Functional materials in electrochemistry - from fundamental problems to molecular electronics and modern power sources/30 April - 3 May Tartu, Estonia, 2008, P-5.
3. H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian, Surf. Sci. Reports. **52** (2003) 63.
4. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33.
5. I.Oja, A. Mere, M. Krunkas, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, Thin Solid Films **515** (2006) 674.

# SPIROINDOLO[2,2']PIPERIDIN-3'-ONO DARINIŲ SINTEZĖ IR REAKCIJOS

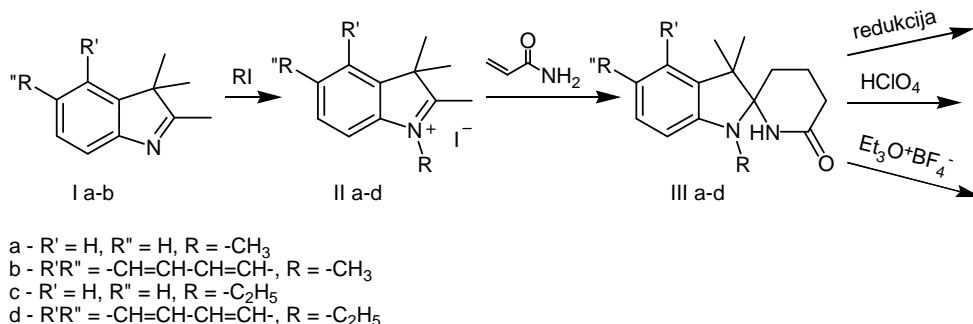
V. Buinauskaitė, A. Šačkus

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas

E-mail: vida.buinauskaite@stud.ktu.lt

Indolo spiro junginiai yra plačiai naudojami kaip fotochromai. [1] Spirobenz[e]indolo dariniai gali būti naudojami kaip fluorescencinės medžiagos ląstelių ir proteinų struktūros tyrimuose. [2]

Darbo tikslas – susintetinti spiroindolo- ir spirobenz[e]indolo[2,2']piperidin-3'-onus, atlikti jų ciklo atidarymą veikiant rūgštimis, karbonilinės grupės redukciją ir reakciją su  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ .



Taikant literatūroje [3,4] pateiktą metodiką buvo atliktas 1,1,2-trimetilindolo **Ia** ir 1,1,2-trimetilbenz[e]indolo **Ib** alkilintas metiljodidu ir etiljodidu. Remiantis literatūroje [5] pateiktu spiroindolo[2,2']piperidin-3'-onų **III(a,c)** sintezės aprašymu buvo susintetinti analogiški spirobenz[e]indolo[2,2']piperidin-3'-onai **III(b,d)**.

Yra žinoma, kad spiroindolo[2,2']piperidin-3'-onus **III(a,c)** veikiant rūgštimi, vyksta ciklo atidarymas. [5] Paveikus spirobenz[e]indolo[2,2']piperidin-3'-onus **III(b,d)** rūgštimi vyksta analogiškas žiedo atidarymas ir išskirtos druskos.

Spiroindolo[2,2']piperidin-3'-onai **III(a,c)** buvo pasirinkti kaip modelinės molekulos karbonilinės grupės redukcijos tyrimui. Išbandyta redukcija naudojant  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{AlH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NaBH}_4$  ir  $\text{H}_2+\text{Pd/C}$ . Parinkus optimalias redukcijos sąlygas, jos buvo pritaikytos ir spirobenz[e]indolo[2,2']piperidin-3'-onams **III(b,d)**. Manome, kad benzo žiedas gali būti priežastis dėl kurios redukcijos produktai nevisada buvo analogiški lyginant su produktais gautais modelinių molekulių redukcijos metu.

Buvo ištirta ir karbonilinės grupės sąveika su  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ .

Visų junginių struktūros patvirtintos BMR, MS ir IR spektrų bei elementinės analizės duomenimis.

## Literatūra

1. M. Hirano, K. Osakada, H. Nohira, A. Miyashita. J. Org. Chem. **67** (2002) p. 533.
2. G. Clave, A. Bernardin, M. Massonneau, P.Y. Renard, A. Romieu. Tetrahedron Lett. **47** (2006), p. 6229.
3. A. Šačkus, J. Degutis. Khim. Geterotsikl. Soed. (1987) p. 227.
4. T. Hirata, H. Kogiso, K. Morimoto, S. Miyamoto, H. Taue, S. Sano, N. Muguruma, S. Ito, Y. Nagao. Bioorg. Med. Chem. **6** (1998) p. 2179.
5. A. Šačkus, J. Degutis. Khim. Geterotsikl. Soed. (1988) p. 902.

# VARIETY OF CHEMICAL COMPOSITION OF JUNIPER (*Juniperus communis* L.) ESSENTIAL OILS

R. Butkienė<sup>1\*</sup>, E. Juknaitė<sup>2</sup>, O. Nivinskienė<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT- 01108 Vilnius*

<sup>2</sup>*Department of Organic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko24, LT-03225, Vilnius*  
*E-mail: rita.butkiene@chi.lt*

The essential oils of different parts of juniper possessed similar pharmacological properties [1].  $\alpha$ -Pinene dominated in many needle oils from various countries [2,3]. Sesquiterpenoids prevailed in juniper wood oils [4].

*J. communis* L. samples were collected from two individual plants in two habitats. The essential oils from the young shoots, needles, twigs without needles, bark from stem and wood without bark were obtained by hydrodistillation and analyzed using GC/MS. The chemical composition of young shoot, bark and wood essential oils established for the first time in Lithuania.  $\alpha$ -Pinene (25.4 – 57.1%) was the predominant constituent in all needle, young shoot and twig essential oils. Longifolene (25.3 – 28.8%) and longiborneol (10.8 – 11.6%) were the main components in the bark essential oil. 1-epi-Cubenol (10.0 – 10.5%) and  $\delta$ -cadinene (7.2 – 13.4%) prevailed in the wood oil.

Each part of plant synthesized its characteristic compounds. Only needle oils contained germacrene D (1.7 – 2.6%), isopentylisovalerate (0.3 – 0.8%), citronellol butanoate (0.4%) and trans-myrtanol acetate (0.1 – 0.2%). Only young shoot oils contained 10-epi-cubebol (0.2%) and twigs  $\beta$ -oplophenone (0.6 – 1.0%). Longiborneol acetate (1.1 – 4.4%),  $\alpha$ -longipinene (1.2 – 1.4%),  $\delta$ -amorphene (0.2 – 1.5%), 9-epi-(E)-caryophyllene (0.8 – 1.4%) and sativene (0.7 – 1.2%) were found only in the bark oils. Five compounds were biosynthesized only in wood: cubebol (3.4 – 3.9%), zonarene (1.0 – 2.6%), greenol (2.2 – 2.6%), cubenol (5.6 – 7.0%) and 14-hydroxy- $\alpha$ -muurolene (2.9 – 3.1%). The quantity of monoterpene hydrocarbons decreased with aging of plant parts.

The yields of the oil from young shoots, needles, twigs, bark and wood were ~0.2%, 0.34 – 0.46%, ~0.16%, ~0.075%, ~0.06%, respectively. One hundred sixty two identified compounds comprised 74.3 – 98.0% of *J. communis* essential oils.

## References

1. R. Balz. *Healing Power of Essential Oils*, Lotus Light, Twin Lakes, USA, 1996.
2. R.P. Adams. *Biochem. Syst. Ecol.*, **26** (1998) 637-645.
3. R. Butkienė, O. Nivinskienė, D. Mockutė (in press).
4. R.P. Adams. *Junipers of the World: The genus Juniperus*, Trafford Publishing Co, Vancouver, 2004.



## 2,4-DIARYLPYRROLO[2,3-*d*]PYRIMIDINES: SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

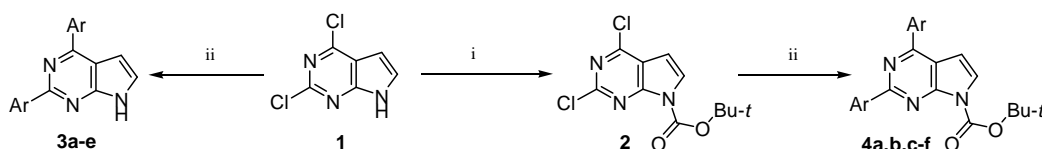
J. Dodonova,<sup>a</sup> L. Skardziute,<sup>b</sup> K. Kazlauskas,<sup>b</sup> S. Jursenas,<sup>b</sup> S. Tumkevičius<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
sigitas.tumkevicius@chf.vu.lt

<sup>b</sup>Institute of Applied Research, Vilnius University, Sauletekio 9-III, LT-10222 Vilnius  
saulius.jursenas@ff.vu.lt

$\pi$ -Conjugated organic materials have received intensive research interest both in academia and industry due to their potential applications in a wide range of electronic and optoelectronic devices. New synthetic methodologies and novel structures are continuously introduced into this blooming field. Most recently, non-linear – „banana“ and „star“ shaped molecules have become an inspiring aspect of material chemistry because it can lead to a strong enhancement of physical properties. In this respect some oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine moiety in the center of molecule could be of interest for material science. For their synthesis the direct arylation is a simple approach that does not involve the preparation of specific intermediates needed in the synthesis *via* cyclisation procedures. The *Suzuki-Miyaura* cross-coupling reaction has been proven as a powerful tool for C-C bond formation in the construction of the biaryl skeleton in organic synthesis. Despite the achieved advances in this area some difficulties and limitations still exist when nitrogen heterocycles are one or both of the coupling partners. Moreover, to the best of our knowledge, there are no data on direct arylation chemistry in the pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine series. In this connection and in order to obtain compounds with valuable photophysical properties we studied the *Suzuki-Miyaura* reaction of 2,4-dichloro- (**1**) and 2,4-dichloro-7-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines (**2**) with the selected arylboronic acids (Scheme 1).

Scheme 1



Reagents and conditions: i - Boc<sub>2</sub>O, DMAP, DIPEA,  $\Delta$ , 10 min.;

ii - ArB(OH)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, (2-biphenyl)dicyclohexylphosphine, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dioxane,  $\Delta$

Ar: Ph (**a**), 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), 3-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**), 4-(9-carbazolyl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**e**), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**f**)

Study of the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of **1**, **2** with arylboronic acids revealed some peculiarities of the reaction. The influence of catalyst, ligand, solvent and amount of boronic acid on the cross-coupling reaction outcome was investigated. Differences in site-selectivity of the cross-coupling reaction of **1** and **2** with arylboronic acids were defined.

Absorption and fluorescence properties of the synthesised compounds in tetrahydrofuran (THF) solution and solid state were investigated (Table 1).

Table 1. Data of UV-VIS and fluorescence spectra of compounds **3**, **4**.

Compd. No.	<sup>abs</sup> $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ) (solution in THF)	<sup>em</sup> $\lambda_{\max}$ , nm (solution in THF)	<sup>em</sup> $\lambda_{\max}$ , nm (thin film)	$\Phi_F^*$ , % (solution in THF)	$\tau^{**}$ , ns
<b>3a</b>	216 (27208); 264 (39969); 316 (12185)	405; 416	432; 456; 485	42	3.6
<b>3c</b>	217 (55035); 299 (74472)	423	444; 469	53	3.0
<b>3d</b>	215 (44226); 258 (68076); 325 (12302)	418	438	43	3.5
<b>3e</b>	265 (19693); 282 (22984); 293 (29529); 331 (35003); 341 (37219)	416	459	72	2.75
<b>4a</b>	213 (37454); 263 (36692); 303 (20357)	386	393	3.6	<sup>3</sup> *
<b>4b</b>	213 (37623); 274 (38480); 307 (23346); 325 (17005)	382	392	5.7	<sup>3</sup> *
<b>4d</b>	256 (63463); 305 (19802)	393; 398	418	12.5	3.3
<b>4f</b>	215 (44437); 294 (50131); 327 (23801)	388	401	15	1.2

\* $\Phi_F$  – fluorescence quantum yield; \*\* $\tau$  – fluorescence life time; <sup>3</sup>\* not determined due to low  $\Phi_F$

Compounds **3** were found to exhibit blue fluorescence in THF solutions (<sup>em</sup> $\lambda_{\max}$  405-423 nm) with fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) of 42-72%, whereas 7-Boc group (compounds **4**) displayed emission in the UV (<sup>em</sup> $\lambda_{\max}$  382-393 nm) with significantly reduced  $\Phi_F$  (3.6-15%). In the solid state slight red shift of <sup>em</sup> $\lambda_{\max}$  was observed. In summary, 2,4-diarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines have been synthesized and elucidated as novel class of fluorescent molecules.

# MIKROBANGINĖ MERKAPTOALKIL-OLIGO(ETILENO OKSIDŲ), SKIRTŲ METALŲ PAVIRŠIAUS FUNKCIONALIZAVIMUI, SINTEZĖ

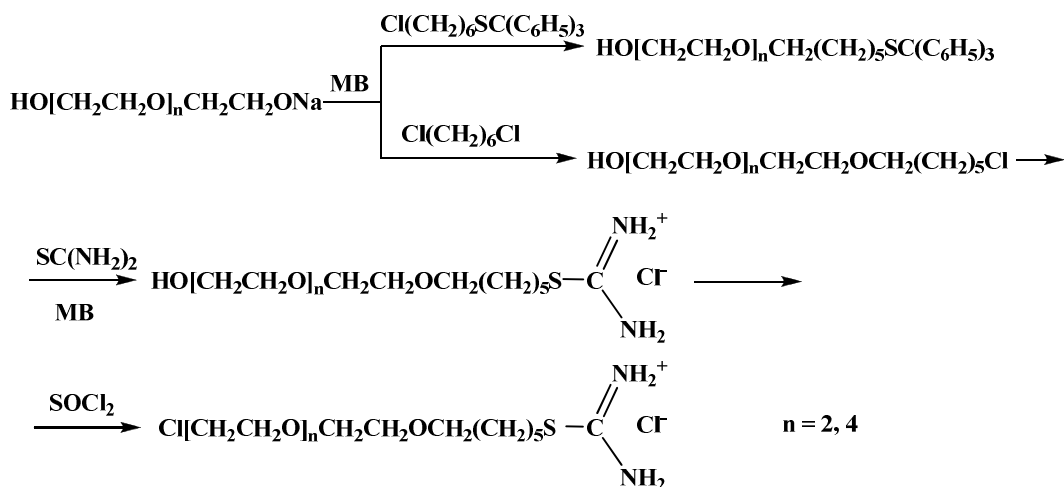
O.Eicher-Lorka, A.Matijoška, Z.Kuodis, A.Rutavičius, T.Charkova

Chemijos institutas, A.Goštauto 9, LT-01108 Vilnius

E-mail: lorka@ktl.mii.lt

Prikabintų skystų membranų konstravimas atvėrė naujus gyvoje ląstelėje vykstančių procesų (fotosintezės, kvėpavimo, baltymų sąveikos ir kt.) tyrimo kelius [1]. Tokios modelinės sistemos panaudoja savitvarkos procesą skirtingų molekulių ir struktūrų tvarkingam išsidėstymui, kuris nulemia jų specifines savybes (fiksota molekulių orientacija, struktūrinė anizotropija, elektrinis laidumas ir kt.) bei pritaikymą (biosensorių kūrimas, molekulinė elektronika, nanotechnologijos ir kt.) [2]. Modelinėmis molekulinėmis sistemomis savitvarkos procesui tirti gali būti oligoetilenglikolio dariniai pasižymintys lankstumu, stabilumu, tirpumu vandenyje bei mažu citotoksiškumu [3].

Šio darbo tikslas – susintetinti merkaptoalkil-oligo(etileno oksidus) su blokuota merkapto grupe ir su etileno oksidine grandine, besibaigiančia funkcinėmis grupėmis, kurios gali būti lengvai modifikuotos įvairiomis grupėmis (biotino, streptavidino, išsišakojančių alkilų arba merocianino):



Nustatyta, kad eterifikavimas ir reakcija su tiokarbamidu mikrobanginės (MB) sintezės sąlygomis vyksta 10-20 kartų greičiau, nei įprastomis šildymo sąlygomis. Visi junginiai charakterizuoti elementinės analizės, BMR ir IR spektrų duomenimis.

## Literatūra:

1. V.I.Silin, H.Wieder., J.Woodward, G.Valinčius, A.Offenhausser, A. L.Plant. J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 14676.
2. D.Chen, J.Li. Surf. Sc. Reports **61** (2006), 445.
3. M.Tanaka, T.Sawaguchi, K.Yoshioka, O.Niwa. Tetr. Lett. **50** (2009), 4092.

# MEDIATED AMPEROMETRIC BIOSENSORS FOR GLYCEROPHOSPHATE BASED ON CARBON PASTE ELECTRODES MODIFIED WITH BAKER'S YEAST

**R. Garjonyte<sup>a</sup>, V. Melvydas<sup>b</sup>, A. Malinauskas<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, Gostauto 9, LT-01108, Vilnius, Lithuania

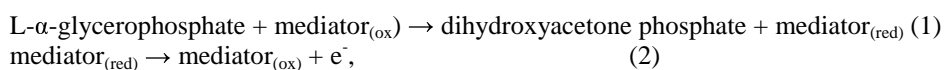
<sup>b</sup> Institute of Botany, Zaliuju Ezeru 49, LT-08406, Vilnius, Lithuania

E-mail: rasa.garjonyte@chi.lt

Baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae* has been proposed to be a possible source of the enzyme L- $\alpha$ -glycerophosphate oxidase (GPO) that catalyses the oxidation of the glycerophosphate to dihydroxyacetone phosphate through the reduction of oxygen to hydrogen peroxide [1].

The possibility to use carbon paste electrodes modified with commercially available dried baker's yeasts for the development of mediated amperometric biosensor for glycerophosphate was investigated with various mediators such as potassium ferricyanide, N-methylphenazonium methyl sulphate (PMS), 1,2-naphthoquinone-4-sulfonic acid sodium salt (NQS) and 2,6-dichlorophenolindophenol sodium salt hydrate (DCPIP). The electrodes were prepared by placing a layer of yeast cells on the top of electrode surface and covering with a dialysis membrane. The solutions were deoxygenated by purging Ar.

The scheme of mediated electrocatalytic oxidation of glycerophosphate can be represented as follows:



where Eqs. 1 and 2 are, respectively, chemical and electrochemical reactions.

The highest and the most stable electrode responses were obtained with potassium ferricyanide:  $82 \pm 7$  nA per 0.6 mM of D,L-glycerophosphate (operating potential 0.3 V, solution pH 7.3) with a linear range up to 2.4 mM (with  $R^2$  value not lower than 0.991). Detection limits calculated from the response ratio to noise 3:1 were in the range 33 to 48  $\mu$ M of D,L-glycerophosphate.

The electrode sensitivities with NQS at the same operating conditions were significantly lower:  $32 \pm 11$  nA per 0.6 mM D,L-glycerophosphate.

The electrode responses with PMS as a mediator did not exceed 17 nA per 0.6 mM of D,L-glycerophosphate and were not reproducible.

In the presence of DCPIP, the electrodes did not respond to D,L-glycerophosphate.

## References

1. L. A. Camargo, M. H. L. Ribeiro, M. F. S. Peres, E. A. L. Gattas. J. Mol. Cat. B: Enzymatic 52-53 (2008) 140.

## STUDIES OF ORELLANINE SYNTHESIS

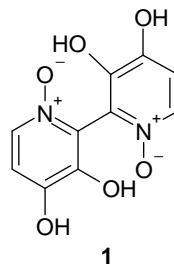
O. Gedrimaitė<sup>1</sup>, L. Labanauskas<sup>1</sup>, G. Urbelis<sup>2</sup>

*Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius*

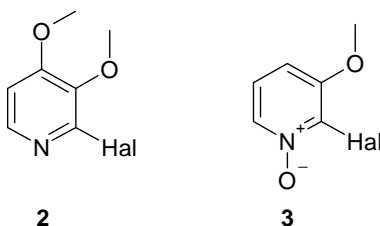
*Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225*

*E-mail: linas.labanauskas@chf.vu.lt*

Orellanine (**1**) is a bipyridine di-N-oxide naturally found in some mushrooms (Cortinariaceae family). It is a nephrotoxin (damaging kidney) and there are no known antidote against its poisoning. Numerous studies devoted to this mushroom poisoning need efficient synthesis methods.



Having tried few synthetic routes described in literature on a larger scale we came across some problems. Homocoupling of 2-halo-3,4-dimethoxypyridine (**2**) which is a step that has to be taken in any of them, unfortunately, is of a very poor yield. Although Tieco et al. [1] promised 75-87% of bipyridine when coupling is catalyzed by nickel-triphenylphosphine complexes, 2-bromo-3,4-dimethoxypyridine gave 24% yield at the most, 2-chloro-3,4-dimethoxypyridine performed a little bit better and gave 35% of bipyridine. After having tried a number of nickel and palladium catalytic systems with no success, we were very surprised to find that a classical copper catalysis give 45 % of desired product.



Another problem that arose when Tieco et al. [1] route was used was in the step of nitration of 2-halo-3-methoxypyridine-N-oxide (**3**). Two processes are taking place in the reaction: nitration to 4 and 6 positions of pyridine and reduction of nitrated N-oxides. After carrying out the reaction at different temperatures maximum yield of desired 2-halo-4-nitropyridine-N-oxide that we could obtain was only 30%. Because of this we decided to employ lithium organics for the introduction of oxygen to the 4-th position pyridine ring as described by Mongin F., et al. [2].

### References

1. M. Tieco, M. Tingoli, L. Testaferri, D. Chianelli, E. Wenkert. *Tetrahedron* **42** (1986) 1475-1485.
2. F. Mongin, F. Trecourt, O. Mongin, G. Queguiner. *Tetrahedron* **58** (2002) 309-314.

# OXIDATION OF 5-AMINO-2-METHYLSULFANYL-6-PHENACYLFURO[2,3-*d*]-PYRIMIDINES WITH PEROXYCARBOXYLIC ACIDS

V. Gefenas<sup>a</sup>, Ž. Stankevičiūtė<sup>a,b</sup>, A. Malinauskas<sup>b</sup>

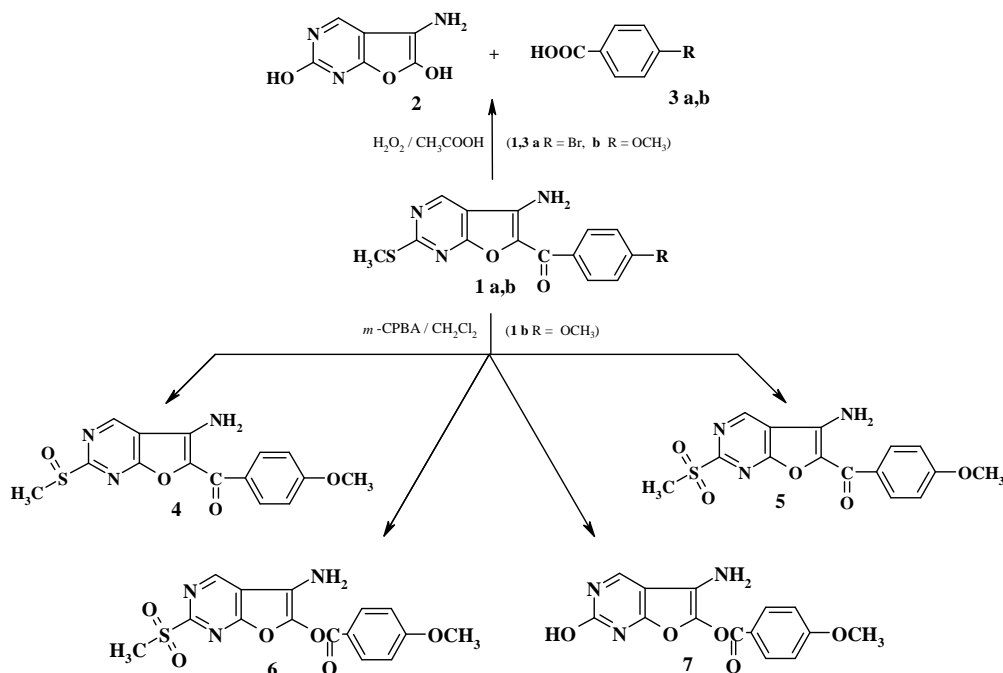
<sup>a</sup>Vilnius Pedagogical University, Studentų 39, LT-08106 Vilnius

<sup>b</sup>Institute of Chemistry, A. Goštauto 9, LT-01108 Vilnius

*E-mail:* vladasg@vpu.lt

Furo[2,3-*d*]pyrimidines as well as their structural analogs pyrrolo- and thieno[2,3-*d*]pyrimidines are isomers of biogenic purines and can be considered as possible antimetabolites of nucleic acid precursors [1]. Moreover, furo[2,3-*d*]pyrimidines exhibit valuable biological activities such as antifolate, anticancer, antiviral, antibacterial, antifungal, and inhibition of glycogen synthase kinase-3 and Chk1 kinase [2]. Some furo[2,3-*d*]pyrimidines were shown to be potent vascular endothelial growth factor receptor 2 (VEGFR2) and epidermal growth factor receptor (EGFR) inhibitors [3]. Considering the potent bioactivities of the compounds with furo[2,3-*d*]pyrimidine core functionalization of positions 2 and 6 has been attracting much attention. The alkylsulfonyl group which readily undergoes exchange with nucleophiles is widely used for functionalization of pyrimidines [4-8]. On the other hand, the Baeyer-Villiger reaction is an oxidative transformation of ketones into esters by peracid, which is important for functional group transformation and ring expansion in organic synthesis [9,10]. Therefore the main goal of the present work was to investigate transformations of 5-amino-6-phenacyl-2-methylsulfanylfuro[2,3-*d*]pyrimidines under oxidative conditions.

It was found that 5-amino-6-phenacyl-2-methylsulfanylfuro[2,3-*d*]pyrimidines **1a,b** under oxidative conditions (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / acetic acid) cleaved into 5-amino-2,6-dihydroxyfuro[2,3-*d*]pyrimidine (**2**) and corresponding *p*-substituted carboxylic acid **3a,b**. It seems likely that the SCH<sub>3</sub> and CO groups in the starting compounds **1a,b** are oxidized to the methylsulfonyl and ester groups which then are hydrolyzed under these reaction conditions.



Treatment **1b** with *m*-chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yielded a mixture of oxidative products **4-7**. The influence of amount of *m*-CPBA, temperature and reaction time on product distribution will be discussed.

The structure of synthesized compounds was confirmed by the results of elemental analysis and spectroscopic data.

## References

1. A. Gangjee, Y. Zeng, J. J. McGuire, R. L. Kisliuk. *J. Med. Chem.* **48** (2005) 5329.
2. Z. Liu, D. Li, S. Li et al. *Tetrahedron.* **63** (2007) 1931.
3. A. Martin-Kohler, J. Widmer, G. Bold et al. *Helv. Chem. Acta* **87** (2004) 956.
4. J. G. Nairn, H. Tieckelmann. *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1127.
5. Z. Budesinsky, J. Vavrina. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37** (1972) 1721.
6. T. Sekiya, H. Hiranuma, M. Uchide et al. *Chem. Pharm. Bull.* **29** (1981) 948.
7. J. Solberg, K. Undheim. *Acta Chemica Scandinavica.* **B40** (1986) 381.
8. P. S. Humphries, Quyen-Quyen T. Do, D. M. Wilhite. *Tetrahedron Letters.* **50** (2009) 2552.
9. C.W. Jones. *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999, 264 p.
10. M. Renz, B. Meunier. *Eur. J. Org. Chem.* (1999) 737.

# IMMOBILIZATION OF MALTOGENASE TO FINE MAGNETIC POLYURETHANE CAPSULES

I. Gerasimčik, S. Budrienė, T. Romaškevič, E. Udrėnaitė

Vilnius University, Department of Polymer Chemistry, Naugarduko str. 24, LT-03225, Vilnius  
irina.gerasimcik@chf.vu.lt

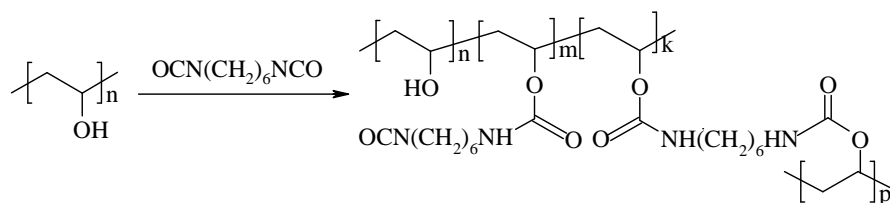
In recent years, the technique of enzyme or whole cell immobilization has revolutionized the prospects of enzyme application in industry. In other words, an immobilized enzyme is physically entrapped or covalently bonded by chemical means to an inert and usually insoluble matrix, where it can act upon its natural substrate. The matrix is usually a high molecular weight polymer such as polyacrylamide, cellulose, starch, glass beads, etc [1].

Maltogenase is a maltogenic amylase, which hydrolyses  $\alpha$ -1,4-glycosidic linkages from the non-reducing end of the starch [2].

Due to unique magnetic features, magnetic particles can be used almost exclusively in some special medical techniques, drug delivery and targeting, magnetic resonance imaging [3]. Inorganic-organic core-shell nanoparticles have recently gathered a lot of scientific interest due to the possibility to combine different properties of core and shell in one particle. In addition, many interesting technological applications are under development for this kind of materials, for example in separation technology, catalysis, biochemistry [4].

Polyurethanes (PU) are one of the most versatile materials in the world today. They are known for being perfect materials for footwear, machinery industry, coatings and paints, rigid insulation, elastic fiber, soft flexible foam, medical devices [1].

The aim of present work was to study synthesis of magnetic PU capsules (MPUC) and their suitability for immobilization of maltogenase.



Scheme 1. Synthesis of PU

Magnetic polyurethane capsules were synthesized from polyvinyl alcohol (PVA) and hexamethylene diisocyanate (HMDI) ([PVA]:[HMDI] initial molar ratio was 1:5) using magnetic material  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  which diameter was  $\leq 5 \mu\text{m}$  and surfactant [5-7]. The influence of used surfactant Tween 85, Tween 80, Poly(propylene glycol) 250 on MPUC yield was determined. The highest yield of MPUC (66 %) was obtained using Tween 85 when its concentration was 0.084 %.

The core material of MPUC consisted of magnetite and the shell consisted of PU. Structure of PU was proven by chemical analytical methods and FTIR spectra (Scheme 1). Molar composition of PU was determined. The content of shell in MPUC was varied from 65 to 85 % depending on Tween 85 concentration. MPUC have relatively narrow size distribution in the range of 20-30  $\mu\text{m}$  using for synthesis surfactant and 30-40  $\mu\text{m}$  without surfactant. In the last case capsules were tended to agglomeration.

Maltogenase was immobilized onto synthesized MPUC by covalent binding via isocyanate groups. Partially liquefied potato starch solution was used as substrate for estimation of activity of maltogenase. Efficiency of immobilization (EI) of maltogenase was defined as activity of immobilized enzyme in percent from the activity of native enzyme used for immobilization. It was noticed that EI was higher when for synthesis of MPUC Tween 85 was used in comparison to EI obtained when MPUC were synthesized without surfactant. Increasing of quantity of Tween 85 in reaction mixture from 0 to 0.13 % resulted in increasing of EI from 48 to 91 %. EI of maltogenase was decreased with further increasing of quantity of surfactant. Immobilized enzyme has shown high stability in time and 29-97 % of residual enzyme activity remained after 50 days of storage at 4 °C temperature.

**Acknowledgement.** The study was supported by Lithuanian State Science and Studies Foundation according to Contract No. N-10/2009.

## References:

1. T. Romaškevič, S. Budrienė, K. Pielichowski, J. Pielichowski. *Chemija*. **17** (2006) 74-89.
2. Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives. Ed. M. W. Kearsley, S. Z. Dziedzic. Blackie A & P 1995.
3. Ji-Ho Park, Ki-H. Im, Se-Ho Lee et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **293** (2005) 328-333.
4. D. Holzinger and G. Kickelbick. *Chem. Mater.* **15** (2003) 4944-4948.
5. A. Zubriene, S. Budriene, E. Velaviciute, G. Dienys, 6<sup>th</sup> National Lithuanian Conference of Chemistry, Lithuania, Book of Abstracts. Vilnius (2003) 107.
6. S. Budriene, E. Udrėnaitė, E. Viskantiene, T. Romaskevič, A. Zubriene, G. Dienys, Baltic Polymer Symposium, Programme and proceedings. Kaunas (2004) 41-42.
7. I. Gerasimčik, S. Budriene, T. Romaskevič, Proceedings of Scientific Conference Chemistry and Chemical Technology, Kaunas (2009) 104-109.

# CATIONIZATION OF CHITOSAN AND ITS GRAFT-COPOLYMERS

R.Gruškienė, R.Deveikytė, R.Makuška

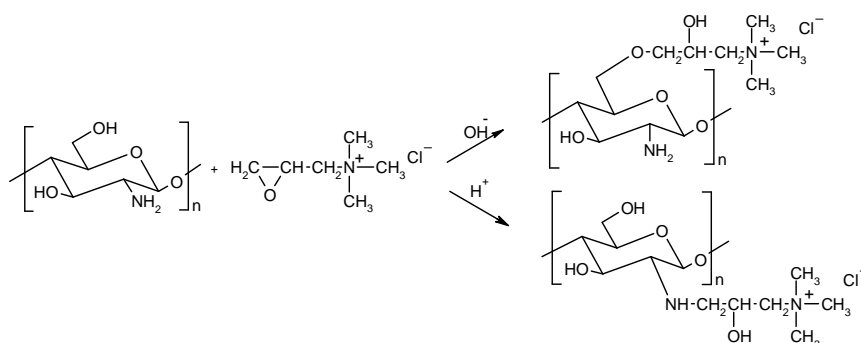
Department of Polymer Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius  
E-mail: ruta.kulbokaite@gmail.com

Chitosan, a linear polysaccharide composed of  $\beta$ -(1-4)-linked 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose and 2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose, is a nontoxic, biocompatible and biodegradable polymer obtained via deacetylation of chitin, which is the second most abundant natural polysaccharide after cellulose.

The quaternized chitosan has high moisture-retention capacity, superior bioadhesive and antimicrobial properties even at neutral conditions [1]. This perspective derivative can be prepared into several different formulations, including micro- and nanofibres. The morphology and diameters of electrospun fibers depend on a number of parameters that include properties and composition of the spinning solution such as concentration of the solution, viscosity, conductivity, polarity, etc. [2].

The present work focuses on modification of chitosan and chitosan-*N*-MPEG graft copolymers by the use of glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC).

GTMAC was adopted as a quaternization reagent because of high reactivity towards amino groups of chitosan. It is known that GTMAC mainly reacts with amino groups of chitosan which are nucleophilic enough to open the epoxy ring of GTMAC under acidic or neutral condition. However, it reacts also with hydroxyl groups under alkaline conditions (scheme 1) [3].



Scheme 1. Quaternization of chitosan

Chitosan was chemically modified to produce quaternary ammonium salts in order to improve its antimicrobial activity and physicochemical properties. *N*-Quaternized chitosan (NQCH) with degree of quaternization (DQ) 30 to 65% has been prepared by varying the ratio of chitosan to GTMAC from 1:0.7 to 1:4 and carrying out the reaction in acidic or neutral media. Intrinsic viscosity of NQCH prepared from chitosan with medium molecular weight varied from 11.4 to 3.7 declining at higher DQ.

A successive quaternization of NQCH in alkaline media resulted in a chitosan derivative containing quaternary moieties attached both to amine and hydroxyl groups of chitosan. An additional quaternization of NQCH gave an increase of DQ from 65 to 75%.

*O*-quaternized chitosan (OQCH) was prepared through sodium dodecyl sulfate (SDS)-chitosan complex (SCC) intermediate which was soluble in DMSO. Quaternization of SCC was carried out in a mixture of DMSO/water, and then SDS was removed by the use of a TRIS solution. Unfortunately, OQCH had relatively low DQ (12 to 28%) and was insoluble in water.

Chitosan-*N*-MPEG graft copolymers with degree of substitution (DS) 20 to 50% of chitosan were synthesized via water-soluble 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide mediated reaction between chitosan and "activated" by carboxyl groups methoxy poly(ethylene glycol) (MPEG-2000). Chitosan-MPEG copolymers were high-molecular-weight hydrophilic products soluble in water forming viscous solutions. Intrinsic viscosity of *N*-modified chitosans had tendency to decrease at higher DS of chitosan. Quaternized chitosan-*N*-MPEG copolymers with degree of quaternization (DQ) 15 to 30% have been prepared by varying the ratio of chitosan to GTMAC from 1:0.5 to 1:4 and carrying out the reaction in acidic media. Successful quaternization of chitosan-*N*-MPEG copolymers was confirmed by elemental analysis and  $^1\text{H}$  NMR spectra.

*Acknowledgements.* Financial support from the Lithuanian State Science and Studies Foundation (N-04/2009, Technosacharidas) is gratefully acknowledged.

## References

1. J. Wu et al. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. **63** (2008) 164.
2. M. Ignatova, N. Manolova, I. Rashkov. *Europ. Polym. J.* **43** (2007) 1112.
3. H.S. Seong, H.S. Whang, S.W. Ko. *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 2009.

# POTENTIAL BIPOLAR AND ELECTRON-TRANSPORTING ORGANIC SEMICONDUCTORS BASED ON NAPHTHALENE-IMIDE

Gudeika, Dalius<sup>1</sup>, Lygaitis, Ramunas<sup>1</sup>, Grazulevicius, Juozas Vidas<sup>1</sup>, Vygintas Jankauskas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kaunas University of Technology Department of Organic Technology, Radvilenu 19, 50254 Kaunas, Lithuania;

<sup>2</sup>Department of Solid State Electronics, Vilnius University, Sauletekio Aleja 9, LT 2040 Vilnius, Lithuania

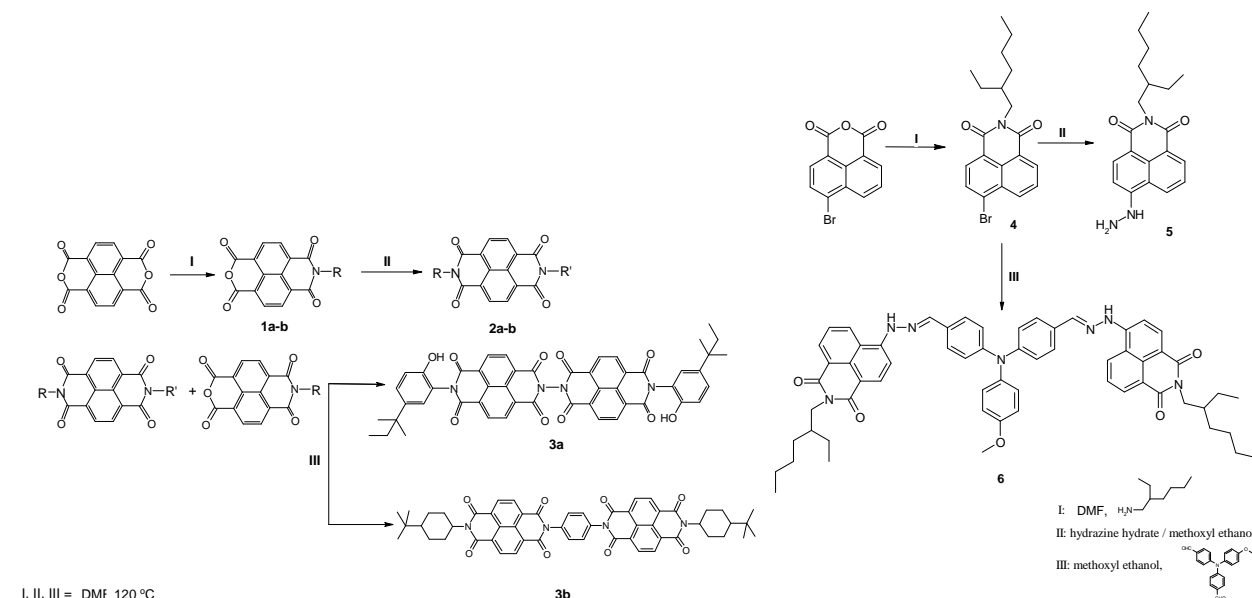
E-mail: dalius.gudeika@stud.ktu.lt

Organic low-molar weight glass forming or polymeric charge-transporting materials because of their good processability are attractive for the preparation of organic light emitting diodes and other optoelectronic devices. Their thin films on the different substrates can be formed using simple techniques, such as drop-casting or spin-coating. Such advantages are important when fabricating low cost, large area devices. In contrast to numerous organic hole transport materials only few investigations have been done on organic electron-transporting materials [1]. The first aim of our work was synthesis and studies of low-molar weight electron-transporting materials prepared by condensation. We have designed and synthesized various glass forming low-molar weight naphthalene-diimide based derivatives. (see Scheme 1). Thermal properties were investigated by the differential scanning calorimetry (DSC) method and optical properties by UV spectroscopy.

Bipolar transport has received little interest, because it requires efforts to combine both donor and acceptor functionalities. Therefore, we have synthesised potential bipolar transporting material which can be used also as a dye in the photovoltaic cells (Scheme 2).

The **6** molecule contains naphthalene-imide acceptor functionality and an triphenylamine donor functionality.

The structure of all synthesized compounds was proved by <sup>1</sup>H NMR, IR spectroscopy and mass spectrometry methods.



Scheme 2. Synthetic route to compound 6

	1a-b	2a-b
<b>R:</b>		$\ast \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>R':</b>		$\ast \text{NH}_2$

Scheme 1. Synthetic route to compounds 3a, 3b

## References

1. P. Strohrig, J.V. Grazulevicius, Adv. Mater. 14 (2002) 1439.



# CHOLIO RŪGŠTIES ADSORBCIJA CELIULIOZĖS NEŠIKLIAIS

S. Gustaitė, J. Kazlauskė, J. Liesienė

Kauno Technologijos Universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva,

E-mail: jolanta.liesiene@ktu.lt

Cholesterolio kiekis organizme tiesiogiai susijęs su cholio rūgštimi, kurią gamina tulžis. Medicinoje cholesterolio kiekis dažnai mažinamas vartojant junginius, surišančius cholio rūgštį. Tam tikslui naudojami dariniai, turintys aminogrupes: cholesteraminas, chitozanas.

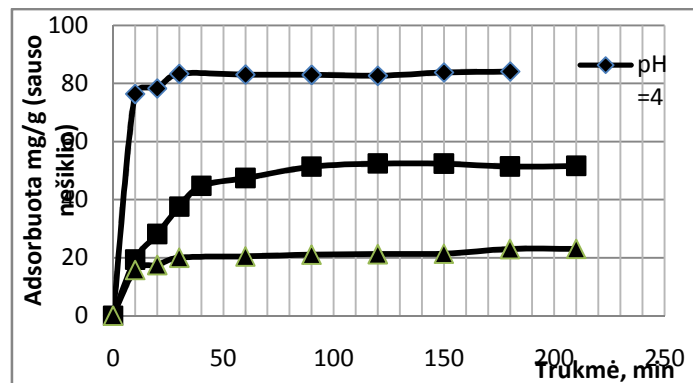
Pastaruoju metu tiriama galimybė aminintos celiuliozės nešiklius naudoti vaistų pernašai *per os*. Celiuliozė dėl savo poringos struktūros pasižymi puikiomis adsorbicinėmis savybėmis, o amininti celiuliozės dariniai jonų mainų principu gali adsorbuoti rūgštinius junginius. Kadangi celiuliozė virškinamajame trakte nesuyra, atpalaidavus vaistinius junginius, nešiklis pasišalina iš organizmo per išeinamąją žarną. Žarnyne toks nešiklis kontaktuoja su tulžies rūgštimis, kurių pagrindinė – cholio rūgštis. Šiame darbe tirta cholio rūgšties adsorbicija celiuliozės nešikliu modelinėje žarnyno terpėje.

Cholio rūgšties perteklius iš tulžies patenka į plonąją žarną. Šioje virškinamojo trakto vietoje terpės pH kinta nuo stipriai rūgštinio (pH 2), kuris yra skrandyje, iki neutralaus, kuris yra žarnyne. Todėl cholio rūgšties sorbcija tirta, esant pH ribose nuo 4 iki 6. Tyrimams naudoti celiuliozės nešikliai DEAE-Granocel, gauti eterinant makroporėtą celiuliozę prekiniu pavadinimu Granocel N-chloretil-N,N-dietilamino hidrochloridu šarminėje terpėje. Tokiame celiuliozės darinyje vyrauja silpnai bazinės bei vidutinio bazingumo aminogrupės.

Adsorbuotas cholio rūgšties kiekis nustatomas matuojant cholio rūgšties tirpalų optinį tankį (bangos ilgis  $\lambda=389$  nm), prieš tai sudarant spalvotą kompleksinį junginį su koncentruota sieros rūgštimi.

Nustatyta, kad cholio rūgšties adsorbicijos katjonizuotais celiuliozės nešikliais greitis kinta laike: iš pradžių sorbcija vyksta greičiau, po to sulėtėja. Iš kinetinių kreivių paskaičiuotos adsorbicijos konstantos.

Katjonizuotos celiuliozės nešiklių sorbcinė geba priklauso tiek nuo jų krūvio, tiek nuo terpės pH (1 pav.). Esant terpės pH 4 maksimalus adsorbuotas cholio rūgšties kiekis siekia 84 mg 1 g sauso nešiklio. Esant buferinio tirpalo pH 5, maksimali sorbcija siekia apie 52 mg 1 g sauso nešiklio, o esant pH 6 - 23 mg. Neutraliose sąlygose cholio rūgšties nešiklis neadsorbuoja.



1 pav. Cholio rūgšties adsorbicijos kinetika DEAE-Granocel (pakeitimo laipsnis 0,19). Sorbcija vykdyta 0,025 M fosfatiniame buferyje, esant pH 4, 5 ir 6

Cholio rūgšties adsorbicijos priklausomybė nuo celiuliozės pakeitimo laipsnio parodė, kad mažiausia adsorbicine geba pasižymi neamininta celiuliozė. Šiuo atveju sorbcija tesiekia 0,3 mg/g sauso adsorbento. Didėjant aminogrupių kiekiui celiuliozės dariniuose, didėja ir jų sorbcinė geba.

Gautus rezultatus palyginus su aprašytais literatūroje, matosi, kad katjonizuoti celiuliozės nešikliai pasižymi didesne sorbcine geba cholio rūgšties atžvilgiu nei naudojami vaistiniai sorbentai cholesteraminas bei literatūroje minimas silikagelis su ketvirtinėmis amonio grupėmis. Medicinoje taikomo cholesteramino maksimali sorbcinė geba tesiekia 3,3 mg/g (sauso nešiklio), o literatūroje aprašytų modifikuoto silikagelio adsorbentų – iki 7,3 mg/g (sauso nešiklio) [1].

## Literatūra

1. N.V. Roik, L.A. Belyakova. Adsorption of Cholic Acid on Surface of Organosilicas Containing Chemically Bound Quaternary Ammonium Groups. J. Fizicheskoj Khimii. 80 (2006) 1105-1109.

# METABOLITŲ NUSTATYMAS IR ĮVERTINIMAS JONAŽOLĖS (*HYPERICUM PERFORATUM* L.) KALIAUS KULTŪROSE *IN VITRO*

I. Jonuškienė, S. Sikorskaitė, V. Mickevičius

Kauno Technologijos Universitetas  
Cheminės technologijos fakultetas  
Radvilėnų pl. 19; LT-50254, Kaunas  
ilona.jonuskiene@ktu.lt

Žinoma, kad jonažolė (*Hypericum perforatum* L.) kaupia biologiškai aktyvius junginius: flavonoidus, taninus, eterinius aliejus, askorbo rūgštį [1]. Bioaktyvūs metabolitai dėl savo biologinio efektyvumo ir funkcijų taikomi biochemijos, fiziologijos ir augalų ekologijos srityse, taip pat maisto pramonės, kosmetikos ir farmacijos pramonėse. Didėjanti antrinių metabolitų komercinė svarba, vartotojų teikiama pirmenybė augaliniams produktams reikalauja atsinaujinančių natūralių šaltinių, todėl ieškoma naujų alternatyvų biologiškai aktyvių junginių gamyboje. Daugelį šių junginių sunku susintetinti, todėl biotechnologiniais metodais išvystytos skirtingos *in vitro* sistemos bioaktyvių metabolitų gamybai: kaliaus kultūros, ląstelių suspensinės kultūros, organų kultūros [2, 3, 4].

Augalų biotechnologiniais metodais galima padidinti bioaktyvių metabolitų kaupimą. Vienas iš būdų – jonažolės (*Hypericum perforatum* L.) kaliaus kultūrų gavimas *in vitro* ir metabolitų išskyrimas iš jų

Šio darbo tyrimo tikslas: optimizuoti jonažolės kaliaus genezę, organogenezę *in vitro* ir nustatyti bei įvertinti metabolitus. Tikslui pasiekti reikėjo indukuoti jonažolės kaliaus kultūrą *in vitro*; įvertinti kaliaus organogenezę; nustatyti bei įvertinti pirminius bei antrinius metabolitus.

Jonažolės sėklos *Topas* buvo pasodintos ant Murashige-Skoog (MS) terpės be augimo reguliatorių. Jonažolės kaliaus genezės optimizavimui išdygusių daigų hipokotiliai buvo perkelti į *Petri* lėkšteles ant aštuonių MS terpių su skirtingomis auksinų ir citokininų koncentracijomis: 1) 1-naftilacto rūgštimi (NAR) (0,05 mg/l); 2) NAR (0,1 mg/l); 3) NAR (0,5 mg/l); 4) NAR (1 mg/l); 5) 6-benzilaminopurinu (BAP) (0,2 mg/l); 6) BAP (2,5 mg/l) ir NAR (0,5 mg/l); 7) 2,4-dichlorfenoksiacto rūgštimi (2,4-D) (0,2 mg/l) ir kinetinu (Kin) (0,024 mg/l); 8) 2,4-D (1,105 mg/l), Kin (0,215 mg/l) ir NAR (0,186 mg/l).

Tyrimo rezultatai parodė, kad intensyviausia kaliaus genezė vyko MS terpėse su BAP – (0,2 mg/l); BAP (2,5 mg/l) ir NAR (0,5 mg/l); 2,4-D (1,105 mg/l), Kin (0,215 mg/l) ir NAR (0,186 mg/l). Dalis gauto kaliaus audinių iš 2,4-D (1,105 mg/l), Kin (0,215 mg/l) ir NAR (0,186 mg/l) terpės perkelta ant terpės su 3-indolilbutano rūgštimi (IBR) (5 mg/l) jonažolės šaknų regeneracijai.

Chlorofilo *a* ir *b* bei karotinoidų kiekiai buvo nustatyti jonažolės kaliaus kultūrose, indukuotose MS terpėse su BAP (2,5 mg/l) ir NAR (0,5 mg/l) bei 2,4-D (1,105 mg/l), Kin (0,215 mg/l) ir NAR (0,186 mg/l). Pigmentų kiekis nustatytas po 10, 20 ir 30 dienų. Chlorofilo *a* ir *b* bei karotinoidų kiekiai jonažolės kaliaus kultūroje, indukuotoje su 2,4-D (1,105 mg/l), Kin (0,215 mg/l) ir NAR (0,186 mg/l) kito tolygiai. Gauta, kad chlorofilo *a* kiekis jonažolės kaliaus kultūroje, gautoje su 2,4-D (1,105 mg/l), Kin (0,215 mg/l) ir NAR (0,186 mg/l) per 10–20 kultivavimo dienas padidėjo 1,2 karto, per 20–30 dienas – 2,7 karto.

Kokybiškai buvo nustatyta, kad jonažolės kaliaus kultūra kaupia flavonolius, flavononus, flavonus, chalkonus ir auronus, 5-oksiflavonus, 5-oksiflavonolius, katechinas. Daugiausia šių flavonoidų sukauptė jonažolės kaliaus kultūra, kultivuota MS terpėje su BAP (2,5 mg/l) ir NAR (0,5 mg/l). Didesnis flavonoidų kiekis (pagal hiperozidą) buvo sukauptas jonažolės kaliaus kultūroje, augusioje MS terpėje su BAP (0,2 mg/l) lyginant su kaliaus kultūra, gautoje terpėje su BAP (2,5 mg/l) ir NAR (0,5 mg/l).

## Literatūra

1. G. Pasqua, P. Avato, B. Monacelli. *Plant science*. **165** (2003) 977–982.
2. A. Jedinak, J. Farago, I. Psenakova, T. Malliar. *Biologia*, Bratislava. **59** (2004) 697–710.
3. A. Charcoglyan, A. Abrahamyan. *Phytochemistry*. **68** (2007) 2670–2677.
4. V. Mulabagal, S. H. Tsay. *International Journal of Applied Science and Engineering*. **2** (2004) 29–48.

Tyrimus remia Lietuvos Mokslo ir studijų fondas

(sutarties Nr. T-100/09, registracijos Nr. T-09107).

# CARYOPHYLLENE OXIDE-RICH ESSENTIAL OILS OF ARTEMISIA CAMPESTRIS L. FROM LITHUANIA AND THEIR TOXICITY

Asta Judžentienė<sup>1</sup>, Jurga Būdienė<sup>1</sup>, Rita Butkienė<sup>1</sup>, Eugenija Kupčinskienė<sup>2</sup>, Isabelle Laffont-Schwob<sup>3</sup> and Véronique Masotti<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, A. Gostauto 9, LT – 01108, Vilnius, Lithuania  
fax: + 370 5 2649774, e-mail: judzent@ktl.mii.lt

<sup>2</sup>Vytautas Magnus University, Faculty of Nature Sciences, Department of Biology, Vileikos 8, LT- 44404, Kaunas, Lithuania

<sup>3</sup>University of Provence, Institut Méditerranéen d'Ecologie et de Paléoécologie, UMR - IMEP-CNRS-IRD 6116, Case 97, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

The genus *Artemisia*, with up to 500 species, is one of the largest and most widely distributed of the nearly 100 genera in the tribe Anthemideae of the family Asteraceae. Many different species of *Artemisia* grow wild in Lithuania and some of them are common, such as *A. absinthium*, *A. vulgaris* and *A. campestris* [1, 2]. The latter, commonly known as Field Wormwood or Field Sagewort (*Dracunculus* section) is a perennial or biennial plant, which habitats range temperate regions throughout the northern hemisphere. This species is common for most parts of Europe. It is polymorphous and is divided into several subspecies and forms.

*A. campestris* is known as a medicinal herb with anthelmintic, antiseptic, cholagogue, deobstruent, emmenagogue, stomachic and tonic properties [3, 4]. Moreover, this species has allelochemical properties by inhibiting the growth and germination of some neighboring plants [5]. Literature studies showed that there are no research concerning ethnopharmacology, volatile oil components and antibacterial activity of *A. campestris* from Lithuania. Thus the aim of the study was to determine chemical composition and toxicity of essential oils from aerial parts of *A. campestris* subsp. *campestris* of various Lithuanian geographical origins. All samples were collected at full flowering stage to compare oil compositions of plants at the same phenological stage.

Chemical composition of the essential oils of aboveground part of *Artemisia campestris*, collected at ten habitats from different parts of Lithuania is presented in this work. The first major component in the oils of all samples under this study was caryophyllene oxide (8.5-38.8%), whereas amount of compounds with caryophyllane skeleton varied from 10.2 to 44.5%. As the second main constituent was found germacrene D (9.4-15.0%) in four samples out of ten, while another four compounds  $\beta$ -caryophyllene (in two oils),  $\beta$ -pinene (in one sample), spathulenol (in two oils) and humulene epoxide II (in one oil) were as second principal components in the six remaining samples. The third main components were to be  $\alpha$ - or  $\beta$ -pinene (in three oils),  $\beta$ -ylangene (in two samples), germacrene D (in three samples), humulene epoxide II (in one oil), junenol (in one oil) or spathulenol (in one oil). The eighty-seven identified (one of them tentatively) compounds comprised 73.6-92.3% of the oils.

Toxicity test of the essential oils of field wormwood has shown that lethality (LC<sub>50</sub>) of brine shrimp (*Artemia* sp.) larvae is 15-20 ( $\mu$ g/mL) for three of the oils. Data of this test revealed that essential oils of *A. campestris* with caryophyllene oxide (containing 12.1%, 22.1 % and 10.2%) and germacrene D (9.4%, 5.8%, and 9.9%, respectively) are toxic enough to kill shrimps, despite that the extremely toxic ketones (such as  $\alpha$ - and  $\beta$ -thujone or artemisia ketone) characteristic to *Artemisia* genus plants, were not even detected in the investigated oils.

**Acknowledgements** – This work has been performed in “Gilibert” programme and supported by Lithuanian State Science and Studies Foundation (Contract No. V-05/2007, V-08/2008, registr. No. V-07025, V-08033).

Furthermore, A. Judžentienė is grateful to the Embassy of France in Lithuania for French government grant (No. 484214F).

## References

1. V. Galinis. *Flora of Lithuania* (in Lithuanian)/ Ed. M. Natkevicaite-Ivanauskienė, R. Jankeviciene and A. Lekavicius; Mokslas: Vilnius, 1980; p.117-128.
2. Z. Gudžinskas. *Vascular plants of Lithuania*/ Publishing Corp. of the Institute of Botany: Vilnius, 1999, p. 33.
3. R. Chiej. *Encyclopaedia of Medical Plants*/ MacDonald: London, UK, 1984.
4. S.Y. Mills. *The Dictionary of Modern Herbalism*/ Thorsons Publishing Group: Wellingborough/New York, NY, 1985.
5. I.S. Bellido, J. De Pascual-Teresa, M.S. Gonzalez, M.R. Muriel. *Phytochemistry*. **22** (1983) 2587-2589.

# SYNTHESIS OF NOVEL FUSED [a]TRIAZOLO[1,5]BENZODIAZEPINE DERIVATIVES

Lidija Kosychova\*, Zita Stumbrevičiūtė, Regina Jančienė, Vida Ragalevičienė, Zita Stanilytė, Algirdas Palaima, Benedikta D. Puodžiūnaitė

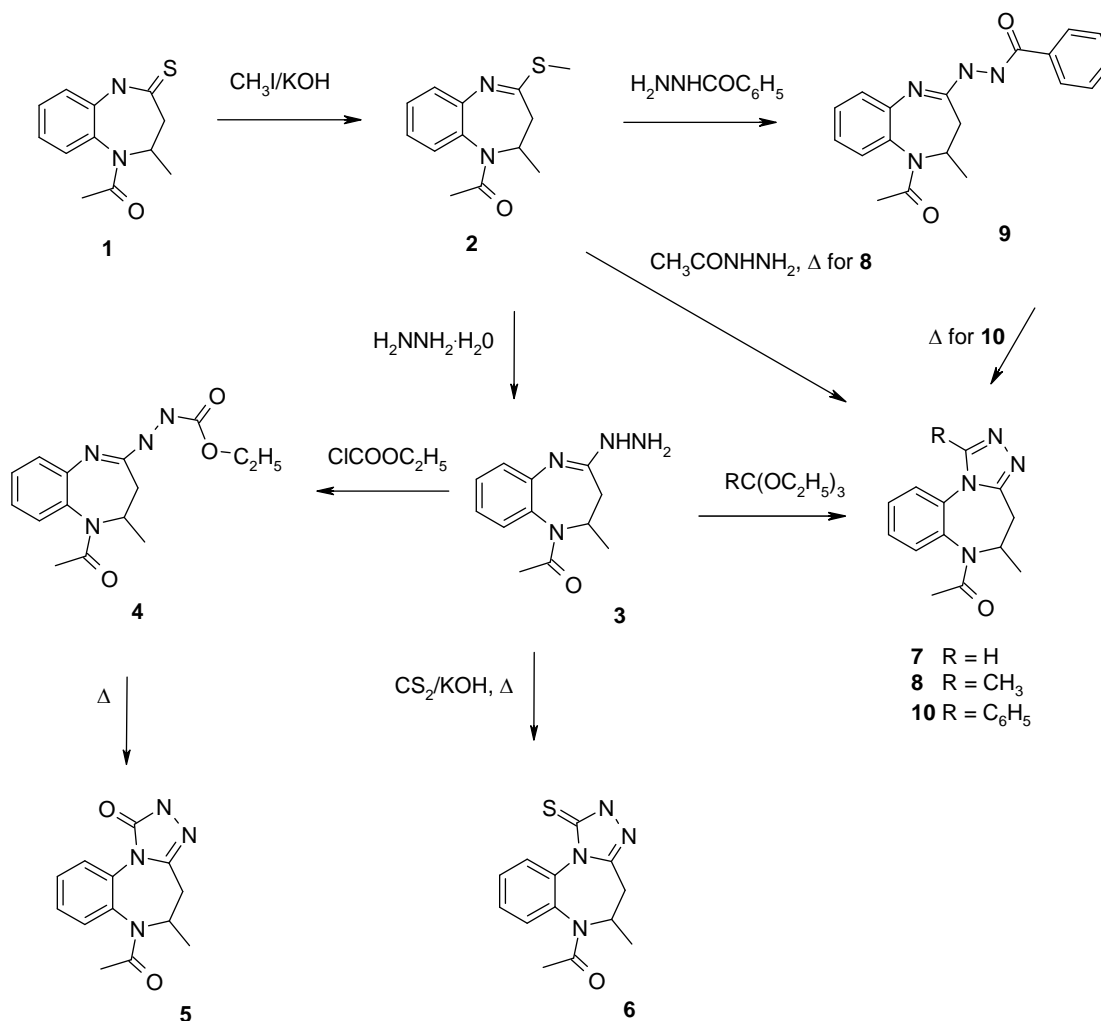
*Institute of Biochemistry, Mokslininku 12, LT-08662 Vilnius, Lithuania*

*E-mail: kosychova@bchi.lt*

Benzodiazepine derivatives are important pharmaceuticals that are used as prescribed drugs. The synthesis of fused heterocycles containing the triazole moiety is very attracting and has generated intense studies of the chemical and pharmacological properties of this system.

Recently we have described the preparation of substituted triazolo[4,3-a][1,5]benzodiazepine derivatives from the corresponding hydrazides [1]. As a continuation of our investigation on tricyclic fused benzodiazepines we have extended synthetic pathway by the condensation-cyclization reaction of novel 4-hydrazino-2,3-dihydro-1*H*-1,5-benzodiazepine.

We present the synthetic pathway of various novel tricyclic [1,2,4]triazolo[4,3-a][1,5]benzodiazepine derivatives (**5-8, 10**) via thioether [2] and hydrazine derivatives of 1,5-benzodiazepine as starting materials (Scheme).



All new derivatives are crystalline. The structure of new compounds was supported by the analysis of IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra.

## References

1. L. Kosychova, Z. Stumbrevičiūtė, L. Pleckaitienė, R. Janciene, B. D. Puodžiūnaitė. *Chem. Heterocycl. Compd.* **40** (2004) 811.
2. B. D. Puodžiūnaitė, L. Kosychova, R. Janciene, Z. Stumbrevičiūtė. *Chem. Heterocycl. Compd.* **34** (1998) 334.

# 3-AMINO BENZO[*b*]TIOFENO-2-KARBOKSIRŪGŠTIES METILESTERIO DARINIŲ: TIOKARBAMIDO IR PIRIMIDIN-4-ON-2-TIONO SINTEZĖ

V. Kriščiūnienė<sup>1</sup>, J. Rousseau<sup>1</sup>, A. Tatibouët<sup>2</sup>, P. Rollin<sup>2</sup>, A. Šačkus<sup>1</sup>

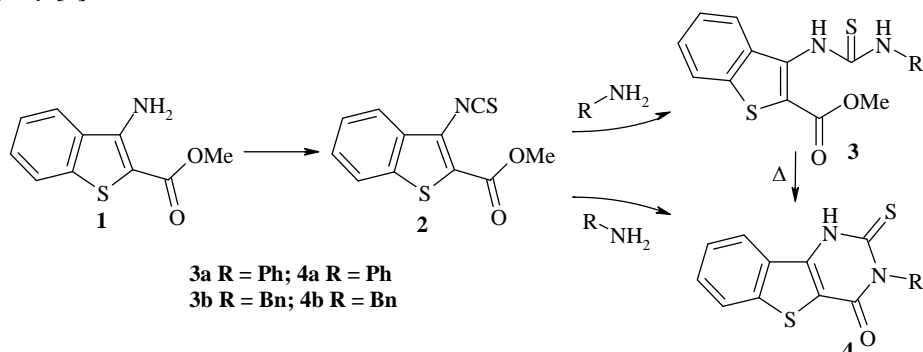
1 - Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų g. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva

2 - Orleano universitetas, ICOA UFR BP 6759, rue de Chartres 45067 Orléans cedex 2, Orleanas, Prancūzija

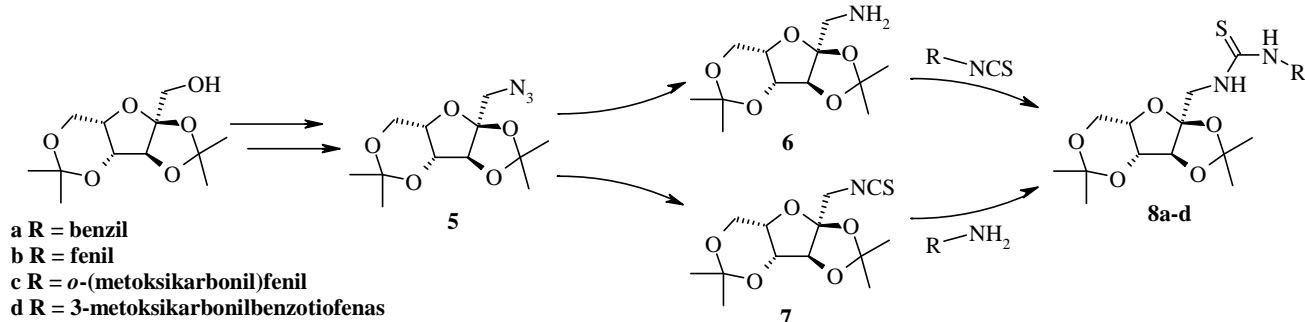
E-mail: vilija.krisciuniene@ktu.lt

Benzo[*b*]tiofeno dariniai turi priešuždegiminį bei analgetinį poveikį, pasižymi antioksidacinėmis savybėmis, taip pat yra potencialūs antimikrobiniai, antibakteriniai bei antipsichotiniai vaistai. [1]

Jie gali būti receptorių: žmogaus leukocitų elastazės (ŽLE), fosfodiesterazės 7 (FDE), 2-amino-3-hidroksi-5-metil-4-izoksazolpropioninės rūgšties (AMPR) receptorių, epidermio augimo faktoriaus receptorių (EAFr) inhibitoriai bei antagonistai. Be to, šie dariniai inhibuoja tubulino polimerizacijos reakciją ir stabdo kai kurių žmogaus piktybinių vėžinių ląstelių augimą. [2]



Monosacharidų izotiocianatai yra vieni iš svarbiausių tarpinių junginių karbohidratų chemijoje, naudojami biologiškai aktyvių darinių: tiokarbamidinius karbohidratų, glikosilamino rūgšties, N-nukleozidus, N-glikopeptidus, spironukleozidus, spiroglikozidus bei kitas glikozilstruktūras sintezėje. Gamtoje sutinkami ar chemiškai modifikuoti karbohidratų bei heterociklinių junginių dariniai pasižymi priešvėžinėmis, antibiotinėmis ir priešgrybelinėmis savybėmis. Tiokarbamidai yra svarbūs, kaip grandis kuri sujungia monosacharidus su heterocikliniais junginiais. Grandies formavimo principas yra paremtas aminų kondensacija su izotiocianatais. [3]



Metil-3-aminobenzo[*b*]tiofeno-2-karboksilatui **1** reaguojant su tiofosgenu kambario temperatūroje, buvo susintetintas atitinkamas izotiocianatas **2**. Patikrinus 3-izotiocianatobenzo[*b*]tiofeno-2-karboksilato **2** reaktyvumą su aromatiniais pirminiais aminorais švelniose bazinėse sąlygose gauti acikliniai tiokarbamidai **3a,b**. Įvykus junginio **3a,b** savaiminei ciklizacijai, bei junginiui **2a,b** reaguojant su aromatiniais pirminiais aminorais gauti benzo[*b*]tiofeno pirimidin-4-on-2-tiono dariniai **4a,b**. [4,5]

2,3,4,6-Di-*O*-izopropiliden-*L*-sorbozę naudojome kaip karbohidratų modelį formuojant tiokarbamidinius darinius ir pritaikius skirtingas sintezės sąlygas, buvo optimizuota benzo[*b*]tiofeno – *L*-sorbofuranozės *N,N'*-dipakeisto tiokarbamidinio darinio **8d** sintezė. Ciklinio benzo[*b*]tiofeno – *L*-sorbofuranozės tiokarbamidinio junginio gauti nepavyko, nes benzo[*b*]tiofeno fragmentas yra erdvinis trukdis, užkertantis kelią ciklinimo reakcijai, kuri vyksta esant mažesnėms nekarbohidratinėms molekulėms.

## Referenes

1. I.C.F.R. Ferreira, M.-J.R.P. Queiroz, A. Begouin, G. Krisch, M. Vilas-Boas. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **16** (2006) 1384.
2. D. Allen, O. Callaghan, F.L. Cordier, D.R. Dobson, T.M. Hotten, M. Owton, R. Rathmell. *Tetrahedron Letters.* **45** (2004) 9645.
3. M.I. Garcia- Moreno, P. Diaz-Perez, J. Defaye, J.M.G. Fernandez. *Carbohydrate Research.* **337** (2002) 2329.
4. A.K. Mukerjee, R. Ashare. *Chemical Reviews.* **91** (1991) 1.
5. O. López, I. Maya, J. Fuentes, J.G. Fernández- Bolanós. *Tetrahedron.* **60** (2004) 61.

## ORGANIC NITRATES AND NITRAMINES: SYNTHESIS AND VOLTAMMETRIC CHARACTERISTICS

**K. Krikštopaitis, J. Šarlauskas, N. Čėnas**

*Institute of Biochemistry, Mokslininkų 12, 08660, Vilnius; E-mail: hidrazon@bchi.lt (J. Š.)*

Organic nitrates (R-O-NO<sub>2</sub>) and nitramines (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-N-NO<sub>2</sub>) are numerous groups of oxygen-rich high energy compounds, widely used as propellants, explosives and rocket fuels [1]. Several organic nitrates also found practical application as medicinal drugs - vasodilators - nitric oxide releasers [2].

In continuation of our research with high energy materials [3, 4] we have synthesized a number of mono-, di- and polynitrates and N-nitramines by the reaction of starting aliphatic/alicyclic hydroxyl- and aminoderivatives with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> medium at -5 - +5°C temperature. Obtained nitrates and nitramines (1-18) were identified by TLC, IR and NMR spectroscopy and used for electrochemical investigations. Voltammetric experiments were performed using Parstat 2273 (Princeton Applied Research) potentiostat controlled by PowerSuite electrochemical software. Glassy carbon (Princeton Applied Research, diameter 2 mm) working electrode, saturated Ag/AgCl (+205 mV vs. NHE) reference electrode, and Pt wire (56 mm<sup>2</sup>) auxiliary electrode were used in a standard three-electrode scheme. A glassy carbon electrode was polished with a suspension of alumina powder (1 μm), and then rinsed thoroughly with deionized water. The anaerobic conditions were obtained by purging the solutions (0.05 M K-phosphate + 0.1 M KCl, pH 7.0, 25 °C, compound concentration, 0.4-1.0 mM) with argon for 20 min. Stock solutions of compounds (0.1 M) were prepared in DMSO. The voltammetric reduction peak-potentials (*E*<sub>p,7</sub>) of compounds studied in this work are given vs. Ag/AgCl electrode. Because of the typical electrode fouling during the repetitive scans in the presence of nitrocompounds, only the electrochemical parameters referring to the 1-st scan are presented.

Voltammetric characteristics of nitrates and nitramines are represented in the table below:

No.	Compound	Mw	<i>E</i> <sub>pred</sub> , mV (Ag/AgCl, 50 mV/s, pH 7.0)
1.	Ethylnitrate	91	-1075
2.	1,2-Ethanediol dinitrate (EGDN)	152	-634
3.	1,2-butanediol dinitrate	180	-1300
4.	1,4-butanediol dinitrate	180	-1230
5.	Xylitol pentanitate	377	-960
6.	2,2'-Dinitroxydiethyl-N-nitramine (DINA)	212	-835 -1101
7.	<i>Inositol hexanitate (IHN)</i>	450	-780
8.	1,2-propandiol dinitrate	180	-768
9.	Erythritol tetranitate (ETN)	302	-847
10.	<i>Mannitol hexanitate (MHN)</i>	452	-830
11.	Pentaerythritol tetranitate (PETN)	316	-770
12.	Diglycerol tetranitate	346	-565 -738
13.	1,2,3-propantriol trinitrate (NG)	227	-1007
14.	Diethyleneglycol dinitrate	196	-705
15.	1,2-pentanediol dinitrate	194	-863
16.	1,2-hexanediol dinitrate	208	-883
17.	1,6-hexanediol dinitrate	208	-1076
18.	1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX)	222	-976 -554

### References

1. J.P. Agrawal, R. Hodgson. *Organic Chemistry of Explosives*, Wiley Interscience, N.Y., 2007, 87.
2. D.J. Abraham (Ed.) *Cardiovascular Agents and Endocrines*, In: *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, Wiley-Interscience, N.Y., Vol. 3 (2003), 11.
3. J. Šarlauskas, H. Nivinskas, Ž. Anusevičius, L. Misevičienė, A. Marozienė, N. Čėnas. Estimation of single-electron reduction potentials (*E*<sub>1</sub><sup>7</sup>) of nitroaromatic compounds according to kinetics of their single-electron reduction by flavoenzymes. *Chemija* 2006, 17, 31.
4. N. Čėnas, A. Nemeikaitė-Čėnienė, J. Šarlauskas, Ž. Anusevičius, L. Misevičienė. Mechanisms of Mammalian Cell Cytotoxicity of Explosives. In: *Ecotoxicology of Explosives*, CRC Press, Boca Raton-London-N.Y., 2009, 211.

# AMPEROMETRIC BIOSENSORS FOR LACTIC ACID BASED ON CARBON PASTE ELECTRODES MODIFIED WITH YEAST *KLUYVEROMYCES LACTIS*

A. Lavrinovič<sup>1</sup>, R. Garjonytė<sup>1</sup>, V. Melvydas<sup>2</sup>,  
A. Malinauskas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Gostauto 9, LT – 01108, Vilnius, Lithuania,

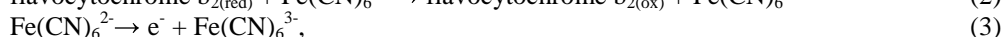
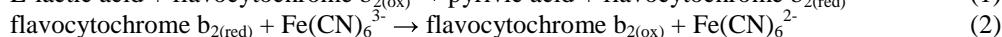
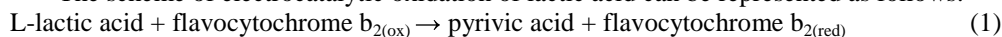
<sup>2</sup>Institute of Botany, Zaliuju Ezeru 49, LT-08406, Vilnius, Lithuania

E-mail: ana.lavrinovic@gmail.com

Rapid determination of lactic acid is important in clinical analysis, biotechnology, food industries and sports [1]. Electrodes modified with whole cells of yeast *Hansenula anomala* [2] and baker's or wine yeast *Saccharomyces cerevisiae* [3] were proposed as possible biosensors for L - lactic acid.

The aim of this study is to investigate the carbon paste electrodes modified with yeast *Kluyveromyces lactis* (a source of flavocytochrome b<sub>2</sub>) in combination with mediator potassium fericyanide as amperometric biosensors for lactic acid.

The scheme of electrocatalytic oxidation of lactic acid can be represented as follows:



where (1) and (2) are chemical reactions of flavocytochrome b<sub>2</sub> with lactic acid and mediator, respectively; (3) is the electrochemical oxidation of ferrocyanide. The latter reaction was used for amperometric detection of lactic acid.

The sensitivity of electrodes modified with yeast *Kluyveromyces lactis* was 100.3 ± 1.8 nA per 0.2 mM L – lactic acid at operating conditions: an operating potential 300 mV, concentration of fericyanide in solution 0.5 mM, solution pH 7.3. A linear range (R<sup>2</sup> = 0.999) in the dependence of current response upon the concentration of lactic acid was up to 0.6 mM. The apparent Michaelis constant and the value of maximum current were obtained from Lineweaver-Burke plot and were, respectively, 3.8 ± 0.9 mM and 2.0 ± 0.5 μA.

## References

1. N. Nicolaus, B. Strehlitz. Amperometric lactate biosensors and their application in (sports) medicine, for life quality and wellbeing. *Microchim Acta* 160 (2008) 15.
2. J. Kulys, L. Wang, V. Razumas. Sensitive Yeast Bioelectrode to L-Lactate. *Electroanal.* 4 (1992) 527.
3. R. Garjonyte, V. Melvydas, A. Malinauskas. Amperometric biosensors for lactic acid based on baker's and wine yeast. *Microchim. Acta* 164 (2009) 177.

# POLY[OXY(2-METHYL-2-{{9'-ARYL-3,3'-BICARBAZOL-9-YL}}METHYL)PROPYLENE]S AS ELECTROACTIVE MATERIALS

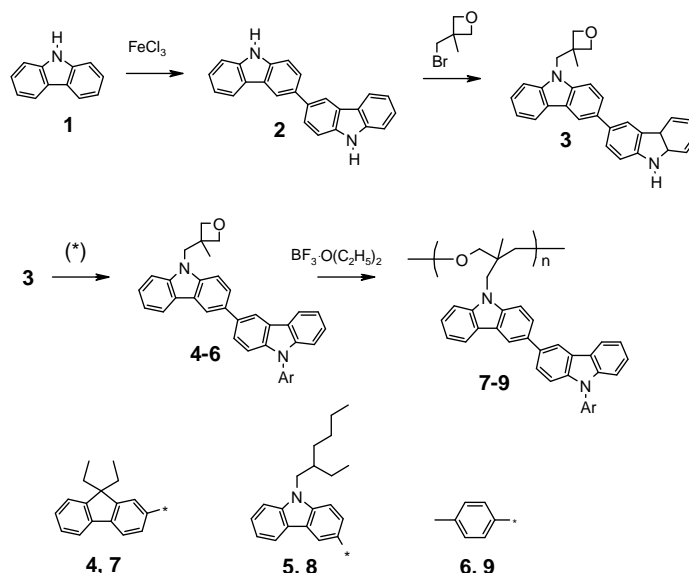
S. Lengvinaite<sup>a\*</sup>, J.V. Grazulevicius<sup>a</sup>, G. Buika<sup>a</sup>,  
S. Grigalevicius<sup>a</sup>, B. Zhang<sup>b</sup>, Z.-Y. Xie<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Organic Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu plentas 19, LT50254, Kaunas, Lithuania, Lithuania, simona.lengvinaite@stud.ktu.lt

<sup>b</sup> State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

Electro-active film-forming polymers and low-molar-mass glasses are known for various applications such as electro-photographic photoreceptors, organic light emitting diodes (OLED), photovoltaic cells and others [1]. Amorphous electro-active layers of the polymers can be fabricated by using simple techniques, i.e. casting or spin-coating from solutions. Such process-able materials are advantageous for the application in large area devices.

Here we will present synthesis and properties of 9-aryl-[3,3']bicarbazolyl containing oxetanes and of their polymers. The derivatives were synthesized as shown in **Scheme 1**. The key starting oxetanyl-containing derivative **3** was obtained by the reaction of 3-bromomethyl-3-methyloxetane with 9H,9'H-[3,3']bicarbazolyl (**2**), which was synthesized by chemical oxidation of 9H-carbazole (**1**) in the presence of FeCl<sub>3</sub>. The derivative **3** was converted to various monomers **4-6** by Buchwald-Hartwig or Ullman reactions using 2-bromo-9,9-diethylfluorene, 3-iodo-9-(2-ethylhexyl)carbazole or 4-iodotoluene, respectively. Oxetanes **4-6** were polymerized in solutions using BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> as an initiator. The polymerizations yielded polymers are rather low molecular weight and with high polydispersity indexes (PDI).



**Scheme 1.** \* Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, *t*-Bu<sub>3</sub>P, *t*-BuONa and 2-bromo-9,9-diethylfluorene (for **4**); Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-crown-6, 3-iodo-9-(2-ethylhexyl)carbazole (for **5**) or 4-iodotoluene (for **6**)

Charge transport properties of the polymers were tested in OLEDs. The materials **7-9** were used for preparation of hole transporting layers and Alq<sub>3</sub> was used as electroluminescent/electron transporting layer in the devices. Properties of the OLEDs will be presented and discussed.

## References

1. *Organic Photoreceptors in Xerography*. P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, editors. Optical Engineering Series, New York: Marcel Dekker, vol. 49, 1998, p. 768.
2. *Organic Light-Emitting Devices*. K. Mullen, U. Scherf, editors. Heidelberg: Wiley-VCH, 2005. p. 410.
3. S.Grigalevicius, G. Buika, J. V. Grazulevicius, V. Gaidelis, V. Jankauskas, E. Montrimas. Synth. Met. 122 (2001) 311.



# 1-ARIL-N'-(2-CHLOR-1,4-DIHDRO-1,4-DIOKSONAFTALEN-3-IL)-5-OKSOPIROLIDIN-3-KARBOHIDRAZIDŲ SINTEZĖ IR STRUKTŪROS TYRIMAS

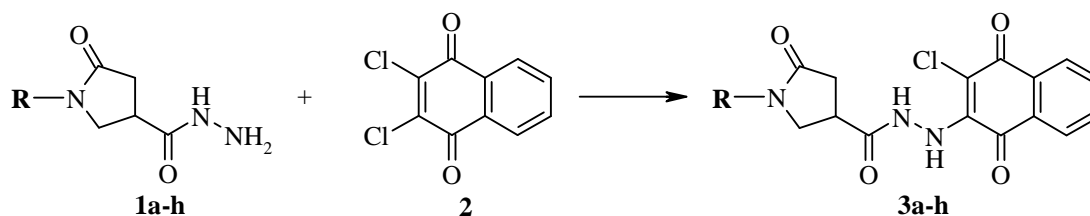
V. Mickevičius<sup>1</sup>, R. Vaickelionienė<sup>1</sup>, G. Mikulskienė<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra,  
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas  
E-mail: Vytautas.Mickevicius@ktu.lt

<sup>2</sup>Biochemijos institutas, Mokslininkų g. 12, LT-08662 Vilnius

Didėjantis susidomėjimas 1,4-naftochinono dariniais yra sąlygotas jų dideliu reakingumu ir galimybe gauti junginius, pasižyminčius įvairiapusiu biologiniu aktyvumu. Junginiams, turintiems šį fragmentą, būdingas bakterio-statinis, bakteriocidinis, fungicidinis aktyvumas, taip pat jie yra insekticidai, antibiotikai, veikia virusus, tuberkuliozės lazdeles, maliarijos sukėlėjus ir kt. [1–5].

Šio darbo tikslas buvo ištirti 2,3-dichlor-naftochinono reakciją su karboksirūgščių hidrazidais ir išanalizuoti susidarantių produktų struktūros ypatybes. Tyrimo metu nustatyta, kad atliekant 1-aril-5-oksopirolidin-3-karbohidrazidų **1** reakciją su 2,3-dichlor-1,4-naftochinonu **2** metanolyje mišinio virimo temperatūroje 24 h 1-aril-N'-(2-chlor-1,4-dihidro-1,4-dioksonaftalen-3-il)-5-oksopirolidin-3-karbohidrazidai **3** gaunami 31–43 % išeiga. Produktų **3** išeigą pavyko padidinti iki 72–85 %, vykdant reakciją dimetilsulfokside arba dimetilformamide kambario temperatūroje.



Čia R = a C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; b 2-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; c 3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; d 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; e 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>;  
f 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; g 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; h 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Susintetintų junginių **3a-h** struktūra įrodyta elementinės analizės, IR bei BMR spektroskopijos metodais [6-7]. Labiausiai informatyvūs reakcijos produktų struktūros ypatybių tyrimui buvo <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C BMR spektroskopijos metodai, nors simetriškos 2,3-dichlor-naftochinono molekulės (**2**) virtimas į nesimetrišką - pakeičiant vieną chloro atomą, išplėtos konjuguotos sistemos susidarymas bei galimi vidiniai virsmai junginių molekulėse sunkino BMR spektrų analizę. Siekiant išsiaiškinti molekulėse vykstančius vidinius procesus, tiriamų junginių <sup>1</sup>H BMR spektrai buvo registruoti skirtingų savybių tirpikliuose: d<sub>6</sub>-DMSO, d<sub>6</sub>-acetone ir CDCl<sub>3</sub>, o <sup>13</sup>C BMR spektrai, dėl blogo medžiagų tirpumo, tik d<sub>6</sub>-DMSO tirpiklyje.

Visuose <sup>13</sup>C BMR spektruose randama linija ties ~111 m.d. atitinkanti C-OH fragmento anglies atomą, patvirtino tiriamų junginių molekulėse vykstančius keto-enolinius persigrupavimus.

Tiriamų junginių molekulių optimizuotuose modeliuose stebėta CONH fragmento azoto atomo bei naftochinono vienos CO grupės abiejų atomų nekovalentinė sąveika per erdvę, kurios vertė (apie 2,68 Å) artima vandeniliniams ryšiams. Tai paaiškino minėtos NH grupės protono rezonavimą silpname magnetiniame lauke (>14 m.d.), junginių spektrus registruojant CDCl<sub>3</sub> tirpiklyje.

## Literatūra

1. M. V. Stasevych, V. G. Chervetsova, M. Yu. Plotnikov, M. O. Platonov, S. I. Sabat, R. Ya. Musyanovych, V. P. Novikov. *Ukrainica Bioorganica Acta*. **2** (2006) 33.
2. Chung-Kyu Ryu and Dong-Hyun Kim. *Arch. Pharm. Res.* **15**(3) (1992) 263.
3. Bok Hee Kim, Jikang Yoo, Si-Hyun Park, Jae-Kyung Jung, Hoon Cho and Yongseog Chung. *Arch Pharm Res.* **29** (2) (2006) 123.
4. M. D. Ball, M. S. Bartlett, M. Shaw, J. W. Smith, M. Nasr, and S. R. Meshnick. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. **45** (5) (2001) 1473.
5. *Kawamatsu et al.* US Pat. 3896153 (1975).
6. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. *Structure Determination of Organic Compounds*/ Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000, p 422
7. S. Bittner, C. Meenakshi, G. Temtsin. *Tetrahedron*. **57** (2001) 7423.

Darbas yra remiamas Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo (projekto Nr. V-17/2009).

# PAKEISTŪJŲ 3,3'-[(FENILIMINO)DIETAN-2,1-DIIL]BIS[N-(1-BENZILIDEN)PROPANHIDRAZIDŲ] <sup>13</sup>C BMR SPEKTRŲ YPATUMAI

G. Mikulskienė<sup>1</sup>, I. Tumosienė<sup>2</sup>, K. Kantminienė<sup>2</sup>, Z. J. Beresnevičius<sup>2</sup>

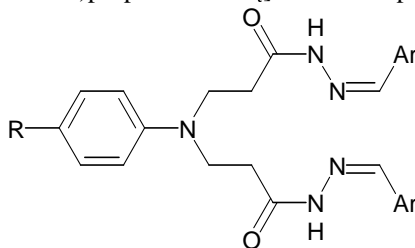
<sup>1</sup>Biochemijos institutas, Mokslininkų g. 12, LT-08662 Vilnius,

E-paštas: gemam@bchi.lt

<sup>2</sup>Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas

*N*-Pakeistųjų aminorūgščių virsmas cikliniais pirolidinono, imidazolo, piridino, chinolino, pirimidino hidrintais dariniais yra visapusiškai tyrinėtus. Nemažiau vertingi yra ir acikliniai aminorūgščių dariniai.

Tęsdami *N*-aril-*N*-karboksietil-β-alaninų darinių tyrimus [1-2], šiame darbe apžvelgiame pakeistųjų 3,3'-[(fenilimino)dietan-2,1-diil]bis[N-(1-benziliden)propanhidrazidų] <sup>13</sup>C BMR spektrus.



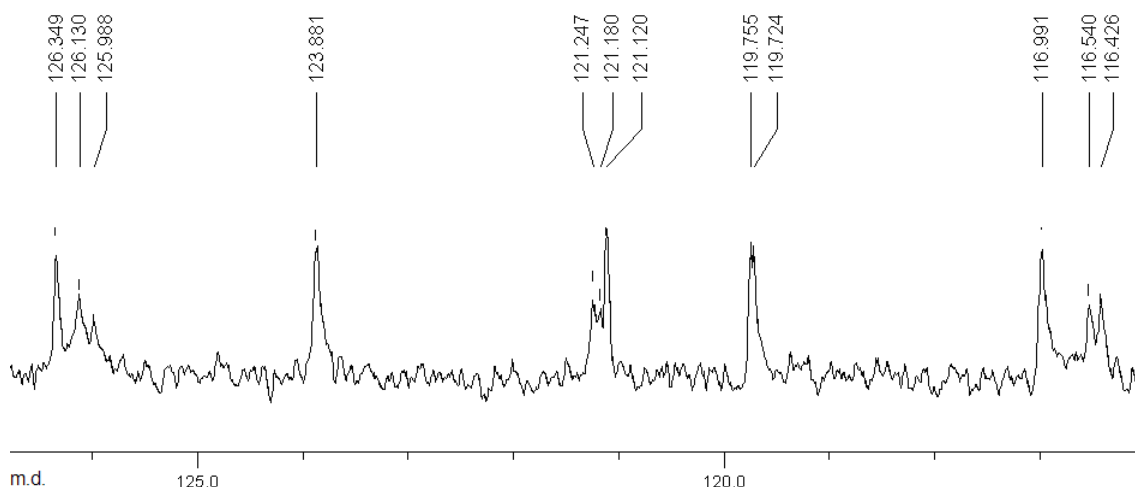
1-4

**a** R = H, **b** R = CH<sub>3</sub>, **c** R = CH<sub>3</sub>O, **d** R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O;

**1** Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **2** Ar = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **3** Ar = 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **4** Ar = 2-HO-5-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

Šie junginiai dėl dviejų įvairiai pakeistų ir turinčių po du izomerijos centrus propanhidrazido fragmentų gali sudaryti įvairias erdvinės struktūras [1-4], o <sup>13</sup>C BMR spektruose vieną anglies atomą atspindi kelios linijos.

Junginių **4** azometingrupės pakaito – benzeno žiedo anglies atomų spektre yra trys (silpnėjant magnetiniam laukui didėjančio intensyvumo) arba daugiau sunkiai bazinės linijos triukšmuose matomų linijų.



Pav. Junginio **4c** aromatinės srities <sup>13</sup>C BMR spektro dalis

Paveiksle pateikta **4c** junginio <sup>13</sup>C BMR spektro aromatinės srities dalis, kurioje linijos ties 116,43, 116,54 ir 116,99 atitinka atomui C-3'; 119,12, 119,76 ir 121,12 – atomui C-1', 121,18, 121,24 ir 123,88 – C-6', o 125,99, 126,13 ir 126,34 – C-4'. C-5' (137,58, 137,74, 139,81) ir C-2' (161,66, 161,72; 162,50) atomų linijos yra silpnesniame magnetiniame lauke (paveiksle neparodytos).

## Naudota literatūra:

1. I. Tumosienė, Z. J. Beresnevičius, K. Kantminienė, G. Mikulskienė. *Chemija*; **19** (2008) 44.
2. I. Tumosienė, E. Jakienė, Z. J. Beresnevičius, G. Mikulskienė. *Cheminė Technologija*; **3** (2006) 58.
3. K. Brokaitė, V. Mickevičius, G. Mikulskienė. *Arkivoc*; **ii** (2006) 61.
4. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. *Structure Determination of Organic Compound*; Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 2000.

# KOPOLIMERŲ, TINKANČIŲ MUZIEJINEI TEKSTILEI RESTAURUOTI, SINTEZĖ IR TYRIMAS

D. Ragauskienė<sup>1,2</sup>, A. Burvytė<sup>1</sup>, J. Jonikaitė<sup>1</sup>, R. Kavaliauskaitė<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vilniaus Universitetas, Chemijos fakultetas, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, daina.ragauskiene@chf.vu.lt

<sup>2</sup>Lietuvos dailės muziejaus P. Gudyno restauravimo centras, Rūdninkų 8, LT-0001 Vilnius

Muziejinės tekstilės dirbiniai ir tapybos kūriniai ant drobės, sensta veikiami UV spinduliuotės, staigių temperatūros ir santykinio oro drėgno pokyčių. Audinių spalvos pakinta ir išblunka, pluoštas netenka elastingumo, daugelyje vietų sutrūkinėja, paveikslo gruntas ir dažai atsisluoksniuoja nuo susilpnėjusio drobinio pagrindo. Labai suirusius muziejinės tekstilės dirbinius ir paveikslo drobę tenka sutvirtinti, klijuojant prie naujo pagrindo su gamtiniais ar sintetinėmis polimeriniais rišikliais. Išlikusių archeologinių audinių fragmentai sutvirtinami praskiestais sintetinių rišiklių tirpalais įsotinant pažeistą pluoštą.

Visos konservavimo-restauravimo metu naudojamos medžiagos turi atitikti pagrindinį konservavimo principą – pailginti kūrinio amžių, o pačios išlikti tirpios, t.y grįžtamos. Konservavimo medžiagos negali pakeisti kultūros vertybių autentiškumo, meninių, fizikinių ar mechaninių savybių. Lietuvos dailės muziejaus restauravimo dirbtuvėse nuo 1982 m. muziejinės tekstilės dirbiniams, o vėliau ir paveikslo drobei sutvirtinti naudojamas vinilacetato-akrilato kopolimeras A-45K. Nustatyta, kad kopolimero sudėtyje esančios vinilacetato grandys sensta santykinai greičiau už akrilatinę grandį; išsiskiria acto rūgštis bei susidaro junginiai, turintys nesočių  $\alpha, \beta$ -ketonų grupių, suteikiančių kopolimerui spalvą [3-4].

Remiantis ankstesniais tyrimais [5-6], kurių metu sintezės buvo atliktos mažais kiekiais, įrodyta, kad metokspolietilenglikol(met)akrilatų PEGMEMA300 ir versato rūgšties vinilo esterio (vinilneodekanoato) VeoVa10 grandžių turintys kopolimerai sensta lėčiau už vinilacetato grandį ir yra atsparūs UV spinduliuotei, todėl galėtų būti tinkami tekstilei sutvirtinti. Šio darbo tikslas yra susintetinti PEGMEMA300 ir VeoVa10 grandžių turinčius kopolimerus, pasiekti gilią konversiją ( $q$ , %), gauti vidutinės molekulinės masės ( $M_{vid}$ ) produktus. Remiantis optinių, drėgmės sugerties bei mechaninių savybių tyrimų rezultatais, nustatyti galimybes pritaikyti šiuos kopolimerus muziejinės tekstilės dirbiniams restauruoti ar paveikslo drobei klijuoti.

Radikalinės kopolimerizacijos būdu susintetinti dvikomponenčiai PEGMEMA-MMA ir trikomponenčiai PEGMEMA-MMA-AR akriliniai kopolimerai. Nustatytos optimalios didelio kiekio (37,5 g) PEGMEMA kopolimerų sintezės sąlygos, kuriomis galima pasiekti ~60 % konversiją ir susintetinti terpolimerus su pakankamu ribiniu klampos skaičiumi ( $[\eta]=0,8-1,0$  dl/g). Apskaičiuota kopolimerų sudėtis iš rūgščių skaičiaus ir  $^1H$  - BMR spektrų duomenų.

Trikomponentis kopolimeras PEGMEMA:MMA:AR =33:65:2 mol%, kurio ribinis klampos skaičius yra  $[\eta] = 1,2$  dl/g, mažiausiai keitė įsotinto šilkinio audinio spalvą bei pasižymėjo geriausiomis tvirtinančiomis savybėmis, todėl jis galėtų būti naudojamas pažeistiems archeologiniams audiniams įsotinti. Tačiau išsluoksniavimo tyrimai rodo, kad PEGMEMA terpolimero ( $[\eta]=0,8$  dl/g) suklijavimo stipris yra nedidelis, todėl PEGMEMA grandžių turintys kopolimerai netinkami muziejiniams audiniams bei paveikslo drobei klijuoti. Įrodyta, kad dvikomponentis PEGMEMA-MMA kopolimeras, neturintis akrilo rūgšties (AR) grandžių, turi silpnesnes tvirtinančias savybes.

VeoVa kopolimerų sintezė vykdyta iš monomerų mišinio VeoVa:MMA:BA:AR=35:30:30:5 mol%, į reakcijos mišinį nuolat leidžiant  $N_2$  dujas ir maišant. Vykdytą sintezę kolboje, gaunami tik mažos molekulinės masės kopolimerai ( $[\eta] = 0,1$  dl/g). Didesnės molekulinės masės ( $[\eta]=1,4$  dl/g) kopolimerai gaunami, sintezę vykdytą užlydomoje ampulėje, tačiau šiuo atveju gaunamas mažas produkto kiekis ( $q = 16$  %).

Siekiant pagerinti konversiją ir ribinį klampos skaičių, buvo keičiamos radikalinės kopolimerizacijos sąlygos: iniciatorius ir jo koncentracija, sintezės trukmė, monomerų mišinio supylimo sąlygos bei inertinės aplinkos sudarymas. Taip pat išbandyta grįžtamoji jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (RAFT).

Naudojant radikalinę kopolimerizaciją dideliems produkto kiekiams gauti bei grįžtamąją jungimosi-fragmentacijos grandinės perdavos polimerizaciją (RAFT) mažiams kiekiams gauti, nepavyko susintetinti didesnės molekulinės masės VeoVa kopolimerų, kurie būtų tinkami muziejiniams audiniams ar paveikslo drobei klijuoti. Didesnės molekulinės masės ( $[\eta]=1,4$  dl/g) kopolimerai, gauti vykdytą sintezę mažais kiekiais, sutvirtina pažeistą šilkinį pluoštą, todėl galėtų būti naudojami archeologinei tekstilei įsotinti.

## Literatūra

1. D. Ragauskienė, A. Railaitė. *Lietuvos dailės muziejus: Metraštis* 5 (2002) 361 – 372.
2. I.F. Karsten, N. Kerr. *Studies in Conservation* 47 (2002) 195-210.
3. H. Kaczmarek, R. Drag, M. Swiatek, D. Ołdak, *Surface Science* 507-510 (2002) 877-882.
4. D. Ragauskienė, G. Niaura, E. Matulionis, R. Makuška. *Studies in Conservation* 51 (2006) 57-68.
5. D. Ragauskienė. *Istorinės ir archeologinės tekstilės sutvirtinimas polimeriniais rišikliais*. Daktaro disertacija: fiziniai mokslai, chemija. Vilniaus Universitetas. Vilnius, 2007.
6. D. Ragauskienė, R. Makuška. *Chemija* 17 (2006) 52-59.

# 1-(4-HIDROKSIFENIL)DIHIDROPIRIMIDIN-2,4-DIONO IR JO 5- IR 6-METILDARINIŲ REAKCIJOS SU 2,3-DICHLOR-1,4-NAFTOCHINONU PRODUKTAI

**B. Sapijanskaitė, A. Voskienė, V. Mickevičius**

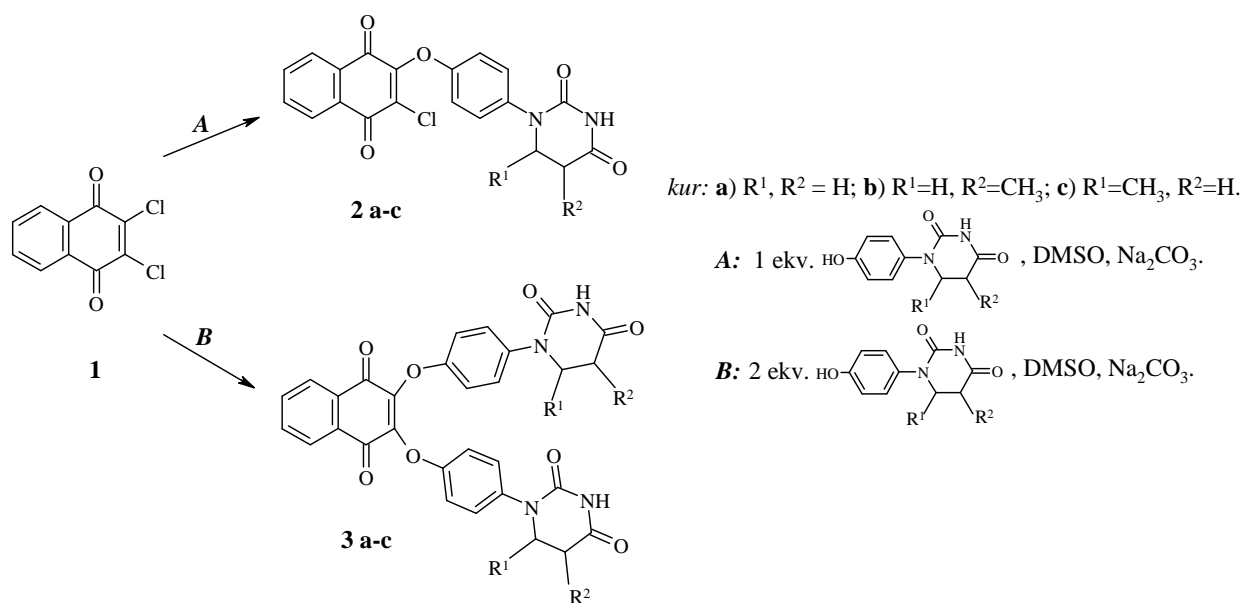
*Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra,*

*Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas*

*E-mail: Vytautas.Mickevicius@ktu.lt*

Chinoninės struktūros labai dažnos gamtinių junginių struktūroje, pasižymi priešvėžiniu, bakteriostatiniu, baktericidiniu, fungicidiniu, insekticidiniu aktyvumu, veikia virusus, tuberkuliozės lazdeles, maliarijos sukėlėjas ir kt. [1–5].

Šio darbo tikslas buvo ištirti 2,3-dichlor-naftochinono reakciją su 1-(4-hidroksifenil)dihidropirimidin-2,4(1*H*,3*H*)-dionu ir jo 5- ir 6-metildariniais. Pastebėta, kad 2,3-dichlor-1,4-naftochinono (**1**) reakcija su 1-(4-hidroksifenil)-2,4-dihidropirimidin-2,4-dionais lengvai vyksta dimetilsulfoksido ar dimetilformamide kambario temperatūroje, susidarant 1,4-naftochinono dariniams **2**, **3 a-c**.



Nustatyta, kad reaguojant ekvivalentiniams medžiagų kiekiams, 2,3-dichlor-1,4-naftochinone yra pakeičiamas tik vienas chloro atomas, tuo tarpu imant hidroksijunginių perteklių ir prailginus reakcijos trukmę susidaro junginiai **3 a-c**.

## Literatūra

1. L. Salmon-Chemin, E. Buisine, V. Yardley, S. Kohler, M.A. Debreu, V. Landry, Ch. Sergheraert, S.R. Kroft, R.L. Krauth-Siegel, E. Davioud-Charvet. *J. Med. Chem.* **44** (2001) 548.
2. M. V. Stasevych, V. G. Chervetsova, M. Yu. Plotnikov, M. O. Platonov, S. I. Sabat, R. Ya. Musyanovych, V. P. Novikov. *Ukrainica Bioorganica Acta.* **2** (2006) 33.
3. Chung-Kyu Ryu and Dong-Hyun Kim. *Arch. Pharm. Res.* **15**(3) (1992) 263.
4. Bok Hee Kim, Jikang Yoo, Si-Hyun Park, Jae-Kyung Jung, Hoon Cho and Yongseog Chung. *Arch Pharm Res.* **29** (2) (2006) 123.
5. M. D. Ball, M. S. Bartlett, M. Shaw, J. W. Smith, M. Nasr, and S. R. Meshnick. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy.* **45** (5) (2001) 1473.

Darbas yra remiamas Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo (projekto Nr. V-17/2009).

# SYNTHESIS OF *N*-(4-PYRIMIDINYL)AMINO BENZENESULFONAMIDES AND THEIR CARBONIC ANHYDRASE INHIBITORY ACTIVITY

J. Sudzius,<sup>a</sup> D. Rackauskaite,<sup>a</sup> L. Baranauskiene,<sup>b</sup> D. Matulis,<sup>b</sup> S. Tumkevicius<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
sigitas.tumkevicius@chf.vu.lt

<sup>b</sup>Laboratory of Biothermodynamics and Drug Design, Institute of Biotechnology, V. A. Graiciuno 8, LT-02241 Vilnius

Carbonic anhydrases are zinc-containing metalloproteins widespread in all life kingdoms. There are 16 carbonic anhydrase isoforms identified in mammals (humans have 15 isoforms) that differ in their subcellular localization and catalytic activity. These enzymes are efficient catalysts for reversible hydration of carbon dioxide to bicarbonate and are thus involved in essential physiological processes such as respiration, pH and CO<sub>2</sub> homeostasis, electrolyte secretion, bone resorption, calcification, biosynthetic reactions (e.g., lipogenesis, gluconeogenesis, and ureagenesis), tumorigenicity and many other physiological or pathological processes. Many of these isozymes are important targets for design of inhibitors with clinical applications. The most prominent class of CA inhibitors is aromatic/heterocyclic sulfonamides which have been studied for the development of antiglaucoma, antitumor, antiobesity or anticonvulsant drugs. However, many sulfonamides possess high affinity for all major isozymes. Although some progress was done on the development of the isozyme specific inhibitors, a constant need exists for the design of novel CA inhibitors belonging to different classes of compounds. In this connection we present herein the synthesis of novel sulfonamides **1a-f** bearing polysubstituted pyrimidine moiety (Fig. 1) and results of their inhibitory activity on hCA I and hCA II.

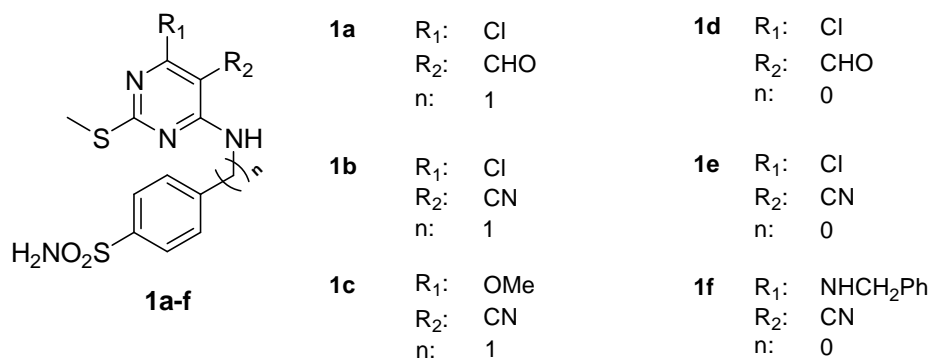


Fig. 1. 4-*N*-[6-Substituted 5-formyl(or cyano)-2-methylthio-4-pyrimidinyl]benzenesulfonamides

Synthesis of the target compounds **1a-f** was carried out by sequential substitution of chlorine groups in 4,6-dichloro-2-methylthio-5-formyl(or cyano)pyrimidines with 4-amino- or 4-(aminomethyl)benzenesulfonamides (compounds **1a,b,d,e**) and benzylamine or methanol, respectively (compounds **1c,f**).

The binding affinity of the synthesized compounds to hCA I and hCA II was determined by thermal-shift assay. Compound **1c** was not soluble in water enough and, therefore, its binding affinity was not determined. The observed dissociation constants of compounds **1a,b,d-f** are presented in Table 1.

Table 1. Dissociation constants of inhibitors **1a,b,d-e** binding to hCA I and hCA II

Compd. No.	Binding to hCA I K <sub>d</sub> (nM)	Binding to hCA II K <sub>d</sub> (nM)
<b>1a</b>	7	24
<b>1b</b>	100	170
<b>1d</b>	330	65
<b>1e</b>	1400	71
<b>1f</b>	>200000	>200000
Acetazolamide	1400	17

Data presented in Table 1 indicate that compound **1a** exhibits the best inhibitory activity towards hCA I and hCA II. Its inhibitory activity on tested isozymes is better than a commonly used CA inhibitor - acetazolamide. The binding affinity to hCA I and hCA II depends very much on the substituent in the position 6 of the pyrimidine ring. Thus, to improve the inhibitory activity of the (4-pyrimidinyl)benzenesulfonamides further tuning of the basic structure is under current interest.

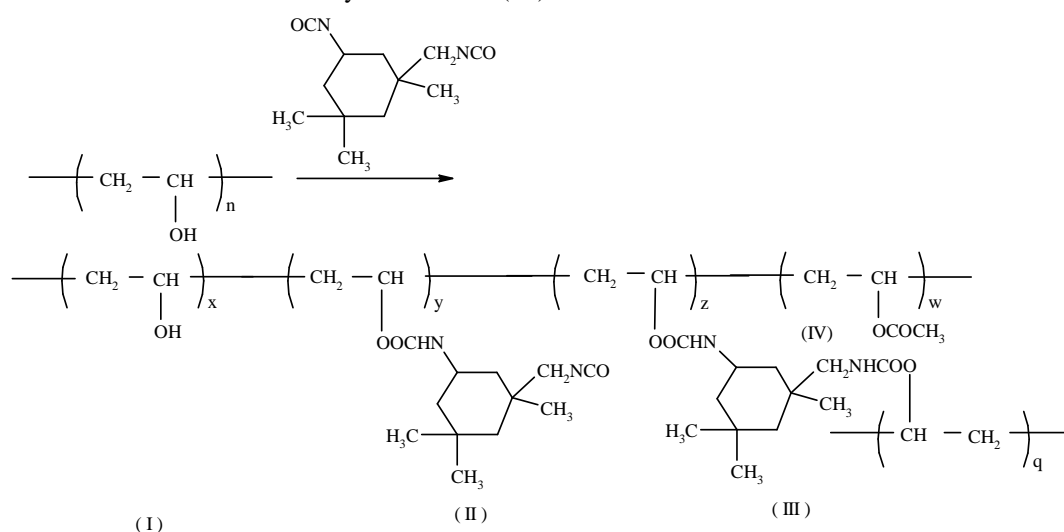
# PREPARATION OF POLYURETHANE MICROPARTICLES USING POLY(VINYL ALCOHOL) AND ISOPHORONE DIISOCYANATE

A. Strakšys, J. Matusevičiūtė, T. Romaškevič, S. Budrienė

Department of Polymer Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24,  
LT-03225 Vilnius  
antanasantas@gmail.com

Some time ago PU was found to be applicable in the biomedical and biotechnological fields [1]. Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a widely used as a functional polymer because of its easy modification through hydroxyl groups. Only few reports were found where PVA was used instead of polyols in synthesis of PU [2-4]. The aim of the work was to synthesize polyurethane microparticles from PVA and isophorone diisocyanate (IPDI), to optimize synthesis conditions and to determine composition of PU.

As a result of modification of PVA (degree of hydrolysis 89%) macromolecules with four types of monomeric units were formed: non-reacted monomeric vinyl alcohol unit (I), monomeric unit with one urethane group (II), which was obtained after reaction of vinyl alcohol monomeric unit with one isocyanate group of IPDI, monomeric unit with two urethane groups (III) after crosslinking reaction of two vinyl alcohol monomeric units with two isocyanate groups of IPDI and non-reacted monomeric vinyl acetate unit (IV).



Scheme 1. Synthesis of PU

Change of initial molar ratio of PVA and IPDI from 1:2 to 1:3,5 resulted in increasing yield of PU microparticles, but yield of PU was decreased when molar ratio was 1:4. Optimal reaction time and optimal temperature was estimated. Molar composition of obtained microparticles of PU was estimated by determination of nitrogen, isocyanate and hydroxyl groups. Change of initial molar ratio of PVA and IPDI from 1:2 to 1:4 resulted in increasing quantity of units of type II and cross-linked units of type III while decreasing of vinyl alcohol units and vinyl acetate units in PU microparticles.

Structure of PU has been proven by FT-IR spectra. It was estimated, that in the all PU the appearance of characteristic peaks at 1560 and 1654  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to urethane groups were presented. The bands due to urethane linkages, including N-H stretching and deformation bands at 3369 and 1560  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, and the C-O-C stretching band at 1241  $\text{cm}^{-1}$  and 1026  $\text{cm}^{-1}$ , increased as crosslinking reactions progressed with increasing of initial quantity of IPDI in PU synthesis.

Morphology of PU was investigated by optical microscope and it was found that the material consists of microparticles with relatively narrow particle size distribution in the range of 6-25  $\mu\text{m}$ . The increasing of quantity of IPDI in initial molar ratio resulted in increasing size of microparticles. Synthesized polymers are tended to agglomeration. The size of agglomeration was in the range between 38 to 125  $\mu\text{m}$ .

**Acknowledgment.** The study was supported by Lithuanian State Science and Studies Foundation according to Contract No. N-10/2009.

## References

1. Romaškevič T., Budrienė S., Pielichowski K., Pielichowski J., *Chemija* **4** (2006) 74-89.
2. Krumova M., Lopez D., Benavente R., Mijangos C., Perene J.M., *Polymer* **41** (2000) 9265-9272.
3. Gimenez V., Mantecon A., Cadiz V., *J. Appl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34** (1996) 925-934.
4. Zrinjij M., Barsi L., Buki A., *Polym. Gels Networks* **5** (1997) 415.

# SYNTHESIS AND PHOTOCHROMISM OF 7H-12-OXA-6b-AZADIBENZO[a,h]FLUORENE DERIVATIVES

Rasa Steponavičiūtė<sup>a</sup>, Martynas Barkauskas<sup>b</sup>, Vytautas Martynaitis<sup>a,c</sup>, Mikas Vengris<sup>b</sup>, Algirdas Šačkus<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic Chemistry, Kaunas University of Technology, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas

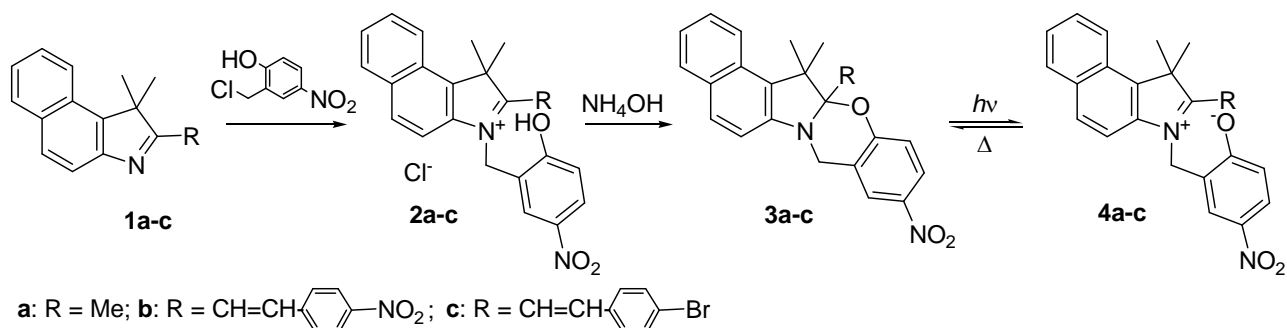
<sup>b</sup>Department of Quantum Electronics, Vilnius University, Saulėtekio 10, LT-10223, Vilnius

<sup>c</sup>Institute of Synthetic Chemistry, Kaunas University of Technology, Tunelio g. 60, LT-50270, Kaunas

E-mail: vytautas.martynaitis@ktu.lt

Since the synthesis of the first 5a,6-dihydro-12H-indolo[2,1-b][1,3]benzoxazine derivative [1] and discovery of its photochromism [2] various newly synthesized vinyl or diazo coupled compounds were tested for photochromic properties [3]. Benzo[e]indole system is found in dyes like NIR5.5 that are typically used as fluorescent labels for *in vivo* imaging. The aim of the present work is synthesis and characterization of fluorescent photochromic dyes that possess benzo[e]indole nucleus.

Alkylation of 1,1,3-trimethyl-1H-benzo[e]indoles **1a-c** with 2-chloromethyl-4-nitrophenol in acetonitrile yielded corresponding indolium salts **2a-c** which after treatment with aqueous ammonia formed derivatives of 7H-12-oxa-6b-azadibenzo[a,h]fluorene **3a-c**.



Structure of **3a** was confirmed by NMR spectra and X-ray diffraction analysis. It was found that bond length between  $\alpha$ -C atom of indole ring and oxygen is 1.484 Å; a value that is very close to the corresponding bond length in nitrospiropyrans (6-nitro-BIPS, 1.485 Å). Irradiation of **3a** solution in acetonitrile using nanosecond laser pulses (355 nm wavelength) has yielded a photolysis of  $\alpha$ -C-O bonds and subsequent formation of coloured zwitterionic derivative **4a**. Two absorption bands are present in the visible region of **4a** absorption spectrum (Fig.1), whilst vanishing within ca. 100 ns as the form **4a** thermally reverts back to **3a** (Fig. 2).

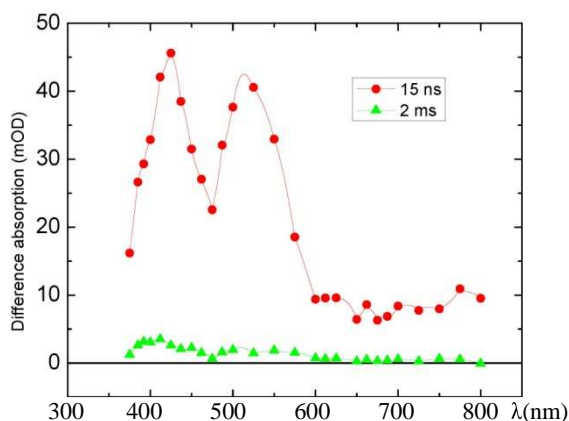


Fig. 1. Transient absorption spectra of compound **3a** after irradiation with 355 nm pulses. (15 ns and 2 ms past the excitation).

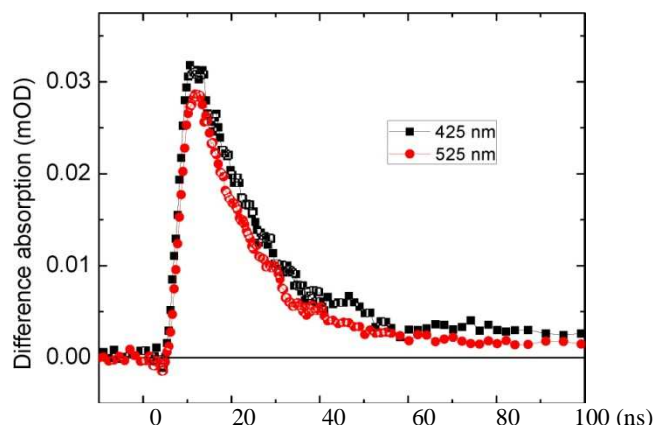


Fig. 2. Thermal bleaching of compound **4a** at 293 K. Kinetic traces of absorption bands at 425 and 525 nm are shown.

Fluorescence properties of **2a-c** and **3a-c** were also investigated.

## References:

1. A. A. Shachkus, J. A. Degutis and A. G. Urbonavichyus. *Khim. Geterotsykl. Soed.* (1989) 1056;
2. M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. P. White and F. M. Raymo. *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8180.
3. M. Tomasulo, I. Yildiz, F. M. Raymo. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3853; b) M. Tomasulo, S. Sortino, F. M. Raymo. *Adv. Mater.* **20**, (2008) 832. M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. P. White and F. M. Raymo. *J. Org. Chem.* **45** (2006) 744.

# SILIKAGELIO STACIONARIŲ FAZIŲ, DENGŲ POLI(VINILO ALKOHOLIO) DARINIAIS, CHROMATOGRAFINIŲ SAVYBIŲ ĮVERTINIMAS

I. Survilaitė, M. Budvytienė, J. Liesienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas

E-mail: jolanta.liesiene@ktu.lt

Silikagelis dėl savo puikių mechaninių savybių bei lengvai kontroliuojamos struktūros yra viena plačiausiai naudojamų chromatografinių stacionariųjų fazių. Tačiau jis nėra stabilus šarminėje terpėje. Be to, silikagelis negrįžtamai adsorbuoja baltymus. Todėl neretai silikageliniai nešikliai yra dengiami įvairiais mažamolekuliais ar polimeriniais junginiais. Tokiu būdu gaunamos vadinamosios dengtos stacionariosios fazės su naujomis paviršiaus savybėmis [1].

Dengiant makroporėtą silikagelį (Si) SP-300 (Daiso Co., Japonija, dalelių dydis 15  $\mu\text{m}$ , porų dydis 27 nm) poli(vinilo alkoholiu) (PVA) bei skirtingo pakeitimo laipsnio (PL=0,016 ir PL=0,076) jo aminintais dariniais (DEAE-PVA), pagamintos dengtos stacionarios fazės chromatografijai. Darbe tirtos šių fazių chromatografinės savybės bei sorbentų dalelių morfologija.

Sorbentų paviršiaus plotas, bendrasis porų tūris ir mikroporų tūris nustatyti naudojant BET metodą (remiantis azoto dujų adsorbicija). Sprendžiant iš gautų charakteristikų (1 lent.), polimeras silikagelio paviršių padengia plonu sluoksniu, nesumažindamas bendro porų tūrio.

1 lentelė. Sorbentų morfologija

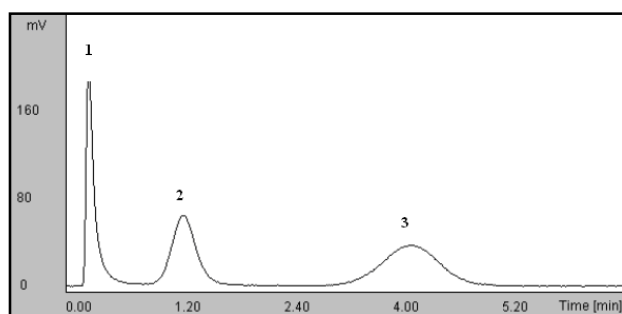
Savybės	Si	Si/PVA	Si/DEAE-PVA-0,016*	Si/DEAE-PVA-0,076*
Paviršiaus plotas, $\text{m}^2/\text{g}$	150	153	152	146
Bendrasis porų tūris, $\text{mm}^3/\text{g}$	363	366	360	308
Mikroporų tūris, $\text{mm}^3/\text{g}$	7,1	4,4	0	0

\* Skaičius nurodo PVA pakeitimo laipsnį.

Chromatografinėms sorbentų savybėms tirti naudoti komerciniai testavimo mišiniai: LC-Si Test Mix, Normal Phase Mix 2, Reversed Phase Test Mix 1, Reversed Phase Test Mix 2, HPLC Isocratic System Diagnostic Mix (Supelco, JAV). Tyrimai atlikti efektyviaja skysčių chromatografijos sistema (Millipore Waters Chromatography Division, JAV).

Chromatografiniais testais nustatyta, kad visi sorbentai veikia kaip normalių fazių (atskiria benzanilidą nuo acetanilido) (1 pav.), o 0,016 pakeitimo laipsnio DEAE-PVA dengtas silikagelis gali veikti ir kaip atvirkščių fazių sorbentas (išskirsto metil-, etil-, propil- ir butilparabenų mišinį). Tokias šio sorbento savybes lemia jo paviršiaus struktūra. Manoma, kad angliavandenilinė PVA grandinė yra sorbento paviršiuje, o funkcinės grupės yra atsisukę į silikagelio paviršių. Teigiamai įkrautos polimero aminogrupės dalyvauja joninėje sąveikoje su neigiamai įkrautomis silikagelio grupėmis, o polimero hidroksigrupės sudaro vandenilinius ryšius su silanoliais. Todėl sorbento paviršius yra santykinai nepolinis.

Išskirstant o-terfenilo ir trifenileno mišinį įvertintas sorbentų atrankumas junginių struktūrai. Pastebėta, kad atrankiausias junginių struktūrai yra 0,016 pakeitimo laipsnio DEAE-PVA dengtas silikagelis. Remiantis parabenų mišinio skirstymo duomenimis, nustatytas šio sorbento atrankumas junginių anglies grandinės ilgiui bei skyrimo efektyvumas.



1 pav. LC-Si Test Mix mišinio skirstymas.  
Sorbentas: Si-300-DEAE-PVA-0,076  
Kolonėlės matmenys: 125x2,1 mm.  
Eliuentas (tūrių sant.): heksanas:izopropanolis (98:2),  
tėkmės greitis 0,7 ml/min;  
injekuotas bandinio tūris 5  $\mu\text{l}$ .  
(1-benzenas, 2-benzanilidas, 3-acetanilidas)

## Literatūra

1. M. Petro, D. Berek. Polymers immobilized on silica-gels as stationary phases for liquid-chromatography. *Chromatographia*. 37 (1993) 549-561.



# GENETINĖS MEDŽIAGOS MINIMALIOSE LAŠTELĖSE KVANTINĖ MECHANINĖ ATSIRADIMO KILMĖ

## Quantum Mechanical Origin of Genetic Material in Minimal Cells

Arvydas Tamulis, Mantas Grigalavičius

Vilnius University Institute of Theoretical Physics and Astronomy, A. Goštauto street 12, Vilnius  
e-mail: tamulis9@gmail.com

We used quantum mechanical nonlocal gradient electron correlation interactions density functional theory (DFT) methods to investigate various self-assembled photoactive bioorganic systems of artificial minimal living cells [1, 2]. The cell systems studied are based on sensitizer squaraine and 8-oxo-guanine molecules and consisted of around 400 atoms and are up to about 4 nm in diameter. The quantum mechanical based electron correlation interactions that originate the weak hydrogen and Van der Waals chemical bonds. The impact of these bonds increase in strength with the addition of a polar solvent molecules (water) and thus play a critical role in the self assembly and functioning of a system consisting of a photosynthetic center, and fatty acid and precursor fatty acid molecules (pFA). The distances between the separated sensitizer, precursor of fatty acid, and water molecules are comparable to Van der Waals and hydrogen bonding radii. As a result these nonlinear quantum interactions compress the overall system resulting in a smaller gap between the HOMO and LUMO electron energy levels and photoexcited electron tunneling occurs from the sensitizer to pFA.

The electron donating source 8-oxo-guanine molecule (in the right of Figure 1) which covalently links to bis(4-diphenylamino-2-phenyl)-squaraine molecule (in the bottom) not only accelerate each photosynthetic elementary process but also promote electron hopping (tunneling) during the most intense absorption excited state.

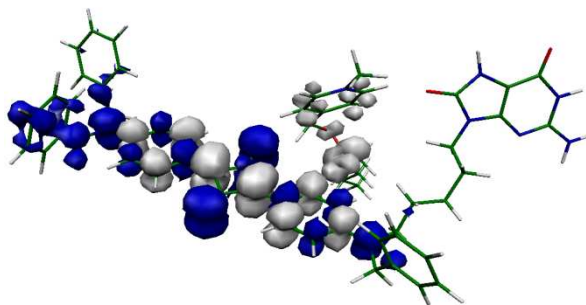


Figure 1. Visualization of the electron charge tunneling associated with the twenty seventh excited state. The transition is from the squaraine molecule to the same squaraine and partially to the pFA molecule (in the top). The electron cloud hole is indicated by the dark blue color while the transferred electron cloud location is designated by the grey color. Carbon atoms and their associated covalent bonds are shown as green sticks, hydrogens are in light grey, oxygens – red, nitrogens – blue.

It was taken from time dependent DFT calculations the difference of electron charge density (certain excited-state - ground-state) for the photosynthetic center of this artificial minimal living cell and performed the visualized the electron charge tunneling associated with certain excited state transitions (see Figure 1).

The third very important phenomenon of the presence of 8-oxo-guanine molecule is the shift of this most intense absorption line to the red that allow for the minimal artificial living cell (or protocell) to absorb the light in the longer wavelength region. That most probably allowed better competit for such a kind of first protocells in getting the food molecules. We can state that three quantum mechanical processes originated the emergency of genetic material (8-oxo-guanine) in the protocells at the early stages of emergence of life in the Earth.

**Keywords:** artificial minimal cells; photoexcited electron tunneling; emergence of genetic material in cells.

### References

1. A. Tamulis, V. Tamulis, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5(4), 545 (2008).
2. A. Tamulis, V. Tamulis, H. Ziock, S. Rasmussen, "Influence of water and fatty acid molecules on quantum photoinduced electron tunneling in photosynthetic systems of PNA based self-assembled protocells", in *Multiscale Simulation Methods for Nanomaterials*, R. Ross and S. Mohanty (eds.). (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008) p.p. 9–28.

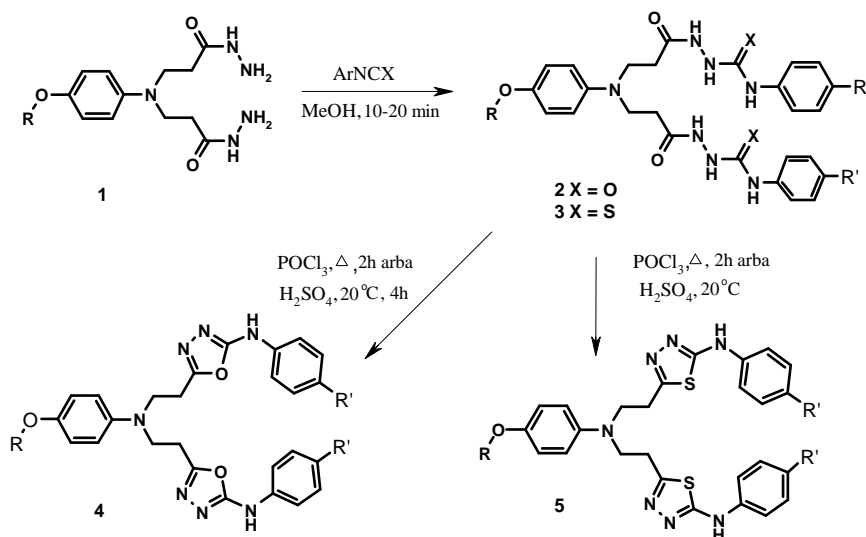
# RŪGŠTINĖ 3,3'-[[4-ALKOKSIFENIL)IMINO]DIETAN-2,1-DIIL}BIS[(N-FENILUREIDO)PROPANAMIDŲ] CIKLIZACIJA

Ingrida Tumosienė, Zigmuntas Jonas Beresnevičius

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas

E-mail: Zigmuntas.Beresnevičius@ktu.lt

Semikarbazidai ir tiosemikarbazidai yra lengvai gaunami iš rūgščių hidrazidų ir gali būti tarpiniais produktais įvairių heterociklinių darinių sintezėje. Šarmų poveikyje jie virsta triazolono arba triazoltiono dariniais, o rūgščioje terpėje susidaro oksa- arba tiadiazolai.



R = Me, Et; R' = H, Cl.

Šiame darbe pateikiami semi- **2** ir tiosemikarbazidų **3** virsmai į 1,3,4-oksadiazolus **4** ir 1,3,4-tiadiazolus **5**. Laikant sieros rūgštyje kambario temperatūroje 3,3'-[[4-alkoksifenil)imino]dietane-2,1-diil}bis[(N-fenilureido)propanamidus] **2** arba jų tioanalogus **3** susintetinti po du 1,3,4-oksadiazolo **4** arba tiadiazolo **5** ciklus turintys junginiai. Tie patys produktai susidaro ir junginius **2**, **3** virinant fosforo oksichloride.

## Literatūra:

1. I. Tumosienė, Z.J. Beresnevičius. Chem. Heterocycl. Comp. **43** (2007) 1148.
2. K.M. Dawood, A.M. Farag, H.A. Abdel-Aziz. Heteroatom Chemistry. **6** (2005) 621.

# C<sub>60</sub> FULLERENE-HYDRAZONE DYADS FOR PTOELECTRONICS

S. Urnikaitė, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Gaidelis<sup>(1)</sup>, R. Maldžius<sup>(1)</sup>, V. Jankauskas<sup>(1)</sup>,  
V. Getautis

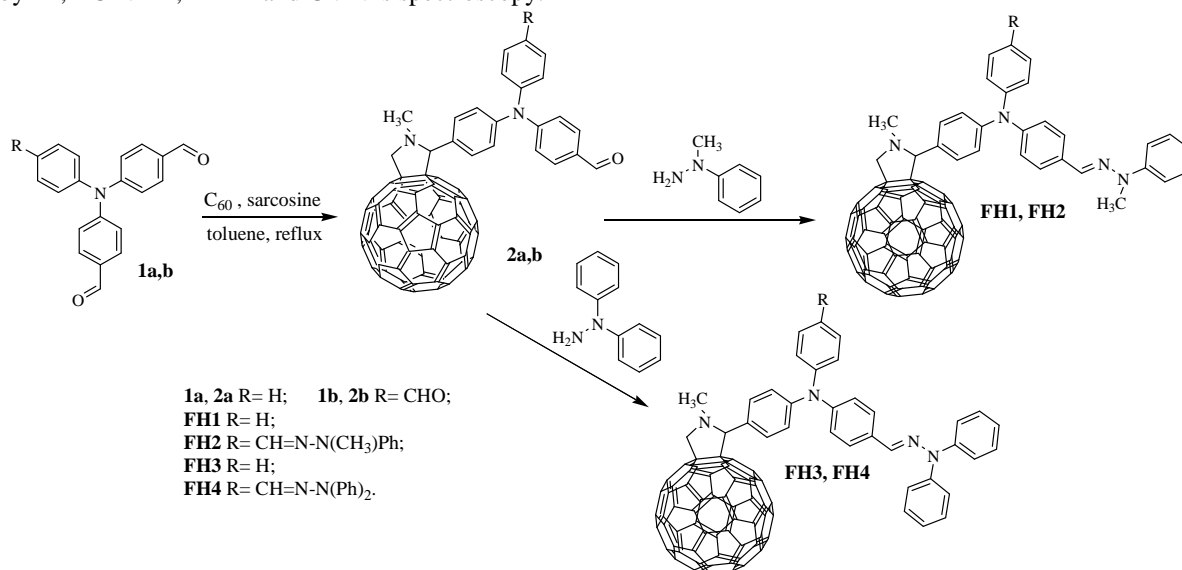
Kaunas University of Technology, Radvilenu pl. 19, Kaunas, LT-50270 Lithuania

<sup>(1)</sup>Vilnius University, Sauletekio 9, Vilnius, LT-10222 Lithuania

E-mail: vgetaut@ktu.lt

Since their discovery and isolation, the fullerenes have attracted attention of an increasing number of scientists. Due to its fascinating physical and chemical properties, C<sub>60</sub> and its derivatives have been extensively applied in areas such as supramolecular materials, nano sciences [1,2], and medicine [3]. C<sub>60</sub> itself has very limited use in modern technologies, due to its exceedingly low solubility in common organic solvents. The solubility of C<sub>60</sub> and other fullerenes is of both practical and fundamental interest. One of the most used methods for C<sub>60</sub> functionalization is the 1,3-cycloaddition of azamethine ylides with the C<sub>60</sub>[6,6] bond [4], which leads to selective formation of usually solution processable fulleropyrrolidine derivatives. Among them, particular attention has been devoted to donor-acceptor interactions, utilizing dyads containing fullerene as the electron acceptor and various donors, such as tetracene, tetrathiafulvalene, chlorines, amine, and ferrocenes. It is unexpected that simple fullerene-bridge-hydrazone dyads were not studied.

Here we report four new hydrazone-C<sub>60</sub> dyads **FH1-FH4**, whose structures are shown in Scheme 1. The fullerene-hydrazone dyads **FH1-FH4** were synthesized in two steps from 4-(4-formyldiphenylamino)benzaldehyde (**1a**) and 4-(4,4'-diformyldiphenylamino)benzaldehyde (**1b**). First, in a typical Prato-Maggini-Scorrano reaction [4], toluene solution of C<sub>60</sub> was refluxed with dialdehyde **1a** or trialdehyde **1b** and *N*-methylglycine (sarcosine). The fulleropyrrolidine-triphenylamine-adducts **2a** and **2b**, possessing free aldehyde groups, were isolated after column chromatography. Subsequent condensation of adducts **2a** and **2b** with *N*-methyl-*N*-phenylhydrazine or *N,N*-diphenylhydrazine gives target fullerene-hydrazone dyads **FH1-FH4**. The new dyads were characterized by MS as well as by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR and UV-Vis spectroscopy.



**Scheme 1.** Synthesis route to fullerene-hydrazone dyads **FH1-FH4**

Obtained dyads are soluble in common organic solvents such as chloroform, THF, toluene, etc. Films of **FH1-FH4** and their compositions with polycarbonate (1:1) were prepared by the casting technique. Charge transport properties were studied by the xerographic time-of-flight (XTOF) technique, charge carriers were generated at the layer surface by illumination with 1 ns pulses of nitrogen laser. **FH1-FH4** were found to be effective bipolar charge carrier transporters: room temperature electron and hole mobilities exceed 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> at strong electric fields. Moreover, investigated dyads show good xerographic photosensitivity of in composition with polycarbonate across all visible spectrum.

## References

1. K. M. Kadish, B. S. Ruoff. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology; Wiley: New York, 2000.
2. A. Hirsch, M. Brettreich. Fullerenes: Chemistry and Reactions; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
3. G. L. Marcorin, T. Da Ros, S. Castellano, G. Stefancich, I. Bonin, S. Miertus, M. Prato. *Org. Lett.* **2** (2000) 3955.
4. M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9798.

# GLYCOLYSIS OF INDUSTRIAL PET WASTE TOWARDS BIS(2-HYDROXYETHYLENE TEREPHTHALATE)

I.Vitkauskienė<sup>1,2</sup>, M.Aštrauskaitė<sup>1</sup>, R.Makuška<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius

<sup>2</sup>Neo Group UAB, Rimkai LT-95006, Dovilai sen. Klaipėda district

E-mail: irena.vitkauskiene@neogroup.eu

Over the last 10 years, poly (ethylene terephthalate) (PET) consumption has tremendously increased. Annual PET production in Lithuania at the present is approximately 600 thousand metric tons. Rapid development of PET production industry inevitably causes continuously growing stream of post consumed and industrial PET waste. In the manufacture of PET, industrial waste is generated at various stages of the production and includes PET prepolymers, oligomers, polymer dust and lumps, ill-conditioned products, etc. Chemical recycling of industrial PET waste from bottle grade PET plant of Neo Group (Lithuania) was studied with the aim to convert it into monomeric units of bis (2-hydroxyethylene terephthalate) (BHET) and mixture of its oligomers [1]. The oligomers and BHET can be returned back to PET production process or used for production of aromatic polyesters and rigid polyurethanes [2, 3].

The purpose of the present study is recycling of industrial PET waste – amorphous PET (amPET) and oligomeric PET (Olig) by glycolysis with EG towards BHET. The influence of glycolysis time, EG:PET weight ratio and amount of the catalyst was studied.

Industrial oligomeric PET waste is a mixture of the products of the reaction between EG and terephthalic acid (TPA), and contains 42% free EG, 3% BHET and 55% water insoluble fraction of oligomers. According to the melting point of the oligomeric residue, the main part of this waste is a mixture of cyclic BHET dimers (melting point  $T_m$  at 160°C), PET polymers ( $T_m$  260°C) and acyclic oligomers ( $T_m$  360°C) with two constitutional repeating units of TPA.

The reaction of PET glycolysis was carried out in a three-necked flask at 170-190°C under reflux. The flask was equipped with thermometer, nitrogen outlet and stirrer. In order to find an optimal amount of EG and a catalyst, several experimental models were realized. The ratio of EG and Olig or/and amPET waste used in the experiments was 2:1 and 0.5:1 (w/w). The synthesis was run without and with transesterification catalyst – cobalt acetate (Co(Ac)<sub>2</sub>). The main aim of these experiments was to find minimal amounts of the catalyst and glycol enabling to obtain intermediate products useful for direct PET production without additional purification.

Table 1. Characteristics of the glycolysis products

No	Sample	EG:PET (w/w)	Catalyst Co(Ac) <sub>2</sub> , %	Yield of oligomers, wt. %	Yield of BHET from PET, wt. %
1	AmPET	2 : 1	0.25	13	92
2		2 : 1	-	7	0.2
3	Olig	1 : 1	0.25	4	85
4		1 : 1	-	17	7
5		0.5 : 1	0.25	13	76
6		0.25:1	0.25	-	-

In order to calculate the yield of BHET, glycolysis products were poured into hot water which dissolved ethylene glycol, the catalyst, BHET, its dimers and to some extent higher oligomers (e.g., trimers). The crystallites obtained from this solution were used for calculation of the yield. The presence of BHET in the water-soluble fraction was confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectra and melting behavior. The effect of the catalyst and amount of ethylene glycol on the yield of BHET is given in Table 1.

Glycolysis of Olig waste proceeded rather difficult compared with amPET waste. Despite similar BHET yields, glycolysis of Olig was 2-3 times slower, even in the presence of the catalyst. Oligomeric PET waste is not a homogeneous substance but a mixture of different acyclic and cyclic PET oligomers; the last are stable against glycolysis. The experiment at the weight ratio EG:Olig = 0.25:1 failed since after 1 h of glycolysis EG was fully consumed, and thermal degradation of the reaction mixture begun. A single run was performed without catalyst where depolymerization was not complete, with considerable amount of PET left in the mixture. Glycolysis without catalyst was very slow and energy consuming.

According to the results of the experiments, the optimal conditions of glycolysis of oligomeric PET waste towards intermediate products intended to be used in direct PET production are: reaction time 5 h, weight ratio EG:Olig = 0.5:1, concentration of the catalyst 0.25% (from PET).

## References

1. I.Vitkauskienė, R. Makuška. *Chemija* **19** (2008) 29.
2. J.-W. Chen, L.-W. Chen. *J. Appl. Polym. Sci.* **73** (1999) 35.
3. G. Xi et al., *Polym. Degr. & Stabil.* **87** (2005) 117.

# GLIUKOZĖS BIOSENSORIŲ KŪRIMAS NAUDOJANT SKIRTINGO DYDŽIO AUKSO NANODALELES

J. Voronovič<sup>1,2</sup>, A. Ramanavičius<sup>2</sup>, A. Ramanavičienė<sup>1</sup>, N. German<sup>1</sup>, A. Suchodolskis<sup>2</sup>

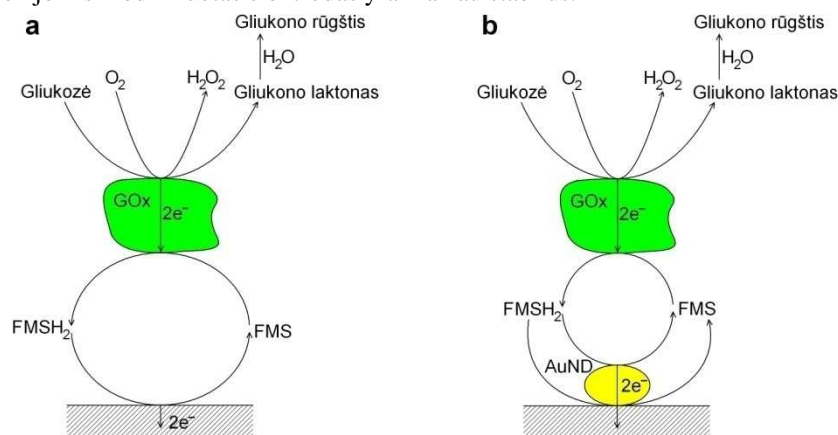
<sup>1</sup>Vilniaus universiteto Imunologijos institutas, Molėtų pl. 29, LT-08409 Vilnius

<sup>2</sup>Nanotechnologijų ir medžiagotyros centras (NanoTechnas), Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius

E-mail: jaroslav.voronovic@chf.vu.lt

Pastaraisiais metais sparčiai vystosi fermentinių biologinių jutiklių kūrimas bei praktinis taikymas. Jų pagalba galime analizuoti sudėtingus biologinius mėginius ir nustatyti mažas analizių koncentracijas. Vis dažniau jutiklių modifikavimui yra taikomos įvairios metalų nanodalelės (Si, Au, Pt nanodalelės). Aukso nanodalelės tokiuose jutikliuose padidina elektrodo paviršiaus plotą, įtakoja fermentinių reakcijų greitį, veikia kaip elektronų pernašos tarpininkai tarp fermento aktyvaus centro ir elektrodo paviršiaus [1,2].

Darbo tikslas buvo pritaikyti skirtingo dydžio (3,5, 6 ir 13 nm) aukso nanodaleles bei gliukozės oksidazę iš *Aspergillus niger* (GOx) anglies elektrodo modifikavimui bei ištirti sukurtų biologinių jutiklių savybes. Pirmame darbo etape buvo susintetintos skirtingo dydžio aukso nanodalelės (pagal literatūroje pateiktą metodiką [3]), pritaikyti skirtingi aukso nanodalelių bei fermento imobilizavimo būdai, ištirtas tokių biologinių jutiklių stabilumas bei srovės stiprio pokyčio priklausomybė nuo substrato (gliukozės) koncentracijos. Nustatyta, kad didžiausias analizinis signalas yra registruojamas pirmiausia elektrodą padengus aukso nanodalelių sluoksniu, o po to modifikavus fermentu. Sekančiame darbo etape buvo nustatyta, kad mažėjant aukso nanodalelių dydžiui registruojamų analizinių signalų reikšmės didėja. Tačiau ištyrus skirtingo dydžio aukso nanodalelėmis bei GOx modifikuotų elektrodų stabilumą nustatyta, kad stabiliausia sistema yra su 13 nm aukso nanodalelėmis; susintetintų 3,5 nm aukso nanodalelių tiek koloidinis tirpalas, tiek jomis modifikuotas elektrodas yra mažiau stabilus.



**1 pav.** Amperometrinių gliukozės biologinių jutiklių, panaudojant anglinius elektrodus modifikuotus tik gliukozės oksidaze (a) bei gliukozės oksidaze ir aukso nanodalelėmis (b), principinė veikimo schema, esant tirpiam elektronų pernešimo tarpininkui N-metilfenazino metosulfatui (FMS).

Imobilizavus ant anglies strypelio paviršiaus pirmiausiai aukso nanodaleles ir tik vėliau gliukozės oksidazę, kaip ir elektrodo modifikuoto tik GOx atveju, fermentinės reakcijos metu susidaro gliukono laktonas ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 pav.). Tačiau tolimesnė elektronų perneša iš fermento aktyvaus centro elektrodui galėtų vykti per du elektronų pernašos tarpininkus: aukso nanodaleles ir FMS (1 pav.). GOx aktyvus centras biologiniuose jutikliuose gali būti kovalentiškai jungiamas prie elektrodo paviršiaus per aukso nanodaleles ir taip modifikuotos sistemos pasižymi ne tik didesniu jautrumu bei selektyvumu nustatamai analizei, bet ir greitesnėmis elektrocheminėmis reakcijomis [4].

## Padėka:

Mokslinis tyrimas buvo vykdomas pagal COST veiklą D43 ir gavus finansavimą iš Tarptautinių mokslo ir technologijų plėtros programų agentūros.

## Literatūra:

1. X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth. *Electroanalysis* **18** (2006) 319-326.
2. A. Ramanavičienė, G. Nastajute, V. Snitka, A. Kausaitė, N. German, D. Barauskas-Memenas, A. Ramanavičius. *Sensors and Actuators B* **137** (2009) 483-489.
3. B. Neiman, E. Grushka, O. Lev. *Anal. Chem.* **73** (2001) 5220-5227.
4. M. Pumera, S. Sánchez, I. Ichinose, J. Tang. *Sensors and Actuators* **123** (2007) 1195-1205.

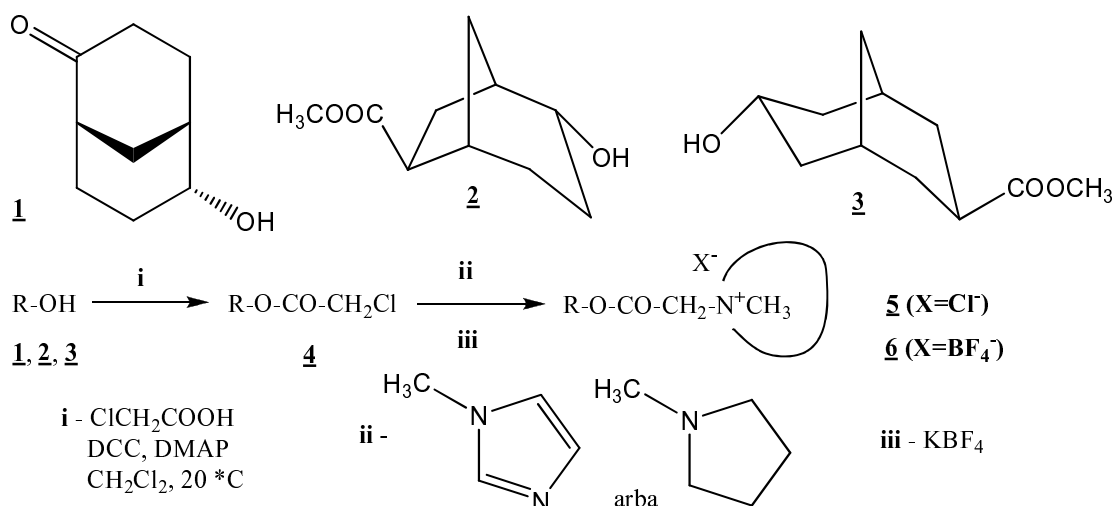
# JONINIŲ SKYSČIŲ SU BICIKLOALKANŲ FRAGMENTAIS SINTEZĖ IR TYRIMAS

**A. Žilinskas, L. Adamonytė, A. Bandalevič, S. Višniakova**  
Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius  
E-mail: albinas.zilinskas@chf.vu.lt

Joniniai skysčiai – tai organinės druskų tipo medžiagos, sudarytos tik iš jonų ir pasižyminčios specifinėmis savybėmis: žema lydymosi temperatūra, nedideliu garų slėgiu, geru terminiu stabilumu, be to turinčios labai geras tirpinimo savybes [1,2].

Mūsų darbo tikslas buvo joninių skysčių sintezė naudojant junginius, turinčius biciklo[3.n.1]alkanų fragmentus (n=2,3), ir jų fizikocheminių savybių nustatymas. Pradiniai junginiai – *endo*-6-hidroksibiciklo[3.3.1]nonan-2-onas **1**, *endo*-2-hidroksibiciklo[3.2.1]oktan-*egzo*-6-karboksirūgšties metilo esteris **2** ir *endo*-7-hidroksibiciklo[3.3.1]nonan-*egzo*-3-karboksirūgšties metilo esteris **3**, buvo gauti atitinkamai iš Meerwein'o esterio (**1** ir **2**) bei 2-adamantanono (**3**). Toliau alkoholiai **1**, **2**, **3** buvo veikti monochloracto rūgštimi sausame dichlorometane, esant dicikloheksilkarbodiimidui (DCC) bei N, N-dimetilaminopiridinui (DMAP) ir sintezuoti monochloracto rūgšties esteriai **4**. Iš pradžių reakcijų mišiniai buvo maišyti kelias valandas prie 0°C, po to dar tiek pat kambario temperatūroje.

Gauti junginiai **4** toliau buvo naudojami joninių skysčių sintezei. Šioms reakcijoms atlikti buvo pasirinkti du heterocikliniai junginiai - N-metilimidazolas ir N-metilpirolidinas. Abiem atvejais reakcijų sąlygos buvo analogiškos: išlydyti junginiai **4** buvo šildant maišomi su atitinkama heterocikline baze ekvivalentiniu santykiu 1:1. Buvo pastebėta, kad naudojant N-metilimidazolą reakcijos laikas buvo keliomis valandomis ilgesnis.



Sekančioje stadijoje gauti junginiai **5** buvo maišomi su kalio borofluoridu ( $KBF_4$ ) vandenyje kelias valandas [3]. Produktai **6** - joniniai skysčiai buvo gaunami kaip rudos alyvos turinčios žemą lydymosi temperatūrą. Gautų junginių struktūra buvo patvirtinta  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų duomenimis.

## References

1. J. Dupont, R.F. de Souza, P.A. Suarei. *Z. Chem. Rev.* **2002**, *102*, p. 2667- 3692.
2. M. Freemantle. *C&E News*, August 24, **1998** p.32.
3. R. A. F. Matos; C.Z. Andrade; *Tetrahedron Letters* **49**, **2008**, p. 1652- 1655.

## The synthesis of bicycloalkane derivatives as ionic liquids

We have synthesized some bicycle[3.n.1]alkane derivatives as ionic liquids. The synthesis of mentioned ionic liquid involved a general three- step strategy. In the first step, monochloroacetic acid was esterified with appropriate bicyclic alcohols during DCC/DMAP coupling. The corresponding esters were then reacted with N- methyl imidazole or N- methyl pyrrolidine. The last steps were the anion exchange, what was easily accomplished in aqueous media using  $KBF_4$ . All ionic liquids were obtained as viscous brownish liquid with low melting point. The structures of products were confirmed by  $^1H$  BMR and  $^{13}C$  BMR analysis.