УДК 66.08(082)
ББК 35.11
Х46

Редакционная коллегия:
О. А. Ивашкевич (ответственный редактор),
Т. В. Гаевская (ответственный секретарь),
П. Н. Гапоник, *Д. Д. Гриншпан*, *В. В. Егоров*,
Ф. Н. Капуцкий, *Л. П. Круль*, *Ю. В. Нечепуренко*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *В. Е. Агабеков*

Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. — Минск : БГУ, 2008. — 559 с.
Х46 ISBN 978-985-518-052-2.

В третьем выпуске сборника (первый издан в 1998 г., второй — в 2003 г.) представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных в учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» за последние годы по основным научным направлениям его деятельности.

Адресован научным и инженерно-техническим работникам, деятельность которых связана с созданием новых материалов и химических технологий, а также преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам.

УДК 66.08(082)
ББК 35.11

ISBN 978-985-518-052-2

© НИИ ФХП БГУ, 2008
© Оформление. БГУ, 2008

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

О. А. Ивашкевич, Ю. В. Нечепуренко,
Т. В. Гаевская

УЧРЕЖДЕНИЮ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ» – 30 ЛЕТ

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (НИИ ФХП БГУ) был создан на базе химического факультета БГУ в соответствии с постановлением Совета Министров БССР от 22 ноября 1977 г. № 371 с целью организации и проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, развития инновационной и производственной деятельности по наиболее актуальным проблемам химических и смежных наук и подготовки совместно с учебными подразделениями БГУ высококвалифицированных специалистов с высшим образованием по химическим специальностям, а также научно-педагогических кадров высшей квалификации — кандидатов и докторов наук для научно-технической и производственной сферы Республики Беларусь. Институт начал функционировать с 1 марта 1978 г., а в октябре этого же года была утверждена его структура. Первым директором НИИ ФХП БГУ в 1978—1979 гг. был профессор (ныне академик НАН Беларуси) Ф. Н. Капуцкий, с 1979 по 1993 гг. институт возглавлял академик НАН Беларуси В. В. Свиридов, затем с 1993 по 1997 г. — доктор химических наук С. К. Рахманов, а с 1997 г. институтом руководит член-корреспондент НАН Беларуси О. А. Ивашкевич.

С момента организации круг решаемых в институте научно-технических задач обусловлен, с одной стороны, интересами государства, с другой стороны, тем, что НИИ ФХП БГУ является структурным подразделением флагмана высшей школы страны — БГУ и в своей деятельности должен учитывать интересы учебного процесса и научные интересы кафедр химического факультета, определяемые их специализацией. Поэтому подавляющая часть научных исследований химического факультета и НИИ ФХП БГУ выполняется по единой тематике, многие сотрудники института читают лекции по основным и специальным курсам, принимают активное участие в организации и проведении на базе лабораторий института лабораторных и практических занятий, осуществляют руководство магистерскими, дипломными и курсовыми работами.

Электронная библиотека БГУ

В институте проводятся научные исследования по следующим основным направлениям:

• физико-химические процессы формирования нанокристаллических, аморфных, высокодисперсных, а также композиционных материалов с особыми свойствами и разработка технологий получения этих материалов;

• химическая модификация природных и синтетических полимеров с целью создания на их основе новых композиционных материалов технического, медицинского и сельскохозяйственного назначения;

• термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий производства органических веществ, материалов и топлив;

• изучение свободнорадикальных процессов повреждения биологически важных веществ с целью создания новых лекарственных средств;

• синтез и модификация неорганических материалов на основе фосфатов и оксидов многовалентных металлов с комплексом особых свойств;

• физико-химия явлений переноса в конденсированных системах и наноразмерных гетероструктурах, разработка на их основе высокотемпературных электрохимических и электронных устройств, магнитных, термо- и износостойких материалов;

• разработка эффективных методов синтеза новых органических соединений (полиазотистых гетероциклических, фосфорорганических, содержащих белково-пептидные группы);

• разработка новых методов разделения, выделения, концентрирования и определения веществ, а также создание новых материалов, наборов, устройств и методик для медицинской диагностики, экологического мониторинга, контроля качества и сертификации продукции на основе исследования экстракционных и сорбционных процессов.

В настоящее время в институте функционирует 21 научное подразделение: отдел физико-химии полисахаридов в составе трех лабораторий — физической химии и модификации целлюлозы (заведующий — академик Ф. Н. Капуцкий), лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов (канд. хим. наук Т. Л. Юркштович) и созданной в 2008 г. лаборатории катализа полимеризационных процессов (канд. хим. наук С. В. Костюк); лаборатории химии тонких пленок (проф. Г. А. Браницкий), нанохимии (канд. хим. наук Г. П. Шевченко), термодинамики органических веществ (проф. Г. Я. Кабо), химии конденсированных сред (член-корр. О. А. Ивашкевич), свободнорадикальных процессов (проф. О. И. Шадыро), структурно-химического модифицирования полимеров (проф. Л. П. Круль), биохимии лекарственных препаратов (проф. В. М. Шкуматов), растворов целлюлозы и продуктов их переработки (проф. Д. Д. Гриншпан), физико-химических методов исследования (канд. хим. наук Л. С. Ивашкевич) и лаборатория топлив, масел и кормов, аккредитованная в Госстандарте (канд. хим. наук З. А. Антонова); секторы физической химии твердого тела (д-р хим. наук В. В. Самохвал), ионометрии и химической метрологии (проф. В. В. Егоров), огнетушащих материалов (д-р хим. наук В. В. Богданова), стабилизации полимеров (канд. хим. наук В. П. Прокопович), неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий (канд. хим. наук В. О. Шабловский), средств медицинского назначения (Н. М. Бирюкова) и драгоценных металлов (канд. хим. наук Г. М. Корзун), а также научно-инновационный отдел (канд. хим. наук Ю. В. Нечепуренко).

Электронная библиотека БГУ

Деятельность НИИ ФХП БГУ осуществляется в соответствии с научными и научно-техническими приоритетами Республики Беларусь и ориентирована на решение конкретных практических задач ряда ключевых министерств и ведомств, таких как концерны «Белбиофарм» и «Белнефтехим», Министерство промышленности, Министерство внутренних дел, Министерство по чрезвычайным ситуациям, Министерство сельского хозяйства и продовольствия, Министерство финансов, Национальный банк и др. Наряду с этим в институте проводится политика сбалансированного развития фундаментальных и прикладных научных исследований. На период 2006—2010 гг. институт определен головной организацией-исполнителем по подпрограмме «Малотоннажная химия» Государственной научно-технической программы (ГНТП) «Химические технологии и производства», подпрограмме «Лекарственные средства» ГНТП «Новые лекарственные средства», Государственной комплексной программе научных исследований «Химические реагенты и материалы» и Государственной программе ориентированных фундаментальных исследований «Физиологически активные вещества».

Институт занимает лидирующие позиции в Республике Беларусь в области разработки технологий получения нанокристаллических и аморфных покрытий из металлов, сплавов и композитов на различных подложках; технологий получения ультрадисперсных и композиционных материалов, лекарственных средств на основе полисахаридов; технологий структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров; технологий комплексной переработки растительного сырья с целью получения моторного дизельного биотоплива и других видов топлива; технологий переработки техногенных отходов, содержащих драгоценные металлы. Результаты деятельности института по указанным направлениям оказали и оказывают существенное влияние на развитие химико-фармацевтической и химической промышленности, здравоохранения, машино- и приборостроения, а также на решение проблемы создания золотовалютных резервов Республики Беларусь.

В рамках разработанной НИИ ФХП БГУ совместно с концерном «Белнефтехим» и другими заинтересованными Государственной программы по обеспечению производства дизельного биотоплива в Республике Беларусь на 2007—2010 гг. (утверждена постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 1760 от 17. 12. 2007 г.) институт в последние годы активно участвует в создании производств биотоплива в ОАО «ГродноАзот», ОАО «Могилевхимволокно» и РУП «Белоруснефть». В 2007 г. в ОАО «ГродноАзот» введена в промышленную эксплуатацию первая в республике установка по производству дизельного биотоплива из рапсового масла мощностью 5 тыс. т в год и установка по производству смесевого дизельного биотоплива мощностью 100 тыс. т в год по технологиям, разработанным в НИИ ФХП БГУ.

К числу других эффективных разработок, выполненных за последние пять лет и нашедших практическое применение, можно отнести следующие:

- новые лекарственные препараты различного спектра действия: «Нитрамил», «Процелан» (производятся РУП «Борисовский завод медпрепаратов»), «Бутаминофеновая мазь», «Гидроксикарбамид», «Цитосорбин» (РУП «Белмедпрепараты»), «Диасорб-гель» (РУП «Диалек»);
- пакет химических, электрохимических и пирометаллургических технологий переработки электронного лома и других техногенных отходов, содержащих драгоценные металлы (НП РУП «Унидрагмет БГУ»);

Электронная библиотека БГУ

• технология очистки загрязненной воды в экстремальных ситуациях (МЧС Республики Беларусь);

• технология электрохимического осаждения сплава никель — бор на различные изделия вместо драгоценных металлов и хрома (ОАО «Минский часовой завод», РУП ДП «Зенит» (г. Могилев), РУП «Минский электромеханический завод», РАУП «Гомельское ПО «Кристалл», РУП «Минский механический завод им. С. И. Вавилова», Завод «Спутник» (г. Молодечно));

• технологии получения композиций на основе полиэлектролитного гидрогеля «Гисинар» для предпосевной инкрустации семян, обеспечивающих повышение урожайности сельскохозяйственных культур на 2—6 ц/га (ООО «ШАУЭР ГРУПП», г. Минск);

• технологии получения высокоэффективных экологически безопасных дезинфицирующих средств «Валисан», «Нависан», «Суперсепт» и других для обработки оборудования, животноводческих и птицеводческих помещений, а также помещений перерабатывающих предприятий пищевой промышленности (УП «Валибел» (г. Минск), НПК «Навигатор» (г. Гродно));

• технологический процесс получения гидролизата панкреатического для микробиологических питательных сред (ООО «НПЦ Химмедсинтез», г. Минск);

• технологии выделения концентрата витаминов E и F из рапсового масла для кормовых добавок (СЗАО «Гроднобиопродукт»);

• технология производства стабилизированного пищевого льняного масла (ООО «Клуб «Фарм-Эко», Брестская область);

• технология демонтажа обмоток статоров электродвигателей гидролитическим способом (на предприятиях «Белэлектроремонт»);

• технология получения нефтеполимерной олифы и нефтеполимерных смол каталитическим методом (ОАО «Пигмент», Российская Федерация) и др.

Созданный при непосредственном участии института в БГУ научно-производственный комплекс позволяет осуществлять полный цикл научно-инновационной деятельности — от проведения фундаментальных и прикладных исследований в области химических наук до организации и выпуска на собственной базе и унитарными предприятиями БГУ широкого спектра продуктов малотоннажной химии. В настоящее время институт имеет две лицензии и сертификат продукции собственного производства (выдан Белорусской торгово-промышленной палатой) на выпуск 16 видов химических продуктов и материалов. На базе института организован выпуск более десяти видов порошков и проявителей для дактилоскопической экспертизы (потребитель — МВД Республики Беларусь); пяти видов средств для очистки, дезинфекции и хранения контактных линз под зарегистрированной в Беларуси, Российской Федерации и Украине торговой маркой «Мультирол»; газогенерирующих систем для культивирования микроаэрофилов, анаэробов и капрофилов; оттискного материала альгинатного типа МОАТ-1 для ортопедической стоматологии (Министерство здравоохранения); протеолитических ферментов (предприятия химико-фармацевтической промышленности); антифрикционных и противоизносных присадок к моторным маслам (Министерство транспорта и коммуникаций); борсодержащих композиций для растворов электрохимического никелирования (Министерство промышленности); комплектов растворов для аэрозольно-струйной металлизации, используемых при получении голографических знаков, и другой мелкосерийной и малотоннажной продукции.

Электронная библиотека БГУ

На протяжении всего времени существования в НИИ ФХП БГУ проводится целенаправленная работа по подготовке кадров высшей квалификации. Институт является бесспорным лидером среди научно-исследовательских организаций химического профиля в Республике Беларусь по подготовке кандидатов и докторов наук. На базе института подготовлены и защищены 21 докторская и 176 кандидатских диссертаций, в том числе за последние 10 лет — 10 докторских и 58 кандидатских диссертаций. Помимо удовлетворения собственных потребностей в кадрах высшей квалификации, институт готовит высококвалифицированных специалистов для преподавания в БГУ и других учебных заведениях, а также для работы в научных учреждениях и научно-производственных предприятиях.

Институт осуществляет плодотворное научно-техническое сотрудничество с рядом научных центров России (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна; Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск; Санкт-Петербургский технологический институт; Институт химической физики РАН, г. Черноголовка); Германии (Институт физики Дортмундского университета, Физико-химический институт Гамбургского университета, Институт им. Отто Шотта Йенского университета, Лейпцигский университет, Институт вирусологии и антивирусной терапии (г. Йена)); Кореи (Корейский институт промышленных технологий, Корейский институт материаловедения); Нидерландов (Лейденский университет); Китая (Хэйлунцзянский институт нефтехимии); Японии (Университет г. Киото); Португалии (Университет г. Авейру) и др.

По результатам выполненных исследований изданы 45 монографий, сборников научных трудов, материалов конференций и справочных изданий, 16 учебных пособий для студентов химических специальностей (из них 5 — с грифом Министерства образования Республики Беларусь), сотрудниками института опубликовано около 5000 научных статей и более 3800 тезисов докладов, в том числе за последние 5 лет — 1134 и 812 соответственно.

Разработки института защищены 788 авторскими свидетельствами СССР и патентами на изобретения и полезные модели (из них за последние пять лет получено 36 патентов); зарегистрировано 9 товарных знаков (за последние пять лет — 7); заключено 9 лицензионных договоров (за последние пять лет — 7) на право использования объектов промышленной собственности, созданных в институте.

В 2004—2008 гг. разработки института отмечены 24 медалями (9 золотых, 6 серебряных, 8 бронзовых и одна специальная) и 11 дипломами на международных выставках и салонах.

Научный и кадровый потенциал института позволил ему выдвинуться в число ведущих научных учреждений химического профиля страны: НИИ ФХП БГУ трижды (2005 г. — 1-е место, 2006 г. — 2-е место, 2007 г. — 1-е место) признавался победителем республиканского соревнования за достижение наилучших результатов в выполнении основных целевых показателей прогноза социально-экономического развития страны среди организаций науки и научного обслуживания и Указами Президента Республики Беларусь от 28 апреля 2006 г., № 279, от 30 апреля 2007 г., № 204 и от 29 апреля 2008 г., № 239 занесен на Республиканскую доску Почета.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, С. В. Ващенко, Ю. В. Бокшиц, Л. Т. Потапенко, С. К. Рахманов

ФОРМИРОВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Большой интерес, проявляемый в последние годы к наноструктурированным системам как объектам фундаментальных и прикладных исследований, связан с возможностью эффективного управления их свойствами (оптическими, каталитическими и др.) за счет варьирования размера составляющих элементов и их структурной организации. Одним из подходов к созданию наноструктурированных систем является получение нанокомпозитов, в которых ультрадисперсные частицы стабилизированы в полимерных или оксидных матрицах. При этом матрица в значительной мере определяет размеры, а в некоторых случаях и морфологию наночастиц, а инкорпорирование наночастиц может в свою очередь приводить к изменению структуры и свойств матрицы [1—5].

В оптоэлектронике в настоящее время актуальна задача поиска наносистем, которые могли бы при возбуждении светом эффективно люминесцировать в заданной области спектра. Перспективными материалами с этой точки зрения являются оксидные системы, содержащие ионы редкоземельных элементов, однако из-за малых величин ширины и сечений внутриконфигурационных полос поглощения этих активаторов они не могут обеспечить высокую интенсивность люминесценции, что существенно ограничивает их применение. В этом плане перспективным представляется дополнительное легирование таких пленок серебром. Так, известно, что ионы и кластеры серебра могут выполнять роль сенсибилизаторов люминесценции ионов редкоземельных элементов в оксидных матрицах, а близкое соседство серебряных наночастиц — способствовать значительному увеличению интенсивности их люминесценции [6—9]. В качестве основной причины такого увеличения рассматривается воздействие на ионы Ln^{3+} высоконеоднородного поля, порождаемого колебаниями электронной плазмы в наночастицах $(Ag^0)_m$ и приводящего к увеличению вероятности оптических переходов этих ионов в полосах, совпадающих с полосой поверхностного плазмонного поглощения наночастиц. Сказанное делает актуальным поиск методов формирования металлических наночастиц заданной дисперсности и морфологии в оксидных пленках без использования восстановителей, в присутствии которых может происходить дезактивация возбужденных состояний редкоземельных активаторов.

Электронная библиотека БГУ

В данной статье представлены результаты исследования процессов формирования наночастиц серебра, золота и их биметаллов в тонкопленочных оксидных системах, формируемых коллоидно-химическим способом, при термическом воздействии в окислительной атмосфере и их влияния на люминесценцию ионов Eu(III).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Исследуемые образцы пленок формировали центрифужным способом послойным нанесением на кварцевые подложки композитных золей GeO_2, SiO_2 и Al_2O_3, легированных Ag(I) и Au(III), с сушкой каждого слоя на воздухе при 150—300 °С в течение 5 мин, и последовательно отжигали в интервале 300—900 °С (30 мин при каждой температуре). В качестве исходных использовали золь SiO_2 (pH = 3,7, w = 3,0 масс. %), полученный ионообменным способом из силиката натрия, золь GeO_2 (pH = 8,0, w = 7,5 масс. %), полученный переосаждением реактивного GeO_2 в присутствии аммиака, и золь Al_2O_3 (pH = 5,5, w = 3,0 масс. %), полученный гидролизом $Al(NO_3)_3$ водным раствором аммиака. Все золи устойчивы в течение нескольких месяцев, размер частиц дисперсной фазы в них составлял 5—35 нм. При получении композитных золей в исходный оксидный золь добавляли расчетное количество водных растворов $AgNO_3$ и $HAuCl_4$, перемешивали для равномерного распределения компонентов и подвергали УЗ-обработке в течение 2 мин.

Морфологию и размер частиц в пленках изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-100. Спектры светоослабления (ССО) пленок регистрировали на спектрофотометре Cary-500 и SPECORD M40 UV — VIS. Для идентификации продуктов, формируемых в изучаемых системах в процессе термообработки, использовали РФА, ДСК, ИК-исследования порошков ксерогелей, полученных высушиванием на воздухе (50 °С) соответствующих золей и отожженных в тех же условиях, что и пленки. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием CoK_α и CuK_α излучения, ДСК-анализ — на дериватографе NETZSCH STA 449 C.

Системы GeO_2—Ag, SiO_2—Ag

На основании результатов оптической спектроскопии (рис. 1), рентгенофазового (рис. 2), термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 3) установлено, что в пленках GeO_2—Ag^+ при температурах 150—350 °С формируются полидисперсные частицы серебра от 5 нм (150 °С) до 30—50 нм (350 °С) (низкотемпературная фаза серебра) в результате разложения исходной соли серебра в виде аммиачного комплекса. С увеличением температуры в интервале 500—600 °С эти частицы взаимодействуют с GeO_2 с формированием фазы германата серебра $Ag_2Ge_4O_9$, который при тем-

Электронная библиотека БГУ

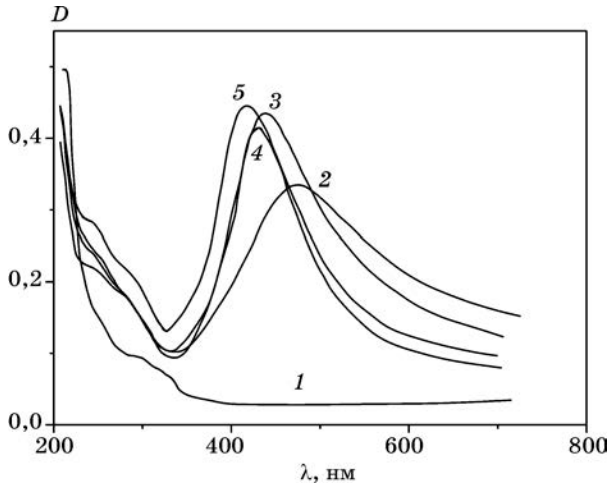


Рис. 1. ССО пленок состава (мольн. %) $90GeO_2$—10Ag, прогретых при температурах, °С:
1 — 150; *2* — 350; *3* —500; *4* — 600; *5* — 800

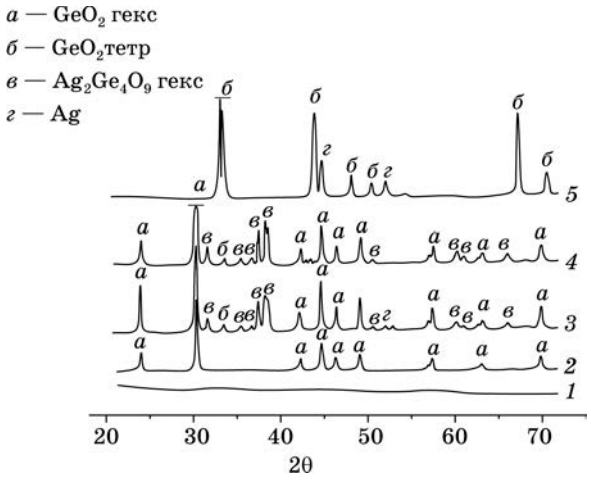


Рис. 2. Рентгенограммы ксерогеля состава $90GeO_2$—10Ag, прогретого при температурах, °С:
1 — 150; *2* — 350; *3* — 500; *4* — 600; *5* — 800

пературе выше 700 °С подвергается разложению на серебро и диоксид германия тетрагональной модификации [5, 10—12]. Образующиеся при этом наночастицы серебра (высокотемпературное серебро) характеризуются меньшими размерами (10—20 нм) и более узким распределением по размерам, чем низкотемпературная фаза серебра. Реализация указанного механизма формирования наночастиц серебра обеспечивает их высокую устойчивость к окислению вплоть до 900 °С.

Электронная библиотека БГУ

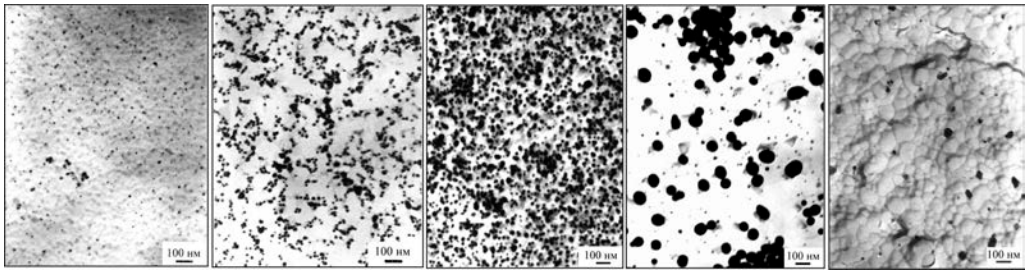


Рис. 3. ЭМ-изображения пленок $90GeO_2$—10Ag, прогретых при температурах, °С: *а* — 150; *б* — 350; *в* — 500; *г* — 600; *д* — 800

Аналогичные процессы протекают и в пленках SiO_2—Ag^+ [13], что подтверждается данными оптической спектроскопии и РФА. Так, в оптических спектрах пленок SiO_2—Ag^+ (рис. 4) при температуре 350 °С появляется широкая полоса поглощения в видимой области с максимумом при 430 нм, связанная с образованием полидисперсных частиц серебра за счет разложения $AgNO_3$. При дальнейшем прогреве пленок при 500 °С окраска и оптическое поглощение исчезают. После прогрева при 600 °С и выше пленки приобретают лимонно-желтую окраску, а в их ССО при 800 °С появляется интенсивная узкая симметричная полоса с λ_{max} = 410 нм, характерная для наночастиц серебра размером 10—15 нм. По данным РФА (рис. 5), в соответствующих ксерогелях, прогретых при 500—800 °С, наблюдается появление кристаллических фаз серебра и диоксида кремния — кристобалита и α-кварца. Прогрев при 800 °С ксерогелей SiO_2, выделенных из аналогичных золей, не содержащих ионов серебра, не приводит к кристаллизации диоксида кремния, он остается аморфным.

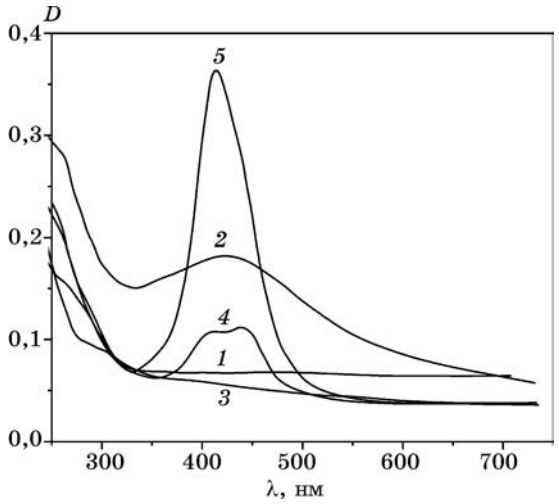


Рис. 4. ССО пленок состава (мольн. %) $90SiO_2$—10Ag, прогретых при температурах, °С: *1* — 150; *2* — 350; *3* — 500; *4* — 600; *5* — 800

Электронная библиотека БГУ

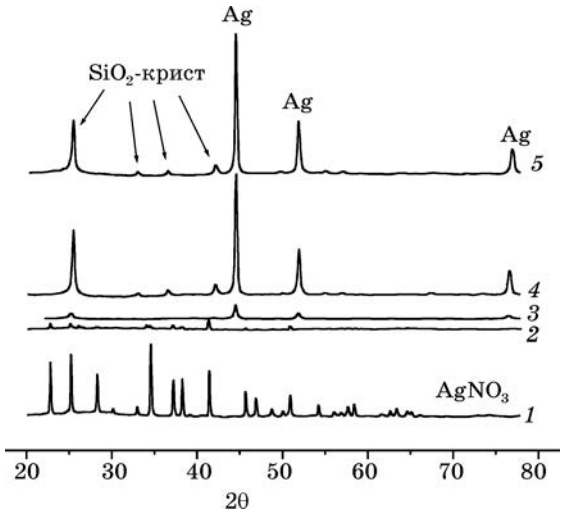


Рис. 5. Рентгенограммы ксерогелей состава $90SiO_2$—10Ag, прогретых при температурах, °С: *1* — 150; *2* — 350; *3* — 500; *4* — 600; *5* — 800

Системы GeO_2–Au, SiO_2–GeO_2–Au

В пленках GeO_2—Au (III) и SiO_2—GeO_2—Au (III) в температурном интервале 300—900 °С, в соответствии с данными оптической спектроскопии (рис. 6, *а*), РФА (рис. 7) и электронной микроскопии (рис. 8), образуются наночастицы золота [14]. По данным термического анализа (рис. 9), их образование при 300 °С

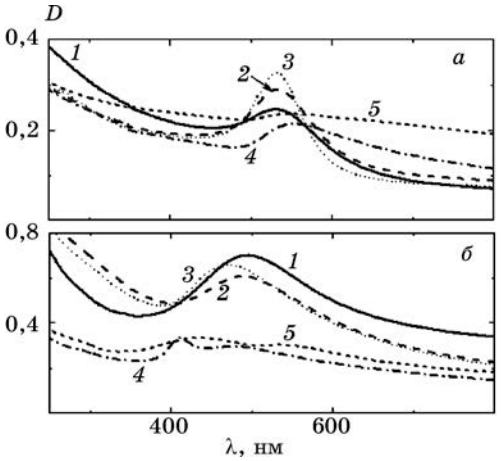


Рис. 6. ССО пленок состава (мольн. %) $95GeO_2$—5Au(*а*) и $80GeO_2$—15Ag—5Au (*б*). $T_{отж}$, °С: *1* — 300; *2* — 500; *3* — 700; *4* — 900; *5* — 1100

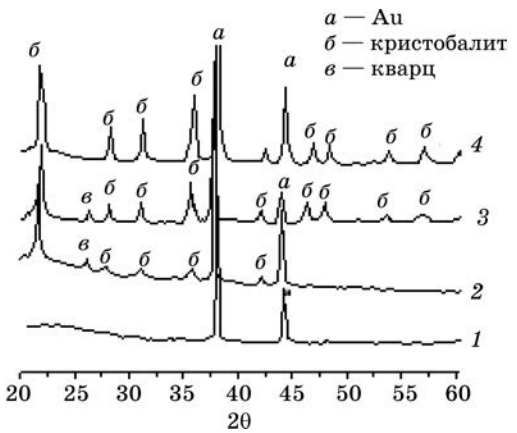
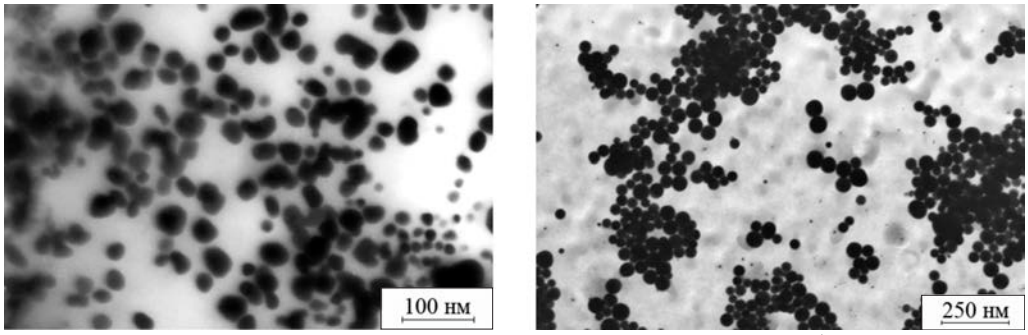


Рис. 7. Рентгенограммы ксерогелей состава $85SiO_2$—$14GeO_2$—1Au, прогретых при температурах, °С: *1* — 300; *2* — 700; *3* — 800; *4* — 900

Электронная библиотека БГУ



а *б*

Рис. 8. ЭМ-изображения пленок состава $85SiO_2$—$14GeO_2$—1Au (*а*, *б*), прогретых при температурах, °С:
а — 300; *б* — 800

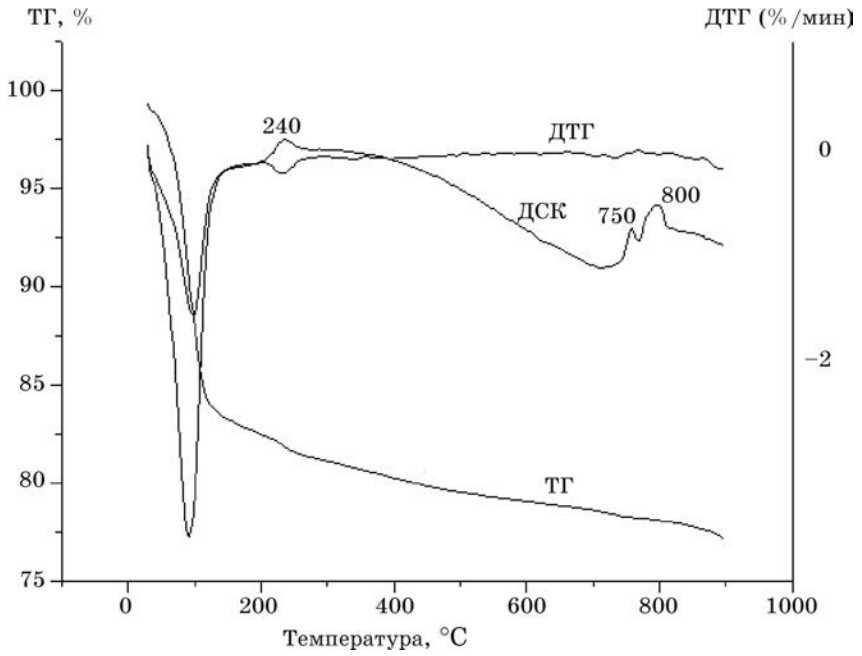


Рис. 9. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов ксерогелей состава $85SiO_2$—$14GeO_2$—1Au

можно связать с разложением $HAuCl_4$. Размер Au-наночастиц в зависимости от температуры изменяется в пределах 10—25 нм (300 °С) до 25—50 нм (800 °С), а форма частиц — от округлой до сферической с четкой огранкой с одновременным уменьшением их полидисперсности. В связи с большей устойчивостью золотых наночастиц к окислению взаимодействия их с матрицей не происходит. Роль матрицы в этом случае заключается в стабилизации малых частиц Au и предотвращении их агрегации.

Электронная библиотека БГУ

Системы GeO_2—Ag—Au

При совместном присутствии в пленках GeO_2 ионов серебра и золота при 300 °С образуются наночастицы сплава Ag—Au, о чем свидетельствует появление в ССО широкой плазмонной полосы, которая занимает промежуточное положение (λ_{max} = 470 нм) между плазмонными полосами наночастиц индивидуальных металлов (рис. 6, *б*). Возникновение в ССО пленки этого же состава при $T_{отж}$ = 900 °С двухпиковой структуры с максимумами, характерными для плазмонного спектра поглощения индивидуальных наночастиц серебра и золота, возможно, обусловлено окислением серебра в биметаллической частице с образованием фазы германата и его термолизом. Судя по длинноволновому смещению и уширению соответствующих полос при $T_{отж}$ = 1100 °С, эти наночастицы сохраняются, претерпевая лишь сплавление в более крупные [14].

Отметим тот факт, что формирование нанофаз серебра, золота в оксидных матрицах оказывает влияние на характер фазовых превращений, протекающих в оксидной матрице при нагревании. Это влияние для пленок GeO_2 заключается в снижении температуры кристаллизации фазы тетрагонального GeO_2, для пленок SiO_2 — в снижении температуры образования фазы α-кварца и кристобалита.

Системы Al_2O_3—Ag, Al_2O_3—Au

В пленках Al_2O_3—Ag^+ независимо от температуры отжига вплоть до 900 °С не формируется фаза серебра: в ССО отсутствует полоса плазмонного поглощения, характерная для наночастиц Ag, а, по данным РФА, ксерогели, полученные из соответствующего золя, рентгеноаморфны. Можно предположить, что ионы серебра уже на стадии формирования пленок (150—300 °С) взаимодействуют с матрицей, встраиваясь в решетку оксида алюминия по механизму ионного обмена с образованием прочных связей Al—O—Ag [15], которые не позволяют выделиться серебру в виде отдельной фазы при последующем прогреве. Такое предположение подтверждается также данными термического анализа ксерогелей Al_2O_3 и Al_2O_3—Ag^+ (с 10 мольн. % серебра), проведенного на воздухе в интервале температур 100—900 °С. Дериватограммы этих образцов идентичны и обнаруживают только эндоэффекты в области температур 245—255 °С и 300—320 °С, обусловленные соответственно удалением химически связанной воды и разложением азотной кислоты, используемой в качестве пептизатора для получения оксидного золя. При легировании пленок Al_2O_3 золотом, в отличие от серебра, в температурном интервале 300—900 °С наблюдается образование наночастиц золота, размер которых с ростом температуры незначительно увеличивается.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Ранее обнаружено многократное увеличение интенсивности люминесценции ионов европия в пленках GeO_2 с содержанием Eu^{3+} 10—15 мольн. % и Ag^+ 10—20 мольн. % после прогрева на воздухе при температурах 650—750 °С и

Электронная библиотека БГУ

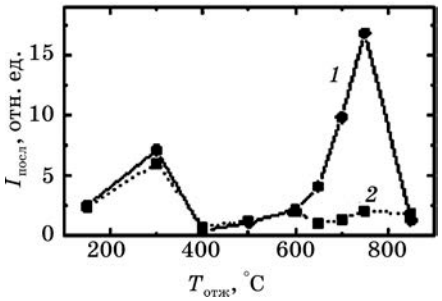


Рис. 10. Зависимости интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры прогрева для пленок составов: $70GeO_2$—$20Eu_2O_3$—10Ag (*1*) и $80GeO_2$—$20Eu_2O_3$ (*2*) при $\lambda_в$ = 280 нм

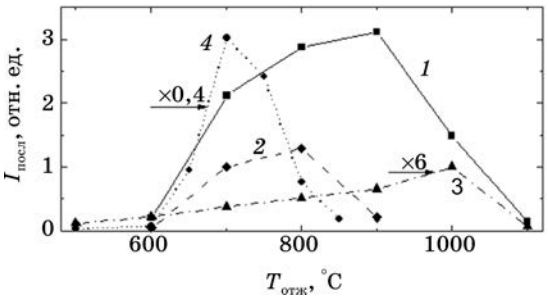


Рис. 11. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры прогрева для пленок составов: $79,7GeO_2$—$10Eu_2O_3$—10Ag—0,3Au (*1*); $69,4GeO_2$—$15Eu_2O_3$—15Ag—0,6Au (*2*); $70GeO_2$— $10Eu_2O_3$—15Ag—5Au (*3*); $75GeO_2$—$10Eu_2O_3$—15Ag (*4*). $\lambda_в$ = 280 нм

возбуждении светом с λ = 280 нм (рис. 10) [14, 16]. Заметим, что активация пленок GeO_2—Ag^+ ионами Eu^{3+} вследствие их конкуренции с серебром за образование фазы германата усложняет процессы, протекающие в пленках при прогреве, однако особенности химических превращений в них с температурой не изменяются [16]. С учетом результатов, представленных в первом разделе статьи, можно предположить, что наблюдаемый эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов европия при 600 °C < $T_{отж}$ < 800 °C обусловлен окислением высокотемпературного серебра, образующегося в результате термического разложения германата серебра. При этом, по-видимому, формируется значительная доля изолированных ионов серебра и олигомерных кластеров Ag_m^{n+} на поверхности серебряных наночастиц, которые их стабилизируют, и одновременно реализуются химические связи Eu—O—Ag. Это позволяет добиться в указанном интервале температур высокого (близко к 100 %) квантового выхода передачи электронных возбуждений редкоземельному активатору от ионов и олигомерных кластеров серебра. Подчеркнем, что при полном окислении наночастиц серебра в пленках ($T_{отж}$ > 800 °C) эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} не наблюдается.

Увеличение интенсивности люминесценции ионов европия наблюдается и в пленках GeO_2, легированных серебром и золотом (рис. 11) [14]. При этом установлено, что даже небольшие добавки золота (0,3 мольн. %) существенно изменяют люминесценцию европия и сдвигают температурную область появления эффекта до $T_{отж}$ = 800—900 °C.

Ниже представлены экспериментальные результаты исследования влияния природы матрицы на спектрально-люминесцентные свойства пленок GeO_2—Eu_2O_3—Ag—Au и Al_2O_3—Eu_2O_3—Ag—Au в зависимости от условий их термообработки. Использование матрицы Al_2O_3 обусловлено тем, что в ней не формируются наночастицы серебра и, соответственно, не будут образовываться центры, которые влияют на увеличение интенсивности люминесценции ионов европия.

Электронная библиотека БГУ

В данном исследовании пленки формировали, как описано в первом разделе статьи, а Eu(III) вводили в оксидные золи перед добавлением растворов солей благородных металлов в виде раствора $Eu(NO_3)_3$ (в случае пленок на основе золя Al_2O_3) или тартратного комплекса Eu^{3+}—$C_4H_4O_6^{2-}$ (в случае пленок на основе золя GeO_2). Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2. СЛ записывали при возбуждении излучением с $\lambda_в = 280$ нм, а СВЛ — при длине волны регистрации $\lambda_р = 615$ нм. Все спектральные измерения проведены при $T = 298$ К.

В работе изучали пленки следующих составов (мольн. %):

$74{,}7GeO_2$—$10{,}0Eu_2O_3$—15,0Ag—0,3Au (образец Ge1);

$74{,}0GeO_2$—$10{,}0Eu_2O_3$—15,0Ag—1,0Au (образец Ge2);

$74{,}7Al_2O_3$—$10{,}0Eu_2O_3$—15,0Ag—0,3Au (образец Al1);

$74{,}0Al_2O_3$—$10{,}0Eu_2O_3$—15,0Ag—1,0Au (образец Al2).

Спектроскопическое исследование показало, что в спектрах исходных пленок Ge1 и Ge2 наблюдается одна четко выраженная полоса поглощения с максимумом при 470 нм (рис. 12, *а*—*б*). Такое положение максимума свидетельствует о том, что в пленках при температуре 300 °С происходит формирование сплава Ag—Au в результате термического разложения солей серебра и золота [17, 18]. При этом более высокому содержанию золота (а следовательно, и сплава Ag—Au) в образце соответствует более интенсивная полоса поглощения. После отжига при 700 °С в ССО пленок Ge1 и Ge2 присутствует полоса поглощения с максимумом при 430—435 нм, положение которой при последующем прогреве сдвигается в длинноволновую область до 440—455 нм (800 °С) и 475—500 нм (900 °С) при значительном уменьшении интенсивности. Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область с 470 нм (300 °С) до 430—435 нм (700 °С) можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит разрушение биметаллического сплава: серебро окисляется и взаимодействует с оксидной матрицей, а затем при 700 °С появляется вновь в результате терморазложения германата серебра. Наночастицы золота, по-видимому, окислению не подвергаются, но полоса плазмонного поглощения наночастиц золота из-за низкой интенсивности не видна в спектрах описываемых пленок. При дальнейшем прогреве при 800 °С происходит взаимодействие наночастиц серебра и золота с образованием сплава Ag—Au, что приводит к монотонному длинноволновому сдвигу полосы поглощения. Наблюдаемое падение интенсивности поглощения при 900 °С можно связать с частичным окислением серебра.

Тот факт, что в пленках Ge1 и Ge2 в интервале температур 300—700 °С могут протекать химические взаимодействия, косвенно подтверждается данными ЭМ-исследования и рентгенофазового анализа. На ЭМ-снимках пленок Ge1 и Ge2 в зависимости от температуры видны существенные изменения в их морфологии и дисперсности по сравнению с исходными пленками. Так, в пленках Ge1 и Ge2, прогретых при 300 °С, наблюдается большое количество частиц размером 3—7 нм, которые можно отнести к частицам сплава Ag—Au, регистрируемого методом оптической спектроскопии при этой температуре. После прогрева при 500 °С в пленках наблюдается появление агрегатов, которые разрушаются при температуре 700 °С с образованием частиц размером 5—10 нм. После дальнейшего прогрева в пленках присутствуют частицы размером

Электронная библиотека БГУ

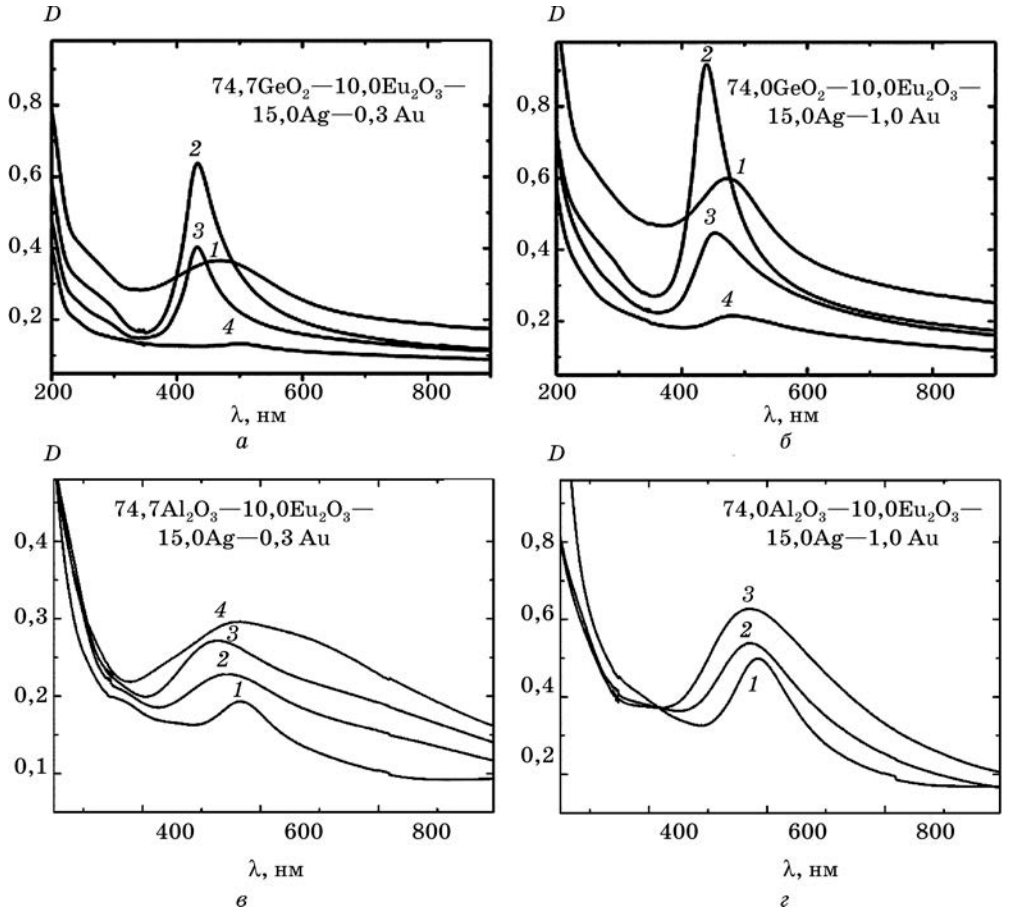


Рис. 12. ССО пленок Ge1 (*а*), Ge2 (*б*), Al1 (*в*) и Al2 (*г*), прогретых при температурах, °С: *1* — 300; *2* — 700; *3* — 800; *4* — 900

10—20 нм (800 °С) и 10—40 нм (900 °С). При температуре 500 °С происходит также усложнение рентгенограмм соответствующих ксерогелей. Рентгенограммы содержат помимо рефлексов, которые с одинаковой вероятностью можно приписать серебру, золоту или сплаву Ag—Au (вследствие идентичности параметров решетки этих металлов), ряд линий, наиболее интенсивные из которых характеризуются 2θ = 33,10, 35,45, 36,57, 37,10, 37,60 и которые вследствие близости структурных параметров можно отнести к германатам серебра и европия.

В ССО пленок Al1 и Al2 присутствуют полосы поглощения с максимумами при 560 (Al1) и 580 (Al2) нм, характерные для наночастиц золота (рис. 12, *в—г*), т. е. образования сплава Ag—Au не наблюдается. При дальнейшем прогреве в диапазоне 700—900 °С во всех спектрах регистрируется полоса, характерная для наночастиц золота (λ_{max}= 530—570 нм), лишь незначительно меняется положение максимума.

Электронная библиотека БГУ

По данным РФА, в ксерогеле Al1, прогретом при 300, 500 и 700 °С, присутствует только фаза золота, а при температурах 800—900 °С появляются дополнительные рефлексы, характерные для алюмината европия $EuAlO_3$. По данным ЭМ-исследования, в исходных пленках Al1 и Al2, прогретых при 300 °С, присутствуют частицы размером 3—12 нм, которые после прогрева при 500 °С имеют размеры от 5 до 30 нм. Дальнейшая термообработка при 700—900 °С приводит к росту их размеров и уменьшению количества. С учетом данных оптической спектроскопии можно заключить, что в случае образцов Al1 и Al2 при всех температурах прогрева мы наблюдаем частицы золота.

На рис. 13 представлены СЛ и СВЛ пленок Ge1 и Ge2 при разных температурах прогрева. Видно, что интенсивность люминесценции обеих пленок меняется немонотонно: с увеличением температуры прогрева от 300 до 800 °С возрастает, а после прогрева при 900 °С снижается. Наиболее выраженный эффект наблюдается для пленки Ge2, прогретой при 800 °С, для которой интен-

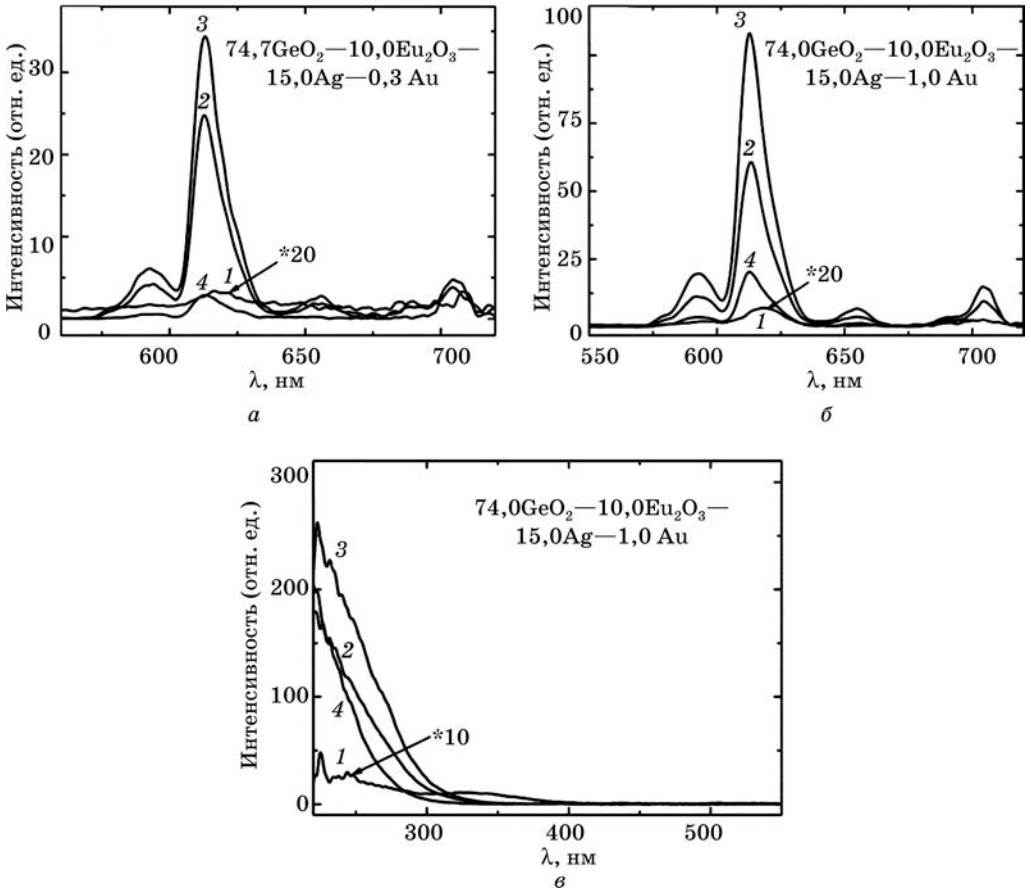


Рис. 13. Спектры люминесценции (*а*, *б*) и ее возбуждения (*в*) для пленок Ge1 и Ge2 в зависимости от температуры прогрева, °С: *1* — 300; *2* — 700; *3* — 800; *4* — 900

Электронная библиотека БГУ

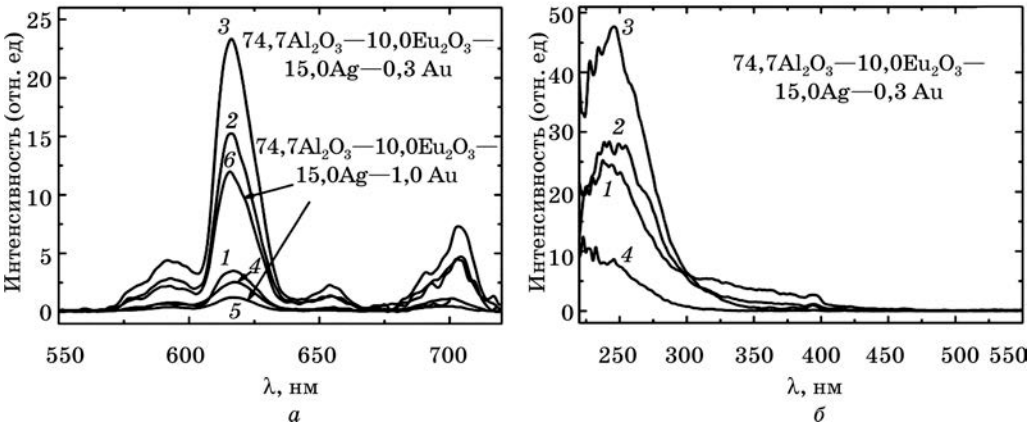


Рис. 14. Спектры люминесценции (*а*) и ее возбуждения (*б*) для пленки Al1 в зависимости от температуры прогрева, °С: *1* — 300; *2* — 700; *3* — 800; *4* — 900. Кривые *5* и *6* соответствуют спектру люминесценции пленки Al2, прогретой соответственно при 300 и 800 °С

сивность люминесценции возрастает почти на два порядка по сравнению с исходным образцом. В СВЛ этих пленок при температурах 700—800 °С регистрируется значительное уширение и многократное увеличение интенсивности ультрафиолетовой полосы возбуждения (в области $\lambda = 250$ нм).

В СЛ пленок Al1 и Al2 не наблюдается ярко выраженной зависимости интенсивности люминесценции от температуры прогрева (рис. 14): небольшой рост характерен для температуры 800 °С, при этой же температуре несколько возрастает интенсивность ультрафиолетовой полосы возбуждения в спектре СВЛ. Отметим факт, что в случае матрицы оксида алюминия более интенсивная люминесценция характерна для пленки с меньшим содержанием золота (Al1).

Из изложенных выше результатов можно заключить, что природа оксидной матрицы определяет характер процессов, протекающих в пленках GeO_2—Eu_2O_3—Ag—Au и Al_2O_3—Eu_2O_3—Ag—Au при термообработке на воздухе, и таким образом оказывает существенное влияние на оптические свойства изучаемых пленок. В пленках на основе GeO_2 при температуре 300 °С образуются частицы биметаллического сплава Ag—Au, серебро которого в процессе прогрева при 500—700 °С окисляется и взаимодействует с матрицей с образованием фазы германата с последующим ее термолизом. После прогрева при 800 °С складываются условия, при которых в пленке вновь образуются частицы сплава Ag—Au, но уже начинается окисление серебра на поверхности или в объеме этих частиц. Поскольку при этой температуре наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции ионов европия, то можно предположить, что в этих условиях формируются сложные оптические центры, включающие ионы Eu^{3+}, ионы Ag^+ и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+}, расположенные на поверхности наночастиц сплава Ag—Au. Особенностью таких центров является эффективная внутрицентровая сенсибилизация люминесценции Eu(III) образующимися олигомерными кластерами. В пленках на основе Al_2O_3 ионы серебра прочно связываются с оксидной матрицей, поэтому при всех температурах прогрева в пленках присутствуют только наночастицы золота. Это приводит к тому, что

Электронная библиотека БГУ

образования сложных Eu—Ag_m^{n+} оптических центров, ответственных за эффективную сенсибилизацию люминесценции европия, не происходит.

Влияние наночастиц золота на люминесценцию Eu^{3+} в пленках Al1 и Al2 может проявляться, с одной стороны, в тушении люминесценции путем безызлучательного переноса возбуждения от редкоземельных ионов на металл, а с другой — в увеличении вероятности их оптических переходов. Наблюдаемые изменения в спектроскопическом поведении европия при увеличении температуры прогрева определяются соотношением этих двух процессов. Учитывая тот факт, что для пленки с большим содержанием золота (Al2) характерна более низкая интенсивность люминесценции (см. рис. 14), можно предполагать, что вклад в интенсивность люминесценции ионов европия безызлучательного переноса возбуждения на металл превалирует над вкладом от увеличения вероятности оптических переходов.

Представленные в статье результаты позволяют заключить, что процессы формирования и свойства (спектрально-люминесцентные, размер частиц, распределение по размерам, устойчивость к окислению) наночастиц серебра и золота в тонкопленочных оксидных системах GeO_2, SiO_2 и Al_2O_3 при термическом воздействии на воздухе в значительной степени определяются химической природой оксидной матрицы.

В пленках на основе GeO_2 и SiO_2 в интервале температур 500—600 °С происходит взаимодействие серебра с оксидной матрицей с формированием фаз германата и (или) силиката серебра и их последующее терморазложение при температуре выше 700 °С. При этом образуются практически монодисперсные наночастицы серебра (10 нм), устойчивые к окислению. В пленках Al_2O_3 наночастицы серебра не образуются в широком интервале температур (300—800 °С) в результате образования уже на стадии получения пленок прочных связей Al—O—Ag, не позволяющих серебру выделиться в виде отдельной фазы при последующем прогреве.

Формирование наночастиц золота наблюдается во всех исследуемых оксидных матрицах за счет термического разложения $HAuCl_4$. Вследствие их устойчивости к окислению они не взаимодействуют с матрицей, а роль матрицы заключается в стабилизации малых частиц золота и предотвращении их агрегации.

Показано, что формирование металлических наночастиц в оксидных пленках влияет на структурно-фазовые превращения самой матрицы, снижая температуру кристаллизации соответствующих оксидов.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств Eu-содержащих тонкопленочных оксидных систем с серебром и золотом показало, что в пленках GeO_2, прогретых при 800 °С, наблюдается эффективная сенсибилизация люминесценции ионов европия, что связано с формированием при этой температуре сложных оптических центров, включающих ионы европия, простые ионы серебра и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+}, расположенные на поверхности наночастиц сплава Ag—Au. В пленках на основе Al_2O_3 серебро прочно связывается с матрицей и образования оптических центров, ответственных за эффективную сенсибилизацию люминесценции ионов Eu^{3+}, как в случае пленок GeO_2, не происходит.

Электронная библиотека БГУ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балыгин И. Е.* // Кристаллография. 1961. Т. 6, вып. 5. С. 727.

2. *Altamirano-Juarez D. C.*, *Carrera-Figueiras C.*, *Garnica-Romo M. G. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 2001. Vol. 62, № 11. P. 1911.

3. *Garnica-Romo M. G.*, *Yanez-Limon J. M.*, *Gonzalez-Hernandez J. et al.* //J. Sol-Gel Sci. Techn. 2002. Vol. 24, № 2. P. 105.

4. *Bokshits Yu. V.*, *Potapenko L. T.*, *Serezhkina S. V.*, *Shevchenko G. P.* // Materials Science. 2002. Vol. 20, № 4. P. 101.

5. *Сережкина С. В.*, *Потапенко Л. Т.*, *Бокшиц Ю. В. и др.* // Физ. и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 673.

6. *Selvan S. T.*, *Hayakawa T.*, *Nagami M.* //J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 7064.

7. *Nabika H.*, *Deki S.* // Eur. Phys. J. D. 2003. Vol. 24. P. 369.

8. *Almeida R. M.*, *Marques A. C.* // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles, 2005. P. 143.

9. *Pivin C.*, *Sendova-Vassileva M.*, *Lagarde G. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 2955.

10. *Serezhkina S. V.*, *Shevchenko G. P.*, *Rakhmanov S. K.* // Superlattices and Microstructures. 2004. Vol. 36, № 4. P. 47—54.

11. *Сережкина С. В.*, *Шевченко Г. П.*, *Рахманов С. К.* Формирование наночастиц серебра в пленках диоксида германия золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст., посвящ. 25-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2003. С. 168—178.

12. *Serezhkina S. V.*, *Tyavlovskaya E. A.*, *Shevchenko G. P.*, *Rakhmanov S. K.* // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351, № 1. P. 35.

13. *Shevchenko G. P.*, *Vashchenko S. V.*, *Bokshits Yu. V.*, *Rakhmanov S. K.* // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2008. Vol. 45, № 2. P. 143—149.

14. *Малашкевич Г. Е.*, *Шевченко Г. П.*, *Сережкина С. В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70, № 11. С. 1662.

15. *She X.*, *Flytzani-Stephanopoulos M.* // J. Catal. 2006. Vol. 237. P. 79.

16. *Малашкевич Г. Е.*, *Шевченко Г. П.*, *Сережкина С. В. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49, вып. 10. С. 1804—1814.

17. *Link S.*, *Wang Z. L.*, *El-Sayed M. A.* // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103. P. 3529.

18. *Han S. W.*, *Kim Y.*, *Kim K.* // J. Colloid and Interface Sci. 1998. Vol. 208. P. 272.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

В. В. Паньков,
М. И. Ивановская, Д. А. Котиков

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ SiO_2—Fe_2O_3

Наноразмерные композиты на основе SiO_2 и Fe_2O_3 представляют интерес в качестве катализаторов, оптических и магнитных материалов, магниторезистивных сенсоров [1—5]. Как правило, диоксид кремния в качестве матрицы для стабилизации наноразмерных частиц металлов и оксидов различной химической природы синтезируется классическим золь-гель методом, основанным на гидролизе в контролируемых условиях кремнийорганических соединений. В нанокомпозит, в зависимости от его назначения, оксид железа может быть введен разными методами [6—8]. В данной работе рассматриваются структурные особенности и магнитные свойства нанокомпозитов SiO_2—Fe_2O_3, которые изготовлены сочетанием традиционного метода синтеза золя и разрабатываемого в НИИ ФХП БГУ золь-гель метода синтеза Fe_2O_3, основанного на использовании неорганических прекурсоров [9]. Достоинство этого метода состоит в том, что он позволяет контролировать структуру образующегося оксида железа на стадии получения золя и ксерогеля, что важно для создания наноструктурированных сложнооксидных материалов с заданными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокомпозиты получали смешением золей диоксида кремния и гидроксидов железа [10]. Золь $SiO_2 \cdot nH_2O$ синтезировали гидролизом тетраэтоксисилана. Для придания пористой структуры в золь вводили порошок аэросила [11]. С целью формирования оксидной фазы Fe_2O_3 с разной структурой соответствующие золи получали из продуктов гидролиза соли Fe(III) (для формирования α-Fe_2O_3) и смеси солей Fe(II)/Fe(III) (для формирования γ-Fe_2O_3) [12]. Исследовали нанокомпозиты, различающиеся содержанием Fe_2O_3 и температурой (100—1100 °C) термообработки, при этом основное внимание было уделено изучению структурных особенностей и магнитных свойств композитов с максимально возможным в объемных ксерогелях SiO_2 содержанием Fe_2O_3.

Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК, ЭПР и ЯГР-спектроскопии. Температурную зависимость удельной намагниченности измеряли методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в режиме нагревания — охлаждения в интервале 77—900 К.

Электронная библиотека БГУ

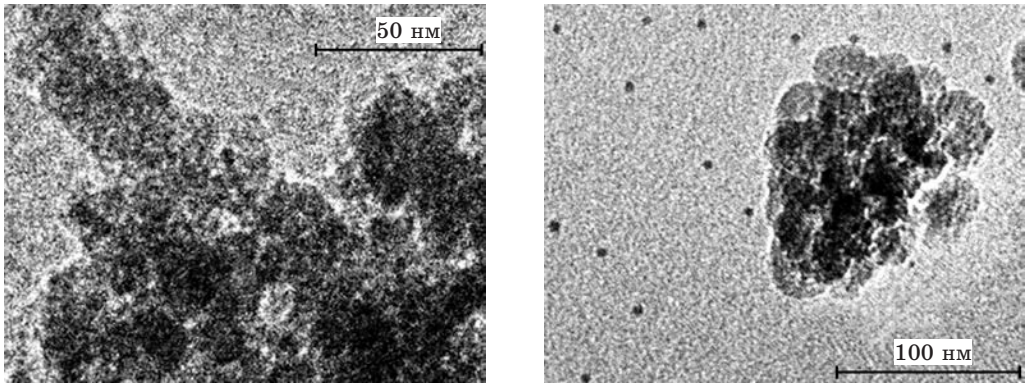
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия (ЭМ). Методом ЭМ в исходном образце SiO_2—α-Fe_2O_3 (3,5 масс. %) наблюдали сферические частицы двух типов: оксида железа размерами 2—3 нм и диоксида кремния — 20—40 нм. С увеличением температуры прогрева размер частиц Fe_2O_3 увеличивается незначительно и после прокаливания при 750 °С составляет 3,0—3,5 нм.

В случае образцов SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. %) частицы оксида железа хорошо отделяются от матрицы при препарировании образцов. В исходном образце SiO_2—γ-Fe_2O_3 частицы оксида железа имеют размеры 2—3 нм, а частицы матрицы — 15—25 нм (рис. 1, *а*). С увеличением температуры прокаливания до 300—500 °С размер частиц в SiO_2—γ-Fe_2O_3 изменяется незначительно. И только после прокаливания при 750 °С наблюдаются заметные в ЭМ изменения дисперсности: обнаруживаются частицы Fe_2O_3 двух размеров — 4,5—5,0 нм и 2—3 нм, размер частиц SiO_2 при этом составляет 25—40 нм (рис. 1, *б*).

Можно отметить не только высокую дисперсность, но и однородность в распределении частиц оксида железа по размерам. Раздельное существование в диспергированных образцах SiO_2—γ-Fe_2O_3 частиц оксида железа и кремнезема может свидетельствовать об отсутствии между ними химического взаимодействия. Эти результаты подтверждаются рассмотренными ниже данными ИК-спектроскопии, указывающими на отсутствие химической связи Fe—O—Si в композите SiO_2—γ-Fe_2O_3.

В образце SiO_2—γ-Fe_2O_3, прокаленном при 1100 °С, частицы Fe_2O_3 методом ЭМ не обнаружены. Это можно объяснить изменением пористости матрицы SiO_2 и исчезновением открытых пор, в результате этого частицы Fe_2O_3 оказываются капсулированными в матрице SiO_2 и не могут быть извлечены при диспергировании образцов. Как известно, при повышении температуры прокаливания от 800 до 1100 °С происходит существенное изменение удельной поверх-



а *б*

Рис. 1. ЭМ-снимки композита SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. % Fe_2O_3) после термообработки при температурах: *а* — 100 °С; *б* — 750 °С

Электронная библиотека БГУ

ности ксерогелей SiO_2 и объема пор: удельная поверхность уменьшается приблизительно в 40 раз, а суммарный объем пор — почти в 60 раз. Ксерогель SiO_2 становится стекловидным с низкой удельной поверхностью и малым объемом пор ($S_{уд}$ = 6,2 м^2/г, V ~ 0,013 см^3/г) [13]. Следует отметить и изменение при этом размеров и формы частиц SiO_2. По-видимому, при высокой температуре имеет место формирование вторичной глобулярной структуры SiO_2 — частицы становятся меньших размеров (d < 20 нм) и приобретают более объемную форму. В объеме таких глобул мелкие частицы Fe_2O_3 не различимы при использованной методике препарирования образцов для ЭМ.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Образцы SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. %), прокаленные до 750 °С, являются рентгеноаморфными. После прокаливания при 900 °С наряду с широким гало аморфного диоксида кремния появляется единичный широкий сигнал малой интенсивности, который может соответствовать наиболее интенсивной (100 %) линии как кубической, так и тетрагональной фазы γ-Fe_2O_3. После прокаливания при 1100 °С наряду с рефлексами малой интенсивности фазы γ-Fe_2O_3 появляются (более узкие и интенсивные) рефлексы, относящиеся к гексагональной структуре α-Fe_2O_3 с увеличенными относительно справочных данных параметрами элементарной ячейки (рис. 2). Увеличение параметров элементарной ячейки может быть обусловлено малыми размерами образующейся фазы α-Fe_2O_3 и несовершенством ее кристаллической структуры.

Полученные данные РФА указывают на высокую термическую стабильность фазы γ-Fe_2O_3 в нанокомпозите SiO_2—γ-Fe_2O_3: частичный фазовый переход γ-Fe_2O_3 → α-Fe_2O_3 происходит при нагревании до 1100 °С. Индивидуальный γ-Fe_2O_3, синтезированный аналогичным способом, претерпевает такой структурно-фазовый переход при 430 °С [14].

В случае нанокомпозита SiO_2—α-Fe_2O_3 содержания Fe_2O_3 (3,5 масс. %) недостаточно для его обнаружения методом РФА.

Спектроскопия ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектр ЯГР образцов Fe_2O_3—SiO_2 (8 масс. % Fe_2O_3) ($t_{прок}$ 750 и 900 °С), записанный при комнатной температуре, представляет собой широкий плохо разрешенный дублет, что свидетельствует о высокодисперсном состоянии оксида железа в композите. Величина изомерного сдвига указывает на присутствие в образцах только состояния Fe(III). Отсутствие тонкой структуры в спектре ЯГР может быть обусловлено суперпарамагнитным состоянием оксида железа в образце при комнатной температуре, определяемым его высокой дисперсностью и отсутствием взаимодействия между отдельными час-

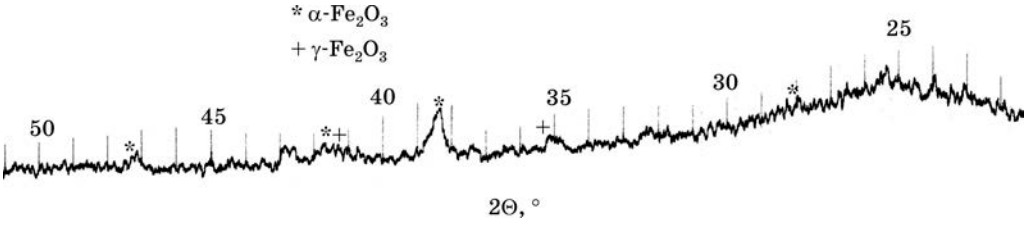


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы композита SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при 1100 °С

Электронная библиотека БГУ

тицами. Как известно, в случае кристаллического Fe_2O_3 температура перехода магнитный порядок → магнитный беспорядок (T_c) составляет 855 К.

Методом ЭПР исследованы образцы SiO_2—γ-Fe_2O_3 с малым (0,08 масс. %) и большим (~8 масс. %) содержанием Fe_2O_3. Такое сравнение выполнено для того, чтобы установить, обусловлены ли широкие сигналы ЭПР ферримагнитным резонансом магнитной фазы или суперпарамагнитным состоянием кластеров FeO_x.

Спектр ЭПР как исходных, так и прокаленных образцов SiO_2—γ-Fe_2O_3 представляет собой одинаковой формы изотропный симметричный синглет, различающийся интенсивностью (рис. 3). Параметры спектров указаны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР композитов SiO_2—γ-Fe_2O_3, различающихся содержанием Fe_2O_3 и температурой прокаливания

$T_{пр}$, °C	g	ΔB, мТл	$I_{отн.}$
SiO_2—γ-Fe_2O_3 (0,08 масс. % Fe_2O_3)			
50	2,1	80	0,5
750	2,1	85	1,5
1100	2,02	75	0,1
SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. % Fe_2O_3)			
50	2,1	90	3
750	2,1	105	65
1100	2,1	30	1

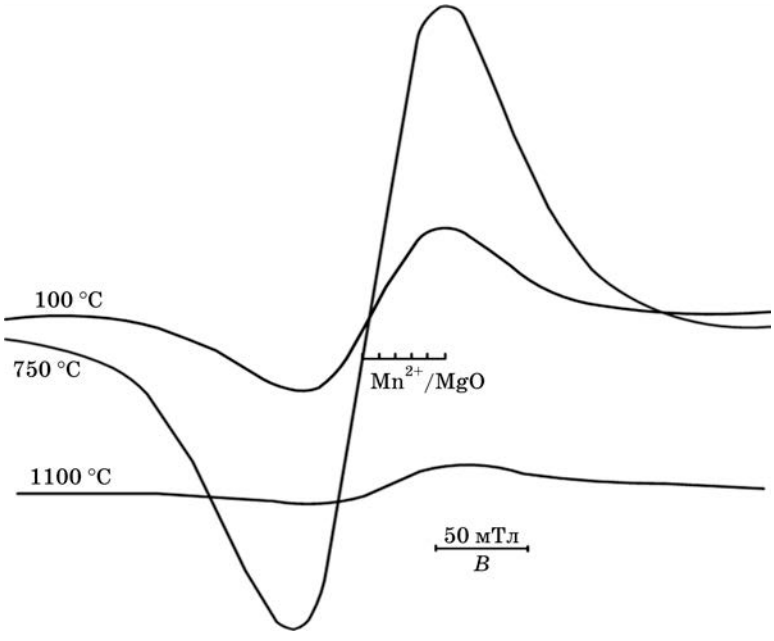


Рис. 3. Спектры ЭПР композита SiO_2—γ-Fe_2O_3 (0,08 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при разных температурах

Электронная библиотека БГУ

Согласно литературным данным, сигналы с $g_{ср} = 2{,}0—3{,}0$ и $\Delta B = 30—200$ мТл принадлежат ассоциатам Fe(III), в которых ионы железа находятся в октаэдрической координации в слабых кристаллических полях кубической симметрии. Наблюдаемый широкий сигнал свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии Fe_2O_3 в системе SiO_2—γ-Fe_2O_3. Существует критический размер магнитных частиц γ-Fe_2O_3, ниже которого они находятся в суперпарамагнитном состоянии, а выше — в магнитоупорядоченном (ферримагнитном). По данным работы [15], в случае γ-Fe_2O_3 суперпарамагнетизм проявляется при $d \leq 7$ нм, а при $d \sim 8—9$ нм γ-Fe_2O_3 переходит в ферримагнитное состояние. По данным ЭМ, размер частиц γ-Fe_2O_3 в исследованных нами образцах не превышает 5 нм. В наночастицах γ-Fe_2O_3 тепловые флуктуации изменяют направление спинов и приводят к усреднению магнитного поля на ядре до нуля. Суперпарамагнитные наночастицы (спин $S \geq 33/2$) по магнитным свойствам занимают промежуточное положение между обычными парамагнетиками и массивными ферримагнетиками.

Данные ЭПР подтверждают установленное методом ЭМ отсутствие взаимодействия между частицами γ-Fe_2O_3 и SiO_2. Частицы γ-Fe_2O_3, по-видимому, находясь в мезопорах матрицы, химически не взаимодействуют с поверхностью SiO_2. Для получения нанокомпозита SiO_2—γ-Fe_2O_3 в качестве предшественника использовали золь, содержащий Fe_3O_4. В таких системах SiO_2—Fe_3O_4 методом *EXAFS* показано отсутствие связей Si—O—Fe как в исходных, так и прокаленных образцах [16].

Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР ионов Fe^{3+} в композитах после прокаливания при 1100 °C обусловлено частичным переходом фазы γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3. Этим переходом можно объяснить и наблюдаемое при этом изменение величины g-фактора в образце с малым содержанием оксида железа. По-видимому, в образце SiO_2—γ-Fe_2O_3 с меньшим содержанием Fe_2O_3 структурная перестройка методом ЭПР регистрируется лучше, чем в образце с большим содержанием железа, где остатки фазы γ-Fe_2O_3 вносят большой вклад в конечную форму сигнала и затрудняют интерпретацию экспериментальных данных.

Спектры ЭПР образцов SiO_2—α-Fe_2O_3 отличаются от спектров рассмотренных выше образцов SiO_2—γ-Fe_2O_3. В спектре непрогретого образца SiO_2—α-Fe_2O_3 наблюдается два сигнала парамагнитных центров с параметрами: сигнал I с $g = 4{,}3$, $\Delta B = 10$ мТл и сигнал II с $g = 2{,}00$, $\Delta B = 57{,}5$ мТл (рис. 4). Сигнал с $g = 4{,}3$, как правило, обусловлен ионами Fe^{3+} в октаэдрической координации с сильным ромбическим искажением. Известно, что внутридублетный переход $-3/2 \leftrightarrow 3/2$ имеет изотропный g-фактор ($g_{эфф} = 4{,}3$) при строго ромбической симметрии внутрикристаллического поля при $\lambda = E/D = 1/3$. Некоторая аксиальность сигнала, хорошо регистрируемая в спектре при 77 К, может быть обусловлена отклонением симметрии координационного окружения иона Fe^{3+} от строго ромбической. Так, аксиальная анизотропность сигнала с $g_{эфф} = 4{,}3$ может проявляться в спектре уже при $E/D = 0{,}327$. Таким образом, сигнал с $g = 4{,}3$ может быть отнесен к поверхностным ионам Fe^{3+} кластеров или мелких частиц Fe_2O_3, взаимодействующим с матрицей SiO_2 с образованием приповерхностных центров Fe—O—Si. Это может происходить внутри пор SiO_2 в местах контакта фаз Fe_2O_3/SiO_2.

Электронная библиотека БГУ

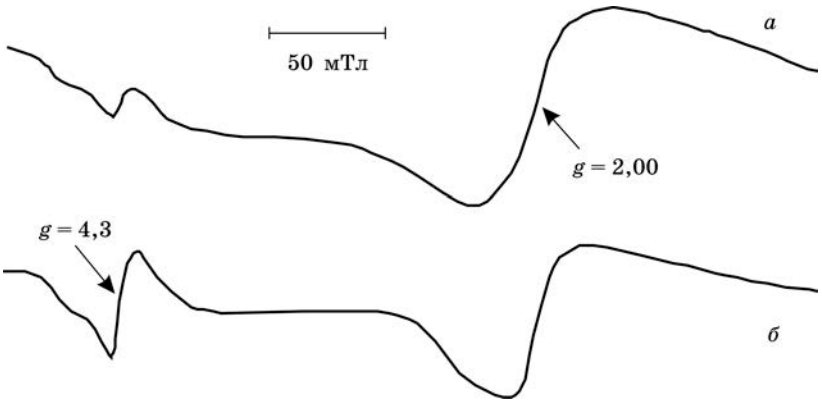


Рис. 4. Спектры ЭПР композита SiO_2—α-Fe_2O_3 (3,5 масс. % Fe_2O_3) после термообработки при температурах:
а — 100 °С; *б* — 900 °С

Широкий сигнал II с $g = 2{,}00$ может быть обусловлен кластерами или очень мелкими частицами Fe_2O_3. Благодаря малым размерам этих образований и наблюдается парамагнитный сигнал. Сигнал обусловлен переходом $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ в кристаллических полях кубической симметрии со слабым искажением (величины D и E варьируются в интервале $0 \div 0{,}1$ см$^{-1}$).

Некоторое изменение интенсивности сигналов ЭПР наблюдается только после повышения температуры прогрева до 900 °С (см. рис. 4): сигнал I с $g \approx 4{,}3$ увеличивается, а сигнал II с $g = 2{,}00$ уменьшается, при этом уменьшается и его ширина ($\Delta B = 32{,}3$ мТл). Эти изменения могут быть следствием структурных перестроек в композите SiO_2—Fe_2O_3, связанных с удалением гидроксильных групп и воды, перестройками в рентгеноаморфных фазах и усилением взаимодействия между компонентами в местах контакта фаз Fe_2O_3 и SiO_2 с образованием связей Fe—O—Si между координационно ненасыщенными ионами Fe^{3+} и Si^{4+}.

Как отмечено выше, была использована методика синтеза золя оксогидроксида железа, обеспечивающая формирование при нагревании высокодисперсных частиц Fe_2O_3. Осаждение оксогидроксида проводили в водных растворах с концентрацией ионов железа 0,1 моль/л и в области pH 4,3—7,5, обеспечивающих образование полиядерных комплексов $[Fe_4O_3(OH)_4]_n^{(2n+1)+}$, имеющих сферическую форму с диаметром 2—4 нм [17]. Считается, что ионы Fe^{3+} в такой частице находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Возможна адсорбция таких многоядерных катионов на частицах кремнезема. При термической дегидратации смешанных ксерогелей в результате удаления воды и гидроксильных групп возможно образование связей Si—O—Fe.

Замещения ионов Si^{4+} ионами Fe^{3+}, по данным ЭПР, в исследованных образцах SiO_2—Fe_2O_3 не происходит. Соответствующие тетраэдрическому окружению ионов Fe^{3+} в узельных позициях кремния сигналы ЭПР в области спектра с $g = 6$—8 не наблюдаются при 77 К в исследованных нами образцах.

Электронная библиотека БГУ

ИК-спектроскопия. Исследование было проведено с целью выявления структурных особенностей состояния высокодисперсного Fe_2O_3 в матрице SiO_2, которые не могут быть установлены методом РФА в рентгеноаморфных образцах, прокаленных при 100—900 °С. Однако изучение состояний Fe_2O_3 и SiO_2 в нанокомпозите методом ИК-спектроскопии имеет определенные сложности. Известно, что частоты колебаний связей Si—O и Fe—O в их оксидных соединениях различаются незначительно. Кроме того, они изменяются в зависимости от условий синтеза образцов, температуры их обработки, оказывающих влияние, прежде всего, на содержание воды и гидроксильных групп. Приводимые в литературе данные для характеристических частот колебаний связей Fe—O и Fe—OH, относимые к разным структурным модификациям оксидов железа, существенно различаются у разных авторов, что может быть связано с присутствием в образцах воды и гидроксильных групп.

Как известно, структурной единицей SiO_2 являются тетраэдры SiO_4, которые всегда соединяются вершинами и образуют полимерные системы различных размеров. В зависимости от структурных особенностей (цепи, слои, трехмерный каркас) содержание мостиковых Si—O—Si, концевых Si—O, а также Si—OH-связей будет различно. Сложность изучения композитов на основе диоксида кремния состоит в том, что связи Si—O являются сильными, имеют высокий процент ковалентного характера, и замещающие кремний другие ионы при невысокой их концентрации оказывают слабое влияние на характер ИК-спектра в области частот валентных (1100—900 $см^{-1}$) и деформационных колебаний (460—430 $см^{-1}$) связи Si—O. Характеристические частоты связи Si—O в тетраэдрах сохраняют постоянство для большой совокупности соединений кремния независимо от того, содержатся ли в них другие ионы даже во второй координационной сфере, хотя замещение ионов Si^{4+} на Fe^{3+} приводит к искажению симметрии окружения, изменению расстояния и ионности связи [18].

С учетом сказанного, для выявления тонких структурных особенностей в SiO_2—Fe_2O_3 сравнивали ИК-спектры композита, прокаленного при разных температурах, со спектрами индивидуального SiO_2, полученного в аналогичных условиях. При интерпретации спектров использовали собственные данные ИК-спектроскопии для различных модификаций оксида железа.

SiO_2-матрица. ИК-спектры образцов SiO_2 после термообработки при разной температуре представлены на рис. 5. Набор характеристических линий в ИК-спектре образцов SiO_2, прокаленных при 100—1100 °С, близок к набору для скрытокристаллических форм кремнезема или α-кристобалита с примесью H_2O. В ИК-спектре присутствуют основные полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей Si—O в тетраэдрах SiO_4, а также полосы поглощения, обусловленные присутствием OH-групп и H_2O в образцах. Частоты наблюдаемых колебаний и их отнесение приведены в табл. 2.

Как известно, для идеальных тетраэдров SiO_4 характерны четыре частоты колебаний: $2F_2$, E, A_1. При понижении симметрии тетраэдров (в результате присутствия воды, OH-групп, замещения катионов) возможно появление дополнительных полос поглощения или уширение основных.

Электронная библиотека БГУ

Таблица 2

Данные ИК-спектроскопии образцов SiO_2 после прогрева при разных температурах

Полосы поглощения, $см^{-1}$				Отнесение
100 °С	300 °С	900 °С	1100 °С	
454	457	455	463	δ(O—Si—O)
552	562	559	561	δ(O—Si—O)
798	797	801	799	ν(Si—O—Si) (мостиковые связи)
971	971	972	—	$\delta(O—Si)—OH_{поверх}$
1053	1059	1051	1063	ν(O—Si—O)
1200	—	1200	—	ν(O—Si—O)
1352	—	—	—	$\nu(NO_3^-)$
1384	—	—	—	$\nu(NO_3^-)$, δ(O—H)
1466	1470	—	1467	δ(O—H, H—O—H)
1586	—	—	—	δ(O—H, H—O—H)
1632	1631	1629	1641	δ(O—H, H—O—H)
1869	1866	1862	—	δ(O—H, H—O—H)
1980	1981	1988	—	δ(O—H, H—O—H)
3207	3229	3229	—	δ(O—H, H—O—H)
3406	3388	3396	3375	ν(H—O—H)
—	—	3638	—	$\nu(Si—O—H)_2$
—	—	3662	—	$\nu(Si—O—H)_2$
—	—	3741	3744	ν(Si—O—H)

В спектрах исследованных нами образцов диоксида кремния наблюдаются полосы поглощения при частотах 454—456 и 552—562 $см^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям связей O—Si—O, и при 796—801 и ~1050 $см^{-1}$ (широкая полоса), соответствующие валентным колебаниям связей Si—O—Si и Si—O. Меньшая величина частоты деформационных колебаний по сравнению с кремнеземом и кварцем (454—456 вместо 468 $см^{-1}$) может быть обусловлена рыхлостью структуры ксерогеля из-за присутствия в нем большого количества воды. Присутствие в спектре небольшой интенсивности полосы поглощения при 970—972 $см^{-1}$ может быть обусловлено наличием в исследованных образцах связей (O—Si)—OH. Прогрев при высокой температуре (1100 °С) приводит к исчезновению этой полосы поглощения (см. рис. 5), при этом наблюдаются и другие изменения в характере ИК-спектров SiO_2 (см. табл. 2).

Следует отметить, что ИК-спектры ксерогеля SiO_2 после термообработки при 100—900 °С различаются незначительно, и только после прокаливания при 1100 °С в ИК-спектрах появляются изменения, свидетельствующие о совершенствовании структуры и повышении степени кристалличности SiO_2.

Электронная библиотека БГУ

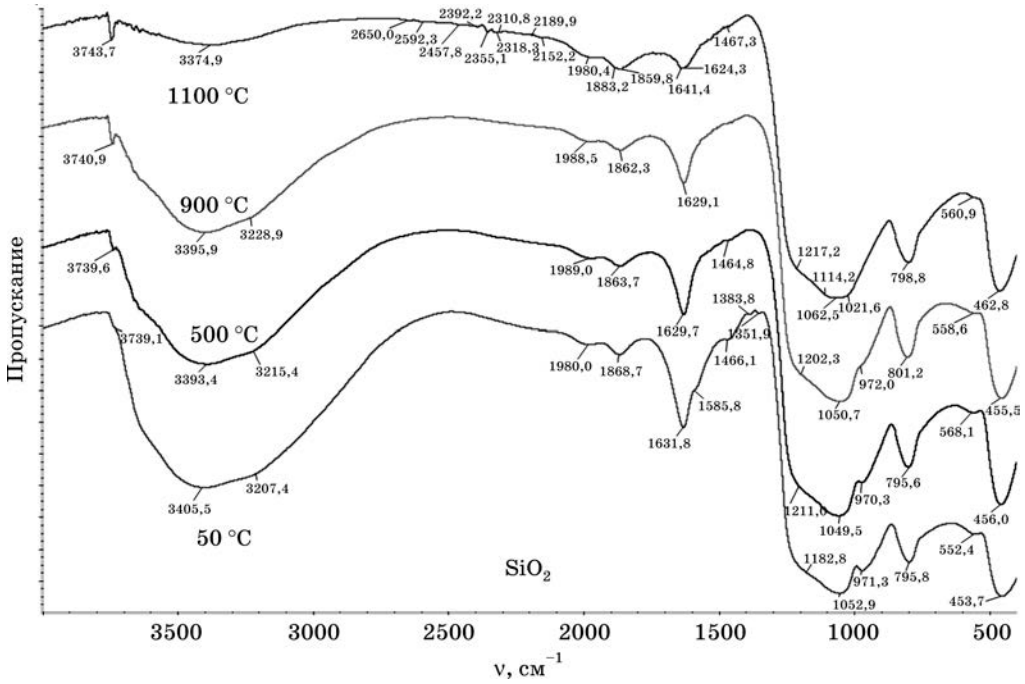


Рис. 5. ИК-спектры ксерогеля SiO_2 после прогрева при разных температурах

Итак, с увеличением температуры прокаливания образцов SiO_2 от 900 до 1100 °С в ИК-спектрах наблюдаются:

1) увеличение интенсивности полосы поглощения при 450 $см^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям связи O—Si—O, и ее сдвиг в область 463 $см^{-1}$;

2) увеличение интенсивности широкой полосы при 1063 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи Si—O—Si, и сдвиг положения максимума в сторону больших частот (примерно на 10 $см^{-1}$) ;

3) увеличение интенсивности линии при 799 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям мостиковой связи Si—O—Si;

4) исчезновение полосы поглощения при 972 $см^{-1}$ в результате удаления ОН-групп из координационного окружения кремния;

5) уменьшение интенсивности широкой диффузной полосы в области 3400 $см^{-1}$ и усиление узкой линии при 3744 $см^{-1}$;

6) уменьшение интенсивности и сдвиг основной линии деформационных колебаний связи в ОН-группах с 1630 до 1640 $см^{-1}$.

Увеличение интенсивности характеристических частот и сдвиг их максимумов в сторону больших частот указывает на повышение симметричности тетраэдров и увеличение количества мостиковых связей, что свидетельствует об увеличении степени полимеризации SiO_2 и некотором упорядочении его аморфной структуры при высокотемпературном прокаливании. Сужение полосы поглощения при 3750 $см^{-1}$ (ОН-групп) и уменьшение интенсивности широкой полосы поглощения в области 3650 $см^{-1}$ (обусловленной группировками

Электронная библиотека БГУ

$Si(OH)_2$) при отжиге силикагелей является результатом удаления воды и сохранения единичных гидроксильных групп, не взаимодействующих с соседними группами.

Композит SiO_2—α-Fe_2O_3 (3,5 масс. %). При нагревании указанных образцов композитов наблюдаются те же изменения в ИК-спектрах, что и в случае образцов SiO_2, не содержащих Fe_2O_3.

Из полученных данных следует, что в исходном образце по причине высокой концентрации ОН-групп и H_2O непосредственное взаимодействие между FeOOH и матрицей $SiO_2 \cdot nH_2O$ методом ИК-спектроскопии не обнаруживается. Наблюдаемое некоторое увеличение (на 7—8 $см^{-1}$) характеристических частот колебаний связей Si—O в случае образцов SiO_2—Fe_2O_3 может быть связано с тем, что атом кремния окружен меньшими по размеру группами ОН вместо атомов кислорода. Наличие ОН-групп на поверхности частиц кремниевой кислоты (в результате адсорбции $Fe(OH)_2^+$) может тормозить процессы конденсации и полимеризации в золе SiO_2, сопровождающиеся удалением воды и гидроксильных групп. Механизм конденсации предполагает временное повышение координационного числа атомов кремния с 4 до 6. Поверхностный атом кремния может нести одну, две или три ОН-группы.

Поскольку содержание α-Fe_2O_3 в образцах SiO_2—α-Fe_2O_3 мало (3,5 масс. %), то полосы валентных колебаний Fe—O в ИК-спектрах не обнаруживаются на фоне интенсивных полос поглощения, обусловленных колебаниями связи Si—O, имеющей близкие значения частот колебаний с Fe—O. Однако после прокаливания при 900 °C в спектре образца SiO_2—α-Fe_2O_3 появляется слабая полоса поглощения при 607 $см^{-1}$, не наблюдаемая в спектрах индивидуальных оксидов кремния и железа. После прокаливания при 1100 °C эта полоса поглощения усиливается и сдвигается в область 614 $см^{-1}$. Появление этой полосы поглощения может быть обусловлено колебанием связи Fe—O в результате формирования кристаллической фазы Fe_2O_3 в матрице SiO_2.

Согласно имеющимся литературным данным, в системе SiO_2—Fe_2O_3 в условиях совместного осаждения гидроксидов возможно их взаимодействие с образованием гидросиликатных структур $=Si=(OH)_2=Fe-$ [19]. Отмечается, что взаимодействие ионов железа с образованием силикатов имеет место только в случае смешения гидроксида железа (III) с гидрозолем кремниевой кислоты, получаемой ионообменным методом. Предполагается, что в полученном таким методом коллоидном растворе кремниевая кислота в наименьшей степени подвержена полимеризации. Однако при нагревании и удалении воды из системы происходит распад этих смешанных гидросиликатных железосодержащих структур с образованием индивидуальных оксидов. При смешении золей на основе поликремниевой кислоты и гидроксида железа возможна адсорбция гидроксидов железа на поверхности кремнезема с образованием ассоциатов из полимерных частиц, включающих как кремнезем, так и ионы железа.

После прокаливания при высоких температурах (900—1100 °C) различий в спектрах SiO_2 и SiO_2—α-Fe_2O_3, связанных с частотами колебаний Si—OH, не наблюдается. Небольшое уменьшение частоты колебаний связи Si—O—Si в композите с увеличением температуры прокаливания может быть обусловлено влиянием на структуру SiO_2 кластеров Fe_2O_3, находящихся в порах кремнезема и вызывающих искажение симметрии тетраэдров SiO_4, а также затрудняющих упорядочение в структуре кремнезема. Как отмечено выше, образование

Электронная библиотека БГУ

связи Si—O—Fe также может приводить к уменьшению частоты характеристических колебаний в SiO_2. Однако содержания оксида железа в образцах, по-видимому, недостаточно для того, чтобы вызвать изменение в положении полос в ИК-спектре.

Композит SiO_2—γ-Fe_2O_3 (5—8 масс. %). В спектрах непрогретых образцов SiO_2—γ-Fe_2O_3 (рис. 6) наряду с полосами поглощения, характерными для SiO_2, появляется слабая полоса поглощения при 635 $см^{-1}$, которая, как показано в [17], может соответствовать колебаниям связи Fe—OH в FeOOH. Интенсивность линии в спектре находится в прямой зависимости от концентрации Fe_2O_3 в образце. Кроме указанной полосы, других отличий в спектрах SiO_2—Fe_2O_3 и SiO_2 нет. Ранее [17] показано, что в золе совместно осажденных гидроксидов Fe(II) и Fe(III) в отличие от золя гидроксида Fe(III) уже при низкой температуре (50—100 °C) происходит образование кристаллической фазы Fe_3O_4. По этой причине при смешении гидрозолей кремнезема и $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ хемосорбция и взаимодействие между компонентами выражены в меньшей степени, чем в случае золя гидроксида Fe(III), содержащего полиядерные комплексы катионов железа, которые способны эффективно сорбироваться на частицах кремнезема. Отсутствие взаимодействия между компонентами находит отражение в неизменности характеристических частот колебаний связей Si—O в исходных образцах SiO_2—γ-Fe_2O_3 относительно SiO_2.

При нагревании образцов SiO_2—γ-Fe_2O_3 (500—900 °C) происходят небольшие изменения в характере линий, обусловленные колебаниями связей в SiO_2,

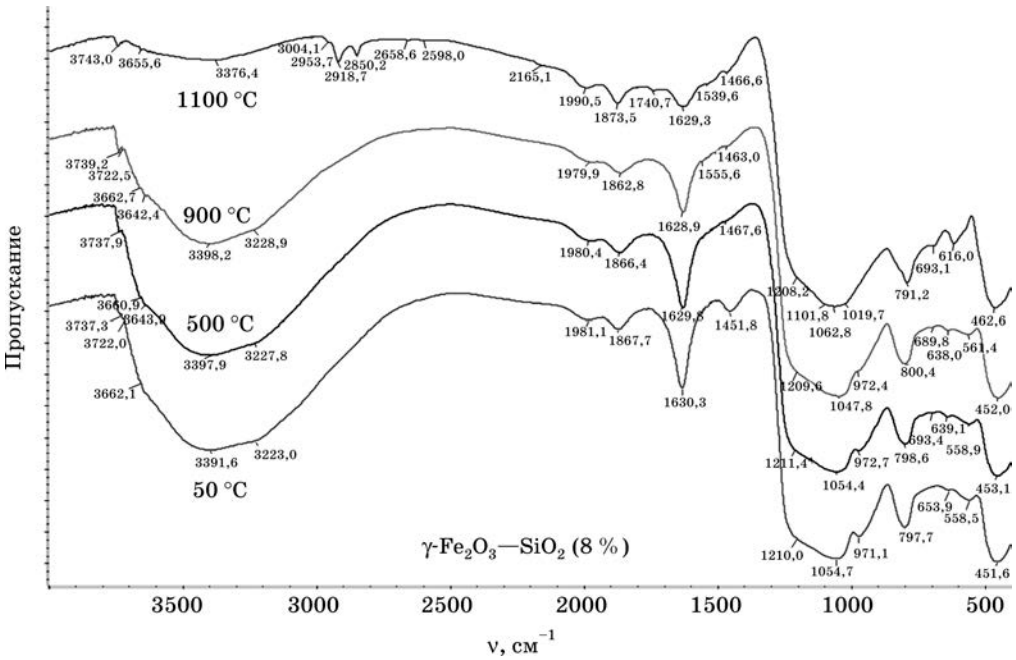


Рис. 6. ИК-спектры композита SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. %) в зависимости от температуры нагрева

Электронная библиотека БГУ

которые имеют место и при отсутствии Fe_2O_3. Но при этом в спектре композита SiO_2—γ-Fe_2O_3 наряду с полосой поглощения при 638—639 $см^{-1}$ появляется дополнительная — при 690—693 $см^{-1}$, которая может быть следствием формирования при нагревании более объемной и совершенной структуры γ-Fe_2O_3. Появление колебаний связи Fe—O с большей частотой в случае ионов железа в октаэдрическом окружении кислорода объясняют присутствием катионных вакансий в оксидной структуре и их упорядочением [20].

Повышение температуры прокаливания до 1100 °C приводит к смещению положения полос поглощения при 638—639 $см^{-1}$ к 616 $см^{-1}$ (в случае 8 % Fe_2O_3) и к 623 $см^{-1}$ (в случае 5 % Fe_2O_3). Такие изменения в спектрах могут быть вызваны изменением симметрии окружения некоторой части ионов железа в результате фазового перехода в кластерах γ-Fe_2O_3 с образованием фазы α-Fe_2O_3.

Магнитные свойства. При измерении температурной зависимости удельной намагниченности композитов SiO_2—γ-Fe_2O_3 (3,5; 5,5; 8 масс. % Fe_2O_3), прогретых при разной температуре (100, 300, 900 °C), было обнаружено необычное магнитное поведение высокотемпературных (900 °C) образцов [21].

Было установлено, что кривые температурной зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ в случае низкотемпературных образцов имеют вид, который может отражать вполне ожидаемые структурно-фазовые превращения в этих образцах при их нагреве в магнитном поле до более высоких температур, чем температура синтеза (рис. 7).

Такие образцы проявляют слабую намагниченность, что, как правило, и характерно для кластеров Fe_2O_3. Величина намагниченности исследованных образцов при комнатной температуре (1,5—3,75 $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$) несколько превы-

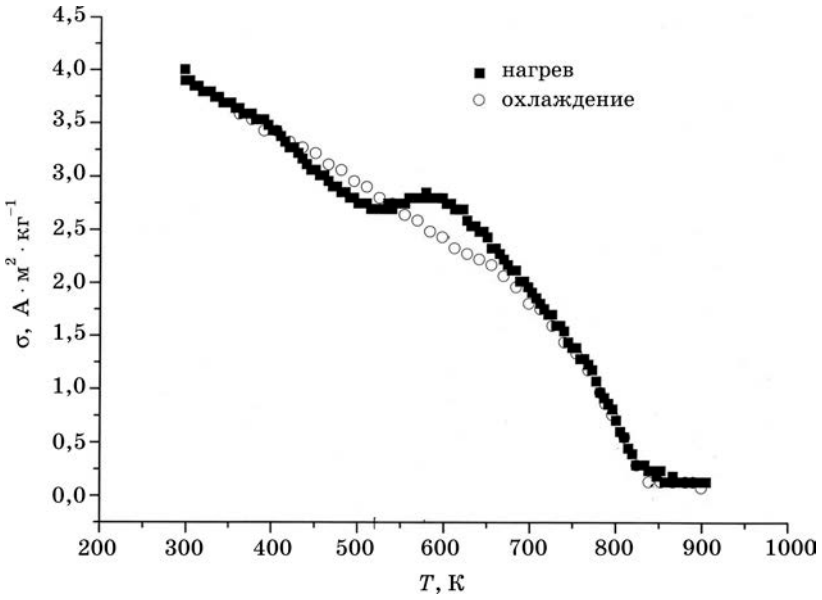


Рис. 7. Температурная зависимость удельной намагниченности образца SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. % Fe_2O_3), прогретого при 100 °C

Электронная библиотека БГУ

шает величину, характерную для кластеров индивидуального γ-Fe_2O_3 с размерами 1—2 нм (0,2 А $\cdot$ м^2 $\cdot$ кг$^{-1}$), так как частицы γ-Fe_2O_3 в исследованном нами композите имеют больший размер.

Изменение наклона и наличие точки перегиба в области температур 520—570 К при нагревании образцов может быть обусловлено необратимой структурной перестройкой, связанной с удалением воды и ОН-групп, окислением Fe(II) до Fe(III) и фазовым переходом Fe_3O_4 в γ-Fe_2O_3. Как известно, в золе гидроксидов Fe(II) и Fe(III), полученном из продукта совместного осаждения, содержатся высокодисперсные частицы $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$, при нагревании золя (ксерогеля) происходит превращение $Fe_3O_4 \cdot nH_2O \rightarrow \gamma$-$FeOOH \rightarrow \gamma$-$Fe_2O_3$.

В случае высокотемпературных образцов можно было ожидать отсутствие структурных изменений при нагреве в магнитном поле в интервале температур более низких (до 430 °С), чем температура начальной термообработки (900 °С). Однако исследования показали, что такие высокотемпературные образцы не находятся в равновесном магнитном состоянии.

На рис. 8 приведена зависимость удельной намагниченности высокотемпературного нанокомпозита SiO_2—γ-Fe_2O_3 от температуры при нескольких циклах нагревания и охлаждения.

В первом цикле «нагрев — охлаждение» в магнитном поле намагниченность при охлаждении в широком интервале температур (77—570 К) принимает более высокие значения относительно значений при нагревании. При повторных циклах «нагрев — охлаждение» кривые $\sigma = f(T)$ остаются неизменными и практически совпадают. При этом можно отметить более высокое значение T_c (850—860 К) по сравнению с низкотемпературными образцами (830—840 К). По-

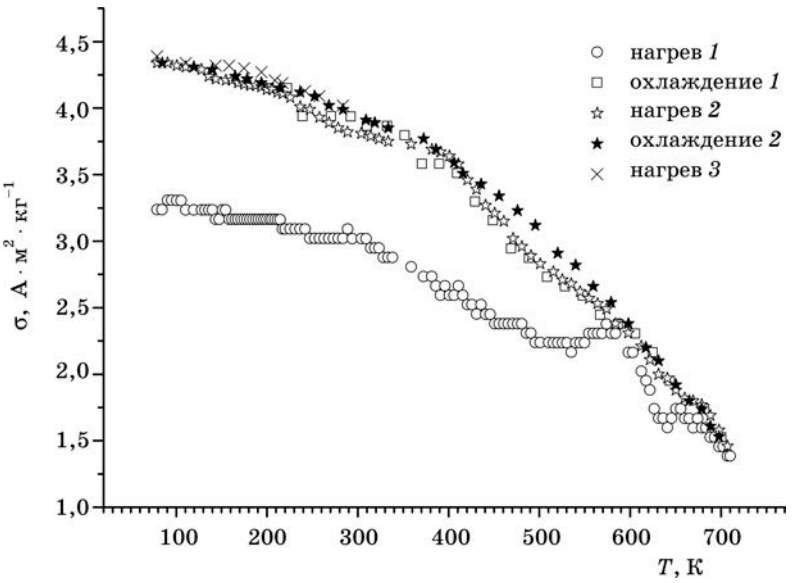


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности образца SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при 900 °С, при циклическом нагревании и охлаждении в магнитном поле

Электронная библиотека БГУ

вышение T_c может быть следствием более крупных размеров частиц Fe_2O_3 в высокотемпературном образце. Как известно, объемная фаза оксида железа имеет значение T_c 855 К. Укрупнение частиц магнитной фазы с повышением температуры прокаливания подтверждается методом ЭМ. Как установлено, в нанокомпозите SiO_2—γ-Fe_2O_3 частицы магнитной фазы имеют размеры около 5 нм после прокаливания при 900 °С и около 2 нм — после прокаливания при 300 °С.

Как следует из данных табл. 3, с увеличением температуры прокаливания образцов SiO_2—γ-Fe_2O_3 их удельная намагниченность уменьшается. Однако после нагрева и охлаждения в магнитном поле намагниченность высокотемпературного SiO_2—γ-Fe_2O_3 достигает тех же значений, что и в случае низкотемпературного образца.

Таблица 3

Удельная намагниченность образца SiO_2—γ-Fe_2O_3 (8 масс. % Fe_2O_3) при 200 и 300 К

Условия термообработки, °С	σ, $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$	
	200 К	300 К
100	4,1—4,2	3,9
300	4,0	3,7
900	3,3—3,5	3,1
900 + прогрев в магнитном поле при 430 °С	4,2	3,9

Таким образом, нагрев в магнитном поле вызывает некоторые необратимые изменения в магнитных свойствах высокотемпературных нанокомпозитов SiO_2—γ-Fe_2O_3. В результате этих изменений они приобретают те же магнитные свойства, что и низкотемпературный образец, для которого характерна наибольшая первоначальная величина удельной намагниченности.

Можно предположить, что термообработка в магнитном поле способствует взаимодействию между частицами магнитной фазы, которые после высокотемпературного прокаливания могут быть распределены в порах диоксида кремния в некоторой изоляции друг от друга. В низкотемпературных образцах взаимодействие между частицами магнитной фазы облегчается присутствием большого количества гидроксильных групп, связанных как с Fe_2O_3, так и с матрицей SiO_2.

Золь-гель методом синтезированы нанокомпозиты SiO_2—γ-Fe_2O_3, обладающие интересными магнитными свойствами. Использование различных структурных и спектральных методов, а также магнитные измерения позволили установить особенности состояния высокодисперсных частиц магнитной фазы в аморфной пористой матрице SiO_2. Выявлен эффект высокой термической стабильности γ-Fe_2O_3 в нанокомпозите и его необычные магнитные свойства в зависимости от условий термообработки. Наблюдаемые магнитные явления объясняются возможностью межкластерного взаимодействия между частицами магнитной фазы Fe_2O_3 при отсутствии взаимодействия между Fe_2O_3 и SiO_2. С учетом полученных результатов представляется целесообразным исследование магнитных свойств образцов при низких температурах методом *SQUID*-магнитометрии с целью изучения магнитных явлений, обусловленных наноразмерным состоянием γ-Fe_2O_3 в матрице SiO_2, и установления химической природы явлений, ответственных за высокую термическую стабильность магнитоактивной фазы γ-Fe_2O_3 в нанокомпозите.

Электронная библиотека БГУ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Харламова М. В.*, *Саполетова Н. А.*, *Елисеев А. А. и др.* // Докл. АН (Россия). 2007. Т. 415, № 2. С. 206.

2. *Рубашов А. М.*, *Погорелов В. В.*, *Страхов Б. В.*, *Кобозев Н. И.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 9. С. 2283.

3. *Cannas C.*, *Gatteschi D.*, *Musini A. et al.* // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. P. 7721.

4. *Ivanovskaya M.*, *Kotsikau D.*, *Pankov V.*, *Lyubina J.* // Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers: Proc. 7th Int. Conf. Vancouver, Canada, May 21—24. Vancouver, 2008. P. 139.

5. *Akadimchik A.*, *Azarko I.*, *Ivanovskaya M. et al.* // Przeglad elektrotechniczny. 2008. Vol. 84, № 3. P. 212.

6. *Cannas C.*, *Concas G.*, *Falqui A. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 286. P. 64.

7. *Li D.*, *Wu D.*, *Lu L.*, *Yang X.* // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. P. 2437.

8. *Savii C.*, *Popovici M.*, *Enache C. et al.* // Solid State Ionics. 2002. Vol. 151. P. 219.

9. *Ивановская М. И.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф. Минск, 2000. С. 144.

10. *Котиков Д. А.*, *Ивановская М. И.*, *Паньков В. В. и др.* // Наноструктурные материалы-2008. Беларусь. Россия. Украина (НАНО-2008): Материалы I Междунар. науч. конф. / Редкол.: П. А. Витязь [и др.]. Минск, 2008. С. 484.

11. *Капшай М. Н.* // Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007: Тез. междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 23—26 окт. 2007 г. Минск, 2007. С. 319.

12. *Котиков Д. А.*, *Ивановская М. И.* // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 2. С. 11.

13. *Гайшун В. Е.*, *Плющ Б. В.*, *Капшай М. Н. и др.* // Наука и инновации. 2007. Т. 51, № 5. С. 42.

14. *Ivanovskaya M.*, *Kotsikau D.*, *Pankov V.* // Proc. Int. Conf. Functional Materials, Krym, Ukraine, Oct. 1—6, 2007. Simferopol, 2007. P. 416.

15. *Суздалев И. П.* // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 2. С. 69.

16. *Corrias A.*, *Ennas G.*, *Mountjoy G.*, *Paschina G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 1045.

17. *Котиков Д. А.* Синтез и структура композитов Fe_2O_3—In_2O_3 и Fe_2O_3—SnO_2 и их использование в газовых сенсорах: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2004.

18. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.

19. *Адамович Т. П.* Структурные превращения в системе совместно осажденных гидроокисей меди и трехвалентного железа: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1965.

20. *Gillot B.*, *Benloucif R.*, *Rousset A.* // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 39. P. 329.

21. *Котиков Д. А.*, *Ивановская М. И.*, *Паньков В. В.* // Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007: Тез. междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 23—26 окт. 2007 г. Минск, 2007. С. 106.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**М. И. Ивановская, Д. А. Котиков,
В. В. Паньков**

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Оксиды церия и циркония с флюоритоподобной кристаллической структурой обладают высокой кислород-ионной проводимостью и поэтому широко используются в качестве материалов твердых электролитов и электродов в высокотемпературных электрохимических устройствах. Эти же оксиды, легированные лантанидами, исследуются и в качестве катализаторов процессов превращения метана в синтез-газ [1, 2]. Электрические свойства твердых растворов на основе диоксида церия тесно связаны с их каталитическими свойствами. Применение церийсодержащих оксидных систем в качестве твердых электролитов и катализаторов окислительных процессов основано на их способности аккумулировать и высвобождать решеточный кислород в зависимости от состава среды в результате превращения $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ без изменения фазового состава. Использование нелегированного диоксида церия ограничено его термической нестабильностью в условиях высоких температур и градиента кислорода. Введение ZrO_2 в кристаллическую решетку CeO_2 способствует термической стабильности флюоритоподобной структуры, увеличению подвижности кислорода, причем наиболее высокой кислородной подвижностью характеризуется система CeO_2—ZrO_2 с равным содержанием компонентов [3]. Однако такой твердый раствор $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ является метастабильным и распадается после высокотемпературной обработки на две фазы: кубическую C–$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ и тетрагональную T–$Zr_{1-x}Ce_xO_2$, Как отмечается в статьях [4, 5], твердый раствор C–$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ по сравнению с T–$Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ характеризуется более высоким значением кислородной емкости. Поэтому получение и стабилизация кубической структуры CeO_2 является важнейшей задачей при синтезе активных катализаторов.

Повышению термической стабильности кубической структуры CeO_2 способствует как введение дополнительного оксида (например, лантанида), так и формирование сложнооксидной системы в наноструктурированном состоянии [6, 7]. Интерес представляют оксидные системы на основе CeO_2, легированного только некоторыми из лантанидов. Среди изученных материалов на основе твердых растворов $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ наивысшую ионную проводимость имеют растворы $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ [8—10]. В случае легирования CeO_2 ионами Sm^{3+} имеет место минимальное снижение подвижности кислородных ва-

Электронная библиотека БГУ

кансий по сравнению с оксидами других элементов, так как радиус Sm^{3+} близок радиусу Ce^{3+}. Имеются данные о том, что максимум ионной проводимости твердых растворов $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, полученных керамическим методом, наблюдается при $0{,}15 < x < 0{,}2$. При более высокой концентрации Sm^{3+} снижаются транспортные свойства системы из-за ассоциации кислородных вакансий и уменьшения их подвижности.

В данной работе обобщены результаты изучения структурных особенностей сложнооксидных систем с оптимальными для каталитического окисления метана в синтез-газ составами $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза оксидных образцов в наноструктурированном состоянии использовали золь-гель метод, основанный на осаждении гидроксидов металлов с последующим переводом осадков в коллоидное состояние. Этот метод синтеза сложнооксидных систем предоставляет большие возможности для управления их составом и структурой и позволяет получать как порошкообразные, так и пленочные материалы [11].

Образцы получали совместным гидролизом водных растворов нитратов Ce(III)—Sm(III) и Ce(III)—Zr(IV)—La(III). Осадки переводили в коллоидное состояние путем ультразвукового диспергирования, золи высушивали на воздухе при 50 °C и прокаливали при разных температурах. Рутений и платину в виде водных растворов $RuOHCl_3$ и H_2PtCl_6 наносили на порошки Ce—Sm—O и Ce—Zr—La—O, прокаленные при 600 °C, и прокаливали при 450 и 700 °C соответственно.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре *HZG 4A* с использованием Cu$K\alpha$-излучения и Ni-фильтра. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа *LEO 906E*. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали на спектрометре *VARIAN E112* при 300 и 77 К в *X*-области. Значения *g*-фактора определяли относительно резонансных линий СТС Mn^{2+}/MgO. ИК-спектры записывали на спектрометре *AVATAR FTIR-330* в области 400—4000 $см^{-1}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре *ES-2401* (Mg$K\alpha$ = 1253,6 эВ). Значения $E_{св}$ определяли относительно калибровочной полосы C 1*s* ($E_{св}$ = 284,6 эВ). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с помощью растрового электронного микроскопа *LEO 1420*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система Ce—Sm—O

При термической дегидратации ксерогелей Ce—Sm—O (5, 10, 15 ат. % Sm) наблюдается торможение процессов кристаллизации по сравнению с дегидратацией осадков. Продукт остается рентгеноаморфным после прокаливания при 500 °C. Кубическая структура CeO_2 регистрируется в образце $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$

Электронная библиотека БГУ

только после прокаливания при 600 °С, при этом частицы имеют размеры ОКР 8—9 нм. Параметр элементарной ячейки (a = 5,424 Å) увеличен относительно CeO_2 (a = 5,41134 Å). Частицы твердого раствора $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ по данным ЭМ (рис. 1) весьма однородны по размерам (8—10 нм) и обладают развитой поверхностью ($S_{уд}$ = 69 м^2/г). Наблюдаемая высокая температура перехода аморфного состояния в кристаллическое может быть следствием высокой однородности в распределении компонентов в продукте совместного осаждения гидроксидов Ce(IV) и Sm(III).

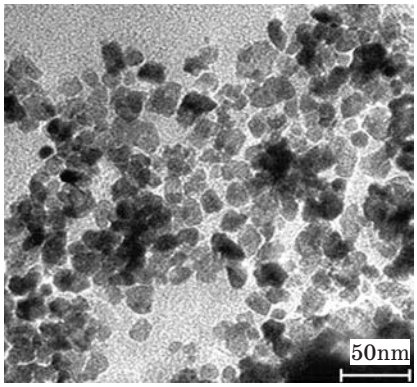


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$, прокаленного при 600 °С

По данным ЭПР в образце $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$, прокаленном при 600 °С, присутствуют два типа парамагнитных центров (ПЦ): объемные центры [Ce^{3+}—V_0] с параметрами $g_\perp$ = = 1,966, $g_\parallel$ = 1,947 и центры [Sm^{3+}—V_0] с $g_\parallel$ = 1,998, $g_\perp$ = 1,974 [12]. С увеличением температуры прокаливания до 800 °С возрастает упорядочение в кристаллической решетке $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$, интенсивность сигналов ПЦ увеличивается, при этом становятся различимы два сигнала ЭПР, относящиеся к центрам Sm^{3+}, один из которых (менее интенсивный и узкий) с $g_\parallel$ = 1,996, $g_\perp$ = = 1,973 может быть отнесен к поверхностным координационно ненасыщенным ионам самария [SmO_7—V_0], а второй (более интенсивный и уширенный) с $g_\parallel$ = 1,998, $g_\perp$ = 1,974 — к объемным центрам с разным координационным окружением кислорода [SmO_n—V_0]. Ионы Sm^{3+} в узлах кристаллической решетки CeO_2 могут находиться в координации не только с семью, но и с шестью атомами кислорода. Нестехиометрия по кислороду весьма характерна для CeO_2.

Для катализаторов парциального окисления важнейшей характеристикой является подвижность решеточного кислорода, которая зависит в наибольшей степени от концентрации кислородных вакансий. Для сохранения постоянства транспортных и каталитических свойств оксидных систем важно контролировать концентрацию Ce^{3+} на уровне, обеспечивающем обратимость превращения [Ce^{3+}—V_0]↔[Ce^{4+}—V_0^-] и отсутствие ассоциированных центров. Данные ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют судить о том, является ли равномерным распределение катионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2.

Из анализа ИК-спектров адсорбированных карбонатных и гидроксильных групп можно заключить о наличии на поверхности группировок с одно- [Sm—O—Sm] и разнотипными [Ce—O—Sm] катионами. Увеличение числа группировок Sm—O—Sm и Sm—$(OH)_2$—Sm повышает вероятность появления на поверхности $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{2-\delta}$ бидентатно связанного CO_2 (дублет 1470 и 1395 см$^{-1}$), отрицательно влияющего на активность поверхностного кислорода. Такое связывание CO_2 мы наблюдаем в случае высокой концентрации Sm(III) в CeO_2 (15 %). В случае гомогенного распределения самария и преобладания на поверхности единичных ионов Sm^{3+} наблюдается полоса поглощения монодентатно адсорбированных карбонатных групп (1370 см$^{-1}$), что характерно для образцов с концентрацией самария 5—10 %.

Электронная библиотека БГУ

Итак, из ИК-спектров следует, что при концентрации ионов Sm^{3+} 10 % достигается достаточно гомогенное их распределение в кристаллической решетке CeO_2. А повышение концентрации самария до 15 % приводит к образованию кластеров $(SmO)_x$, что нежелательно для функциональных свойств катализаторов и приводит к снижению их активности.

На образование ассоциированных фрагментов $(SmO)_x$ указывает и характер изменения величины параметра элементарной ячейки при изменении концентрации Sm^{3+}. Как правило, при образовании твердого раствора замещения параметр a элементарной ячейки изменяется практически линейно с изменением соотношения компонентов, что мы и наблюдаем при введении самария 5 и 10 % (Δa = 0,008(1)). Но при дальнейшем увеличении концентрации Sm^{3+} до 15 % прирост параметра составляет только 0,002 Å, что может быть следствием образования SmO_x и уменьшения концентрации кислородных вакансий.

После нанесения соли Ru(IV) на поверхность образца $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ и термообработки на воздухе при 450 °С возрастает на два порядка интенсивность сигнала ПЦ Ce^{3+}, при этом формируются поверхностные центры Ce^{3+} с $g_\perp$ = 1,966 и $g_\parallel$ = 1,940 взамен присутствовавших ранее только объемных центров с параметрами $g_\perp$ = 1,966 и $g_\parallel$ = 1,947 (рис. 2).

При нанесении H_2PtCl_6 концентрация Ce^{3+} также возрастает, однако в меньшей степени (~5 раз), чем при нанесении рутения. Высокая концентрация поверхностных центров Ce^{3+} в $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$/Ru и $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$/Pt важна для активации связи С—Н в углеводородах.

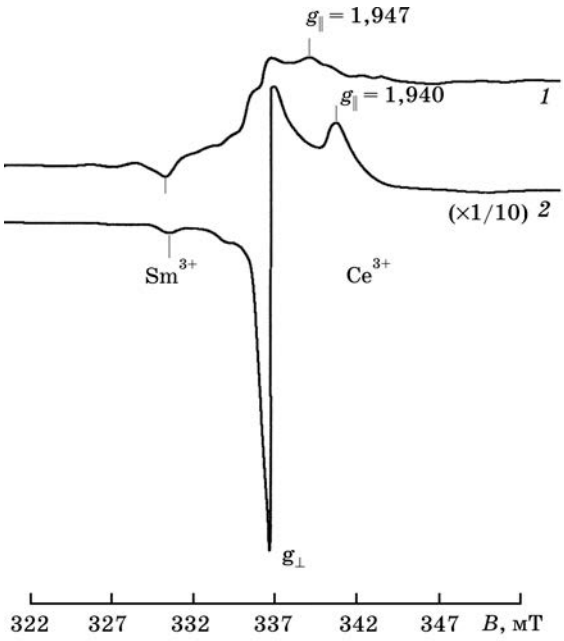


Рис. 2. Спектры ЭПР образца $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$, полученного термообработкой золя:
1 — до нанесения Ru(IV);
2 — после нанесения Ru(IV)

Электронная библиотека БГУ

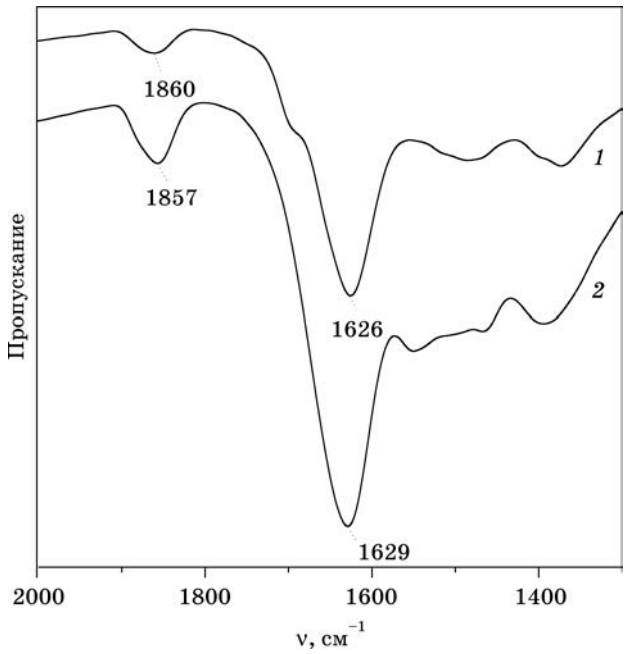


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров:
1 — $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$/Ru; *2* — $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$/Ru

При нанесении рутения в ИК-спектрах образцов наблюдается появление полосы поглощения при 1860 $см^{-1}$, которая отражает образование связи субоксида RuO_x с поверхностью CeO_2 (рис. 3). Такое взаимодействие рутения с оксидной подложкой препятствует укрупнению его фазы и деградации свойств катализатора. Как известно, частично окисленное состояние RuO_x является более активным в катализе, чем Ru^0.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что в каталитически наиболее активном образце $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ имеет место образование твердого раствора замещения с гомогенным распределением катионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 и стабилизацией флюоритоподобной структуры с увеличенным параметром элементарной ячейки. На таком образце имеет место стабилизация рутения в частично окисленном высокоактивном состоянии.

Система Ce–Zr–La–O

Проведенное ранее исследование показало, что для достижения структурно-фазовой стабильности и поддержания постоянства транспортных свойств в систему CeO_2—ZrO_2 (1:1) при синтезе золь-гель методом достаточно введения 10 ат. % La(III) [13]. Показано, что в реакции селективного окисления метана образцы с 1 и 10 % La(III) обладают практически одинаковой активностью, а при увеличении концентрации La(III) до 30 % активность снижается. Следует

Электронная библиотека БГУ

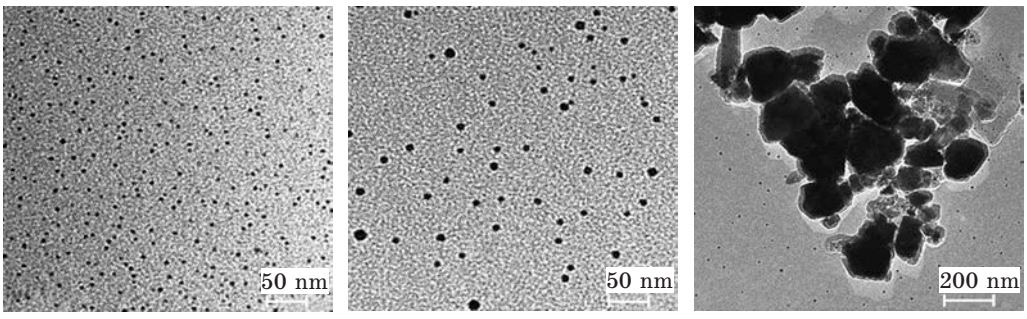
отметить, что при использовании других методов синтеза более активными являются образцы CeO_2—ZrO_2—La_2O_3 с иными концентрациями лантана, поскольку структурно-фазовое состояние оксидной системы зависит от условий синтеза [14].

С учетом полученных данных по катализу сопоставлены структурные особенности наиболее активной и стабильной системы $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ в сравнении с неактивной $Ce_{0,35}Zr_{0,35}La_{0,3}O_{2-\delta}$.

Согласно данным РФА, образцы Ce—Zr—La—O с 1, 10 и 30 % La после прокаливания при 600 °C слабо закристаллизованы. С увеличением температуры прокаливания до 1000 °C наблюдается увеличение степени кристалличности и уменьшение величины межплоскостных расстояний в кристаллической решетке. Однако образцы по-прежнему остаются мелкокристаллическими (рис. 4, *а*, *б*). Наблюдаемые на рентгенограммах (рис. 5) широкие рефлексы не позволяют однозначно установить, являются ли исследованные образцы однофазными, представляющими собой твердый раствор циркония и лантана в кубической флюоритоподобной кубической решетке диоксида церия, или многофазными, включающими наноразмерные фрагменты различных кубических фаз. Средний размер частиц $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ изменяется от 5 до 10 нм с увеличением температуры прокаливания от 600 до 1000 °C. Изменение размеров частиц, связанное со структурно-фазовыми превращениями в системе, наблюдается только после прокаливания при 1200 °C (рис. 4, *в*).

Асимметричная форма рефлексов на рентгенограммах исследованных образцов (см. рис. 5) позволяет предположить присутствие нескольких фаз на основе CeO_2 и ZrO_2 с кубической структурой. В системе Ce—Zr—La—O сходную кубическую структуру и симметрию координационного окружения с мало различающимися параметрами элементарной ячейки имеют CeO_2, $La_2Zr_2O_7$ и $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$.

В табл. 1 указаны справочные данные о структуре отдельных оксидов церия и циркония и их твердых растворов.



а *б* *в*

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$, прокаленного при разных температурах:
а — 600 °C; *б* — 1100 °C; *в* — 1200 °C

Электронная библиотека БГУ

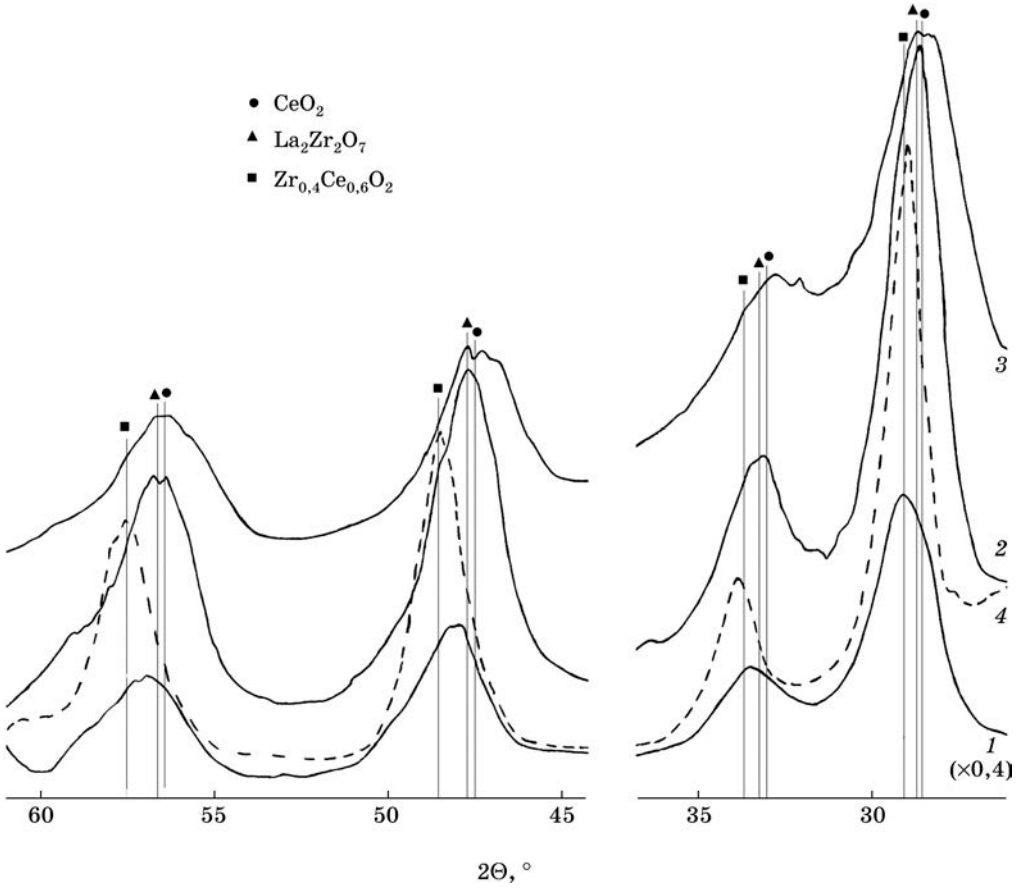


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм образцов Ce—Zr—La—O:
1 — 1 % La, 600 °C; *2* — 10 % La, 600 °C;
3 — 30 % La, 600 °C; *4* — 10 % La, 1000 °C

Таблица 1

Справочные данные о структуре оксидных систем на основе CeO_2 и ZrO_2

Фаза	Параметры элементарной ячейки, Å	Группа симметрии	*JCPDS*
CeO_2 куб.	a = 5,4113	$Fm3m$	43—1002
$La_2Zr_2O_7$ куб.	$a/2$ = 5,3965	$Fd3m$	17—0450
$Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ куб.	a = 5,3049	$Fm3m$	38—1439
ZrO_2 тетр.	a = 5,12; c = 5,25	$P4m2$	17—0923
ZrO_2 куб.	a = 5,09	$Fm3m$	27—0997
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ тетр.	a = 3,7205; c = 5,3039	$P42/nmc$	38—1436

Электронная библиотека БГУ

Как известно, процесс формирования твердых растворов на основе CeO_2 при термической дегидратации совместно осажденных гидроксидов является многостадийным и включает последовательность фазовых переходов в широком интервале температур. Совокупность экспериментальных данных, полученных разными методами (РФА, РФЭС, ЭПР, РСМА), позволяет предположить, что образцы многофазные. Количественное соотношение между фазами зависит от содержания лантана и температуры прокаливания. В образцах Ce—Zr—La—O, прокаленных при 600 °C, формируются наноразмерные фазы: кубическая фаза CeO_2, легированного Zr^{3+} и La^{3+}, и фаза $La_2Zr_2O_7$. Повышение температуры прокаливания до 1000 °C сопровождается структурной перестройкой с образованием более упорядоченной фазы $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$, легированной La^{3+}. Эта фаза становится основной в образце $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ после прокаливания при 1000 °C, фаза $La_2Zr_2O_7$ при этом сохраняется, однако в меньшем количестве, чем после прокаливания при 600 °C. При низком содержании лантана (1 %) возможно образование фазы, обогащенной цирконием ($La_{0,1}Zr_{0,9}O_{2-\delta}$). Образование тетрагональных фаз на основе CeO_2 или ZrO_2 в исследованных образцах не наблюдается после прокаливания до 1100 °C.

На легирование фазы $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ ионами La^{3+} указывают данные ЭПР, показывающие возрастание концентрации центров Ce^{3+} в образцах при введении лантана и появление в спектрах ЭПР линий сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренной электронной плотности Ce^{3+} с магнитным ядром ^{57}La ($J = 7/2$) с частичным переносом электронной плотности к катиону лантана $Ce^{(3+\delta)+}>La^{(3-\delta)+}$.

На присутствие фазы типа $La_2Zr_2O_7$ указывает наблюдаемая зависимость формы и положения максимумов рефлексов на рентгенограммах от концентрации лантана в образцах.

Кроме того, образование в $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$, по крайней мере, двух фаз — $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ и $La_2Zr_2O_7$ — подтверждается:

- присутствием в спектрах РФЭС нескольких состояний Zr^{4+} и La^{3+}, различающихся величинами энергии связей уровней Zr 3*d* и La 3*d*, характерных для оксидных фаз;
- неравномерностью распределения лантана в объеме и на поверхности частиц, а также наличием после высокотемпературной обработки (1200 °C) частиц разных размеров с неодинаковым содержанием в них лантана и циркония, что обнаруживается методом РСМА.

Данные РФЭС указывают на то, что имеет место сложное взаимодействие между компонентами в Zr—Ce—La—O с частичным переносом электронной плотности между катионами. Это взаимодействие может быть причиной высокой термической стабильности дисперсного и фазового состояния и является следствием высокой дисперсности продукта совместного осаждения гидроксидов и его последующей медленной дегидратации в широком температурном интервале. Перевод осадков гидроксидов в коллоидное состояние, как показано в [15], приводит к повышению содержания воды и гидроксильных групп в образцах, что тормозит процесс кристаллизации и способствует формированию оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, прежде всего кислородных вакансий и частично восстановленных катионов металлов (Ce^{3+}, Zr^{3+}).

Электронная библиотека БГУ

По данным ЭПР и РФЭС состояние рутения в системе Zr—Ce—La—O с 10 и 30 % La неодинаково. Так, при нанесении Ru(IV) на поверхности $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ происходит образование не только активной Ru-содержащей фазы, но и активация оксидной матрицы с формированием поверхностных Ce^{3+}-центров. В случае $Ce_{0,35}Zr_{0,35}La_{0,3}O_{2-\delta}$ нанесение Ru(IV) вызывает только небольшое увеличение концентрации объемных Ce^{3+}-центров. По-видимому, в этом случае имеет место блокировка активной поверхности твердого раствора на основе CeO_2 фрагментами LaO_x. Наблюдаемое значительное уменьшение удельной поверхности образцов Zr—Ce—La—O с увеличением концентрации лантана (от 86 $м^2/г$ в случае 10 % La до 14 $м^2/г$ в случае 30 % La) свидетельствует в пользу сказанного.

По данным РФЭС на поверхности образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}/Ru$, в отличие от образца $Ce_{0,35}Zr_{0,35}La_{0,3}O_{2-\delta}/Ru$, преобладают частично окисленные состояния Ru^{n+} ($1 \le n \le 3$) в разном координационном окружении (табл. 2).

Таблица 2

Состояние рутения на поверхности образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}/Ru$ согласно данным РФЭС

Исходный образец		После травления Ar^+		Отнесение
$E_{св}$ Ru $3p_{3/2}$, эВ	I, %	$E_{св}$ Ru $3p_{3/2}$, эВ	I, %	
—	—	459,8	15	Ru^0
461,5	30	461,5	30	$Ru^{\delta+}$
463,1	25	—	—	$Ru^{(4-\delta)+}$ (RuO_{2-x})
—	—	464,7	55	$Ru^{(4+\delta)+}$ (RuO_{2-x}/CeO_{2-x})
466,4	45	—	—	Ru^{4+} ($RuO_{2-x}/(CO_3)_x$)

Аналогичные, но менее значительные по величине, изменения в концентрации Ce^{3+} вызывает нанесение Pt(IV) на $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$, что объясняется некоторыми особенностями взаимодействия компонентов в этой системе.

Исследование образцов $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}/Pt$ методом РФЭС показывает неоднородность состояний Ce^{4+}, Ce^{3+}, Zr^{4+}, La^{3+} на поверхности и в объеме зерен, а также их изменение при нанесении платины. Они отражают характер взаимодействия между компонентами и позволяют представить модель смешанного активного центра, включающего различные состояния нанесенного металла.

Результаты анализа РФЭ-спектров Pt $4f_{7/2}$ до и после травления поверхности ионами Ar^+ приведены в табл. 3. Полученные данные позволяют предположить образование на поверхности активного образца Zr—Ce—La—O смешанного центра, включающего платину в различных электронных состояниях, в том числе и в виде комплексов с переносом заряда.

Нанесение платины оказывает наибольшее влияние на состояния циркония и кислорода в $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$. Кластеры платины [$Pt^0PtO_x$] локализованы преимущественно на границе раздела $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2/La_2Zr_2O_7$. Методом ЭПР не обнаружено присутствие в образцах состояний Pt^+ ($5d^9$) и Pt^{3+} ($5d^7$). Поэтому появление линий в спектре Pt $4f_{7/2}$ с $E_{св}$ меньшей (71,2—71,8 эВ) и большей (73,7 эВ), чем в PtO, можно объяснить образованием указанных в табл. 3 комплексов с ионами циркония и церия. На образование комплекса [$Pt^{\delta+}$—$Zr^{(n-\delta)+}$] указывают и изменения в спектре Zr $3d$. После нанесения платины появляется состояние циркония с $E_{св}$ = 180,5÷181,5 эВ значительно

Электронная библиотека БГУ

Таблица 3

Состояние платины на поверхности образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$/Pt согласно данным РФЭС

Исходный образец		После травления Ar^+		Отнесение
$E_{св}$ Pt $4f_{7/2}$, эВ	I, %	$E_{св}$ Pt $4f_{7/2}$, эВ	I, %	
70,1	40	70,2	30	Pt^0
71,2	30	71,8	40	$Pt^{\delta+}$—$Zr^{(n-\delta)+}$ (La—Zr—O)
72,5	30	72,4	10	Pt^{2+} (PtO)
—	—	73,7	20	$Pt^{(2+\delta)+}$—O—$Ce^{(4-\delta)+}$

меньшей, чем в ZrO_2 ($E_{св}$ = 182,2 эВ), что свидетельствует в пользу образования комплекса [$Pt^{\delta+}$—$Zr^{(n-\delta)+}$] (рис. 6, *а*).

Появление в РФЭ-спектре O 1*s* образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$/Pt полос с $E_{св}$ меньшей (527,2 эВ), чем в оксидах (табл. 4), указывает на активацию кислорода в окружении катионов циркония при хемосорбции платины на поверхности $La_2Zr_2O_7$ (рис. 6, *б*).

Таблица 4

Значения $E_{св}$ O 1*s* (эВ) в РФЭ-спектрах образцов $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0,45}Zr_{0,4}La_{0,1}O_{2-\delta}$/Pt

$Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$		$Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$/Pt		Отнесение
Исходный	После травления Ar^+	Исходный	После травления Ar^+	
—	—	—	527,2	Zr—O (Pt—ZrOx)
—	—	528,4	528,6	Zr—O, La—O ($La_2Zr_2O_7$)
529,5	529,2	529,3	529,7	Ce—O (CeO_2) тв. р-р
—	530,2	530,1	530,3	Zr—O (CeO_2) тв. р-р
531,4	531,5	531,2	531,5	V—Ce—O (CeO_{2-x})
532,3	—	—	—	$H_2O_{адс}$, $CO_{2\ адс}$, $La_2(CO_3)_3$

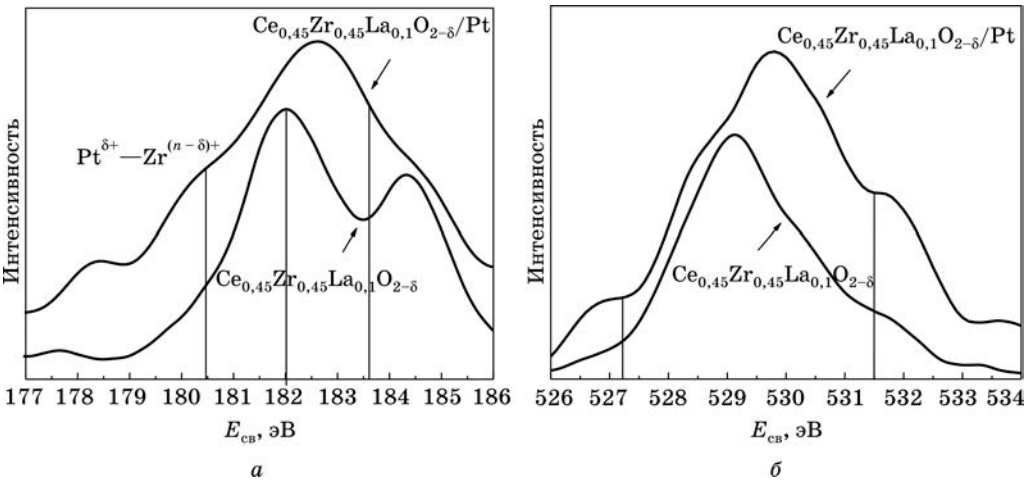


Рис. 6. Спектры РФЭС образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ до и после нанесения Pt: *а* — Zr 3*d*; *б* — O 1*s*

Электронная библиотека БГУ

Каталитические свойства

Проведенные ранее исследования показали, что системы на основе $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ и $Ce_{1-x}(Zr,Ln)_xO_{2-\delta}$ являются перспективными в качестве катализаторов (или активаторов) процессов селективного окисления углеводородов, протекающих в электрохимических высокотемпературных устройствах различного назначения. Показана высокая электрокаталитическая эффективность $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}/Pt$ и $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}/Pt$ при использовании в качестве анодов и катализаторов в топливном элементе [18—20]. В табл. 5 сопоставлена электрокаталитическая активность синтезированных нами материалов в различных вариантах их применения и широко используемого анода Ce—Gd—O/Pt.

Таблица 5

Сравнение активности образцов в процессе электрохимического превращения

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 > CO + 2H_2$$ **в топливном элементе**

Образец	Степень конверсии CH_4, %	Селективность, CO, %
Ce—Gd—O/Pt анод	29	26
Ce—Sm—O/Pt анод	41	55
Ce—Zr—La—O/Pt анод	54	73
Ce—Zr—La—O/Pt анод + катализатор	89	87
Ce—Sm—O/Pt анод + $Pt/LaNiO_3/Al_2O_3$ + кат.	94	95

Результаты испытания образцов Ce—Sm—O/Ru и Ce—Zr—La—O/Ru(Pt) в виде порошков в процессах термопрограммируемого восстановления, углекислотной и паровой конверсии метана рассмотрены в работах [13, 20]. Показана их высокая эффективность и селективность в этих процессах.

Поскольку рассмотренные сложнооксидные системы представляют интерес в качестве активаторов процессов окисления в многослойных устройствах, включающих слой газонепроницаемой кислородпроводящей керамики, то были проведены испытания их каталитической активности на газонепроницаемом слое (таблетке) никелата лантана методами термопрограммируемого окисления и паровой конверсии.

В качестве газонепроницаемой мембраны использовали таблетку никелата лантана состава $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4\pm\delta}$, изготовленную керамическим методом. На поверхности газонепроницаемой таблетки формировали слой сложнооксидного катализатора $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ путем многократного нанесения золя гидроксидов указанных металлов с прогревом (до 600 °C). На слой оксидного катализатора наносили из раствора соль рутения (1,5 % Ru) с последующим прогревом при 450 °C. Реакцию паровой конверсии метана проводили при составе смеси 1 % CH_4 + 1% H_2O в гелии. В табл. 6 сопоставлены некоторые параметры каталитического процесса на порошкообразном образце Ce—Zr—La—O (10 % La) с нанесенной платиной (1,5 %) и многослойной структуре, включающей $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4\pm\delta}$ + Ce—Zr—La—O + Ru.

Электронная библиотека БГУ

В табл. 6 указаны температура, при которой начинается образование CO_2 (0,1 %) (неселективное окисление), и концентрации продуктов селективного окисления в конце изотермы при 880 °С.

Таблица 6

Основные характеристики стационарной активности образцов

Образец	$T_{нач}$, °С	Концентрация при 880 °С, %		
		CO	CO_2	H_2
Ce—Zr—La—O (10% La) + Pt (1,5 %) порошок	420	0,14	0,14	1,26
$La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4\pm\delta}$ (таблетка) + Ce—Zr—La—O (слой) + + Ru (1 %)	770	0,3	0,17	2,3

Согласно данным табл. 6, можно сделать вывод, что в случае катализатора на газонепроницаемой таблетке (образец $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4\pm\delta}$ + Ce—Zr—La—O + Ru) выше выход водорода при 880 °С и выше температура, при которой имеет место процесс неселективного окисления метана с образованием CO_2. Эти параметры важны при создании электрохимических устройств с высокой производительностью. Наличие газонепроницаемого слоя никелата лантана повышает эффективность процесса образования водорода из метана.

Из представленных данных следует, что на хорошо развитой поверхности образца $Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-\delta}$ происходит эффективная хемосорбция ионов рутения и платины и их стабилизация в различных степенях окисления, что важно для сохранения высокой дисперсности и поддержания постоянной активности.

Наблюдаемая зависимость свойств системы Ce—Zr—La—O от концентрации лантана объясняется структурными различиями образцов. Введение La(III) в CeO_2 в количестве 1—10 мол. %, подобно Sm(III), способствует образованию кислородных вакансий и позволяет контролировать концентрацию Ce^{3+}. Однако в случае твердого раствора ZrO_2—CeO_2 (1 : 1) растворение La(III) может быть затруднено из-за малых размеров катиона Zr^{4+} по сравнению с Ce^{4+}. Термически стабильной, как известно, является фаза $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ с меньшим содержанием циркония, чем в исследованных нами образцах. При соотношении Zr : Ce = 1 : 1 из-за ограниченной растворимости компонентов — циркония и лантана — и высокой диффузионной подвижности Zr^{4+} возможно образование концентрационных неоднородностей и формирование на границе «кристалл / аморфная фаза» кубической структуры $La_2Zr_2O_7$.

По-видимому, наблюдаемая высокая термическая стабильность кубической фазы состава $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ и высокая ее дисперсность объясняются возможностью формирования при использованном методе синтеза кубической структуры $La_2Zr_2O_7$.

Сходство кристаллических структур $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ и $La_2Zr_2O_7$, близкие значения межатомных расстояний и присутствие в обеих структурах ионов Zr^{4+} и La^{3+} приводит к формированию особой наноструктурированной системы, обеспечивающей беспрепятственный перенос кислорода на границе фаз и высокую активность поверхности. В работах [16, 17] сложный оксид $La_2Zr_2O_7$ рассматривается как химическое соединение со структурой пирохлора, для которой

Электронная библиотека БГУ

характерна высокая степень упорядочения кислородных вакансий, однако упорядочение структуры с появлением на рентгенограммах набора соответствующих рефлексов (220, 422, 620) наблюдается после спекания оксидов ZrO_2 и La_2O_3 при 1400 °С. По-видимому, в образцах, прокаленных до 1100 °С, фазы $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ и $La_2Zr_2O_7$ присутствуют в виде отдельных фрагментов в одном кристаллите. Выделение La—Zr—O в виде отдельной фазы, обнаруживаемой методами ЭМ и РСМА, наблюдали после прокаливания при 1200 °С (5 ч). После такой термообработки, как отмечено выше (см. рис. 4, *в*), обнаруживаются мелкие частицы (~2 нм), содержащие цирконий и лантан, и частицы с размером ~20 нм, относящиеся к $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3234).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaspar J.*, *Fornasiero P.*, *Graziani M.* // Catal. Today. 1999. № 50. P. 285.
2. *You H.*, *Hayakawa T.*, *Nogami M.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, № 16. P. 3432.
3. *Sergent N.*, *Lamonier J. F.*, *Aboukais A.* // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 3830.
4. *Trovarelli A.*, *Boaro M.*, *Rocchini E.* // J. Alloys and Comp. 2001. Vol. 34. P. 587.
5. *Kuznetsova T. G.*, *Sadykov V. A.*, *Veniaminov S. A. et al.* // Catal. Today. 2004. Vol. 91-92. P. 161.
6. *Шляхтина А. В.*, *Колбанев И. В.*, *Кнотько А. В. и др.* // Неорган. матер. 2005. Т. 41, № 8. С. 975.
7. *Sobyanin V. A.*, *Belyaev V. D.*, *Gal'vita V. V.* // Catal. Today. 1998. Vol. 42. P. 337.
8. *Kharton V. V.*, *Figueiredo F. M.*, *Navarro L. et al.* // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36, № 3. P. 1105.
9. *Kharton V. V.*, *Yaremchenko A. A.*, *Naumovich E. N. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2000. Vol. 4. P. 243.
10. *Kudo T.*, *Obayashi H.* // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 122, № 1. P. 142.
11. *Ивановская М. И.* Структурно-химические превращения в оксидных системах, синтезированных золь-гель методом // Труды конф. «Синтез, структура и свойства неорган. веществ и коллоидных систем». Минск, 2000. С. 144.
12. *Ивановская М. И.*, *Фролова Е. В.*, *Садыков В. А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 8. С. 1351.
13. *Frolova E.*, *Ivanovskaya M.*, *Sadykov V. et al.* // Progr. Sol. State Chem. 2005. Vol. 33, № 2-4. P. 254.
14. *Sadykov V. A.*, *Mezentseva N. V.*, *Alikina G. M. et al.* // Solid State Phenomena. 2007. Vol. 128. P. 239.
15. *Frolova E. V.*, *Ivanovskaya M. I.* // Defect and Diffusion Forum. 2005. Vol. 242-244. P. 143.
16. *Стрекаловский В. Н.*, *Полежаев Ю. М.*, *Пальгуев С. Ф.* Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М., 1987. С. 19—27.
17. *Гундобин Н. В.*, *Спиридонов Ф. М.*, *Комиссарова Н. Н.*, *Петров К. И.* // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 90, вып. 9. С. 582.
18. *Kharton V. V.*, *Yaremchenko A. A.*, *Valente A. A. et al.* // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 2179.
19. *Yaremchenko A. A.*, *Kharton V. V.*, *Valente A. A. et al.* // Catal. Lett. 2006. Vol. 112, № 1-2. P. 19.
20. *Frolova E. V.*, *Ivanovskaya M. I.*, *Yaremchenko A. A. et al.* // ISJAEE (International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology). 2007. № 8 (52). P. 86—91.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**Л. И. Степанова, Т. И. Бодрых,
Г. А. Браницкий**

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА: СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Высокодисперсные оксиды вольфрама или молибдена в процессе электроосаждения инкорпорируются в матрицу никеля с образованием композиционных пленок никель-оксид, характеризующихся повышенной (до 7—10 раз) в сравнении с чистым никелем износостойкостью [1—4]. Достоинство таких пленок — сохранность их прочностных свойств при повышенных температурах в условиях окислительного изнашивания. Установлено, что физико-механические свойства композитных пленок Ni-оксид существенно зависят от природы входящего в состав оксида металла, а также от условий синтеза оксида. Последними определяются размеры и форма частиц и их устойчивость в электролите. Так, композитные пленки Ni—MoO_3 в ряде случаев обладают большей износостойкостью, чем пленки никель—триоксид вольфрама, однако стабильность высокодисперсного MoO_3 в электролите намного меньше, чем WO_3.

Свойства смешанных оксидов могут быть аддитивными или даже супераддитивными в сравнении со свойствами индивидуальных оксидов. Логично предположить, что при использовании смешанных оксидов вольфрама и молибдена можно будет добиться повышения стабильности частиц в электролите никелирования при неизменности или даже улучшении физико-механических свойств формирующихся композитных пленок.

Целью исследования, результаты которого приведены в данной статье, явилась разработка методов синтеза смешанных оксидов вольфрама и молибдена, изучение их фазового состава, гранулометрических и морфологических характеристик.

В литературе описываются различные методы синтеза смешанных оксидов вольфрама и молибдена преимущественно в виде тонких пленок: термическое испарение [5], пиролиз гексакарбонилов [6], электроосаждение из пероксидных электролитов [7], золь-гель метод [8], реактивное распыление [9] и др. Получение нанокристаллических порошков смешанных оксидов вольфрама и молибдена пероксо-золь методом рассматривается в статье [10]: смесь высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена растворяется в пероксиде водорода, после чего прогревается при различных температурах (100—400 °С). Таким методом после термообработки при 300—400 °С получаются частицы с размерами около 30 нм.

Электронная библиотека БГУ

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применялись следующие методики синтеза смешанных оксидов.

1. Прекурсор синтеза оксидов получали при пропускании смеси 0,5 М растворов вольфрамата и молибдата натрия, взятых в разных соотношениях, через ионообменную колонку. Для проверки влияния метода получения прекурсора на особенности формирования твердой фазы в ряде экспериментов смешивали уже готовые растворы вольфрамовой и молибденовой кислот, полученные по отдельности ионным обменом из растворов соответствующих солей. Объемное соотношение солей вольфрама и молибдена в растворе для получения прекурсора изменяли от 19 : 1 до 1 : 19 (от 95 до 5 мол. % вольфрама) соответственно. Для сравнения использовали также растворы-прекурсоры, содержащие только соединения вольфрама или только молибдена.

В зависимости от соотношения солей вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, дисперсную фазу выделяли из прекурсора различными методами.

• Самопроизвольно в процессе золь-гель превращений при относительном содержании вольфрама в растворе, используемом для получения прекурсора от 95 до 80 мол. %.

• После двухстадийного термостатирования при температуре кипения при относительном содержании вольфрама 95, 80 и 67 мол. % по методике, описанной в [1—3], когда вначале осуществляли быстрый и кратковременный (не более 5 мин) нагрев до температуры кипения смеси 0,5 М растворов молибденовой и вольфрамовой кислот, после чего следовали термообработка при температуре кипения (1—2 мин), разбавление дистиллированной водой до концентрации 0,1 моль/л и термостатирование при температуре кипения в течение 4 ч.

• Путем полного испарения воды из раствора-прекурсора при 90 °С, поскольку при относительном содержании вольфрама 50, 33, 20 и 5 мол. % двумя указанными выше методами выделить дисперсную фазу не удается.

Наряду с описанными низкотемпературными методами синтеза полученные путем ионного обмена во всем интервале концентраций прекурсоры подвергали гидротермальному воздействию [11—16]. Процесс гидротермальной обработки проводили при давлениях 2, 5, 10 и 20 атм и соответственно температурах 121, 152, 180 и 213 °С. В качестве автоклава использовали специальный толстостенный стальной сосуд, который заполняли раствором прекурсора примерно на 4/5 объема, герметично закрывали и прогревали при заданной температуре, обеспечивающей требуемое значение давления, в течение 4 ч. Условия автоклавирования выбраны при использовании результатов работы [17] по гидротермальному синтезу высокодисперсного триоксида молибдена.

2. Из прекурсоров, получаемых при подкислении раствора, содержащего смесь вольфрамата и молибдата натрия, либо при сливании предварительно подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена. В ряде случаев за этим следовала стадия термостатирования при температуре 60—100 °С. Варьировали концентрацию (0,1М, 0,25 М, 0,5 М, 1,0 М, 2,0 М) исходных растворов вольфраматов и молибдатов, используемых для получения прекурсора, объемное соотношение растворов солей вольфрама и молибдена в прекурсоре (от 1 : 19 до 19 : 1), pH раствора, условия перемешивания.

Электронная библиотека БГУ

После завершения процесса все полученные образцы выдерживали в среде маточного раствора 1 сут, после чего пятикратно промывали на центрифуге при скорости вращения 8000 об/мин.

Анализ дисперсных продуктов синтеза на содержание вольфрама и молибдена проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе ПРИМ-1РМ. Точность определения составляла ± 1 масс. %. Относительные концентрации вольфрама и молибдена рассчитывали без учета кислорода ($C_W + C_{Mo} = 100$ %).

Рентгенографическое исследование фазового состава синтезированных продуктов проводили с использованием дифрактометра HZG-4A (Carl Zeiss, JENA) на $Cu_{K\alpha}$-излучении. Сканирование вели в интервале углов рассеяния $2\theta = 5—60°$.

Размерные и морфологические характеристики дисперсных частиц оксидов вольфрама и молибдена изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E с предельным разрешением 1 нм или просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ с предельным разрешением 2 нм. При препарировании образцов на опорные медные сетки вначале наносили пленку коллодия, а затем по каплям — сильно разбавленную водную суспензию исследуемого образца. В случае использования электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ образцы дополнительно закреплялись путем напыления пленки спектрально чистого углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазовых исследований образцы, сформированные по первой методике с использованием золь-гель метода (относительная концентрация вольфрама в исходном растворе 95 и 80 мол. %), представляют собой продукт аморфной структуры. Относительное содержание вольфрама в твердом продукте синтеза составляет 94 и 83 мол. % соответственно. Термообработка при 400 °С в течение 2 ч приводит к кристаллизации образцов. Они содержат одну фазу безводного моноклинного триоксида вольфрама [18], рефлексы же триоксида молибдена не фиксируются, хотя в обоих образцах он присутствует в заметных количествах.

Отметим, что оксиды вольфрама и молибдена в силу близких размеров и электроотрицательности атомов металлов должны проявлять способность к изоморфному замещению. Поэтому можно ожидать, что продукт реакции выделится в виде твердого раствора замещения на основе структуры оксида одного или другого тугоплавкого металла.

Учитывая это, а также отсутствие в продукте аморфной составляющей после термообработки, есть основания полагать, что синтезированные таким способом смешанные оксиды представляют собой твердый раствор замещения, в котором часть атомов вольфрама в решетке его оксида заменена атомами молибдена.

При использовании первой методики и двухстадийного термостатирования оксиды, синтезируемые из прекурсоров, полученных при относительном содержании вольфрама 95, 80 и 67 масс. %, представляют собой фазу твердого раствора замещения $(W, Mo)O_3$ на основе структуры моноклинного кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ с некоторой примесью гексагонального оксида того же стехиометрического состава (рис. 1, кривая *1*). Триоксид молибдена рентгенографически не обнаруживается.

Электронная библиотека БГУ

При использовании прекурсоров, полученных путем ионного обмена из растворов при относительном содержании в них вольфрама 50, 20 и 5 мол. %, как уже отмечалось, твердая фаза ни в золь-гель процессе, ни при двухстадийном термостатировании не выделяется. В процессе термостатирования происходит лишь изменение цвета раствора и его помутнение. Высокодисперсный твердый продукт из таких растворов-прекурсоров удается получить только путем полного испарения воды, причем по мере удаления воды раствор загустевает и при высыхании переходит в стеклообразную массу. Механически из-

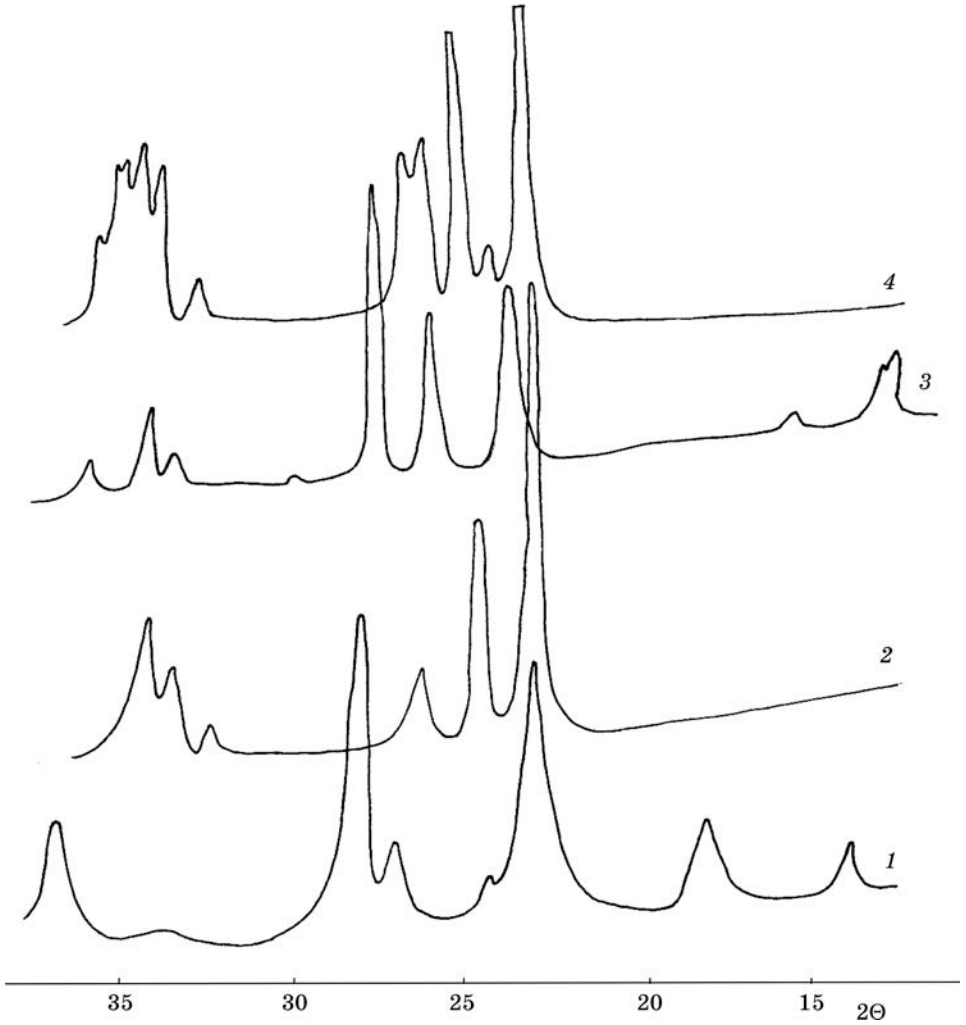


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм смешанных оксидов вольфрама и молибдена, синтезированных по методике 1 из прекурсора, полученного путем ионного обмена (дифрактограммы *1—3*), или по методике 2 из подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена (дифрактограмма *4*).
Относительное содержание W в твердом продукте:
1 — 89, *2* — 54, *3* — 45, *4* — 17 мол. %

Электронная библиотека БГУ

мельченная твердая фаза по данным рентгенографических исследований изначально является рентгеноаморфной, однако после прогрева при 400 °С в течение 2 ч кристаллизуется. Для образца, прекурсор которого синтезировался из раствора, содержащего соли вольфрама и молибдена в равных количествах (относительное содержание вольфрама в твердом продукте 46 мол. %), фиксируется фаза смешанного оксида $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$ (см. рис. 1, кривая *2*). У образца, прекурсор которого синтезировался из раствора с относительным содержанием вольфрама 5 мол. %, рентгенографически обнаруживается фаза твердого раствора замещения на основе структуры орторомбического MoO_3 (см. рис. 1, кривая *3*). Рефлексы триоксида вольфрама не фиксируются, хотя он присутствует в синтезированной дисперсной фазе в количестве порядка 4 мол. %.

Итак, можно констатировать, что при использовании для синтеза методики, в которой прекурсор получается путем ионного обмена, твердый продукт не является механической смесью оксидов. При превалировании в прекурсоре соединений вольфрама смешанный оксид, вероятнее всего, представляет собой твердый раствор замещения (W, Mo)O_3 на основе структуры одной из кристаллических модификаций триоксида вольфрама, а при превалировании соединений молибдена — твердый раствор замещения на основе структуры триоксида молибдена. При примерно равном содержании соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре продуктом реакции является смешанный оксид состава $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$.

В процессе электронно-микроскопического исследования установлено, что из прекурсора, полученного ионным обменом из раствора с относительным содержанием вольфрама 95 мол. %, при использовании золь-гель метода формируются более крупные частицы, чем в процессе двухстадийной термообработки (рис. 2, *а*, *б*). Частицы в виде прямоугольной формы в первом случае характеризуются длиной 250—1000 нм при ширине 70—250 нм, во втором — большинство частиц имеет длину 125—250 нм при ширине 25—30 нм. Со снижением относительного содержания вольфрама от 95 до 80 мол. % при двухстадийной термообработке прекурсора формируются сходные по форме частицы, характеризующиеся большим размером в поперечном направлении 25—100 нм при примерно той же длине (100—300 нм, рис. 2, *б*—*г*). Таким образом, при синтезе смешанных оксидов по первой методике с использованием метода ионного обмена на размеры и форму частиц формирующихся высокодисперсных оксидов влияют как способ воздействия на прекурсор (самопроизвольное выделение твердой фазы в золь-гель процессе или двухстадийное термостатирование), так и соотношение используемых в нем компонентов.

Полученные ионным обменом растворы-прекурсоры использовали для синтеза оксидной фазы в гидротермальных условиях. В результате гидротермального воздействия бледно-желтый раствор загруженного в автоклав прекурсора менял свой цвет на синий, и на дне реакционного сосуда появлялся дисперсный осадок, количество и цвет которого (от серовато-зеленого до синеватого) зависели от соотношения соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре и давления.

В табл. 1 и 2 приведено относительное содержание вольфрама в твердом продукте реакции для прекурсоров различного состава и разных условий синтеза. Из представленных данных видно, что в твердом продукте реакции

Электронная библиотека БГУ

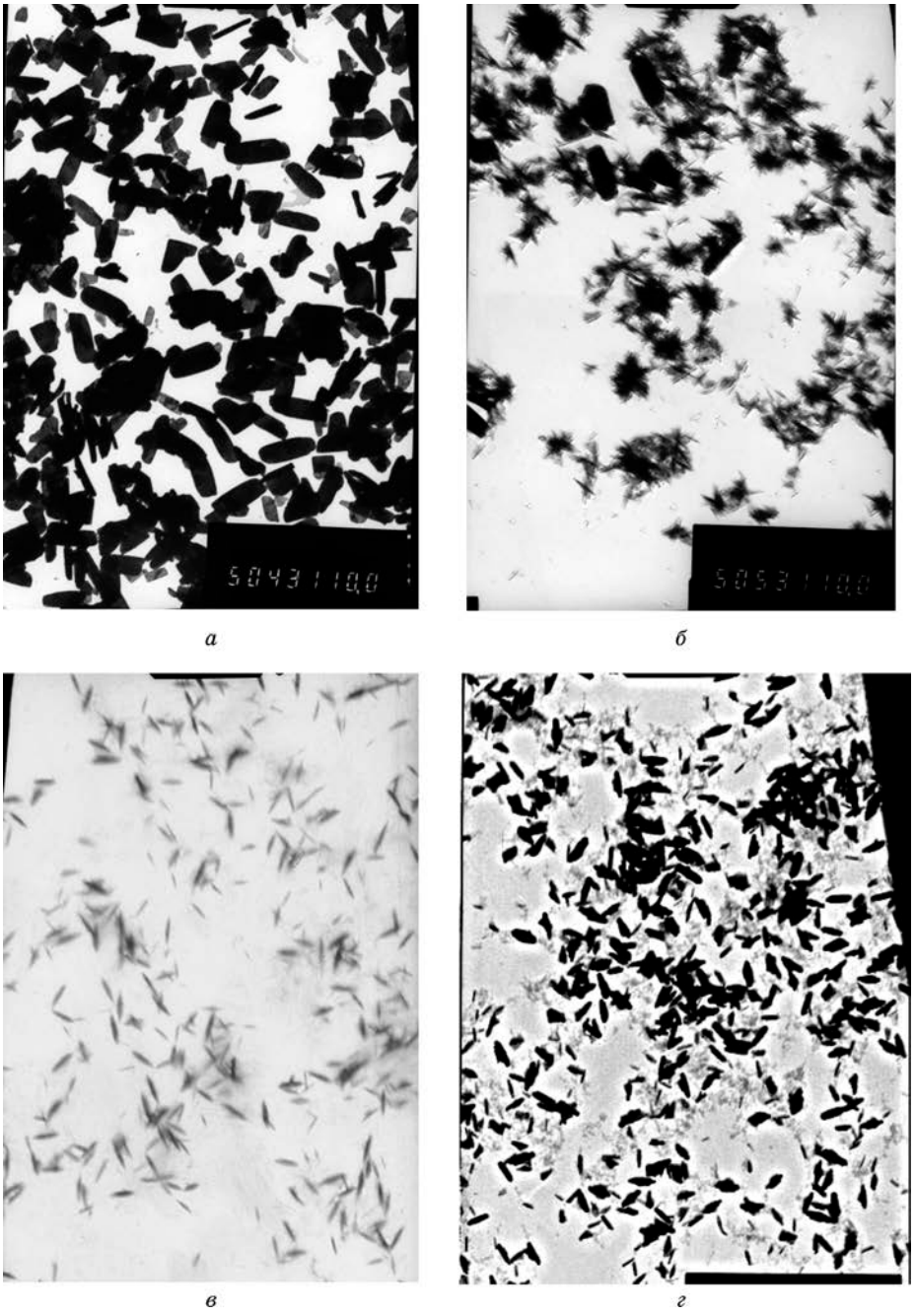


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки частиц дисперсной фазы смешанных оксидов, полученных по методике 1 с использованием золь-гель метода (*а*) и двухстадийного термостатирования (*б*—*г*). Относительное содержание вольфрама в твердом продукте 89 (*а*, *б*), 72 (*в*) и 54 (*г*) мол %. Увеличение 10 тыс.

Электронная библиотека БГУ

вольфрама всегда несколько меньше, чем в растворе, используемом для получения прекурсора, подвергнутого гидротермальному воздействию (см. табл. 1). С ростом давления количество вольфрама в продукте реакции возрастает, приближаясь к его содержанию в исходном растворе (см. табл. 2). Если для синтеза использовали прекурсор, полученный смешиванием вольфрамовой и молибденовой кислот, синтезированных по отдельности, содержание вольфрама в твердом продукте практически равно его содержанию в исходном растворе (образец 5 в табл. 2).

Таблица 1

Зависимость содержания вольфрама C_W в твердом продукте синтеза от его содержаниия в растворе, используемом для получения прекурсора (условия синтеза: давление 10 атм, время 4 ч)

Номер образца	C_w, мол. %	
	Раствор для получения прекурсора	Твердый продукт синтеза
1	95	93
2	90	88
3	80	75
4	67	66
5	50	44
6	33	26
7	20	19
8	10	6
9	5	3

Таблица 2

Зависимость содержания вольфрама C_W в твердом продукте гидротермального синтеза от используемого давления (P) (относительное содержание вольфрама в исходном растворе 50 мол. %, время синтеза 4 ч)

Номер образца	P, атм	C_W, мол. %
1*	2	41
2	5	42
3	10	44
4	20	45
5	10	51

Примечание. * Для образцов 1—4 прекурсор готовили пропусканием смеси вольфрамата и молибдата натрия через катионит; для образца 5 — смешиванием растворов вольфрамовой и молибденовой кислот, полученных при пропускании растворов вольфрамата и молибдата натрия через катионит по отдельности.

Электронная библиотека БГУ

Рентгенофазовое исследование образцов, синтезированных при давлении 10 атм, показало, что при содержании вольфрама в исходном растворе от 20 до 95 мол. % (образцы 1—7 в табл. 1) продукт синтеза практически однофазен и представляет собой твердый раствор замещения $(W, Mo)O_3 \cdot 1/3\ H_2O$ на основе структуры орторомбического кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$ [18—20] (рис. 3, дифрактограмма *1*). Фиксируются также малоинтенсивные рефлексы гексагонального поливольфрамата Na_xWO_3 [19], что согласуется с известным [21]

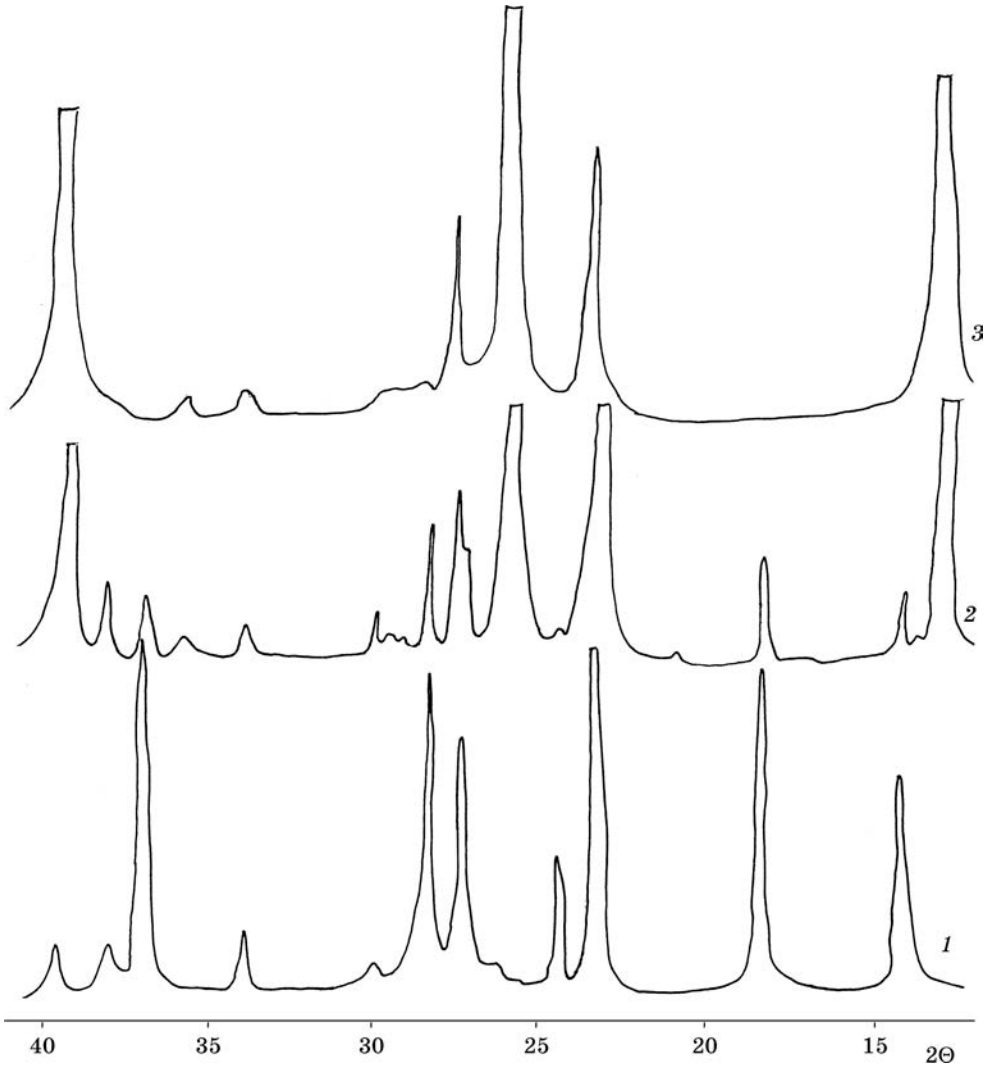


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм смешанных оксидов, синтезированных из прекурсоров, полученных ионным обменом из растворов, содержащих: *1* — 20—95, *2* — 10 и *3* — 5 мол. % вольфрама (давление 10 атм)

Электронная библиотека БГУ

фактом повышенной способности смешанных оксидов вольфрама и молибдена к интеркаляции ионов одновалентных металлов.

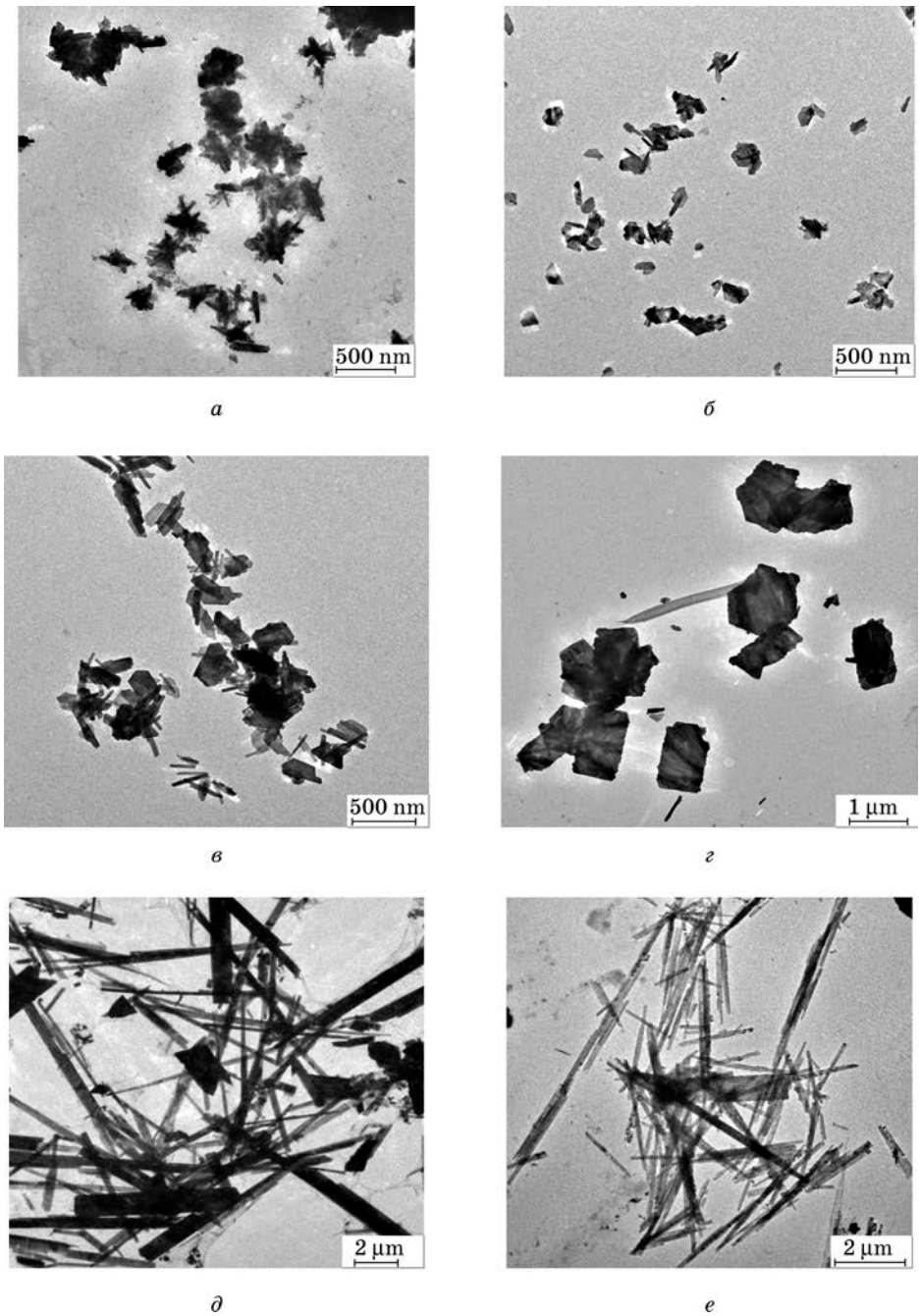
В образце, выделившимся из прекурсора, полученного из раствора с содержанием вольфрама 10 мол. % (образец 8 в табл. 1), фиксируются две основные фазы — фаза на основе структуры орторомбического MoO_3 и твердый раствор на основе орторомбической структуры $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$ (рис. 3, дифрактограмма *2*). Из прекурсора, полученного из исходного раствора с содержанием вольфрама 5 мол. % (рис. 3, дифрактограмма *3*), выделяется твердый продукт, в котором превалирует фаза со структурой орторомбического MoO_3 (индивидуального или твердого раствора на его основе), и обнаруживаются малые количества фазы со структурой $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$ (индивидуального или твердого раствора на его основе).

Исследование фазового состава образцов, синтезированных при различном давлении и равном мольном содержании вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, показало, что независимо от давления и метода получения прекурсора в продукте регистрируется твердый раствор замещения $(W, Mo)O_3 \cdot 1/3\ H_2O$ со структурой орторомбического кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$ с небольшой примесью гексагонального поливольфрамата Na_xWO_3.

Образование твердого раствора $(W, Mo)O_3 \cdot 1/3\ H_2O$ в результате гидротермального воздействия на смесь растворов вольфрамовой и молибденовой кислот при содержании вольфрама 20—95 мол. % коррелирует с литературными данными [19, 20]. Так, в работе [20] показано, что в условиях гидротермального синтеза формированию $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$ в процессе дегидратации $H_2WO_4 \cdot H_2O$ способствует присутствие в системе ионов натрия в количестве от 160 до 1000—3000 ppm. Так как в настоящей работе растворы-прекурсоры получали ионным обменом из смеси вольфрамата и молибдата натрия, то проскок ионов натрия в раствор-прекурсор в незначительных количествах весьма вероятен, а это может способствовать кристаллизации продукта синтеза именно в виде твердого раствора $(W, Mo)O_3 \cdot 1/3\ H_2O$ на основе структуры орторомбического кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$. Наличие в твердом продукте малой примеси поливольфрамата Na_xWO_3 подтверждает это предположение.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки оксидных частиц, полученных в процессе гидротермального воздействия на растворы-прекурсоры разного состава при давлении 10 атм. Как видно, в отсутствие соединений молибдена в растворе, использовавшемся для синтеза прекурсора (рис. 4, *а*), частицы имеют преимущественно форму мелких палочек или игл (длиной 100—200 нм и шириной 20—25 нм) и собраны в агрегаты. С ростом содержания молибдена в исходном растворе от 10 до 33 мол. % палочкообразных частиц становится меньше, появляются частицы в форме неправильных параллелепипедов и увеличиваются размеры частиц (длиной 1000—1400 нм, шириной 400—600 нм, рис. 4, *б—г*). Фиксируется также незначительное количество мелких частиц неправильной формы размером до 100 нм. При равном содержании солей вольфрама и молибдена в растворе для синтеза прекурсора (рис. 5, *б*) основная масса частиц имеет форму неправильных параллелепипедов с поперечным размером 400—800 нм и продольным — 800—3000 нм,

Электронная библиотека БГУ



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки частиц смешанных оксидов, синтезированных при давлении 10 атм в течение 4 ч. Содержание вольфрама в растворе, используемом для получения прекурсора, мол. %: 100 (*а*), 90 (*б*), 80 (*в*), 66 (*г*), 10 (*д*), 0 (*е*)

Электронная библиотека БГУ

отдельные частицы неопределенной формы имеют размер порядка 800 нм. Анализ электронно-микроскопических данных показывает, что со снижением содержания вольфрама в исходном растворе от 95 до 50 мол. % прослеживается тенденция к увеличению размеров частиц.

При превалировании (90 мол. %) в растворе, используемом для получения прекурсора, соединений молибдена (см. рис. 4, *д*), большинство частиц имеет форму тонких игл длиной 1200—1500 нм и поперечным размером до 100 нм. Количество частиц в форме неправильных параллелепипедов заметно уменьшается, но их размеры увеличиваются до 600—1600 нм в поперечном и 1600—8000 нм в продольном направлении. В отсутствие в исходном растворе соли вольфрама (см. рис. 4, *е*) в продукте синтеза фиксируются только частицы в форме длинных тонких игл длиной 1000—15000 мкм и поперечным размером 60—300 нм. Таким образом, как форма, так и размер частиц твердого продукта гидротермального синтеза зависят от относительного содержания вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора.

При равном содержании соединений вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, с ростом давления от 2 до 20 атм размеры частиц возрастают в 2—3 раза при сохранении примерно одинаковой формы (рис. 5, *а*—*в*).

Форма частиц зависит также от способа получения прекурсора. Если вольфрамовая и молибденовая кислоты синтезировались из отдельных растворов и только потом смешивались, наряду с частицами в форме неправильных параллелепипедов в твердом продукте синтеза обнаруживается также значительное количество частиц в виде тонких игл длиной 400—2000 нм и поперечным размером 50—100 нм.

Получение прекурсоров для синтеза смешанных оксидов методом ионного обмена имеет свои недостатки, связанные со сложностью пропускания через колонку растворов вольфрамата и молибдата натрия высокой концентрации (образовавшаяся в процессе ионного обмена вольфрамовая кислота способна привести к полимеризации оксидно-гидроксидных соединений прямо в ионообменной колонке) и необходимостью периодической регенерации катионита. Кроме того, как показано выше, смешанные оксиды с высоким содержанием оксида молибдена не выделяются в виде твердой фазы в процессе старения или термообработки раствора-прекурсора при обычном давлении: необходимо полностью испарять воду, а затем механически диспергировать выделившийся стеклообразный продукт. Ситуация существенно изменяется при синтезе смешанных оксидов по второй методике, когда прекурсоры получаются подкислением растворов солей вольфрама и молибдена до или после их смешивания. В статьях [2—4] было показано, что механизмы формирования дисперсных частиц оксидов из растворов соответствующих кислот для вольфрама и молибдена различны: в растворах вольфрамовой кислоты достаточно быстро образуются гели, легко разрушающиеся при старении или механических воздействиях с выделением дисперсной фазы оксида. В то же время для растворов молибденовой кислоты гелеобразование не характерно, и для выделения дисперсной фазы оксида необходима их термообработка. Можно полагать, что, создавая условия более предпочтительные для формирования того или иного оксида, логично ожидать получения смешанных оксидов с превалированием триоксида вольфрама или триоксида молибдена.

Электронная библиотека БГУ

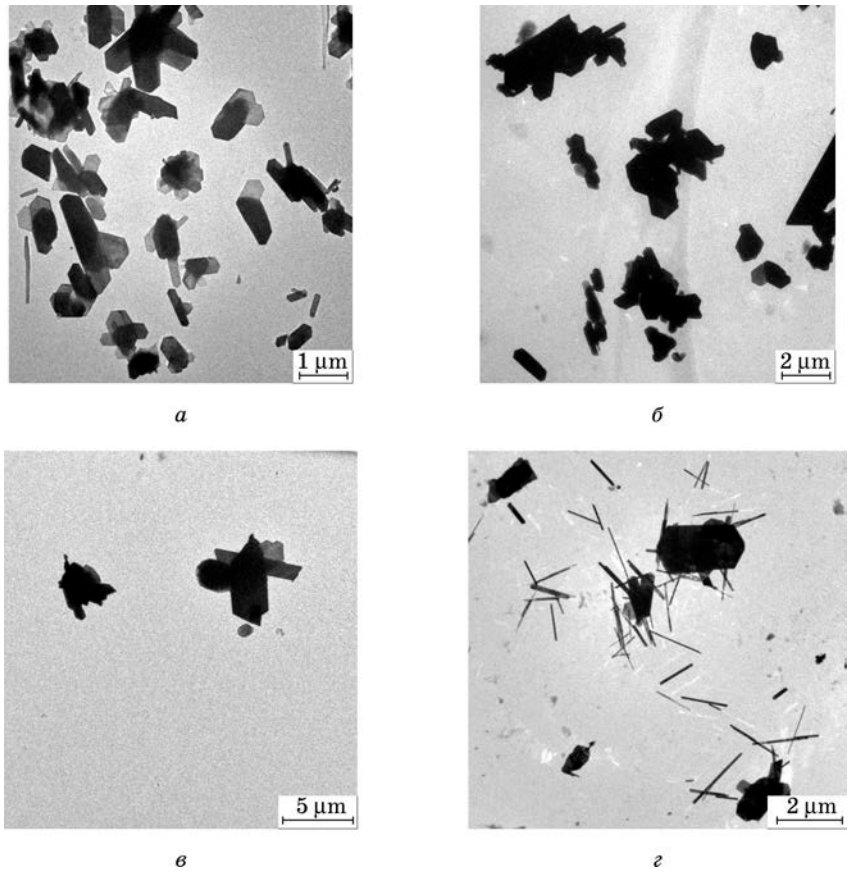
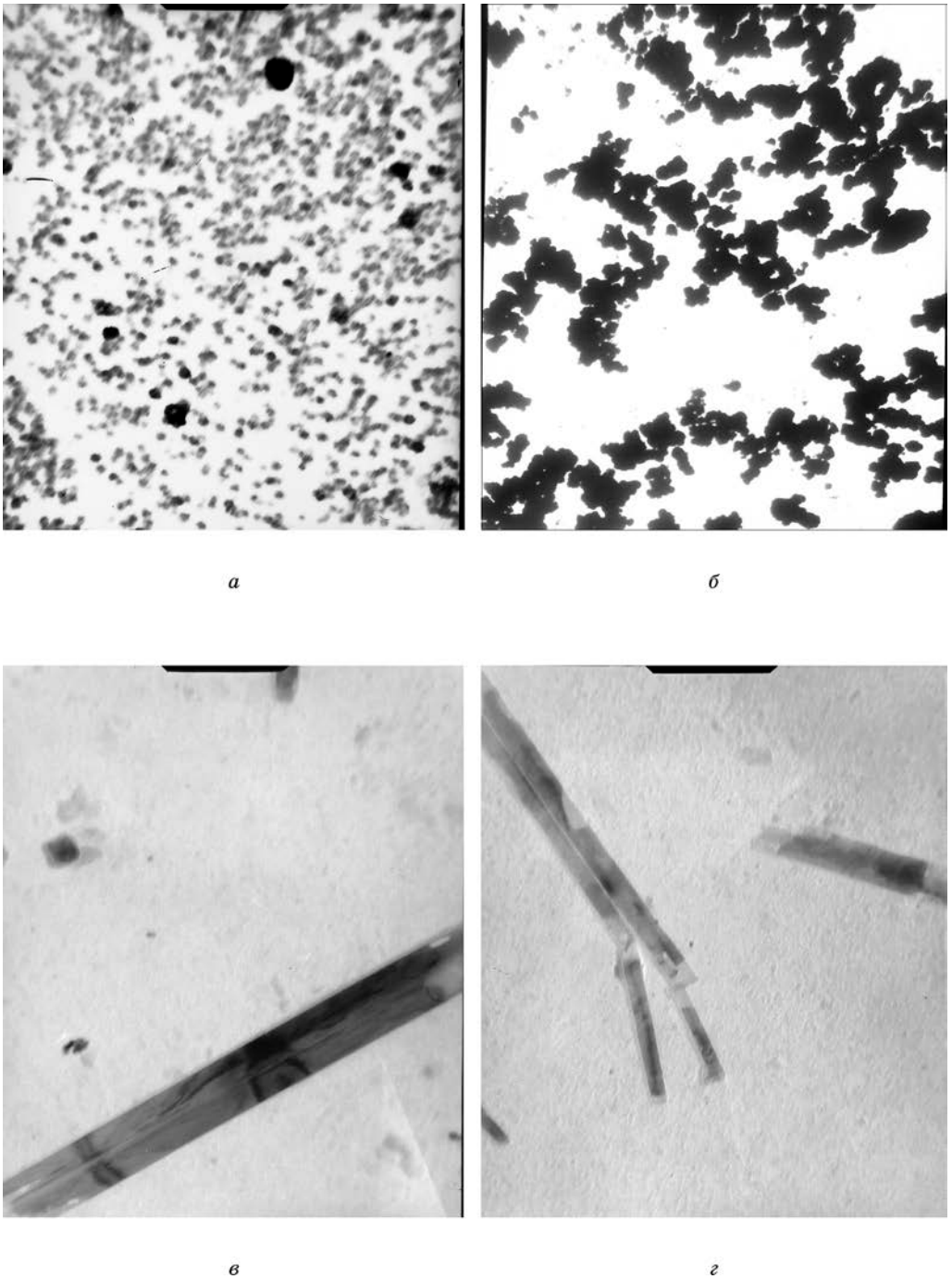


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки частиц смешанных оксидов, выделившихся из прекурсоров с эквимолярным содержанием вольфрама и молибдена, при воздействии давления (атм) 2 (*а*), 10 (*б*, *г*), 20 (*в*) в течение 4 ч. Прекурсор получался при смешивании соединений вольфрама и молибдена до ионообменной колонки (*а*—*в*), после выхода из ионообменной колонки (*г*)

Как уже отмечалось, по второй методике прекурсор готовили смешиванием предварительно подкисленных растворов солей вольфрамата и молибдата натрия либо подкислением раствора, содержащего смесь солей вольфрамата и молибдата натрия. При проведении экспериментов изменяли время выдержки подкисленных растворов перед их смешиванием (это особенно важно для подкисленных растворов вольфрамата натрия, склонных к быстрой самопроизвольной полимеризации); использовали дополнительный предварительный прогрев подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена перед их смешиванием; варьировали соотношение вольфрамата, молибдата и концентрацию кислоты; проводили термообработку полученных разными способами прекурсоров, изменяя время и температуру воздействия.

Электронная библиотека БГУ

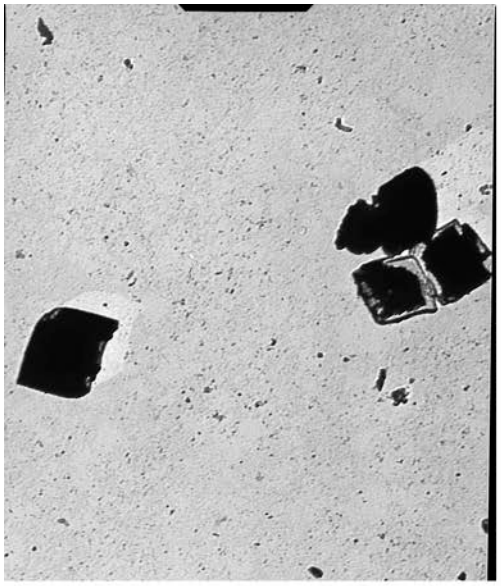


а *б*

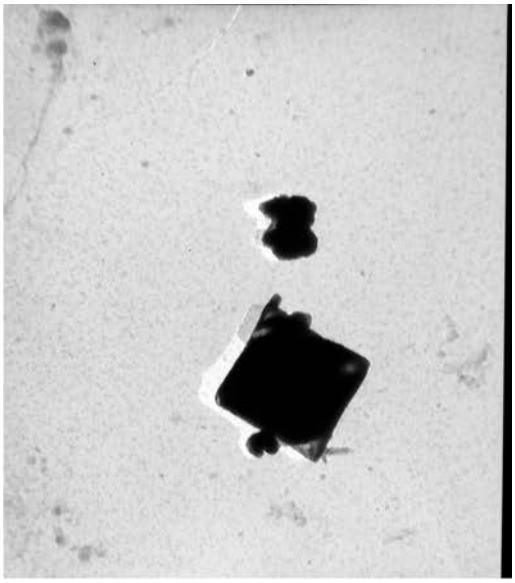
в *г*

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки частиц
Увеличение: *а*, *б* — 4000; *в*, *г* — 30 000;

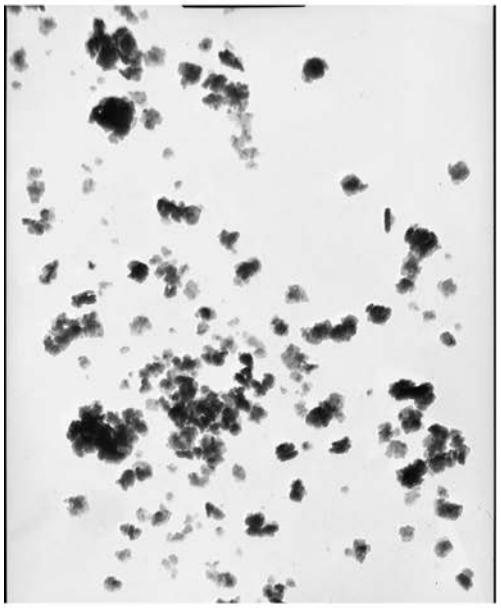
Электронная библиотека БГУ



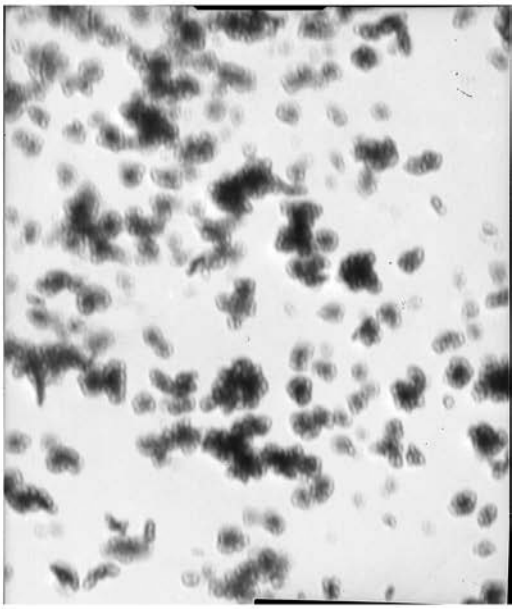
д



е



ж



з

смешанных оксидов, полученных по методике 2.
д — 10 000; *е* — 15 000; *ж*, *з* — 20 000

Электронная библиотека БГУ

Анализ полученных результатов позволил установить следующее.

• При использовании методики подкисления растворов-прекурсоров содержание компонентов в синтезируемых оксидах можно варьировать в широких пределах. Установлено, что при варьировании условий синтеза могут быть получены оксиды с содержанием Mo от 12 до 87 и W от 14 до 88 мол. % соответственно.

• Соотношение компонентов в конечном продукте зависит от объемного соотношения солей вольфрама и молибдена в прекурсоре и концентрации растворов, из которых он готовится. Чем больше соответствующей соли в прекурсоре, тем выше содержание данного металла в продукте синтеза. При объемном соотношении солей тугоплавких металлов в растворе-прекурсоре Mo : W = = 10 : 1 и использовании 1 М исходных растворов выделяется твердый продукт с содержанием молибдена 60, 0,5 М — 43, 0,1 М — 23 мол. % соответственно.

• Термообработка раствора-прекурсора в течение 4 ч при температуре кипения приводит к увеличению содержания молибдена в получаемых образцах: при одинаковом (10 : 1) соотношении 0,5 М растворов вольфрамата и молибдата в прекурсоре содержание молибдена в конечном продукте, синтезированном с использованием термообработки и без нее, составляет соответственно 75 и 43 мол. %.

• Снижение концентрации кислоты, используемой для подкисления смеси солей вольфрама и молибдена, при прочих равных условиях приводит к увеличению содержания молибдена в конечном продукте.

Рентгенографически установлено, что получаемые высокодисперсные оксиды в зависимости от условий синтеза могут представлять собой мелкокристаллическую фазу смешанного оксида $W_{0,5}Mo_{0,5}O_3$ (см. рис. 1, кривая *4*), твердого раствора замещения на основе структуры моногидрата вольфрама $WO_3 \cdot H_2O$ либо моноклинного MoO_3; иногда фиксируются фазы на основе структуры $H_{0,1}WO_3 \cdot 1{,}06\ H_2O$ или фазы со структурой, сходной со структурой поливольфрамата Na_xWO_3. В ряде случаев в образце, кроме основной фазы, регистрируется присутствие небольшого количества фазы на основе структуры кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3\ H_2O$.

Форма и размер частиц смешанных оксидов, образующихся в процессе синтеза по второй методике при подкислении растворов и смеси растворов солей вольфрама и молибдена, также зависят от различных факторов. Так, из прекурсоров, полученных смешиванием подкисленных 1 М растворов вольфрамата и молибдата (соотношение 1 : 1) с последующей термообработкой в течение 1 ч при температуре кипения, формируются наноразмерные однородные частицы размером 50—150 нм (содержание в продукте W — 20 мол. %, рис. 6 *а*, *б*). Из прекурсоров, полученных смешиванием растворов той же концентрации с соотношением вольфрамата и молибдата 1 : 20 и промежуточным разбавлением при термообработке в течение 4 ч при температуре кипения, формируются частицы в виде игл и балок длиной более 2 мкм и шириной 0,1—0,5 мкм (содержание в продукте W — 15 мол. %, рис. 6, *в*—*г*). Частицы в виде ограненных кубиков размером от 60 нм до 1 мкм формируются из прекурсоров, приготовленных из 0,5 М растворов (соотношение вольфрамата и молибдата 1 : 20) с последующей термообработкой в течение 4 ч при температуре кипения без разбавления (содержание в продукте W — 14 мол. %,

Электронная библиотека БГУ

рис. 6, *д—е*), а очень мелкие частицы неопределенной формы размером 10—50 нм формируются при синтезе из прекурсоров, приготовленных из 1 М или 0,1 М растворов с соотношением вольфрамата и молибдата 1 : 10 без последующей термообработки (содержание в продукте W — 57 и 87 мол. %, рис. 6, *ж—з*).

Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена варьируемого в широких пределах стехиометрического состава, степени кристалличности с размерами частиц от 10 нм до нескольких десятков микрометров можно синтезировать из прекурсоров, полученных ионным обменом при использовании смеси растворов солей вольфрама и молибдена, взятых в разных соотношениях по методике 1, а также из прекурсоров, получаемых подкислением растворов солей этих металлов (до или после смешивания) по методике 2. В первом случае наиболее важным фактором, определяющим фазовый состав и гранулометрические характеристики синтезированного смешанного оксида, является соотношение концентраций солей вольфрама и молибдена и метод воздействия на прекурсор, способствующий выделению твердой фазы. Во втором, наряду с составом исходного раствора, используемым для получения прекурсора, на стехиометрический состав, размеры и форму частиц смешанного высокодисперсного оксида влияют также концентрация применяемых в синтезе исходных солей вольфрама и молибдена, наличие или отсутствие стадии термостатирования растворов-прекурсоров, а также концентрация кислоты, вводимой для подкисления исходных растворов.

Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена могут быть синтезированы при гидротермальном воздействии на содержащие соединения вольфрама и молибдена в разных соотношениях растворы-прекурсоры, полученные ионным обменом. Фазовый состав твердого продукта при использовавшихся условиях гидротермального синтеза определяется только относительным содержанием вольфрама и молибдена в прекурсоре, а форма и размеры частиц — еще и используемым в синтезе давлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степанова Л. И.* Химическое и электрохимическое осаждение металлов, сплавов и металл-оксидных композитов на непроводящие подложки // Выбраныя навуковыя працы Беларускага дзяржаўнага універсітэта: У 7 т. Т. 5. Минск, 2001. С. 196—215.

2. *Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В.* // Докл. НАН Беларуси. 2002. № 4. С. 66—70.

3. *Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И.* Электрохимические методы получения и свойства композитных пленок Ni—MoO_3 (WO_3) // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. Вып. 2. С. 122—134.

4. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Свиридова Т. В., Казаченко В. П.* Ультрадисперсные оксиды вольфрама и молибдена: синтез и использование при формировании износостойких пленочных композитов на основе металлов // Труды междунар. науч. -практ. конф. «Нанотехнологии — производству 2004», 8—9 дек. 2004 г., Фрязино Моск. обл. Россия. С. 168—172.

5. *Khawaja E. E., Durrani S. M. A., Daous M.* // J. Phys. : Condens. Matter. 1997. № 9. P. 9381—0392.

6. *Gesheva A., CzIraki A., Ivanova T., Szekeres A.* // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2005. Vol. 7, № 1. P. 557—560.

Электронная библиотека БГУ

7. *Baeck S. H., McFrad E. W.* // Korean J. Chem. Eng. 2002. Vol. 19, № 4. P. 593—596.

8. *Hamelann F, Gesheva K., Ivanova T. et al.* // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2005. Vol. 7, № 1. P. 393—396.

9. *Ferroni M., Guidi V., Comini E. et al.* // J. Vacuum Sci. Techn. B: Microelectron. Nanometer Structures. 2003. Vol. 21, № 4. P. 1442—1448.

10. *Mancheva M., Iordanova R., Dimitriev Y., Klissurski D.* Preparation of Mixed $W_xMo_{1-x}O_3$ Nano Crystalline Powders Using Sol-Gel Method // The 2nd International Conference on Nanomaterials and Nanotechnologies. Hersoneses, June 14—18. Hersoneses, 2005. P. 73.

11. *Byrappa K., Yoshimira M.* Handbook of Hydrothermal Technology. N. Y., 2001.

12. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., 1990.

13. *Артамонова О. В., Альмешева О. В., Миттова Н. Я. и др.* // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 318—319.

14. *Livage J., Bouhedja L., Castro-Garcia S., Julien C.* // Solid State Ionics, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. № 548. P. 161—172.

15. *Валяшко В. М., Урусова М. А.* // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. С. 44—51.

16. *Michailovsky A., Patzke G. R.* // Chemistry-Weinheim-European Journal. 2006. Vol. 12, № 36. P. 9122—9134.

17. *Мозолевская Т. В., Степанова Л. И.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим наук. 2003. № 1. С. 17—21.

18. Powder Diffraction File. ICPDS. Centre for Diffraction Data. Swarthmore. 1989.

19. *Gerand B., Nowogrocki G., Figlarz M.* // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 38, № 3. P. 312—320.

20. *Pfeifer J., Guifang Cao, Tekula-Buxbaum P. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 119, № 1. P. 90—97.

21. *Baeck S. H., Jamarillo T. F., Jeong D. H., McFarland E. W.* // Chem. Commun. 2004. № 4. P. 390—391.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**Е. В. Скорб, В. Г. Соколов,
Т. В. Гаевская, Д. В. Свиридов**

ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ПАЛЛАДИЯ: ФОТОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Возможность протекания при УФ-облучении оксидных полупроводников (TiO_2, SnO_2, ZnO) не только окислительных реакций с участием фотогенерированных дырок, но и восстановительных процессов с участием фотоэлектронов позволяет осаждать на полупроводниковую поверхность широкий круг металлов, потенциал восстановления которых лежит положительнее потенциала, соответствующего положению края зоны проводимости полупроводника (в частности, благородные металлы и медь), что может быть использовано для получения металл-оксидных фотокатализаторов, выделения следовых количеств металлов из растворов, а также для других практических приложений. Фотоиндуцированный характер восстановления ионов металла открывает возможность пространственно-селективного осаждения, что позволяет формировать на экспонированных участках поверхности полупроводника каталитически-активные центры, которые в свою очередь способны индуцировать дальнейшее химическое осаждение других металлов (никеля, серебра, меди, платины) из растворов, содержащих комплексные ионы указанных металлов и восстановитель. При этом высокая избирательность как фотокаталитического, так и химического осаждения открывает перспективы получения металлических рисунков высокого разрешения.

Начало систематическим исследованиям в области полупроводниковых фоторегистрирующих и фототехнологических систем, использующих на стадии проявления химическое осаждение металлов (так называемая «бессеребряная фотография»), было положено во второй половине 1960-х гг. работами В. В. Свиридова и его сотрудников [1, 2]. Это были практически первые в мире работы в области прикладного гетерогенного фотокатализа в современном его понимании, выполненные задолго до того, как этот термин стал общеупотребительным. Одновременно, или чуть позднее, в литературе появились первые упоминания об аналогичных исследованиях, направленных на создание фототехнологических процессов, использующих полупроводниковые носители фоточувствительности (как дисперсные [3, 4], так и пленочные [5]). При этом фотоактивирование полупроводника, позволяющее получить металлические ри-

Электронная библиотека БГУ

сунки, рассматривалось как специфический вариант электрофотографического процесса.

Выполненные в 1970—1980-х гг. вначале на кафедре неорганической химии БГУ, а затем в НИИ физико-химических проблем БГУ исследования механизма функционирования оксидных полупроводников как носителей фоточувствительности позволили разработать и применить на практике принципиально новые фототехнологии создания безусадочных фотошаблонов для получения сверхбольших интегральных схем и предложить методы их ретуширования и достройки.

В качестве фоточувствительного материала в системах такого рода использовались пленки аморфно-кристаллического диоксида титана на стеклянной подложке, защищенные от влияния внешней среды пленкой водорастворимого полимера [6]. В основе такого наиболее простого варианта полупроводниковой фотографии лежит накопление фотогенерированного заряда на освещаемой полупроводниковой поверхности и его последующее расходование за счет образования на экспонированных участках частиц металлической нанофазы в присутствии ионов соответствующего металла (Ag^{+}, Pd^{2+}) [7]. В результате исходное «зарядовое» скрытое изображение конвертируется в скрытое изображение из частиц металла и таким образом фиксируется, а затем окончательно проявляется в растворе химического осаждения. Аналогичная схема лежит в основе фототехнологического процесса, базирующегося на использовании тонких пленок ZnO в качестве фоточувствительного слоя [8, 9].

В то же время для предупреждения эффектов, обусловленных нестабильностью «зарядового» скрытого изображения (как временной, так и размерной [10]), накладывающей существенные ограничения на предельную разрешающую способность, представляется целесообразным совместить в едином фотопроцессе стадии первичного фотоактивирования и получения каталитически-активного «металлического» скрытого изображения. Примером фоточувствительной системы, обеспечивающей одностадийное формирование проявляемого скрытого изображения, построенного из металлических частиц, являются тонкие пленки наноструктурированного диоксида титана, содержащие ионы каталитического металла (палладия) и дырочные акцепторы органической природы [11—14]. Создание наноструктурных фоторегистрирующих систем такого типа явилось результатом многолетних исследований в области синтеза полупроводниковых нанофаз и изучения их фотокаталитических свойств. В настоящей статье рассматриваются механизм фотоактивирования наноструктурированных пленок TiO_2:Pd^{2+} по отношению к химическому осаждению металлов и возможные фототехнологические приложения указанных систем.

МЕХАНИЗМ ФОТОАКТИВИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO_2 ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОЦЕССАМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Развитые к настоящему времени процессы селективного фотокаталитического осаждения металлов с использованием оксидных полупроводников (прежде всего TiO_2) базируются на использовании поликристаллических и аморфно-кристаллических пленок, а также дисперсий поликристаллических окси-

Электронная библиотека БГУ

дов в полимерном связующем. В этом случае упорядоченность полупроводниковой составляющей обеспечивает эффективную фотогенерацию и высокую подвижность носителей заряда, которые разделяются вследствие захвата фотодырок поверхностными гидроксильными группами (либо за счет окисления полимера, наносимого на поверхность пленки TiO_2) и заполнения поверхностных электронных ловушек, а также вследствие наличия поверхностного изгиба зон в случае достаточно крупных кристаллитов. Результатом захвата фотогенерированных электронов на поверхностных состояниях является десорбция хемосорбированного кислорода с оксидной поверхности и локальный сдвиг уровня Ферми в катодном направлении [15]. Величина накопленного заряда может быть оценена следующим образом: $Q = C_{ss}\Delta E$, где C_{ss} — емкость поверхностных состояний, ΔE — фотопотенциал. Для пленок аморфно-кристаллического TiO_2 $C_{ss} = 4$ мкФ/см^2 (оценка получена из частотной зависимости импеданса), что дает $Q = 2 \cdot 10^{-6}$ Кл/см^2 или $1{,}25 \cdot 10^{13}$ атомов одновалентного металла, осаждающегося на 1 см^2 полупроводниковой поверхности в ходе конверсии зарядового скрытого изображения в металлическое (например, при обработке экспонированной пленки TiO_2 в растворе, содержащем ионы металла). В случае серебра и палладия такого количества каталитического металла достаточно, чтобы обеспечить дальнейшее осаждение никеля [16]. Металлическое скрытое изображение образовано конечным числом каталитически активных наночастиц, поверхностная концентрация которых в зависимости от интенсивности облучения при экспонировании составляет 100—1000 частиц/мкм^2, т. е. восстановление ионов металла на экспонированных участках протекает как локализованный процесс и сосредоточивается в точках, соответствующих минимумам энергии для флуктуирующего края зоны проводимости на поверхности TiO_2 (флуктуация зон обусловлена неоднородностью полупроводниковой поверхности) [15]. При этом величина заряда, а следовательно, и размер образующихся металлических частиц определяются пространственными характеристиками указанных флуктуаций, задающих размеры площадок сбора фотогенерированного заряда. Такой механизм фотоактивирования делает морфологию металлической фазы очень чувствительной по отношению к тонким особенностям структуры поверхности TiO_2, а также объясняет, почему наибольшая фоточувствительность достигается в случае аморфно-кристаллических (т. е. максимально неоднородных пленок TiO_2). В то же время пленки такого рода требуют прогрева при температуре не менее 400 °С, что существенно ограничивает области применения рассматриваемого фотопроцесса, а также исключает возможность получения изображения в случае нанесения фоточувствительной пленки TiO_2 на проводящую подложку вследствие электрического замыкания экспонированных и неэкспонированных участков и растекания фотогенерированного заряда.

Несмотря на то, что пленки диоксида титана, полученные гидролизом алкоксидов, являются рентгеноаморфными, они, тем не менее, обладают собственной выраженной фотоактивностью и в условиях фотоэлектрохимического эксперимента генерируют анодный фототок при УФ-облучении в сочетании с анодной поляризацией. Высокая фотоактивность использованных в работе пленок диоксида титана объясняется образованием в его структуре нанокристаллитов (размером < 4 нм) при протекании относительно медленного гидролиза алкоксидов в присутствии щавелевой либо гликолевой кислот. Такие

Электронная библиотека БГУ

пленки характеризуются высоким уровнем неупорядоченности (масштаб флуктуаций поверхностного потенциала, проявляющийся в виде уширения пиков в спектрах электроотражения, сопоставим с таковым в случае аморфно-кристаллических пленок [17]) и могут быть использованы в рамках традиционной схемы селективного осаждения металла в виде металлического рисунка (т. е. по схеме «экспонирование — обработка ионами каталитического металла — химическое осаждение никеля») [11]. С другой стороны, ионы каталитического металла (Pd^{2+}) могут быть введены в пленку TiO_2 уже при ее получении, что позволяет формировать скрытое изображение непосредственно в ходе экспонирования [12]. Схема процесса получения металлического рисунка (рис. 1) в этом случае включает минимальное число стадий: а) экспонирование через контактный кварцевый фотошаблон; б) травление в водном растворе изопропанола (10 об. %), позволяющее избавиться от неизрасходованных в фотокаталитическом процессе ионов Pd^{2+}; в) катализируемое палладием химическое осаждение никеля на экспонированных участках с использованием гипофосфитного раствора никелирования. В дальнейшем при необходимости на поверхность никеля могут быть гальванически либо химически доосаждены медь, серебро, платина или другие металлы.

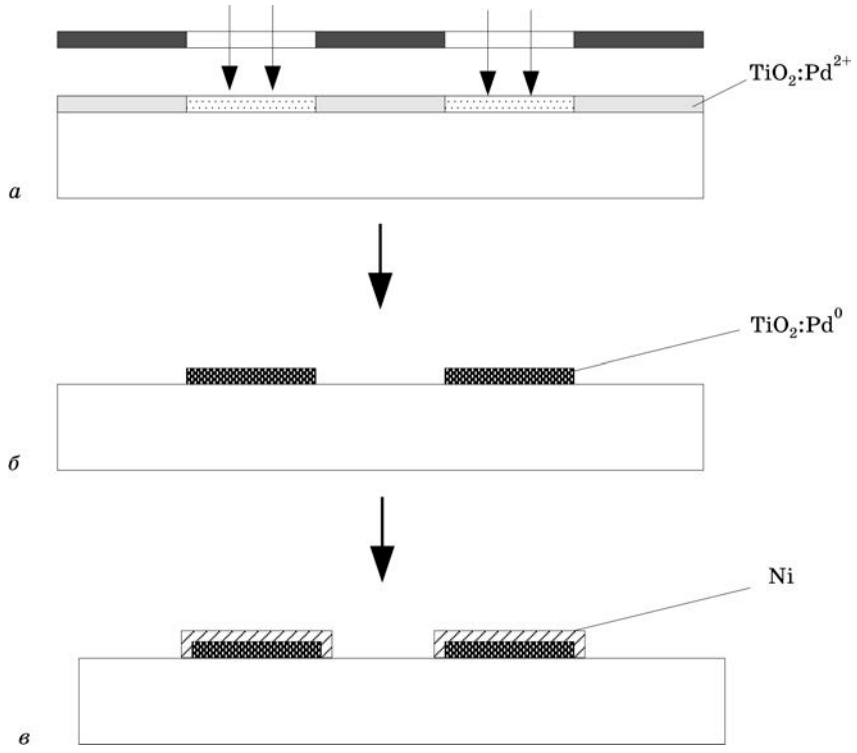


Рис. 1. Схема процесса получения никелевых рисунков с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленки TiO_2:Pd^{2+}:
а — экспонирование; *б* — промывка в водно-изопропанольной смеси;
в — химическое осаждение никеля

Электронная библиотека БГУ

Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 2) свидетельствуют о том, что УФ-облучение пленок TiO_2:Pd^{2+} приводит лишь к относительно небольшому (на ~0,4 эВ) сдвигу линии $Pd3d_{5/2}$ в область более низких энергий. Дальнейшее уменьшение энергии связи для палладия, содержащегося в фоточувствительном слое, наблюдается после промывки пленок, причем максимум фотоэлектронного пика $Pd3d_{5/2}$ в этом случае лежит в области 334,9 эВ (рис. 2, кривая *3*), что находится в хорошем соответствии с энергией связи для металлического палладия. Наблюдающаяся эволюция рентгенофотоэлектронных спектров позволяет предположить, что фотовосстановление Pd^{2+} в матрице наноструктурного TiO_2 осуществляется через стадию образования центров Pd(I), которые затем в контакте с водным раствором могут диспропорционировать с образованием металлической нанофазы. Отметим, что аналогичная стабилизация промежуточных состояний Pd^{+} наблюдается при восстановлении ионов Pd^{2+}, ионообменно-сорбированных в цеолитной матрице [18]. В то же время наличие плеча с низкоэнергетической стороны пика $Pd3d_{5/2}$ у экспонированных пленок TiO_2:Pd^{2+} указывает на то, что некоторое количество металлического палладия образуется непосредственно в процессе экспонирования. На возможность образования металлического палладия за счет диспропорционирования Pd(I) указывает и то, что, по данным спектроскопии обратного резер-

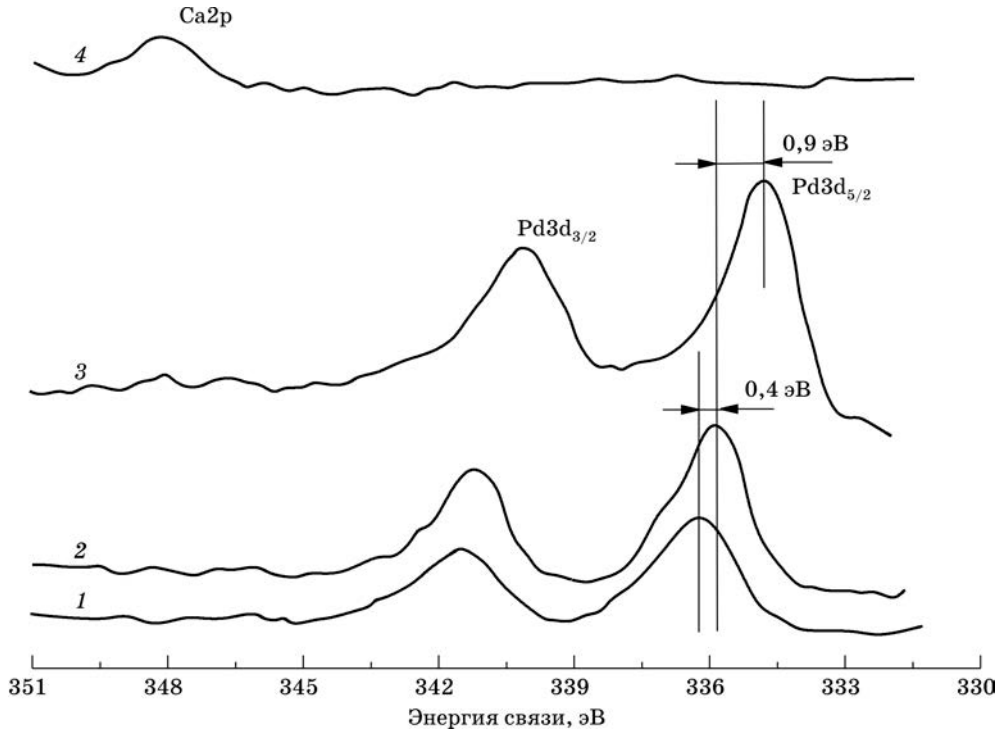


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные спектры Pd3d для пленки TiO_2:Pd^{2+}:
1 — до экспонирования; *2* — после экспонирования; *3* — после экспонирования и промывки в водно-изопропанольной смеси; *4* — после промывки неэкспонированной пленки

Электронная библиотека БГУ

фордовского рассеяния ионов $^4He^+$ (рис. 3), количество палладия в диоксид-титановом фоточувствительном слое после высокодозового облучения и промывки уменьшается на ~40 %. Такой механизм формирования палладиевой нанофазы приводит к потере части фотогенерированного Pd(I), однако, как свидетельствуют спектры обратного резерфордовского рассеяния, поверхностная концентрация палладия после экспонирования и промывки достигает ~$1{,}5 \cdot 10^{15}$ атомов Pd/см^2, что на два порядка выше порога инициирования химического осаждения никеля из гипофосфитного раствора осаждения, катализируемого палладиевой нанофазой [16]. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, промывка сопровождается уходом ионов Pd^{2+} с неэкспонированных участков фотослоя, чему должно способствовать растворение не подвергнувшегося фотополимеризации диоксида титана; результатом растворения фотослоя является также появление в рентгенофотоэлектронном спектре сигнала от стеклянной подложки (линия Ca2p — рис. 2, кривая *4*). Следует отметить, что количественный переход в раствор на стадии промывки ионов палладия, не задействованных в формировании скрытого изображения, предупреждает образование никелевых частиц за пределами получаемого рисунка при дальнейшем химическом осаждении (т. е. возникновение центров вуали).

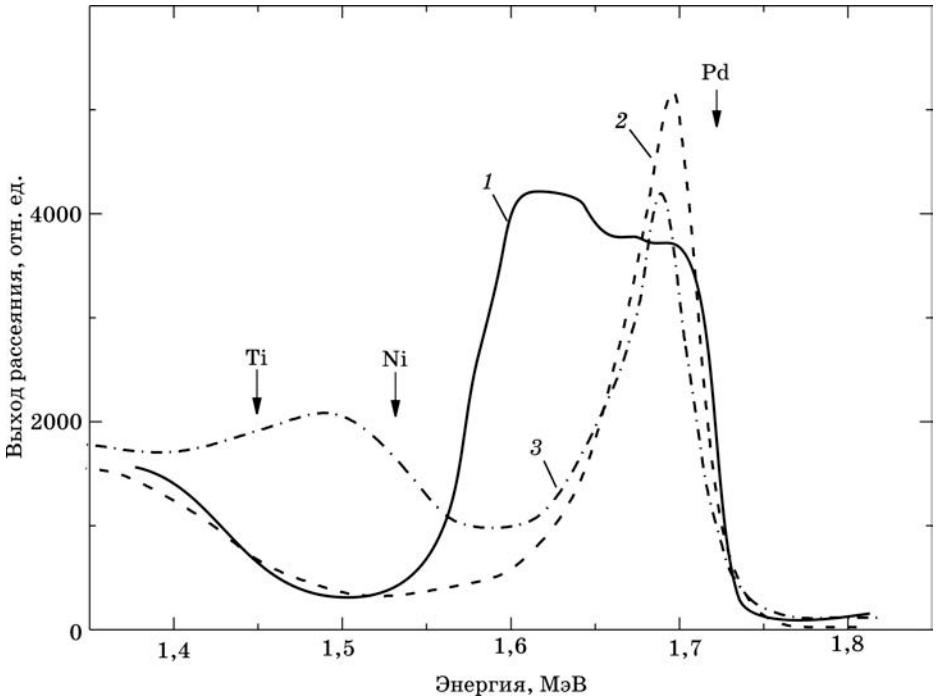


Рис. 3. Высокоэнергетический край спектров обратного рассеяния ионов $^4He^+$ с энергией 2,1 МэВ для пленки TiO_2:Pd^{2+}:
1 — до экспонирования; *2* — после экспонирования и промывки в водно-изопропанольной смеси; *3* — после кратковременного (в течение 10 с) осаждения никеля на палладиевые центры

Электронная библиотека БГУ

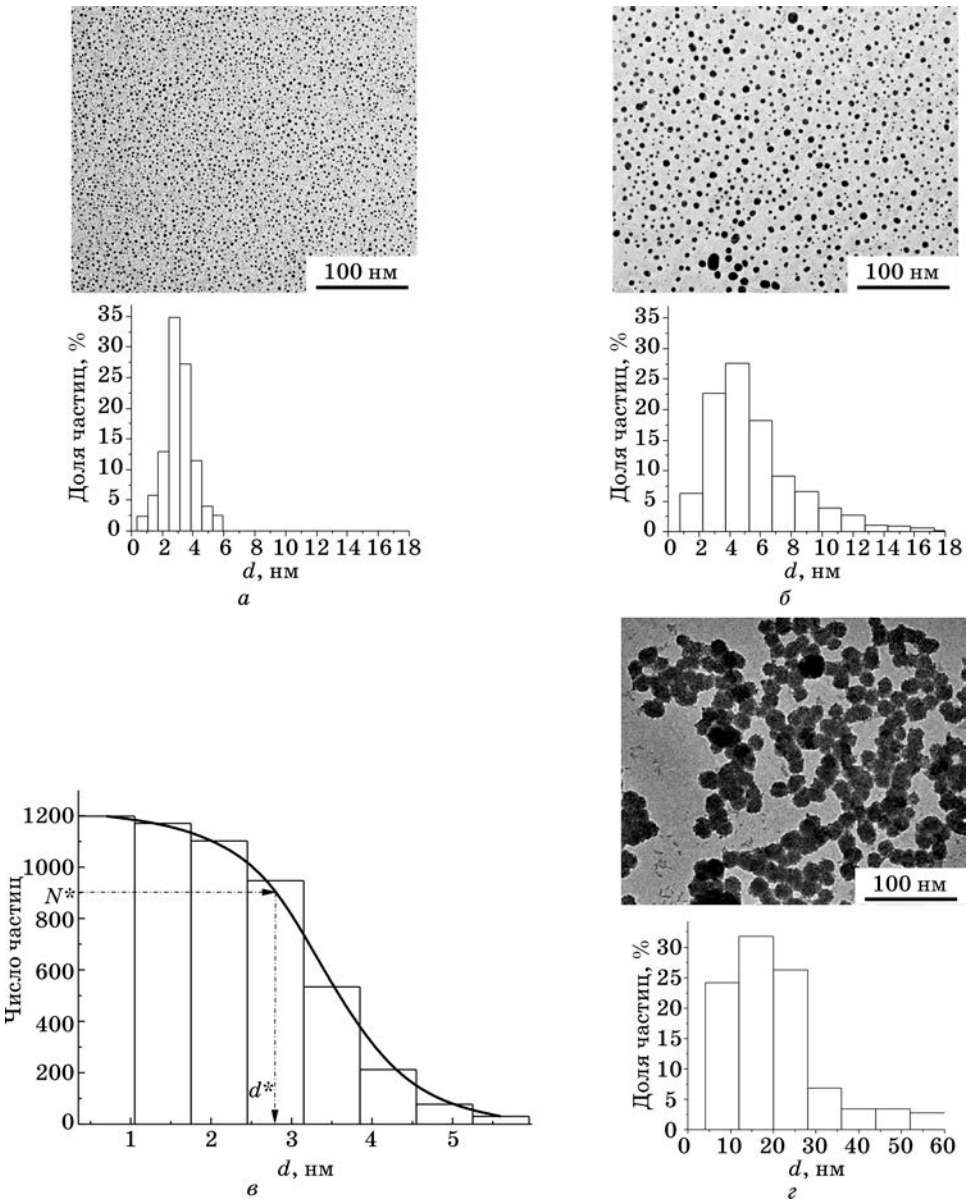
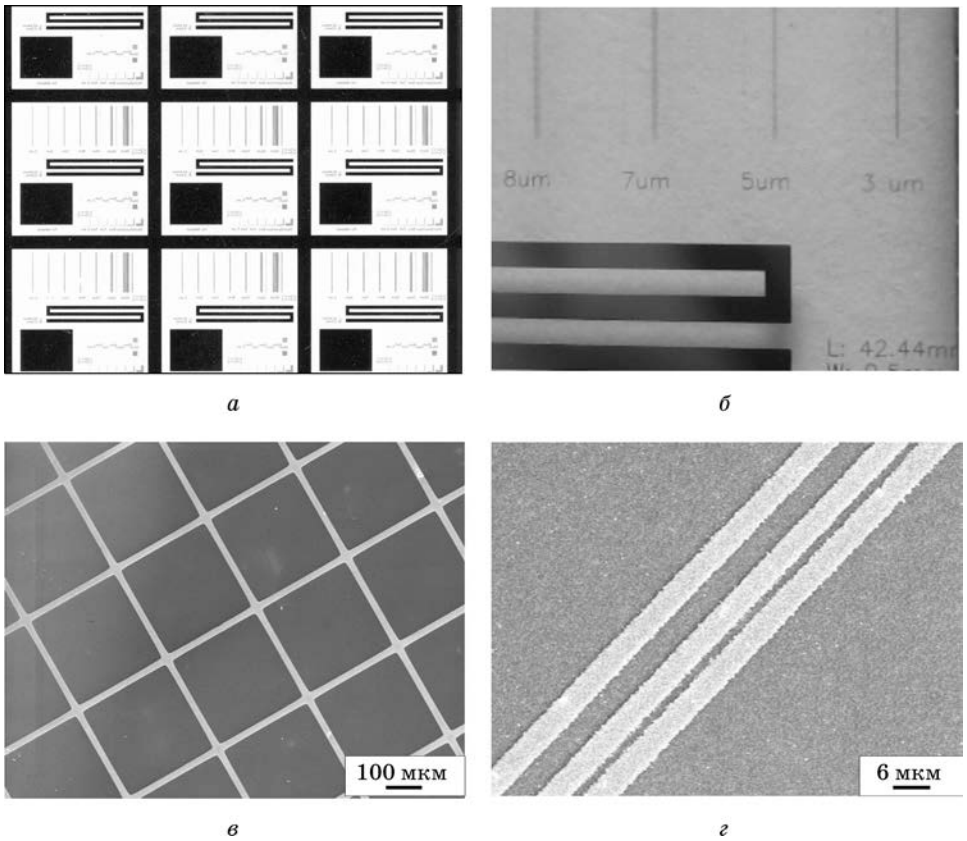


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения (просвечивающая электронная микроскопия) и соответствующие им гистограммы: *а* — для палладиевых центров, сформировавшихся в результате экспонирования пленки TiO_2:Pd^{2+} и ее промывки в водно-изопропанольной смеси; *б* — для частиц, образовавшихся после кратковременного (в течение 10 с) осаждения никеля на палладиевые центры; *в* — интегральная форма распределения, приведенного на рис. 4, *а*, использованная для оценки критического размера палладиевых частиц, устойчивых в гипофосфитном растворе осаждения никеля: *N** — число центров роста никелевой фазы, *d** — минимальный размер палладиевых частиц, сохранивших стабильность в растворе химического осаждения; *г* — электронно-микроскопические изображения и соответствующая гистограмма для частиц, образовавшихся после осаждения никеля на палладиевые центры в течение 30 с

Электронная библиотека БГУ

По данным электронной микроскопии (рис. 4, *а*), палладиевые частицы, образующиеся в пленках TiO_2:Pd^{2+} после экспонирования и промывки, имеют средний размер 3,3 нм при средней поверхностной концентрации ~1200 частиц/мкм^2. В то же время электронно-микроскопические изображения, полученные после кратковременного осаждения никеля на палладиевые центры (рис. 4, *б*), свидетельствуют о том, что число центров роста никелевой фазы не превышает 900 частиц/мкм^2. Это можно объяснить тем обстоятельством, что мелкие палладиевые частицы (размер которых, как следует из интегрального распределения, приведенного на рис. 4, *в*, менее 2,8 нм) неустойчивы в растворе химического осаждения. В то же время из спектров обратного резерфордовского рассеяния, приведенных на рис. 3, следует, что потери палладия на стадии инициирования осаждения никеля относительно невелики и, следовательно, растворение мелких палладиевых частиц сопровождается реосаждением палладия на более крупные. Полученная оценка критического размера палладиевых частиц, устойчивых в гипофосфитном растворе осаждения никеля, меньше значения ~4 нм, найденного ранее для палладиевых частиц, образу-



а *б* *в* *г*

Рис. 5. Никелевые рисунки, полученные на стекле (*а*, *б*), кремнии (*в*) и ITO (*г*) с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленки TiO_2:Pd^{2+}: *а*, *б* — оптическая микроскопия; *в*, *г* — сканирующая электронная микроскопия

Электронная библиотека БГУ

ющихся при фотолизе оксалата палладия [19], что указывает на дополнительную стабилизацию палладиевой нанофазы в матрице наноструктурного TiO_2.

Сформированные в первый момент никелевые центры продолжают монотонно расти в ходе химического осаждения (рис. 4, *г*), а их срастание приводит к образованию компактной никелевой пленки толщиной 0,1—0,2 мкм на экспонированных участках и формированию металлического рисунка, негативного по отношению к фотошаблону (рис. 5).

ЭФФЕКТЫ ВНУТРЕННЕГО ХИМИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ, ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И ИНВЕРТИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ В СЛУЧАЕ ПЛЕНОК TiO_2:Pd^{2+}

По сравнению с другими фоторегистрирующими системами, базирующимися на использовании полупроводниковых носителей фоточувствительности и растворов химического осаждения в качестве проявителей [7], пленки TiO_2:Pd^{2+}, содержащие щавелевую кислоту, характеризуются высоким уровнем фоточувствительности (свыше 10^4 Дж$^{-1}$см^2). В то же время использование в качестве химического сенсибилизатора гликолевой кислоты обеспечивает существенно меньший уровень фоточувствительности, не превышающий 10^3 Дж$^{-1}$см^2. Такое резкое повышение фоточувствительности в присутствии щавелевой кислоты можно объяснить тем обстоятельством, что захват фотодырок щавелевой кислотой, либо ее окисление за счет взаимодействия с фотогенерированными ОН-радикалами, сопровождается образованием анион-радикалов $CO_2^{\cdot -}$. Указанные радикалы обладают сильным восстановительным действием ($E(CO_2^{\cdot -}/CO_2) = -2{,}2$ В отн. н. в. э. [20]) и могут восстанавливать ионы Pd^{2+} в фотослое. Таким образом, в случае пленок, сенсибилизированных щавелевой кислотой, каждый акт захвата фотодырки сопровождается выделением радикальной частицы, восстановительная способность которой выше, чем у фотоэлектронов из TiO_2 (редокс-потенциал пары $CO_2^{\cdot -}/CO_2$ лежит на 1,5 В катоднее потенциала, соответствующего положению уровня Ферми в TiO_2, который, в свою очередь, может быть найден как потенциал начала протекания фототока в присутствии оксалат-ионов — рис. 6). Это эквивалентно наличию внутреннего усиления, аналогичного по своей природе эффекту удвоения тока, наблюдающемуся при фотоэлектрохимическом окислении некоторых органических веществ (спирты, формиат-ионы и др.) на полупроводниковых электродах.

Как видно из ИК-спектров, приведенных на рис. 7, на поверхности формирующих пленку частиц наноструктурного диоксида титана имеется большое количество гидроксильных групп (полоса поглощения с максимумом при ~3300 см$^{-1}$), которые, как и химический сенсибилизатор, способны окисляться фотодырками. Результатом захвата фотодырок поверхностными ОН-группами является фотополимеризация диоксида титана с образованием кислородных мостиков:

$$2\text{Ti—OH} + 2h^+ \rightarrow \text{—Ti—O—Ti—} + H_2O,$$

проявляющихся в ИК-спектре в виде дополнительной полосы поглощения с максимумом при 590 см$^{-1}$, лежащей на краю области, соответствующей колеба-

Электронная библиотека БГУ

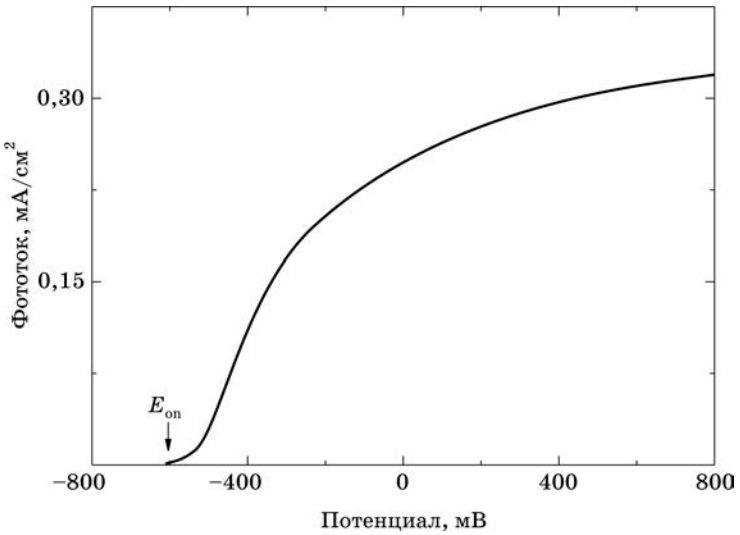


Рис. 6. Зависимость фототока от потенциала для электрода TiO_2/ITO. Электролит: 0,25 М K_2SO_4 + 0,05 М KHC_2O_4 + 0,05 М $H_2C_2O_4$ (pH = 1,7). E_{on} — потенциал начала протекания фототока

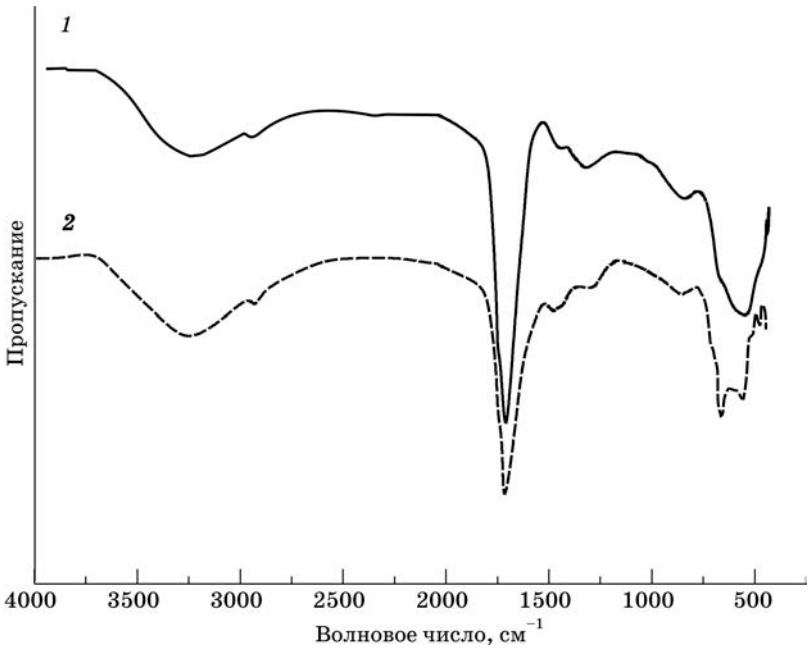


Рис. 7. ИК-спектры для пленки TiO_2:Pd^{2+}: *1* — до экспонирования; *2* — после экспонирования

Электронная библиотека БГУ

ниям связи Ti—O—Ti в диоксиде титана (см. рис. 7). Фотополимеризация, в свою очередь, приводит к накоплению внутренних напряжений, результатом чего является появление «гофра» субмикронного масштаба на атомно-силовых изображениях поверхности экспонированной пленки (рис. 8). Вымывание незаполимеризованного аморфного диоксида титана на стадии промывки в водно-изопропанольной смеси приводит к снятию напряжений, и поверхность пленки опять становится ровной (рис. 9). Следствием фотополимеризации является потеря аморфным TiO_2 растворимости, в результате чего фоточувствительный слой растворяется только на неэкспонированных участках и сохраняется на экспонированных. Способность к фотополимеризации позволяет пленкам TiO_2 выполнять также роль неорганического фоторезиста.

По данным ИК-спектроскопии (см. рис. 7), щавелевая кислота является основным дырочным акцептором в случае фоточувствительной пленки TiO_2:Pd^{2+}

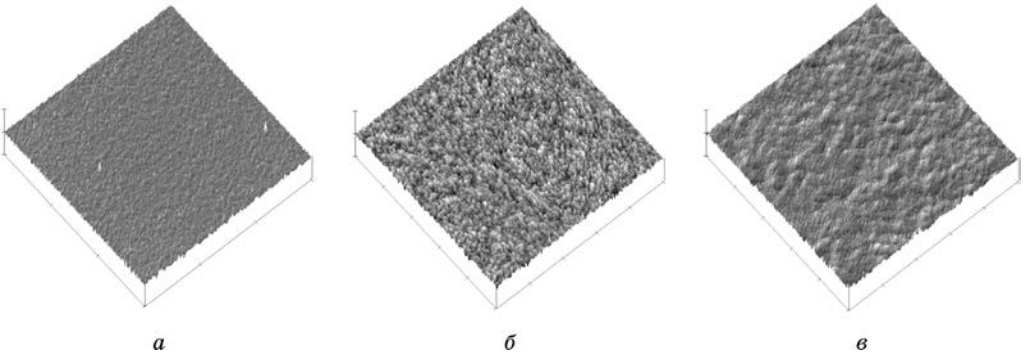


Рис. 8. Атомно-силовые изображения поверхности пленки TiO_2:Pd^{2+} (500×500 нм): *а* — до экспонирования; *б* — после экспонирования; *в* — после экспонирования и промывки в водно-изопропанольной смеси. Среднеквадратическое отклонение профиля поверхности: 0,4 нм (*а*); 1,1 нм (*б*); 0,6 нм (*в*)

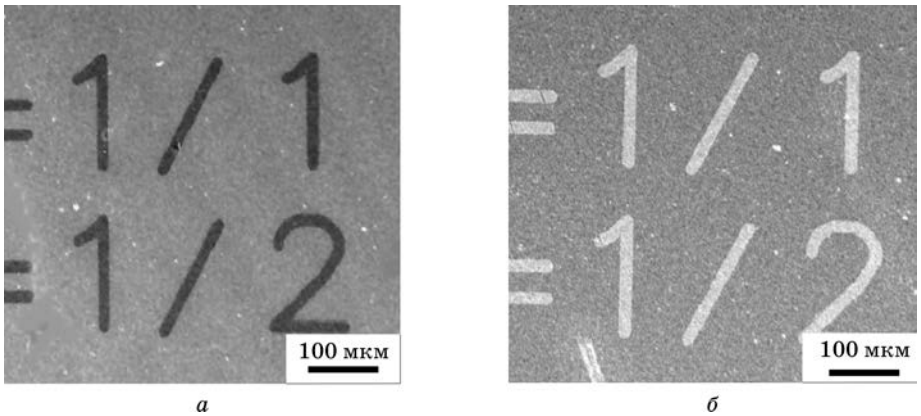


Рис. 9. Металлические рисунки негативного (*а*) и позитивного (*б*) типа, полученные при помощи одного и того же фотошаблона. Доза облучения: *а* — 500 мДж · $см^{-2}$; *б* — 1800 мДж · $см^{-2}$

Электронная библиотека БГУ

(концентрация поверхностных гидроксильных групп в ходе облучения падает незначительно), причем при умеренных экспозициях она расходуется лишь частично, и в облучаемом фотослое, таким образом, должен поддерживаться высокий темп захвата фотодырок, что обеспечивает эффективную защиту формирующегося скрытого изображения. В то же время с ростом экспозиции скрытое изображение на облученных участках пленки TiO_2:Pd^{2+} теряет способность инициировать химическое осаждение никеля, что можно объяснить окислением центров Pd(I), а также палладиевой нанофазы, образующейся в небольшом количестве при облучении. С другой стороны, если некоторое количество палладиевой нанофазы в этих условиях генерируется по механизму диспропорционирования, то, поскольку ее образование происходит в фотополимеризованной оксидной матрице, она является аморфной и обладает низкой каталитической активностью [13]. Такая пассивация экспонированных участков позволяет получать позитивные изображения на тех же пленках TiO_2:Pd^{2+}, варьируя дозу облучения (см. рис. 9). Очевидно, что на основе фотопассивации пленок TiO_2:Pd^{2+} и принудительного химического восстановления Pd(II), оставшегося на неэкспонированных участках, может быть разработан эффективный прямопозитивный процесс генерации металлических рисунков.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ПРОЦЕССОВ ФОТОСЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК TiO_2:Pd^{2+}

Специфический механизм фотоактивирования, характерный для пленок TiO_2:Pd^{2+}, делает размерные характеристики скрытого изображения нечувствительными к эффектам растекания фотоиндуцированного заряда и позволяет получать металлические рисунки не только на непроводящих, но и на проводящих подложках (ITO, вырожденный кремний и др.) [12—14]. При этом даже при использовании простых контактных кварцевых фотошаблонов могут быть получены никелевые элементы размером ~3 мкм. Дополнительным фактором, способствующим получению высококачественных рисунков, является постепенное увеличение индукционного периода для процесса химического осаждения никеля по мере приближения к краю нерезкого скрытого изображения, что позволяет управлять качеством рисунка, прерывая в нужный момент процесс химического никелирования. При химическом осаждении никелевый осадок прорастает в тонкую пленку TiO_2, что обеспечивает хороший электрический контакт с подложкой [12, 13]. Существенно также, что в процессе проявления фоточувствительного слоя TiO_2:Pd^{2+} диоксид титана на неэкспонированных участках полностью растворяется, открывая поверхность подложки, свободную от металлического рисунка. Формирующая рисунок пленка химически осажденного никеля имеет толщину ~0,1 мкм и характеризуется высоким удельным сопротивлением (2200 мкОм · см), которое может быть уменьшено за счет дополнительного химического либо гальванического осаждения меди, серебра, платины (например, осаждение на никелевом изображении пленки меди толщиной 0,5 мкм обеспечивает снижение сопротивления до 4—20 мкОм · см [13]). При этом, однако, вследствие латерального роста

Электронная библиотека БГУ

металлического осадка наблюдается изменение размерных характеристик элементов изображения (так, осаждение слоя меди толщиной 1 мкм на никелевую дорожку шириной 10 мкм приводит к увеличению ее ширины до 12 мкм).

Возможность получения металлических рисунков как на непроводящих, так и на проводящих подложках без использования фоторезистов, вакуумного напыления, а также без термообработки образцов, на которых формируется металлический рисунок, открывает перспективы различных практических приложений процесса селективного осаждения металлов с использованием фоточувствительных пленок TiO_2:Pd^{2+}, включая простое и эффективное получение токопроводящих дорожек, контактных площадок, электродных сборок для жидкокристаллических и плазменных дисплеев (в том числе, на крупноформатных подложках), формирование токосъемов для солнечных батарей, а также планарных нагревательных и резистивных элементов газовых сенсоров. Фотоселективное осаждение никеля позволяет также получать паттернированные катализаторы для выращивания индивидуальных углеродных нанотрубок и их массивов (рис. 10) [21].

Большая поверхностная концентрация палладиевых центров, формирующихся в результате экспонирования пленок TiO_2, высокая «выживаемость» указанных центров в гипофосфитном растворе химического никелирования и высокая селективность химического осаждения, обеспечивающая отсутствие вуали, открывают возможность получения никелевых рисунков субмикронного разрешения при использовании в качестве световых источников эксимерных лазеров, функционирующих на длине волны 193—157 нм, и традиционной проекционной техники экспонирования (в сочетании с фотошаблонами, имеющими топологию, которая обеспечивает фазовую коррекцию и коррекцию оптического эффекта близости [22]). Кроме того, поскольку пленки аморфного TiO_2, подвергнутые предварительной термо- или фотополимериза-

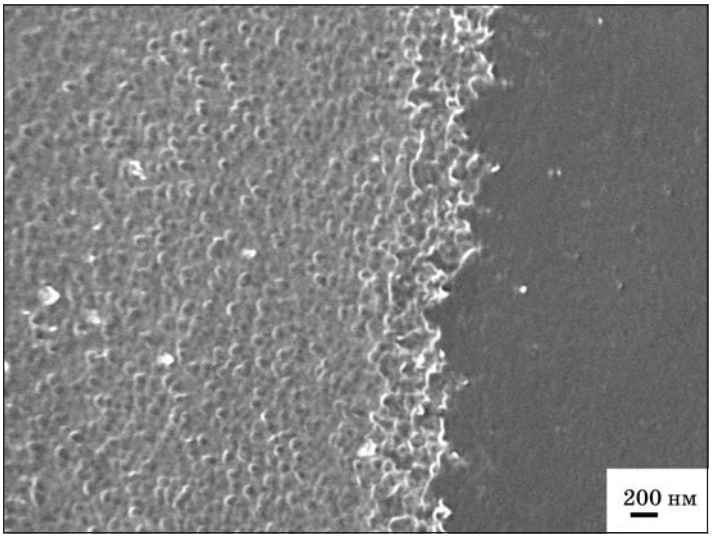


Рис. 10. Массив углеродных нанотрубок, выращенных на поверхности никелевого рисунка при 250 °С в реакторе барьерного разряда. Работа выполнена совместно с ИТМО НАН Беларуси

Электронная библиотека БГУ

ции, можно экспонировать в водной среде, то имеется возможность использования рассматриваемого фотопроцесса в иммерсионной фотолитографии [23], что может позволить дополнительно повысить разрешение за счет увеличения апертуры в контакте со средой с высоким коэффициентом преломления.

Кардинальным образом решить проблему перехода в область субмикронных размеров генерируемых металлических элементов позволяет использование для экспонирования электронного пучка либо синхротронного излучения. Выполненные исследования показали, что использование указанных средств экспонирования в сочетании с последующим химическим осаждением никеля позволяет получать никелевые рисунки с размером элементов 100 нм и менее (рис. 11). При этом дополнительным фактором, обеспечивающим повышение предельной разрешающей способности процессов фотоселективного осаждения с использованием пленок TiO_2:Pd^{2+}, является дополнительное повышение числа центров роста никелевой фазы (в 1,5 раза) при переходе к указанным источникам облучения по сравнению с традиционным экспонированием УФ-светом. Высокая чувствитель-

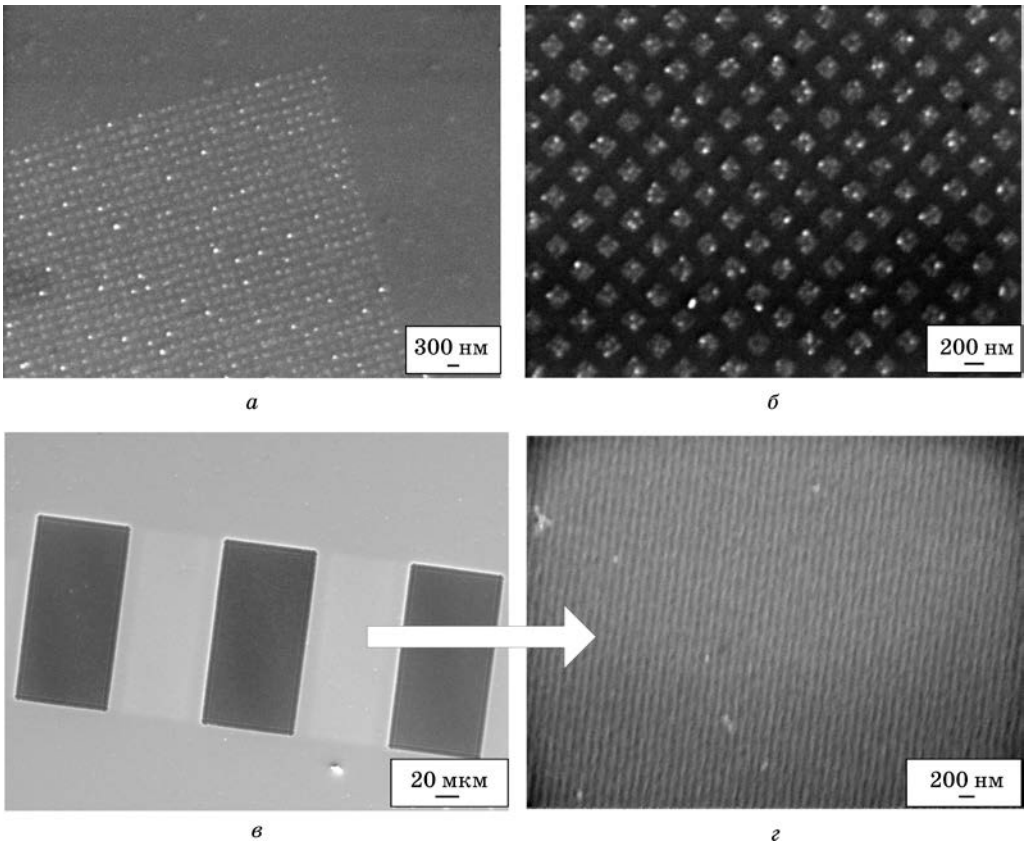


Рис. 11. Никелевые рисунки субмикронного разрешения, полученные с помощью электронно-лучевого облучения (*а*, *б*); с помощью синхротронного облучения (13,5 нм) (*в*, *г*). Стрелка показывает участок рисунка в виде параллельных линий шириной 100 нм, приведенный с увеличением

Электронная библиотека БГУ

ность пленок TiO_2 позволяет формировать рисунки при очень малых дозах облучения (менее 380 мкКл/см^2 в случае экспонирования электронным пучком), а с ростом дозовой нагрузки изображение инвертируется (наблюдается переход от негативного рисунка к позитивному) с сохранением высокого разрешения (см. рис. 11). Это, в частности, позволяет за счет варьирования интенсивности облучения получать металлические рисунки позитивного и негативного типа на одних и тех же фоточувствительных слоях TiO_2:Pd^{2+} и при унифицированной постобработке экспонированных слоев. При этом формирование негативных и позитивных рисунков может выполняться на различных участках поверхности одного и того же образца, что расширяет возможности получения планарных металлических элементов со сложной структурной организацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Свиридов В. В.*, *Болдырев В. В.*, *Луцкина* (*Гаевская*) *Т. В.*, *Браницкий Г. А.* // А. с. СССР № 318336. 1968.

2. *Свиридов В. В.*, *Болдырев В. В.*, *Рогач Л. П.*, *Луцкина* (*Гаевская*) *Т. В.* // А. с. СССР № 388662. 1968.

3. *Jonker H.*, *Dippel C. J.*, *Houtman H. J. et al.* // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 1.

4. *Berman E.* // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 50.

5. *McLeod G. L.* // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 93.

6. *Sviridov V. V.*, *Sokolov V. G.*, *Branitskii G. A.* // Signal AM. 1984. Bd. 12, № 4. S. 211.

7. *Свиридов В. В.* Фотографические процессы с физическим несеребряным проявлением // Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А. Л. Картужанского. Л., 1984. С. 242—307.

8. *Yoshiki H.*, *Kitahara H.*, *Hashimoto K.*, *Fujishima A.* // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142, № 12. P. L235.

9. *Sun R. D.*, *Tryk D. A.*, *Hashimoto K.*, *Fujishima A.* // Electrochem. Solid-State Lett. 1998. Vol. 1, № 1. P. 29.

10. *Нечепуренко Ю. В.*, *Соколов В. Г.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. кинематогр. 1993. Т. 38, № 6. С. 61.

11. *Noh C. H.*, *Kim J. Y.*, *Hwang O. C. et al.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8, № 1. P. 1.

12. *Byk T. V.*, *Sokolov V. G.*, *Gaevskaya T. V. et al.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. Vol. 10, № 6. P. 63.

13. *Byk T. V.*, *Sokolov V. G.*, *Gaevskaya T. V. et al.* // J. Photochem. and Photobiol. 2008. Vol. 193, № 1. P. 56.

14. *Скорб Е. В.*, *Соколов В. Г.*, *Бык Т. В. и др.* // Химия высок. энергий. 2008. Т. 42, № 2. С. 158.

15. *Kulak A. I.* Metal nanoparticles on semiconductor surfaces: electrochemistry and photocatalysis // Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors / Ed. A. I. Kokorin, D. W. Bahnemann. Utrecht, 2003. P. 153—182.

16. *Kelly J. J.*, *Vondeling J. K.* // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122, № 8. P. 1103.

17. *Кулак А. И.* Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск, 1986.

18. *Стахеев А. Ю.*, *Ткаченко О. П.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 12. С. 2119.

19. *Браницкий Г. А.*, *Воробьева Т. Н.*, *Свиридов В. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1975. № 2. С. 3.

20. *Chang M.-M.*, *Saji T.*, *Bard A. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, № 16. P. 5399.

21. *Жданок С. А.*, *Горбатов С. В.*, *Михайлов А. А. и др.* // Инженер.-физ. журн. 2008. Т. 81, № 2. С. 203—205.

22. *Wong A. K.* Resolution enchantment techniques of optical lithography. Washington, 2001.

23. *Dammel R. R.*, *Houlighan F. M.*, *Sakamuri R. et al.* // J. Photopolymer Sci. Technol. 2004. Vol. 17, № 4. P. 587.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

М. В. Артемьев

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК

В последние годы новый импульс к развитию получила область науки, связанная с методами формирования и исследованием оптических свойств металлических наноструктур. Этот интерес связан в первую очередь с возможностью практического применения таких наноструктур в квантовых оптических компьютерах, микро- и наносенсорах. В основе таких приложений лежит фундаментальный оптический эффект возбуждения поверхностных плазмонов. Поверхностные плазмоны представляют собой электромагнитные возбуждения электронной плазмы металла на границе металл — диэлектрик, сопровождающиеся флуктуациями плотности поверхностного заряда [1]. Поверхностные плазмоны способны переносить энергию оптического диапазона на микронные расстояния, что представляет особенный интерес для создания плазмонных нановолноводов для оптического сопряжения и обработки информации в интегральных схемах будущего поколения с размерами элементов менее 0,1 мкм. Наиболее эффективными с точки зрения возбуждения и переноса поверхностных плазмонов являются серебряные и золотые наноструктуры. В силу особенностей фундаментальных оптических свойств этих двух металлов, в них возможно возбуждение плазмонов с энергиями в видимом диапазоне и перенос без существенных потерь на расстояния до десятка микрон.

В настоящее время опубликовано значительное количество исследований по методам формирования и оптическим свойствам плазмонных наноструктур. В частности, методами электронной литографии сформированы различные волноводные элементы, включая разветвители, переключатели, а также нанозеркала и концентраторы с размерами менее длины волны света [2]. Однако в большинстве работ поверхностные плазмоны возбуждались посредством воздействия внешнего электромагнитного поля на границу металл — диэлектрик. В случае же использования оптических плазмонных наноэлементов в интегральных схемах необходимо встраивание источника и приемника излучения нанометровых размеров непосредственно в схему. В качестве такого источника оптического излучения могут использоваться квантовые точки — полупроводниковые наноструктуры пониженной размерности. Квантовые точки, полученные методами молекулярно-лучевой эпитаксии и методами коллоидной химии, обладают ря-

Электронная библиотека БГУ

дом уникальных оптических свойств. В частности, квантовые точки могут эффективно поглощать и излучать свет в виде люминесценции или электролюминесценции в широком спектральном диапазоне от ближней УФ до ближней ИК-области, в зависимости от размера и химического состава точек. Квантовые точки обладают узкой спектральной полосой излучения и высокой фотостабильностью [3]. Использование квантовых точек, полученных методами коллоидной химии, представляет несомненный интерес в силу доступности и малой затратности метода. С другой стороны, металлические плазмонные наноструктуры могут быть получены также либо методами коллоидной химии, либо с использованием сложных и дорогостоящих методов электроннолучевой литографии.

Таким образом, с научной и практической точки зрения представляет несомненный интерес реализация методами коллоидной химии композитных оптических наноструктур на основе металлических плазмонных нанопроводов в контакте с полупроводниковыми нанокристаллами (квантовыми точками). Изложенные ниже результаты являются плодами успешного сотрудничества двух научных коллективов: лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ и группы профессора У. Воггон из Технического университета г. Дортмунд (Германия).

Выполнение данных исследований разбивалось на ряд логических этапов. На первом этапе разрабатывались методики химического формирования серебряных нанопроволок микронной длины. На втором этапе проводилась химическая модификация поверхности серебряных нанопроволок с целью формирования диэлектрической оболочки необходимой толщины и осаждения на ее поверхности квантовых точек селенида кадмия, полученных ранее методами коллоидной химии. На последнем этапе проводились оптические исследования полученных наноструктур с целью изучения возможности возбуждения поверхностных плазмонов в серебряных нанопроволоках посредством переноса энергии от оптически возбужденных квантовых точек.

Синтез серебряных нанопроволок микронной длины осуществлялся посредством химического восстановления ионов серебра в этиленгликоле на поверхности платиновых зародышей диаметром 5 нм в присутствии модификатора роста — поливинилпирролидона. Был получен ряд серебряных нанопроволок диаметром около 150 нм и длиной от нескольких микрон до десятков микрон [4]. На следующем этапе проводилось химическое наращивание оболочки SiO_2 на поверхности серебряных нанопроволок с целью последующего исследования зависимости эффективности экситон-плазмонного переноса энергии от расстояния между квантовыми точками и металлической поверхностью. Наращивание оболочки SiO_2 проводилось в несколько стадий: активирование поверхности серебра с помощью меткаптопропилтриметоксисилана (МПТС), наращивание оболочки SiO_2 посредством щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), активирование поверхности SiO_2 с помощью МПТС к осаждению квантовых точек CdSe из коллоидного раствора. Для проведения сравнительных оптических экспериментов были приготовлены также полые SiO_2 нанопроволоки посредством химического травления серебряного ядра в аммиаке при комнатной температуре. На следующей стадии нанокристаллы CdSe/ZnS типа ядро — оболочка, синтезированные ранее, осаждались на поверхность SiO_2 оболочки из коллоидного раствора в трихлорэтилене за счет образования S—Zn связи между молекулами МПТС и поверхностными атомами цинка нанокристаллов [4]. Схематически стадии формирования Ag/SiO_2 нанопроволок с квантовыми точками CdSe на поверхности представлены на рис. 1.

Электронная библиотека БГУ

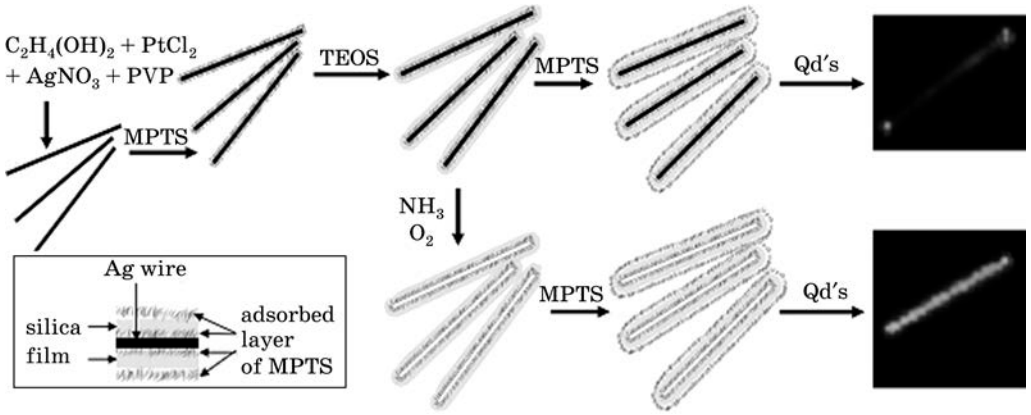


Рис. 1. Схема процесса формирования серебряных нанопроволок, формирования SiO_2 оболочки на поверхности нанопроволок, а также полых SiO_2 нанопроволок и осаждения на их поверхность квантовых точек CdSe:
MPTS — меткаптопропилтриметоксисилан, TEOS — тетраэтоксисилан,
Qd's — квантовые точки CdSe/ZnS

На рис. 2 представлены электронномикроскопические снимки серебряных нанопроволок с SiO_2 оболочкой различной толщины. Из рисунка видно, что поверхность серебряных нанопроволок является гладкой с размером шероховатостей менее 5 нм, единичные же серебряные нанопроволоки являются монокристаллическими. Оболочка SiO_2 является гомогенной с размером шероховатостей порядка 5 нм.

Оптические свойства нанопроволок Ag/SiO_2 с квантовыми точками CdSe/ZnS и без них изучались с помощью микролюминесцентной установки с высоким

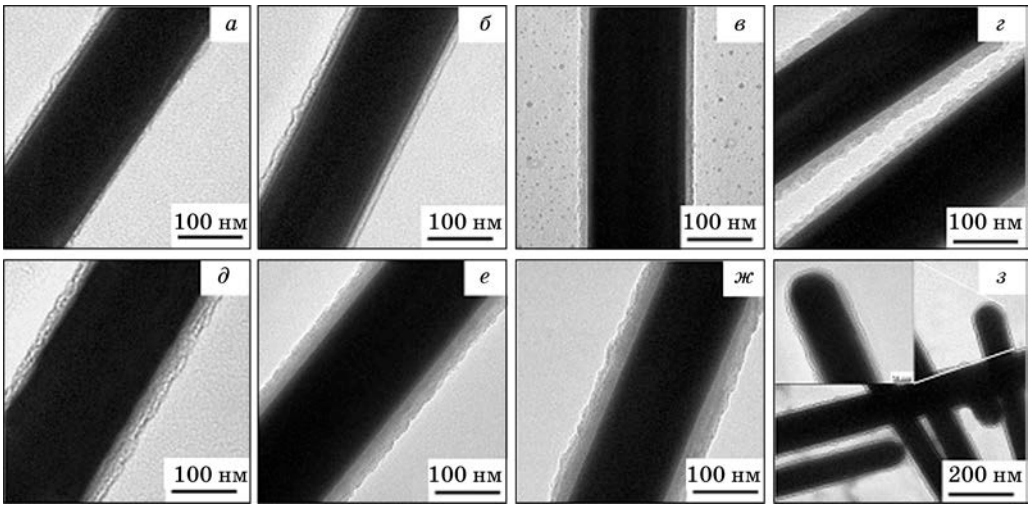


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения серебряных нанопроволок с оболочкой SiO_2 различной толщины

Электронная библиотека БГУ

пространственным и спектральным разрешением. В качестве источника оптического возбуждения использовался Ar^+-ионный и Nd-YAG лазеры, а также источник белого света. Первичным актом оптического возбуждения системы является поглощение фотона квантовой точкой и генерация связанной электрон-дырочной пары (экситона). На следующей стадии экситон рекомбинирует по нескольким возможным механизмам:

а) безызлучательная рекомбинация по фононному механизму;

б) излучательная рекомбинация с высвечиванием фотона (люминесценция);

в) перенос энергии от экситона к плазмону (экситон-плазмонное взаимодействие).

В соответствии с поставленной задачей наиболее актуальным является последний механизм, приводящий к непрямой генерации плазмона в металле через перенос энергии от экситона к плазмону. Данный механизм должен приводить к генерации поверхностных плазмонов в Ag/SiO_2 нанопроволоке с энергиями, соответствующими энергии, высвобождающейся при рекомбинации экситона. Возбужденные поверхностные плазмоны могут распространяться вдоль серебряной нанопроволоки на границе раздела Ag/SiO_2 и рассеиваться (высвечиваться) в пространство на участках с высокой кривизной поверхности, например на торцах нанопроволоки. Таким образом, признаком непрямого возбуждения плазмонов в Ag/SiO_2 нанопроволоке с последующим распространением и рассеянием на дефектах может служить преимущественное излучение на торцах единичной Ag/SiO_2 нанопроволоки на длине волны люминесценции квантовых точек CdSe. На рис. 3 представлено микрофотолюминесцентное изображение единичной нанопроволоки Ag/SiO_2 с квантовыми точками CdSe на поверхности.

На рис. 3 видно, что основная часть излучения нанопроволоки приходится на ее торцы. Нет оснований считать, что плотность квантовых точек CdSe на торцах Ag/SiO_2 нанопроволоки существенно превышает таковую на боковой поверхности. Таким образом, преимущественное излучение с торцов единичной нанопроволоки является доказательством ее плазмонной природы [5]. Для сравнения было проведено исследование единичной пустотелой нанопроволоки SiO_2 с вытравленным серебряным ядром и с квантовыми точками на поверхности. Установлено, что в этом случае микрофотолюминесцентное изображение полностью однородно вдоль всей нанопроволоки SiO_2 без заметной концентрации излучения на торцах. В случае SiO_2 нанопроволоки без металлического ядра излучение формируется за счет собственной люминесценции квантовых точек. Дополнительными исследованиями установлено наличие существенной поляризации излучения с торцов единичной Ag/SiO_2 нанопроволоки с квантовыми точками. Поляризация излучения линейна вдоль нано-

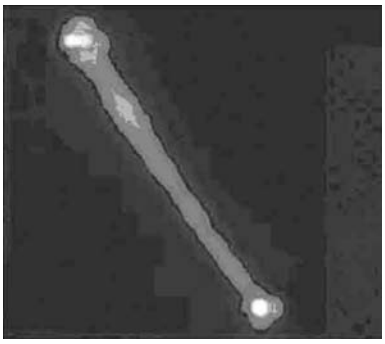


Рис. 3. Микрофотолюминесцентное изображение (в шкале интенсивности) излучения единичной Ag/SiO_2 нанопроволоки с квантовыми точками CdSe на поверхности. Длина волны возбуждения — 532 нм, длина волны регистрации — 635 нм. Толщина SiO_2 оболочки — 22 нм

Электронная библиотека БГУ

проволоки, что также является подтверждением плазмонного механизма формирования микрофотолюминесцентного изображения нанопроволоки (собственная люминесценция квантовых точек деполяризована) [4].

Весьма важным результатом работы явилось наблюдение зависимости экстремального характера интенсивности плазмонного излучения от среднего расстояния между квантовыми точками и металлической поверхностью. На рис. 4 представлены кривые зависимости интенсивности излучения с торцов и боковой поверхности единичных Ag/SiO_2 нанопроволок с квантовыми точками от толщины оболочки SiO_2.

Из рис. 4 следует, что при толщине оболочки SiO_2 порядка 15 нм наблюдается максимальное значение плазмонного излучения нанопроволок. Данный график демонстрирует экстремальный характер экситон-плазмонного взаимодействия в системе серебряная нанопроволока — квантовые точки в зависимости от расстояния между квантовыми точками и металлической поверхностью. При расстояниях менее 15 нм эффективность экситон-плазмонного взаимодействия падает вследствие увеличения вероятности безызлучательной релаксации экситонов в квантовых точках за счет диполь-дипольного взаимодействия с зеркальным диполем на металлической поверхности [5]. При увеличении расстояния более 15 нм экситон-плазмонное взаимодействие уменьшается вследствие его локального характера и квантовые точки начинают излучать в пространство по люминесцентному механизму.

С использованием набора Ag/SiO_2 нанопроволок разной длины с квантовыми точками на поверхности проведено исследование влияния длины нанопроволок на интенсивность торцевого излучения. Установлено, что для длины волны излучения 605 нм максимальная длина нанопроволоки составляет по-

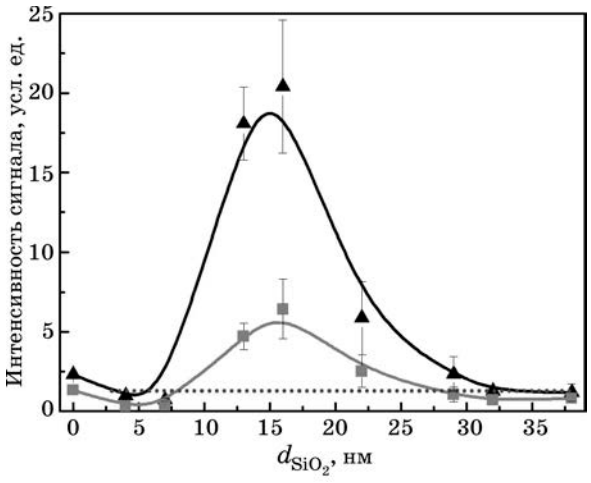


Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения с торцов (треугольники) и боковой поверхности (квадраты) набора единичных Ag/SiO_2 нанопроволок с квантовыми точками от толщины SiO_2 оболочки. Длина волны возбуждения — 532 нм, длина волны детектирования — 605 нм

Электронная библиотека БГУ

рядка 13 мкм. В результате использования квантовых точек с различной длиной волны люминесценции, от 545 до 809 нм, впервые установлена дисперсионная зависимость длины пробега плазмона в Ag/SiO_2 нанопроволоках [5]. Детальное исследование спектральных свойств плазмонного излучения в Ag/SiO_2 нанопроволоках с квантовыми точками позволило обнаружить спектральные модуляции, связанные с функционированием нанопроволок как плазмонных нанорезонаторов. Исследование интерференционных эффектов в серебряных нанопроволоках позволило впервые измерить групповую скорость плазмонов в зависимости от энергии плазмонов [6].

Таким образом, в данной работе была реализована технология синтеза композитных серебряных нанопроволок с SiO_2 оболочкой контролируемой толщины и люминесцентными квантовыми точками на поверхности. С помощью микрофотолюминесцентной спектроскопии продемонстрирована возможность использования квантовых точек для непрямого возбуждения поверхностных плазмонов в композитных серебряных нанопроволоках через механизм экситон-плазмонного переноса энергии. Показана возможность использования композитных серебряных нанопроволок в качестве плазмонных волноводов субволнового сечения для переноса оптического сигнала на расстояние до 10 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raether H. H.* Surface Plasmons. Berlin, 1988.
2. *Ebbesen T. W., Genet C., Bolzhevolnyi S. I.* // Physics Today. 2008. Vol. 61. P. 44—50.
3. *Nabiev I., Sukhanova A., Artemyev M., Oleinikov V.* Fluorescent colloidal particles as detection tools in biotechnology systems // Colloidal nanoparticles in biotechnology / ed. A. Elaissari. N. Y., 2008. P. 133—168.
4. *Fedutik Yu., Temnov V., Woggon U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 14939—14945.
5. *Fedutik Yu., Temnov V., Schöps O. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 136802-1—136802-4.
6. *Allione M., Temnov V., Fedutik Yu. et al.* // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 31—35.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская,
Ю. Н. Бекиш, С. К. Позняк**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к процессам их осаждения и физико-механическим свойствам. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных сплавов, диапазон свойств которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденных металлов. Особое внимание уделяется покрытиям, легированным неметаллическим компонентом, которые обнаруживают ряд новых свойств по сравнению со свойствами покрытий из металлических сплавов и чистых металлов. Среди данных покрытий весьма перспективны борсодержащие покрытия металлов подгруппы железа и их сплавов: никель—бор, кобальт—бор, железо—бор, никель—кобальт—бор, никель—железо—бор, так как они характеризуются улучшенными физико-механическими, химическими и электрическими свойствами [1—6].

Возможными методами нанесения борсодержащих покрытий являются термическое борирование поверхности, закалка из расплава, вакуумные технологии термического испарения и ионного распыления, а также химическое и электрохимическое осаждение из водных растворов [7, 8]. Реализация ряда методов сопряжена со значительными энергозатратами или использованием сложного и дорогостоящего оборудования.

Преимуществом получения борсодержащих покрытий методом электрохимического осаждения является возможность его осуществления при невысокой температуре, вплоть до комнатной. Электрохимическое осаждение борсодержащих покрытий обеспечивает равномерное распределение неметаллического компонента по всей глубине покрытия, позволяет получать покрытия любой толщины на различных подложках.

В данной работе рассмотрены особенности получения покрытий никель—бор в присутствии различных борсодержащих соединений — производных амин-боранов и бороводородов методом электрохимического осаждения, а также влияние природы и концентрации борсодержащих соединений на химический и фазовый состав покрытий, их структуру, морфологию и коррозионно-электрохимическое поведение в растворе хлорида натрия, физико-механические и электрические свойства.

Электронная библиотека БГУ

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение никелевых и никель—бор покрытий проводили на медную подложку из раствора состава (моль/л): сульфат никеля — 0,85; хлорид никеля — 0,15; борная кислота — 0,5; сульфат натрия — 0,4 в гальваностатическом режиме (i_k = 2 А/дм^2) при температуре 20—50 °С, pH раствора 4,0—4,5. В качестве борсодержащих соединений использовали декагидрокловодекаборат натрия, морфолин-боран, диметиламин-боран и триметиламин-боран. Толщина покрытий составляла 6—30 мкм в зависимости от требований эксперимента. Количество бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования в присутствии маннита [9]. Скорость осаждения, толщину покрытий и выход по току определяли гравиметрически. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием CoK_α излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Параметр элементарной ячейки $\boldsymbol{a}$ определяли по дифракционной линии 311. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уширению рефлексов (эффект дефектности структуры не учитывали) [10]. Микрорельеф поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Прогрев аморфных покрытий проводили на воздухе в течение 20 мин при температуре 250—400 °С с шагом 50 °С и при температуре 700 и 850 °С. Поляризационные кривые, используемые для оценки коррозионной стойкости исследуемых покрытий, регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50—1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод, рабочим электродом служили никелевые покрытия или никель—бор с разным содержанием бора толщиной 20 мкм и общей площадью 1 см^2, электрохимически осажденные на медную фольгу. Все измерения проводили при температуре 20 ± 1 °С и естественной аэрации (без перемешивания) в 3,5 % растворе NaCl.

Триботехнические испытания покрытий (толщина 30 мкм) проводили на автоматизированном трибометре АТВП, оснащенном специально разработанным устройством для измерения коэффициента трения [11]. Измерение триботехнических характеристик осуществляли в условиях сухого трения при удельной нагрузке p_a = 1 МПа. Микротвердость покрытий (толщина 20 мкм) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н с выдержкой в течение 10 с. Переходное (контактное) электрическое сопротивление покрытий определяли методом, основанным на измерении сопротивления точечного контакта контролируемого покрытия с эталонным электродом при нагрузке 40 г (ГОСТ 9.302-88).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что при электрохимическом осаждении никеля в присутствии декагидрокловодекабората натрия (ДГКДБ), морфолин-борана (МБ), диметиламин-борана (ДМАБ) и триметиламин-борана (ТМАБ) происходит включение бора в покрытие. Скорость осаждения никеля и сплава

Электронная библиотека БГУ

никель—бор во всех случаях составляет 25 ± 2 мкм/ч при i_k = 2 А/дм^2 и 20 °С. Количество соосаждаемого бора определяется концентрацией и природой борсодержащего соединения. На рис. 1 приведена зависимость содержания бора в покрытии от концентрации изучаемых борсодержащих соединений. При введении в электролит никелирования ДГКДБ и увеличении его концентрации до 0,12 моль/л содержание бора в покрытии никель—бор возрастает до ~28 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации ДГКДБ приводит к протеканию процесса химического восстановления Ni(II) в объеме раствора с образованием мелкодисперсных частиц никеля. При увеличении концентрации амин-боранов до ~0,005 моль/л содержание бора в пленках возрастает до ~3—6 ат. % в зависимости от природы борсодержащего соединения. Дальнейшее повышение концентрации амин-боранов приводит к незначительному росту содержания бора: в присутствии ТМАБ максимальное количество соосаждающегося бора составляет ~4 ат. %, в присутствии ДМАБ — ~5 ат. %, МБ — ~9 ат. %.

Введение амин-боранов в электролит никелирования приводит к уменьшению выхода по току с 95—97 до 90—93 % и смещению потенциала осаждения покрытий никель—бор в область более электроотрицательных значений (от φ = −1,005 В для никелевого покрытия до φ = −1,050 В для покрытия никель—бор). Связано это, по-видимому, с тем, что производные амин-боранов сорбируются на растущей поверхности никеля и каталитически распадаются до элементарного бора, водорода и амина. Последний затрудняет электрохимическое восстановление Ni(II).

Количество включаемого бора в ряду МБ — ДМАБ — ТМАБ уменьшается. В данном ряду увеличивается льюисовская основность амина, входящего в состав нейтрального комплекса борана, что приводит к упрочнению связи бор—азот. Количество соосаждающегося бора, по-видимому, определяется прочностью связи бор—азот в амин-боране.

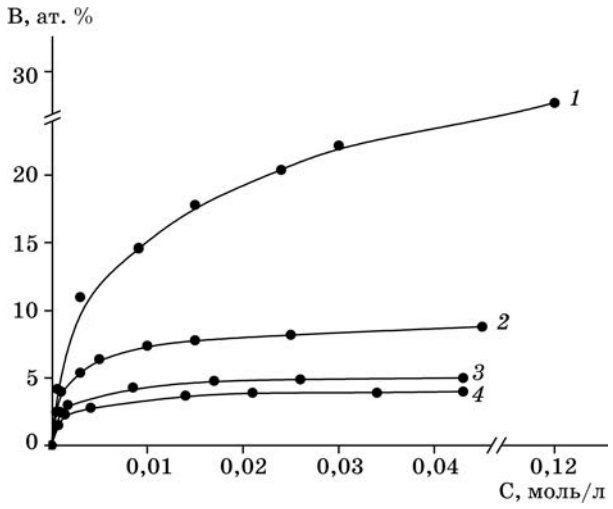


Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытиях Ni—B от концентрации борсодержащего соединения: *1* — ДГКДБ; *2* — МБ; *3* — ДМАБ; *4* — ТМАБ

Электронная библиотека БГУ

Потенциал осаждения покрытий никель—бор в присутствии ДГКДБ также смещается в сторону отрицательных значений (до $\varphi = -1{,}025$ В) по сравнению с никелевым покрытием. Выход сплава по току в случае никель—бор, полученного в присутствии ДГКДБ при его концентрации ≥ 0,006 моль/л, превышает 100 %, что свидетельствует о протекании сопряженного химического процесса восстановления Ni(II) декагидрокловодекаборатом натрия на поверхности катода. С увеличением температуры от 20 до 50 °С и катодной плотности тока от 0,5 до 5,0 А/дм^2 количество соосаждаемого бора изменяется незначительно и при i_k = 0,5 А/дм^2 и T = 50 °С достигает максимального значения ~30 ат. %.

В табл. 1 приведены результаты рентгенографических исследований никелевых покрытий и покрытий никель—бор. Вышеуказанные покрытия имеют кубическую гранецентрированную решетку (ГЦК). Основными направлениями роста покрытий из никеля являются [100] и [111]. Направление [100] соответствует свободному типу роста для электрохимически осаждаемого никеля. Появление текстуры <111> свидетельствует о протекании процесса выделения водорода на катоде, что, согласно литературным данным [12], приводит к повышению pH вблизи катода и образованию $Ni(OH)_2$.

Таблица 1

Кристаллографические ориентации и области когерентного рассеяния покрытий никеля и никель—бор

Добавка	Содержание бора, ат. %	Кристаллографическая ориентация (hkl) Относительная интенсивность пиков (I/I_{100}), %				ОКР, Å
		(111)	(200)	(220)	(311)	
—	—	17	100	2	3	350—400
ДГКДБ	4	100	14	4	10	120—150
	8	100	5	4	4	~120
	10	100	—	—	—	~100
МБ	4	54	100	7	10	150—200
	6	100	8	6	45	100—150
	8	100	—	—	—	40—50
ДМАБ	3	100	39	14	15	200—250
	5	100	—	—	—	50—70
ТМАБ	2	100	60	43	41	150—200
	4	73	—	100	—	60—80

Включение 4 ат. % бора при получении покрытий в присутствии ДГКДБ приводит к перераспределению интенсивностей между рефлексами 111 и 200 и уменьшению размеров областей когерентного рассеяния от 350—400 до 120—150 Å (см. табл. 1). Самым интенсивным становится рефлекс 111, относительная интенсивность рефлексов 220 и 311 также незначительно возрастает. По мере увеличения содержания бора до ~8 ат. % интенсивность рефлексов 200, 311 уменьшается, а при 10 ат. % эти рефлексы исчезают, уменьшается также ОКР до 100 Å (см. табл. 1).

В присутствии амин-боранов при включении небольших количеств бора (2 ат. % в случае ТМАБ, 3 ат. % — ДМАБ и 4 ат. % — МБ) основными направ-

Электронная библиотека БГУ

лениями роста покрытий никель—бор остаются [111] и [100]. В отличие от декагидрокловодекабората натрия в присутствии амин-боранов интенсивность рефлекса 220 больше и увеличивается в ряду МБ — ДМАБ — ТМАБ. Согласно литературным данным [12], увеличение интенсивности рефлекса 220 связано с замедлением процесса десорбции водорода, образующегося в результате электроосаждения сплава никель—бор. Покрытия, полученные в присутствии ТМАБ, наиболее хрупкие, что косвенно может свидетельствовать об увеличении доли включенного в покрытие водорода. С ростом содержания бора в покрытиях никель—бор, полученных в присутствии амин-боранов, размер кристаллитов уменьшается в 2,5—4 раза (см. табл. 1). Рентгеноаморфные покрытия в присутствии амин-боранов не образуются.

Включение 4 ат. % бора приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки до a = 3,518 Å в случае с МБ и 3,508 Å в случае с ДГКДБ. Уменьшение периода кристаллической решетки может быть связано с замещением атомов никеля, имеющих больший атомный радиус (r_{Ni} = 1,24 Å), на атомы бора с меньшим атомным радиусом (r_B = 0,97 Å). Расчет параметра кристаллической решетки сплава Ni—B, проведенный в предположении замещения атомов никеля атомами бора, дает существенно более низкие значения a, чем регистрируемые в эксперименте (для сплава с 4 ат. % бора $a_{расч}$ = 3,493 Å). Поскольку известно, что атомы бора из-за небольших размеров могут занимать октаэдрические пустоты в ГЦК решетке никеля, то можно полагать, что поликристаллические покрытия Ni—B представляют собой твердый раствор бора в ГЦК решетке никеля смешанного замещенно-внедренного типа. Образование в решетке никеля твердого раствора замещения бора может свидетельствовать о соосаждении его в элементарном виде. Включение бора в никелевое покрытие и увеличение его содержания приводит к уменьшению размеров ОКР от 350—400 нм для никелевых покрытий до 40—50 нм для покрытий Ni—B поликристаллической структуры, полученных в присутствии морфолинборана (см. табл. 1). Покрытия с содержанием бора 20 ат. % и более рентгеноаморфны (рис. 2, *а*, 3, *а*).

Прогрев аморфных покрытий Ni—B (содержание бора 20 ат. %) показал, что процесс кристаллизации практически полностью завершается при 280 °C с образованием преимущественно кристаллической фазы Ni_3B (пространственная группа: Pbnm; a = 0,4388 нм, b = 0,5196 нм и c = 0,6615 нм). На месте размытого диффузного максимума, характерного для аморфного состояния вещества, формируется рентгеновский спектр с острыми дифракционными линиями (рис. 2, *б*). Отличие параметров кристаллической решетки фазы Ni_3B от параметров, приведенных в картотеке (PDF 65-2409: a = 0,4389 нм, b = 0,5211 нм и c = 0,6619 нм), может свидетельствовать о дефиците бора в соединении Ni_3B, по сравнению со стехиометрическим составом. Увеличение концентрации бора до 25 ат. % приводит к стабилизации аморфной фазы. В частности, после прогрева аморфного покрытия Ni—B (содержание бора 25 ат. %) при 280 °C процесс кристаллизации сплава не завершается, дифракционная картина свидетельствует об аморфно-кристаллическом состоянии образца (рис. 3, *б*). После прогрева при 300 °C кристаллизация покрытия полностью завершается с выделением фазы Ni_3B (рис. 3, *в*). Параметры кристаллической решетки образующейся фазы борида никеля соответствуют ли-

Электронная библиотека БГУ

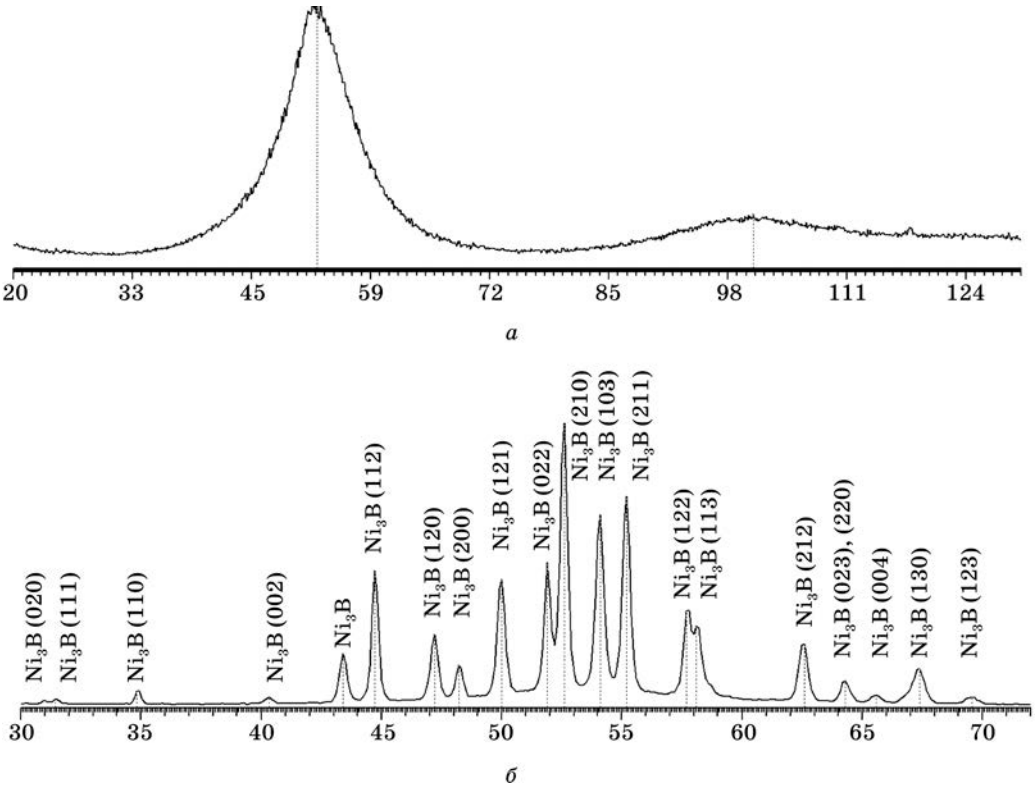


Рис. 2. Рентгенограммы аморфного покрытия Ni—B (20 ат. % B) до (*а*) и после (*б*) прогрева при температуре 280 °C в течение 20 мин

тературным данным. При температуре прогрева покрытий Ni—B 700 °C и выше фаза борида не образуется. Дифракционная картина соответствует никелевому покрытию. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что бор выходит из глубины слоя на поверхность и окисляется до оксида [13]. Повышение температуры прогрева аморфных покрытий до 850 °C способствует увеличению интенсивности дифракционных линий, соответствующих фазе металлического никеля, и появлению небольших рефлексов, соответствующих фазе NiO.

Морфология поверхности покрытий Ni—B определяется количеством соосаждаемого бора и природой борсодержащего соединения. На поверхности никелевых покрытий различимы пирамидальные фигуры роста размером от 1 до 10 мкм (рис. 4, *а*). Сплавы, осажденные из растворов с ДГКДБ и содержащие 4—10 ат. % бора, характеризуются сглаженной поверхностью, состоящей из полусферических скоплений более мелких структур, т. е. отсутствуют явно выраженные элементы кристаллической структуры (рис. 4, *б*, *в*). На поверхности аморфных покрытий Ni—B наблюдаются соматоидные структуры, переходящие друг в друга. Они представляют собой как крупные, сросшиеся полусферические образования размером ~10 мкм, так и отдель-

Электронная библиотека БГУ

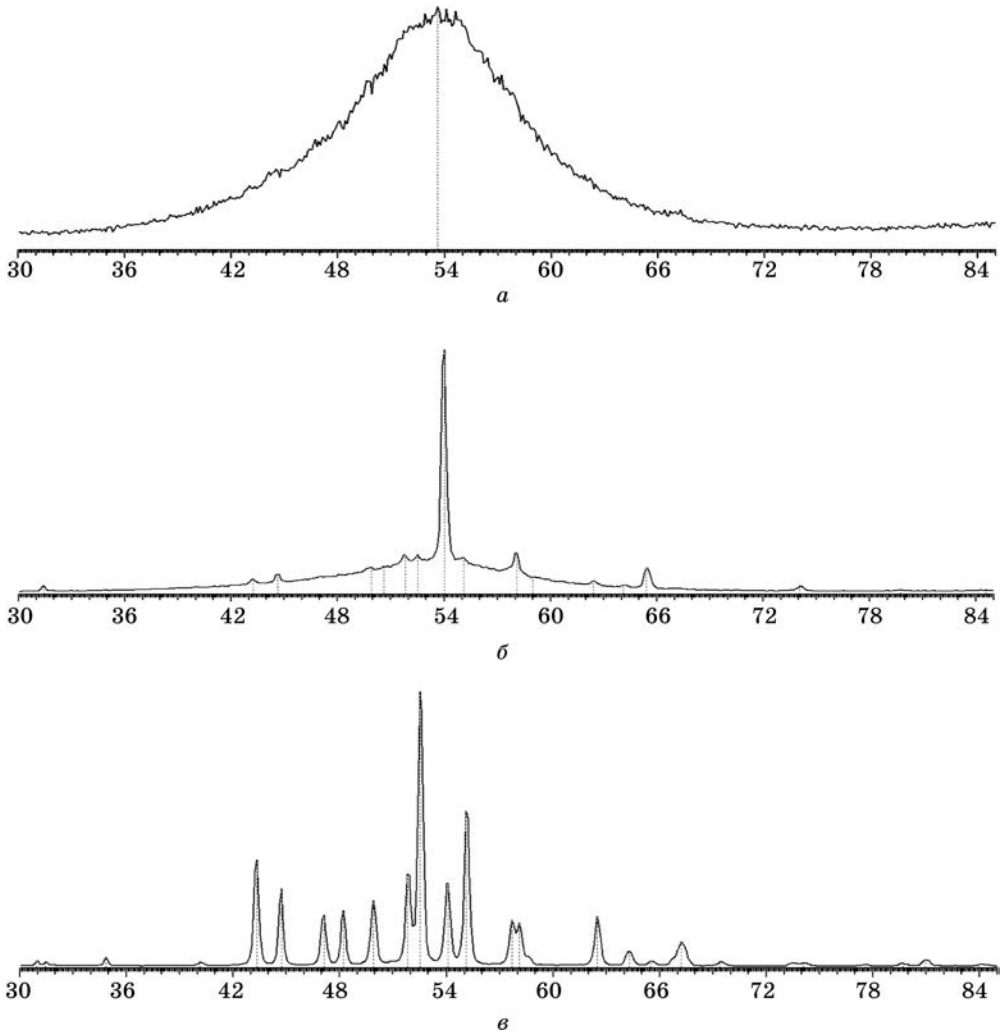


Рис. 3. Фрагменты рентгенограммы аморфного покрытия Ni—B (25 ат. % B) до (*а*) и после (*б*, *в*) прогрева при температуре, °С: *б* — 280, *в* — 300

ные, более мелкие полусферы размером ~0,3—2 мкм (рис. 4, *г*). Для покрытий никель—бор, полученных в присутствии МБ и содержащих 4 ат. % бора, характерна структура типа «цветная капуста» (рис. 4, *д*). С увеличением содержания бора до 8 ат. % покрытия становятся более гладкими, но без явно выраженных полусферических образований (рис. 4, *е*, *ж*).

Результаты исследования показали, что при увеличении толщины покрытий, полученных в присутствии МБ, от 5 до 80 мкм среднее объемное содержание бора уменьшается от 7,6 до 4,2 ат. %, в присутствии ДГКДБ — увеличивается от 12,2 до 15,7 ат. %.

На рис. 5 приведены фрагменты рентгенограмм покрытий никель—бор одинаковой толщины, полученных в присутствии МБ и ДГКДБ.

Электронная библиотека БГУ

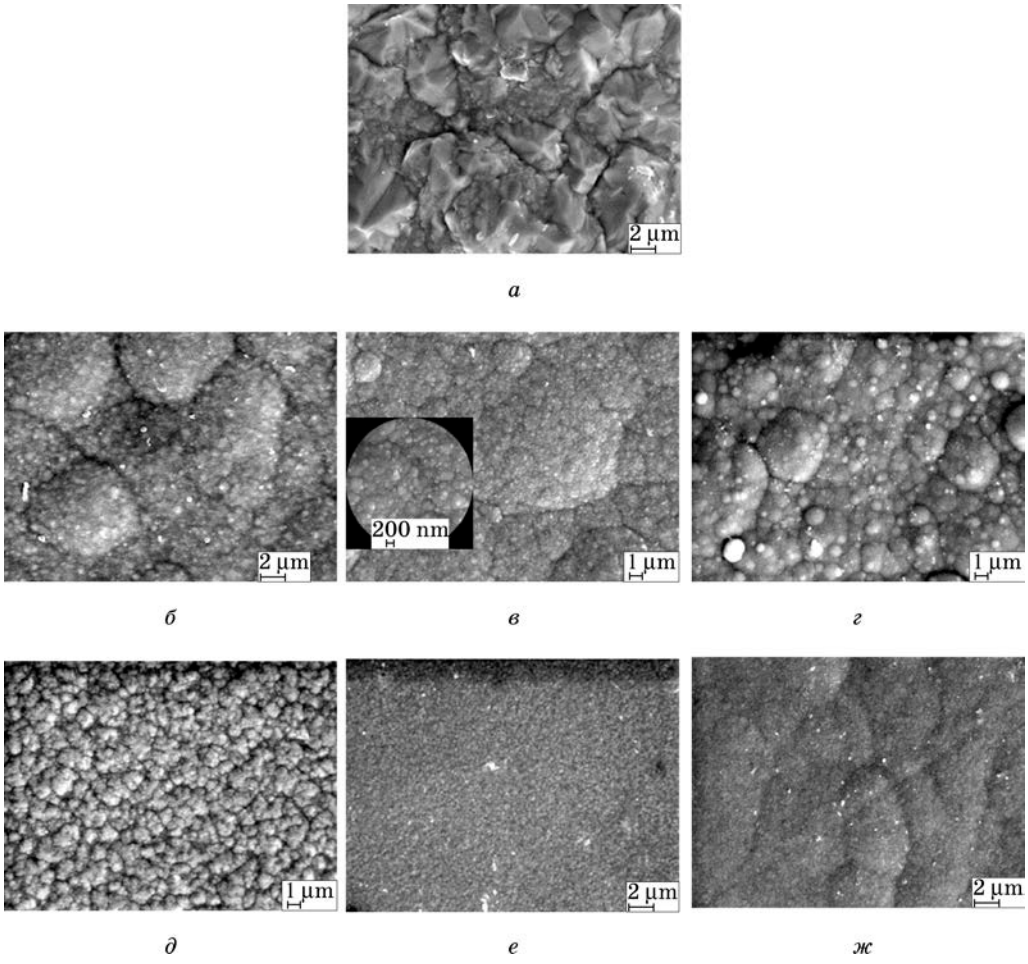


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий Ni (*а*) и Ni—B, полученных в присутствии ДГКДБ (*б—г*), МБ (*д—ж*), с содержанием бора, ат %:
б, *д* — 4; *е* — 6; *ж* — 8; *в* — 10; *г* — 25

На рентгенограмме, полученной со стороны подложки, присутствует более широкий и менее интенсивный рефлекс 111, чем на рентгенограмме, полученной с поверхности покрытия, при использовании в качестве борсодержащего соединения МБ (рис. 5, *а*). При использовании ДГКДБ наблюдается противоположная картина: рефлекс 111 на рентгенограмме, соответствующей поверхности пленки, более широкий и менее интенсивный, чем на рентгенограмме, соответствующей стороне, прилегающей к подложке (рис. 5, *б*). Ширина рефлексов зависит от количества бора в пленке и увеличивается с ростом содержания неметаллического компонента. Для покрытий, полученных в присутствии ДГКДБ, в отличие от МБ, увеличение содержания бора с ростом их толщины, по-видимому, связано с параллельно протекающей реакцией химического осаждения сплава.

Электронная библиотека БГУ

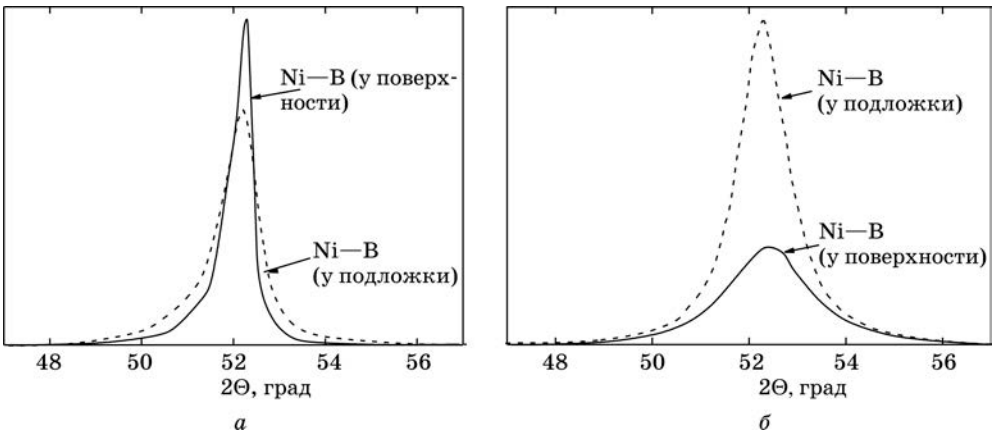


Рис. 5. Рентгенограммы покрытий Ni—B (толщина 80 мкм), полученных в присутствии МБ (*а*) и ДГКДБ (*б*). Концентрация борсодержащих соединений в электролите 0,006 моль/л

На рис. 6 представлены типичные потенциодинамические поляризационные кривые (ПК), полученные для покрытий Ni и Ni—B с различным содержанием бора в среде 3,5 % NaCl для оценки их коррозионной стойкости. Анодная и катодная ветви ПК были получены отдельно на свежеприготовленных электродах при медленной развертке потенциала (0,5 мВ/с) от коррозионного потенциала соответственно в положительную либо отрицательную область потенциалов. Как видно из рис. 6, скорость катодной реакции восстановления кислорода, протекающей в области потенциалов $E = -0{,}3$ — $-0{,}8$ В, с ростом содержания бора в покрытии практически не меняется, а в более отрицательной области потенциалов наблюдается лишь незначительное увеличение перенапряжения выделения водорода. В отличие от катодной составляющей сопряженного электрохимического процесса, введение бора в покрытие оказывает заметное влияние на процесс его анодного окисления. Электроосажденные покрытия Ni и Ni—B поликристаллической структуры с относительно невысоким содержанием бора (≤ 8 ат. %) характеризуются наличием сравнительно узкой области пассивности с малыми токами в области потенциалов от потенциала погружения до ~0 В. При более положительных потенциалах происходит нарушение пассивности покрытия и наблюдается экспоненциальный рост анодного тока растворения сплава. Наиболее существенно вид анодной поляризационной кривой изменяется при переходе от поликристаллических к аморфным покрытиям при изменении содержания бора в них от 8 до 20 ат. % и выше. При этом область пассивности практически исчезает и наблюдается заметный рост анодного тока в области потенциалов $E = -0{,}2$—0 В. На рис. 7 приведена зависимость тока от времени, полученная при фиксированном потенциале $E = -0{,}16$ В для аморфного покрытия. Видно, что после остановки развертки потенциала ток первоначально продолжает расти во времени, а затем начинает постепенно снижаться до установления некоторого квазистационарного значения.

Анализ морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии после 500 ч выдержки никелевого покрытия, поликристаллического и аморфного покрытия Ni—B (содержание бора 8, 20 и 25 ат. %) в среде 3,5 %

Электронная библиотека БГУ

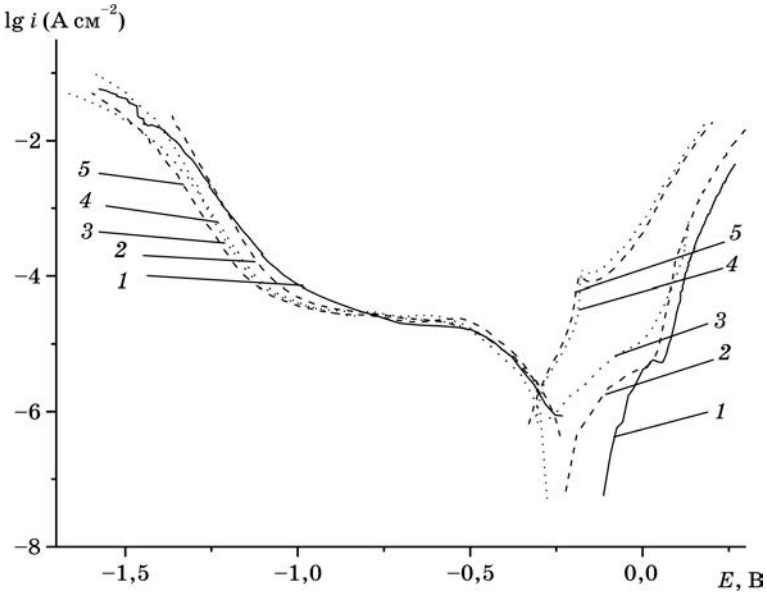


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые в среде 3,5 % NaCl для покрытий Ni (*1*) и Ni—B (*2*—*5*) с различным содержанием в них бора, ат. %:
2 — 4; *3* — 8; *4* — 20; *5* — 25

NaCl показал, что микроструктура никелевого покрытия и поликристаллического никель—бор не изменяется заметно в процессе коррозионных испытаний (рис. 8, *а*, *б*). На поверхности аморфных покрытий Ni—B происходит формирование пленки продуктов коррозии со специфической структурой (рис. 8, *в*, *г*). Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания бора в покрытии Ni—B до 20—25 ат. % приводит к заметному ухудшению его коррозионной устойчивости в среде 3,5 % NaCl.

Изучено влияние различных факторов (химический и фазовый состав) на физико-механические (микротвердость, износостойкость, коэффициент трения) и электрические (переходное электрическое сопротивление) свойства покрытий (табл. 2).

Результаты триботехнических испытаний показали, что интенсивность весового изнашивания никелевого покрытия составляет $I_q = 39{,}1 \cdot 10^{-2}$ мг/м, коэффициент трения находится в пределах f = 0,7—0,85, микротвердость — H_μ = 2400 МПа. Включение бора в никелевое покрытие приводит к существенному увеличению его микротвердости, износостойкости и коэффициента трения (см. табл. 2). Наиболее низкая интенсивность весового изнашивания зарегистрирована для покрытий с содержанием бора 8 ат. % ($I_q = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$ мг/м). Повышенный уровень износостойкости и коэффициента трения для покрытий Ni—B поликристаллической структуры свидетельствует о высоком уровне удельной работы изнашивания. Увеличение концентрации бора до 20 и 25 ат. % приводит к снижению износостойкости и микротвердости покрытий, увеличению коэффициента трения до максимальных значений f = 1,0—1,1.

Электронная библиотека БГУ

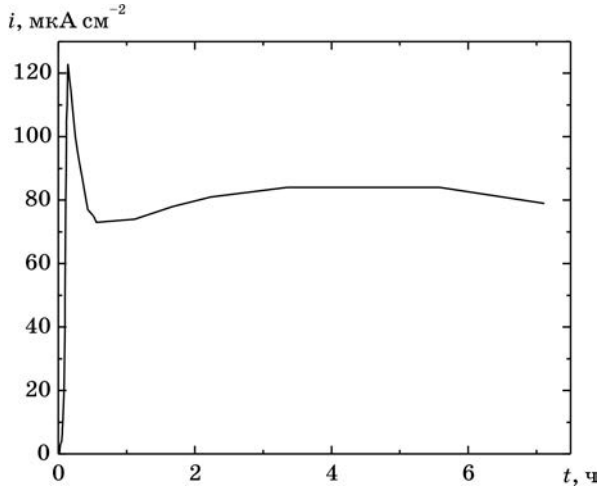
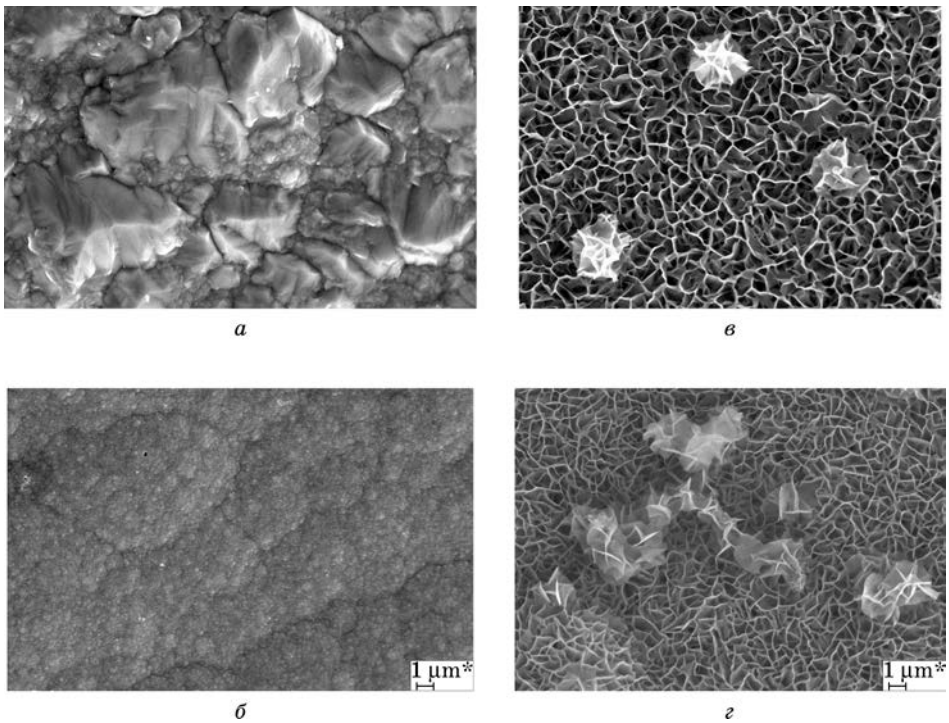


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени выдержки аморфного покрытия Ni—B (20 ат. % B) в среде 3,5 % NaCl при фиксированном потенциале $E = -0{,}16$ В



а *в* *б* *г*

Рис. 8. Микрофотографии поверхности покрытий Ni (*а*) и Ni—B (*б—г*) после 500 ч выдержки в 3,5 % растворе NaCl.
Содержание бора, ат. %: *б* — 8; *в* — 20; *г* — 25

Электронная библиотека БГУ

Таблица 2

Влияние содержания бора в покрытии никель—бор на микротвердость (H_μ), интенсивность весового изнашивания (I_q), коэффициент трения (f) и контактное электрическое сопротивление (R)

B, ат. %	H_μ, МПа	I_q, (мг/м) · 10^{-2}	f, отн. ед.	R, мОм
—	2400	39,1	0,7—0,85	2,8
4	7600	0,8	0,8—0,9	3,4
8	8500	0,2	0,9—1,1	4,3
20	8000	1,3	1,0—1,1	17,0
25	7600	1,1	1,1	25,0
25*	9600	0,2	0,8—0,9	4,2

Примечание. * Покрытие прогрето при 280 °С.

В результате прогрева аморфных покрытий Ni—B существенно возрастает их износостойкость ($I_q = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$ мг/м), увеличивается микротвердость, достигая значения $H_\mu = 9600$ МПа, снижается коэффициент трения $f = 0{,}8$—$0{,}9$ (см. табл. 2).

Величина контактного сопротивления для покрытий Ni—B поликристаллической структуры с увеличением содержания бора от 4 до 12 ат. % возрастает незначительно: от 3,4 до 6,3 мОм. Рентгеноаморфные покрытия характеризуются достаточно большими значениями контактного сопротивления ($R = 17{,}0$—$25{,}0$ мОм; см. табл. 2).

Возрастание электросопротивления покрытий Ni—B с увеличением содержания неметаллического компонента связано с изменением общей плотности электронов и возникновением дополнительного рассеяния электронов проводимости на искажениях решетки вблизи легирующих атомов. Кроме того, покрытия с большим содержанием бора характеризуются более мелкодисперсной структурой и соответственно имеют повышенную протяженность межзеренных границ. Межзеренное пространство обладает более высоким электросопротивлением по сравнению с объемом зерен, поэтому в мелкокристаллических покрытиях движение электронов затруднено в большей степени, чем в крупнокристаллических.

Прогрев и увеличение температуры прогрева покрытий Ni и Ni—B поликристаллической структуры до 280 и 700 °С приводит к росту переходного сопротивления, что, по-видимому, связано с частичным окислением поверхности. Термообработка аморфных покрытий Ni—B (содержание бора 25 ат. %) при 280 °С приводит к резкому снижению величины R до 4,2 мОм, что, вероятно, обусловлено образованием фазы Ni_3B, обладающей металлическим характером проводимости (см. табл. 2).

К настоящему времени покрытие Ni—B поликристаллической структуры нашло широкое практическое применение в различных областях техники [14—16]. Для замены золотого покрытия — в производстве печатных плат для банковских и телефонных карточек, кодовых замков, наручных и других часов, а также в производстве корпусов микросборки интегральных схем (ОАО «Минский часовой завод», ПРУП «Минский механический завод им. С. И. Вавилова, РУП «Могилевлифтмаш», ЧУП «ЭНВА» ОО БелТИЗ и др.).

Электронная библиотека БГУ

Для замены серебряного покрытия — в производстве различного рода контактов для изделий преобразовательной и лазерной техники, осветительной аппаратуры и др. (РУП «Молодечненский радиозавод «Спутник», НПП «Номакон», ЗАО «Солар ЛС», НПРУП «Экран» г. Борисов). Для замены палладиевого покрытия — в производстве концевых контактов ламелей печатных плат (УП «КБТЭМ-СО» концерна «Планар», РУП ДП «Зенит» г. Могилев); для замены хромового покрытия — в производстве изделий машиностроения (РУП «Минский электромеханический завод, РАУП «ГПО Кристалл»).

Выводы:

1. Изучено влияние природы и концентрации различных борсодержащих соединений на особенности электрохимического осаждения, химический и фазовый состав пленок Ni—B, их структуру и морфологию. Установлено, что в присутствии производных амин-боранов возможно получение только поликристаллических пленок никель—бор, в присутствии высшего бороводорода — как поликристаллических, так и аморфных пленок. Показано, что в присутствии высшего бороводорода, наряду с электрохимическим процессом, протекает параллельно процесс химического осаждения сплава никель—бор на электроде.

2. Исследован структурно-фазовый состав покрытий Ni—B, содержащих от 4 до 25 ат. % бора. Установлено, что при небольшом содержании бора (≤ 8 ат. %) покрытия имеют поликристаллическую структуру и представляют собой твердый раствор замещенно-внедренного типа бора в ГЦК решетке никеля, покрытия с содержанием бора 20 ат. % и более рентгеноаморфны.

3. Прогрев аморфных покрытий при температуре 280—300 °С приводит к их кристаллизации, образованию новой фазы борида никеля и существенному улучшению физико-механических и электрических свойств. Прогрев при более высокой температуре 700 и 850 °С — к выходу бора из глубины покрытия на поверхность, его окислению и образованию пленки оксида бора, препятствующей окислению никеля.

4. Наиболее коррозионно-стойкими к среде 3,5 % NaCl являются покрытия никель—бор поликристаллической структуры благодаря наличию области пассивности в интервале потенциалов 0—−0,2 В, установленной методом снятия поляризационных кривых.

5. Повышенной микротвердостью и износостойкостью, а также низким переходным сопротивлением характеризуются покрытия Ni—B поликристаллической структуры с содержанием бора в покрытии 4—8 ат. %. Функциональное покрытие с 4 ат. % бора внедрено в производстве различного рода контактов, корпусов микросборки интегральных схем; покрытие с 8 ат. % бора — в производстве печатных плат, концевых контактов ламелей печатных плат, изделий машиностроения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gaevskaya T. V.*, *Novotortseva I. G.*, *Tsybulskaya L. S.* // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100.

2. *Гаевская Т. В.*, *Цыбульская Л. С.* // Изв. РАН. Материаловедение. 2001. Т. 6, № 5. С. 32.

Электронная библиотека БГУ

3. *Бекиш Ю. Н.*, *Гаевская Т. В.*, *Ивашкевич Л. С.*, *Цыбульская Л. С.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 1. С. 36.

4. *Ракович Е. В.*, *Гаевская Т. В.*, *Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 7. С. 1103.

5. *Цыбульская Л. С.*, *Гаевская Т. В.* // Свиридовские чтения: Сб. статей. Вып. 2 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 77.

6. *Новоторцева И. Г.*, *Гаевская Т. В.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 5. С. 750.

7. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Минск, 1987.

8. *Поветкин В. В.*, *Ковеновский И. М.*, *Устиновщиков Ю. И.* Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.

9. *Вальсюнене Я. И.*, *Норкус П. К.* // Тр. АН Лит.ССР. Сер. Б. 1972. Т. 1, вып. 68. С. 93.

10. *Ивашкевич Л. С.*, *Каратаева Т. П.*, *Ляхов А. С.* Рентгенографические методы в химических исследованиях: Учеб. пособие. Минск, 2001.

11. *Караваев М. Г.*, *Кукареко В. А.* // Надежность машин и технических систем. Минск, 2001. Т. 1. С. 37.

12. *Amblard J.*, *Epelboin I.*, *Fromeut M.*, *Maurin G.* // J. Appl. Electrochem. 1979. Vol. 9, № 2. P. 233.

13. *Новоторцева И. Г.*, *Гаевская Т. В.* // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1053.

14. *Богдашич Т. В.*, *Морозов А. П.*, *Гаевская Т. В. и др.* Патент 30 Республики Беларусь. Опубл. 31.05.1993.

15. *Цыбульская Л. С.*, *Гаевская Т. В.*, *Бекиш Ю. Н.* Патент 10424 Республики Беларусь. Опубл. 12.17.2007.

16. *Гаевская Т. В.*, *Цыбульская Л. С.*, *Бекиш Ю. Н.* Патент 10423 Республики Беларусь. Опубл. 12.17.2007.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**Т. Н. Воробьева, Б. В. Кузнецов,
Е. С. Телеш**

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ В КОРРОЗИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ – ОЛОВО, МЕДЬ – ОЛОВО

Коррозия металлов и сплавов под действием атмосферного кислорода и растворов электролитов нередко протекает с образованием пленок продуктов окисления, препятствующих дальнейшей коррозии и выполняющих защитные функции. Сведения о составе, структуре и условиях формирования защитных пленок на поверхности металлов и сплавов часто носят эмпирический характер и являются разрозненными.

Актуальность исследования сплавов никель—олово, медь—олово мотивирована их высокой коррозионной устойчивостью, благодаря которой они нашли широкое применение в химической и горнодобывающей промышленности, машиностроении и в быту. В связи с высокой стоимостью и дефицитом меди, олова и особенно никеля актуальна проблема замены литых изделий из сплавов этих металлов на изделия из более дешевых и доступных материалов (например, сталь, чугун) с электролитическими покрытиями никель—олово и медь—олово. При этом необходимо, чтобы коррозионные свойства покрытий не уступали свойствам металлургических сплавов и оставались неизменными при хранении и эксплуатации изделий.

В литературе практически не обсуждается вопрос о сравнительной коррозионной устойчивости сплавов Ni—Sn и Cu—Sn. Так, известно, что металлургические сплавы Ni—Sn и Cu—Sn отличаются высокой устойчивостью по отношению к атмосферной коррозии. Вместе с тем их устойчивость в агрессивных средах весьма специфична. Эмпирически установлено, что металлургические сплавы Ni—Sn в отсутствие окислителей не подвержены коррозии в кислых и щелочных средах, в то же время сплавы Cu—Sn устойчивы только в нейтральной или слабощелочной среде [1]. Однако, используя только эти данные, практически невозможно понять причины такого коррозионного поведения сплавов, а также установить характер (селективность растворения сплава, возможность формирования на его поверхности пассивирующих пленок) и скорость процесса коррозии. Малоизученным остается вопрос о сходстве и различии в коррозионном поведении гальванических и металлургических сплавов одинакового состава.

Электронная библиотека БГУ

В связи с вышесказанным цель исследования — сопоставить коррозионное поведение электролитических и металлургических сплавов Ni—Sn и Cu—Sn в кислых, щелочных и нейтральных средах, а также установить факторы, определяющие характер и скорость процесса окисления. Изучение процессов окисления сплавов в кислой среде мотивируется тем, что продукты коррозии, как правило, легко растворяются в кислоте, образование оксидных слоев не происходит, а полученные экспериментальные данные легко интерпретировать [2]. Анодное окисление металла в растворе щелочи позволяет получать на его поверхности «чистые» оксидные (гидроксидные) пленки и моделировать тем самым процесс атмосферной коррозии [3]. Такая методика, в отличие от метода окисления путем нагрева в атмосфере кислорода, позволяет легко контролировать процесс окисления при комнатной температуре и выявлять характерные особенности коррозии. В свою очередь, растворы хлорида натрия широко используют для моделирования процессов коррозии, часто имеющих место в реальных условиях (морская вода, бытовые жидкости, автодороги в зимнее время) [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролитические сплавы Ni—Sn осаждали из дифосфатного [7] и хлоридно-фторидного [8] электролитов, а Cu—Sn — из дифосфатного [9] и кремнефтористого электролитов [10]. Металлургические сплавы получали, сплавляя металлы в электрической печи с последующим гомогенизирующем отжигом в вакууме (800 К, 150 ч). Химический и фазовый составы гальванических и металлургических сплавов изучали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС, спектрометр Spectro flame modula) и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Дрон-3.0) соответственно. Сведения о химическом и фазовом составе изученных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический и фазовый составы электролитических и гальванических сплавов Ni—Sn, Cu—Sn

Сплав	Содержание олова в сплаве, мол. %	Фазовый состав сплава	
		гальванические сплавы	металлургические сплавы
Ni—Sn	52,5	NiSn	—
	53,0	—	$Ni_3Sn_2 + Ni_3Sn_4$
	69,0	$Sn + Ni_3Sn_4 + Ni_3Sn_2$	—
	70,5	—	$Sn + Ni_3Sn_4 + Ni_3Sn_2$
Cu—Sn	12,5	—	α(тв. р-р) + $\delta(Cu_{31}Sn_8)$
	13,0	$\beta(Cu_5Sn)$	—
	23,0	$\zeta(Cu_{10}Sn_3)$	—
	25,0	—	$\varepsilon(Cu_3Sn)$

Электронная библиотека БГУ

Микрохимический состав сплавов устанавливали с помощью микрорентгеноспектрального анализа (EDX, Leo 1420-SEM 240). Количество металла, переходящее в раствор при анодной поляризации, определяли методом АЭС. Изучение химического состава поверхностных слоев, образующихся в процессе окисления металлов и сплавов, проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, электронный спектрометр ЭС-2401). Микроструктуру гальванических и металлургических сплавов изучали методом электронной микроскопии (электронный микроскоп сканирующего типа Leo 1420-SEM 240).

Исследование коррозионного поведения сплавов проводили путем изучения анодных потенциодинамических кривых, полученных методом циклической вольтамперометрии. Данный метод позволяет изучать процессы растворения металлов и сплавов, а также судить о характере протекающих электродных процессов, ингибировании или активации коррозии, смещении потенциала начала коррозионного процесса [5, 6].

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий электрод, вспомогательный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Вольтамперные (ВА) кривые записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ 50-1 и программатора ПР-8. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Регистрацию кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординационного самописца ЛКД 4—003. В качестве рабочих электродов использовали металлы (Cu, Ni, Sn), электролитические и металлургические сплавы Ni—Sn, Cu—Sn. В тех случаях, когда ход ВА кривых изменялся при переходе от первого ко второму циклу поляризации, записывали две кривые, соответствующие первому и второму сканированию. При последующих циклах поляризации ВА кривые, как правило, совпадали с кривыми второго цикла поляризации. В каждой серии опытов электрохимические измерения воспроизводили по 3 раза. Воспроизводимость измерений потенциала составляла 3—5 %, тока — 10—30 %.

Для сравнения коррозионной устойчивости сплавов в кислой, щелочной и нейтральной средах проводили анодную поляризацию электродов в модельных растворах состава (моль/дм^3): H_2SO_4 — 0,5; NaOH — 1,0; NaCl — 1,0. С целью максимально приблизить модельные растворы к реальным коррозионным средам электрохимические измерения проводили при естественной аэрации растворов [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное поведение сплавов в растворе H_2SO_4. На рис. 1 приведены потенциодинамические ВА кривые процессов анодной поляризации электродов из гальванических сплавов Ni—Sn и Cu—Sn в растворах серной кислоты. В кислой среде информативным является только первый прямой ход ВА кривых, что логично, учитывая высокую растворимость продуктов коррозии и их отвод от поверхности электрода в объем раствора [2, 11].

Электронная библиотека БГУ

Из данных рис. 1, *а* видно, что ВА кривые, полученные для гальванического сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита (рис. 1, *а*), имеют принципиально иной характер, чем ВА кривые для никеля и олова (рис. 1, *б*). Если никель и особенно олово интенсивно растворяются, то гальванический сплав Ni—Sn остается устойчивым в кислой среде, а при потенциалах, положительнее 1700 мВ, на нем происходит окисление воды (на электроде выделяются пузырьки кислорода). Визуальный осмотр электродов до и после проведения процесса поляризации показал, что их поверхность не изменяется, а по данным АЭС в растворе практически отсутствуют ионы олова и никеля.

В отличие от гальванического сплава Ni—Sn, его металлургический аналог с тем же содержанием олова (~70 мол. %) окисляется в растворе серной кислоты

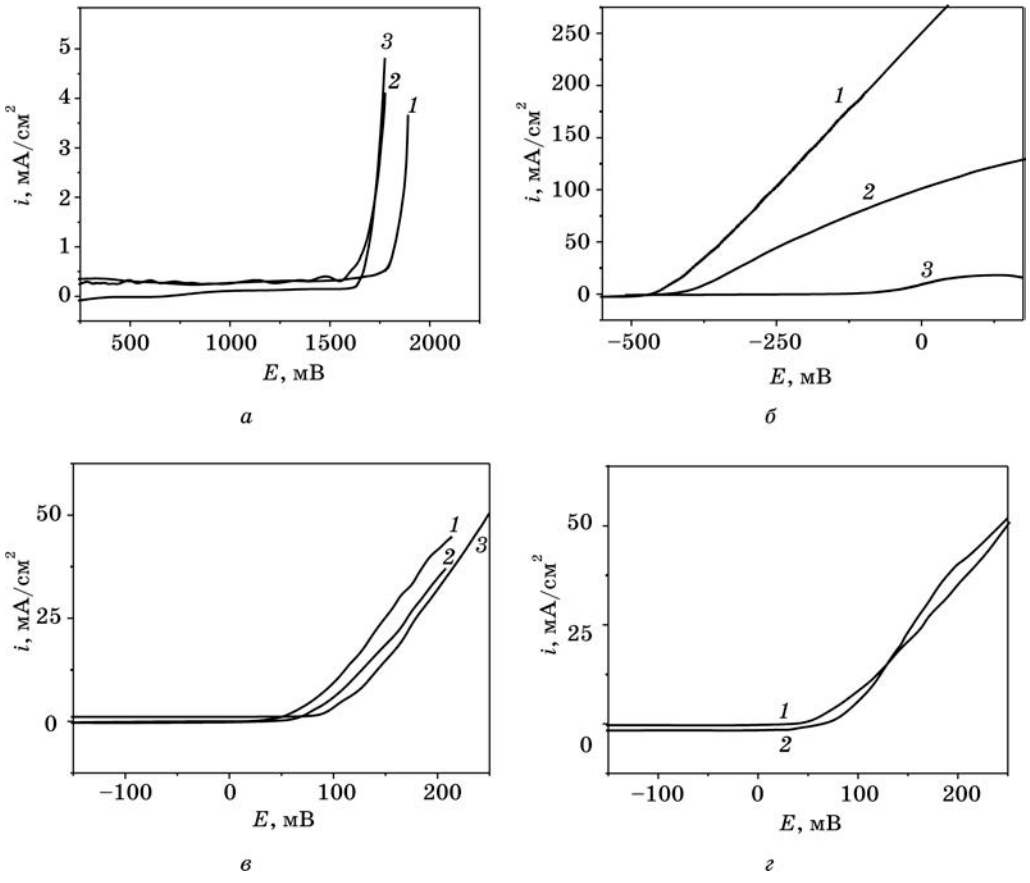


Рис. 1. Вольтамперные кривые анодной поляризации электродов в растворе H_2SO_4: *1* — сплав Ni—Sn (69 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, *2* — сплав Ni—Sn (52,5 мол.% Sn), осажден из хлоридно-фторидного электролита, *3* — металлургический сплав Ni—Sn (53 мол. % Sn) (*а*); *1* — Sn, *2* — металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол.% Sn), *3* — Ni (*б*); *1* — сплав Cu—Sn (13 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, *2* — металлургический сплав Cu—Sn (12,5 мол.% Sn), *3* — Cu (*в*); *1* — сплав Cu—Sn (23 мол.% Sn), осажден из кремнефтористого электролита, *2* — металлургический сплав Cu—Sn (25 мол.% Sn) (*г*)

Электронная библиотека БГУ

(рис. 1, *б*). Коррозионный процесс протекает столь интенсивно, что структура сплава разрушается, и с электрода осыпаются микрочастицы вещества. Причину столь сильного различия в коррозионных свойствах сплавов Ni—Sn можно попытаться объяснить следующим образом. Как электролитический, так и металлургический сплавы Ni—Sn, содержащие ~70 мол. % Sn, представляют собой механическую смесь фаз интерметаллидов Ni_3Sn_2, Ni_3Sn_4 и олова (см. табл. 1). Так как химическое взаимодействие между компонентами в сплавах типа «механическая смесь» практически отсутствует [12, 13], то и химические свойства отдельных кристаллов олова в сплаве должны быть аналогичны свойствам кристаллов чистого олова. Поэтому коррозия таких сплавов возможна за счет растворения фазы олова, что и наблюдается для металлургического сплава Ni—Sn (рис. 1, *б*). В этом случае важно, что растворение олова из приповерхностного слоя приводит к растравливанию сплава (рис. 2, *а, б*). Кристаллы интерметаллидов Ni_3Sn_4 и Ni_3Sn_2 (на рис. 2, *б* стрелкой помечен кристалл, содержащий по данным рентгеноспектрального микроанализа ~50 мол.% олова) легко отделяются от основной массы сплава, так как связывавшая их ранее оловянная матрица уже частично растворилась. В результате разрушения структуры вскрываются более глубоколежащие слои сплава, и процесс окисления олова продолжается (рис. 1, *б*).

Повышенная устойчивость к окислению электролитического сплава Ni—Sn, по-видимому, обусловлена особенностями его микроструктуры, такими как мелкозернистость и плотная упаковка зерен (рис. 2, *в*). В результате совместного влияния этих факторов проникновение раствора кислоты в глубь покрытия затруднено, и разрушение структуры сплава не происходит (рис. 2, *г*). Таким образом, можно полагать, что повышенная устойчивость к окислению гальванического сплава Ni—Sn обусловлена особенностями его микроструктуры.

Гальванический сплав Ni—Sn, осажденный из хлоридно-фторидного электролита, и его металлургический аналог с содержанием олова около 50 мол. % не подвергаются коррозии в растворе серной кислоты. Из данных рис. 1, *в* видно, что анодный ток в обоих случаях регистрируется только при потенциалах положительнее 1600 мВ, что соответствует процессу окисления воды — на электроде выделяется кислород. В обоих случаях в состав сплавов входят интерметаллические соединения, устойчивые в кислой среде, а фаза олова отсутствует.

На рис. 1, *в*, *г* приведены ВА кривые анодной поляризации электролитических и металлургических сплавов Cu—Sn. Вид полученных ВА кривых практически не зависит от химического и фазового состава сплавов Cu—Sn. Кроме того, эти ВА кривые похожи на ВА кривые окисления чистой меди (рис. 1, *в*). Незначительное (менее 50 мВ) смещение потенциалов окисления сплавов в область отрицательных значений может быть обусловлено присутствием малых количеств олова в рентгеноаморфном состоянии [9, 10].

Визуальный осмотр электродов после первого цикла поляризации показал, что желтый цвет сплавов Cu—Sn изменился на красный, характерный для чистой меди, а по данным химического анализа растворы, в которых проводилась поляризация сплавов Cu—Sn, содержат в несколько раз больше олова, чем меди. Данный факт, по-видимому, объясняется теми же причинами, что и псевдоселективное растворение сплавов Cu—Zn [11, 14]. Если окисленные формы положительного компонента сплава легко восстанавливаются (ионы меди), а отрицательный компонент легко окисляется (олово), то существует принципиальная возможность протекания процесса контактного вытеснения

Электронная библиотека БГУ

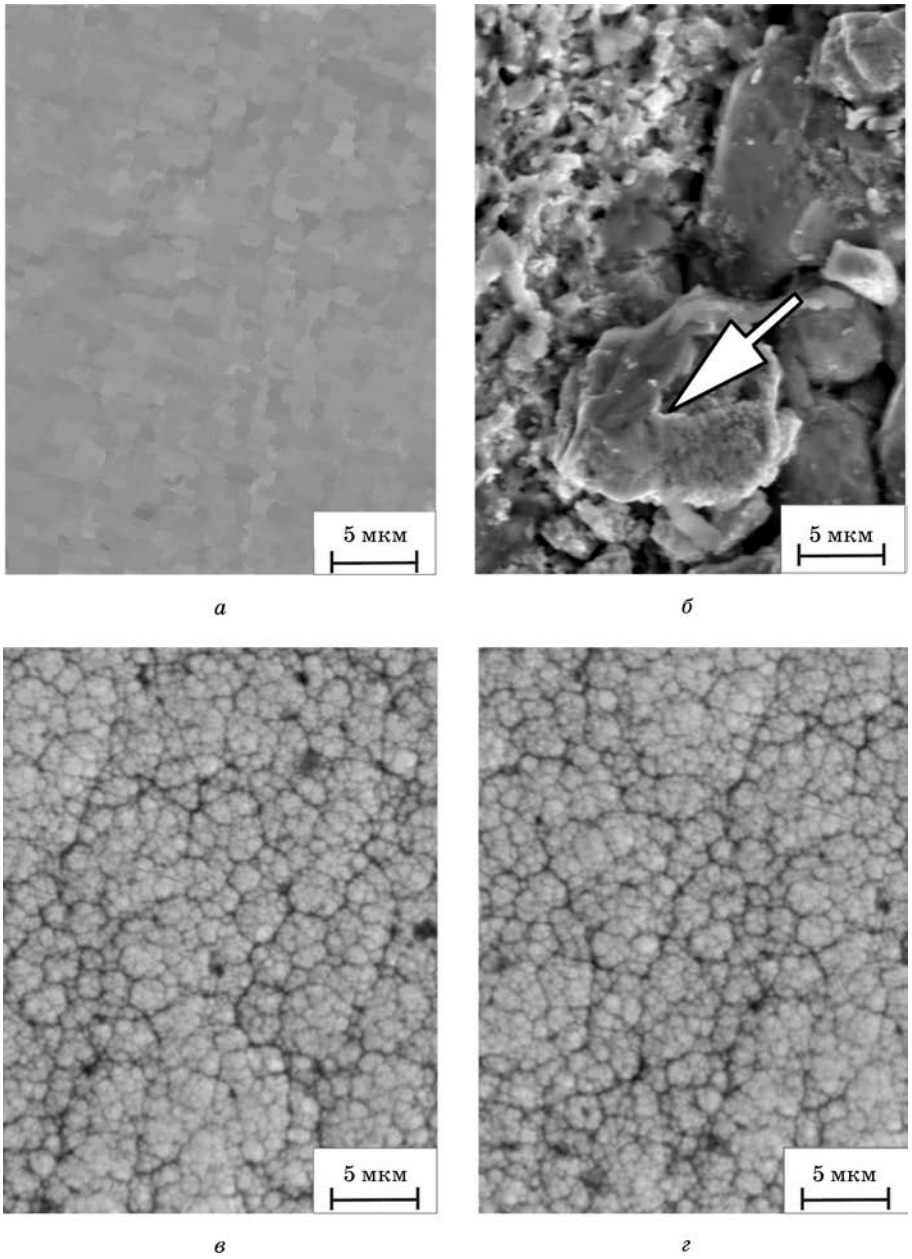


Рис. 2. Микроструктура сплавов Ni—Sn, данные сканирующей электронной микроскопии:
металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол. % Sn) (*а*); тот же сплав после анодной поляризации в H_2SO_4 (0,5 моль/дм^3) (*б*); сплав Ni—Sn, осажден из дифосфатного электролита (69 мол. % Sn) (*в*); тот же сплав после анодной поляризации в H_2SO_4 (0,5 моль/дм^3) (*г*)

Электронная библиотека БГУ

меди из раствора оловом из сплава. В результате создается впечатление селективного растворения сплава, хотя растворяются оба компонента, и лишь потом вновь восстанавливается медь. Таким образом, в случае анодной поляризации сплавов Cu—Sn в растворе серной кислоты, по-видимому, реализуется псевдоселективное растворение.

Анодное поведение сплавов в растворе NaOH. Циклические вольтамперограммы, полученные в результате поляризации гальванических и металлургических сплавов Ni—Sn, а также никеля и олова в растворе щелочи представлены на рис. 3. Данные о химическом составе поверхности электродов, подвергнутых поляризации, приведены в табл. 2.

Из данных рис. 3, *а* видно, что при анодной поляризации сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, происходит окисление металлов в области потенциалов от —400 до 400 мВ. Судя по данным РФЭС исследования,

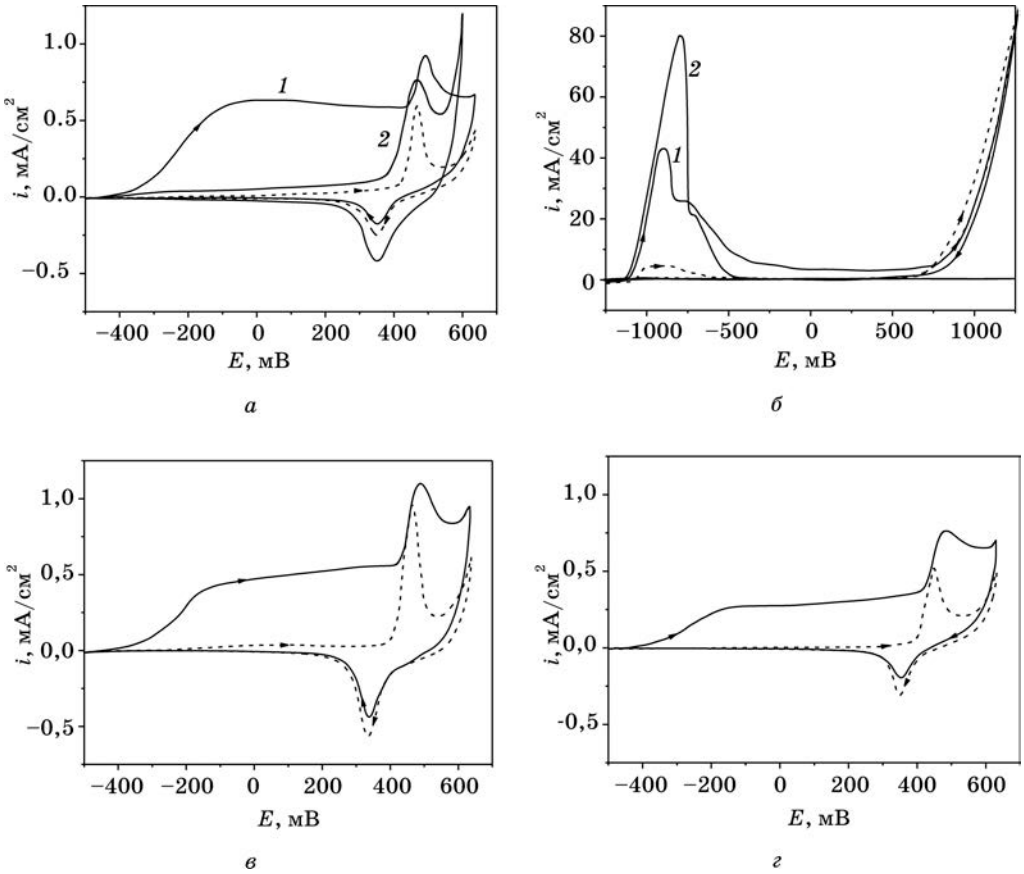


Рис. 3. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaOH: *1* — сплав Ni—Sn (69 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, *2* — Ni (*а*); *1* — металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол.% Sn), *2* — Sn (*б*); сплав Ni—Sn (52,5 мол.% Sn), осажден из хлоридно-фторидного электролита (*в*); металлургический сплав Ni—Sn (53 мол.% Sn) (*г*); сплошная линия — первый цикл, пунктирная линия — второй цикл поляризации

Электронная библиотека БГУ

на поверхности электрода формируются как соединения никеля, так и олова (см. табл. 2). Важно отметить, что кривые поляризации электродов Ni—Sn и Ni имеют общие черты (рис. 3, *а*). Так, в обоих случаях в области потенциалов 400—500 мВ на ВА кривых регистрируется характерный пик, соответствующий процессу окисления $Ni(OH)_2$ до NiOOH [15, 16]. При обратной развертке потенциала в области потенциалов от 500 до 300 мВ происходит восстановление первоначально образовавшегося NiOOH до $Ni(OH)_2$ [15, 16]. На остальных участках ВА кривой катодный ток практически равен нулю, что свидетельствует об отсутствии протекания других восстановительных процессов в исследуемой области потенциалов. Как в первом, так и во втором случае анодный ток регистрируется только в области, соответствующей окислению $Ni(OH)_2$ до NiOOH.

Таблица 2

Энергии связи ($E_{св}$) в кислородных соединениях меди, никеля и олова, формирующихся на поверхности электродов при их поляризации в растворе NaOH

Спектр	Соединение	$E_{св}$ (эксп.), эВ	$E_{св}$ (лит.), эВ [17]
Сплав Ni—Sn, осажденный из дифосфатного электролита			
Ni $2p_{3/2}$	NiO $Ni(OH)_2$ Ni_2O_3	854,3 855,6 856,7	854,5 855,8 857,1
Sn $3d_{5/2}$	SnO_2	486,6	487,0
Сплав Ni—Sn, осажденный из хлоридно-фторидного электролита			
Ni $2p_{3/2}$	NiO $Ni(OH)_2$ Ni_2O_3	854,4 855,5 856,8	854,5 855,8 857,1
Sn $3d_{5/2}$	SnO_2	486,5	487,0
Сплав Cu—Sn, осажденный из дифосфатного электролита			
Cu (LMM)	Cu_2O	336,9	336,8
Sn $3d_{5/2}$	SnO_2	486,8	487,0
Сплав Cu—Sn, осажденный из кремнефтористого электролита			
Cu (LMM)	Cu_2O	336,9	336,8
Sn $3d_{5/2}$	SnO_2	486,9	487,0

Отметим, что интенсивное растворение чистого олова возможно уже при потенциалах, положительнее −1000 мВ (рис. 3, *б*), причем по данным химического анализа олово в заметных количествах переходит в раствор. Однако в случае окисления гальванического сплава Ni—Sn анодный ток регистрируется только при потенциалах положительнее −500 мВ, а раствор после поляризации практически не содержит никеля или олова. Таким образом, совместное окисление олова и никеля препятствует переходу олова в раствор, а процесс окисления сплава не является простой суперпозицией окисления его компонентов, что хорошо согласуется с известными данными. Так, авторы статьи [15] объясняют наблюдаемое явление тем, что при окислении сплава образуется не просто механическая смесь оксидов или гидроксидов никеля и олова, а химические соединения типа $NiSnO_3$ или $Ni[Sn(OH)_6]$.

Электронная библиотека БГУ

Важным является тот факт, что процессы окисления сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, и его металлургического аналога заметно различаются — окисление последнего происходит по типу анодного поведения олова (рис. 3, *а*, *б*). По данным АЭС только олово в значительных количествах переходит из сплава в раствор.

Процессы анодного окисления гальванического сплава Ni—Sn, осажденного из хлоридно-фторидного электролита, и его металлургического аналога имеют одинаковый характер (рис. 3, *в*, *г*) и для них отмечаются закономерности, обнаруженные в случае окисления описанного выше гальванического сплава Ni—Sn (рис. 3, *а*).

Результаты изучения анодного поведения гальванического сплава Cu—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, и его металлургического аналога представлены на рис. 4. Видно, что в обоих случаях проявляются закономерности, характерные для окисления меди (рис. 4, *а*). Тем не менее анодные токи

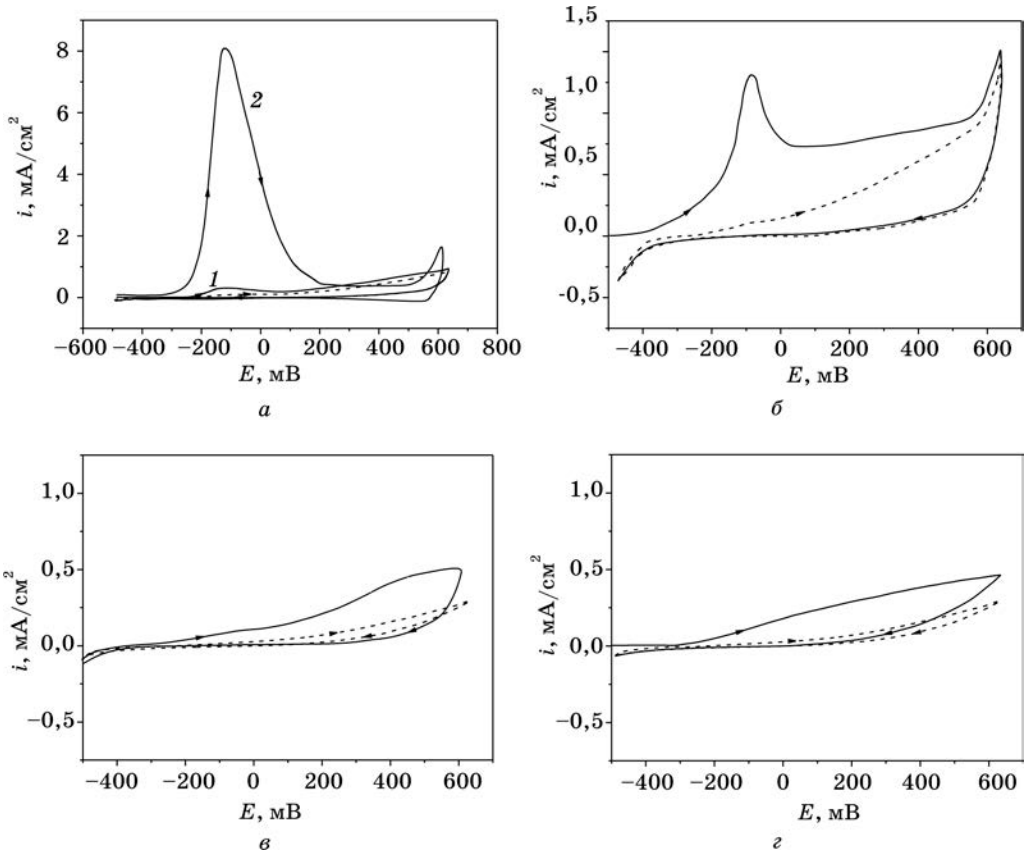


Рис. 4. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaOH: *1* — сплав Cu—Sn (13 мол. % Sn), осажден из дифосфатного электролита, *2* — Cu (*а*); металлургический сплав Cu—Sn (12,5 мол. % Sn) (*б*); сплав Cu—Sn (23 мол. % Sn), осажден из кремнефтористого электролита (*в*); металлургический сплав Cu—Sn (25 мол. % Sn) (*г*); сплошная линия — первый цикл, пунктирная линия — второй цикл поляризации

Электронная библиотека БГУ

окисления изученных сплавов Cu—Sn на порядок меньше токов окисления меди, а образовавшаяся анодная пленка по данным РФЭС содержит соединения как меди, так и олова (см. табл. 2). Важным является то обстоятельство, что оксидная пленка препятствует переходу олова в раствор, что подтверждается данными АЭС, согласно которым растворы практически не содержат олова.

Процессы окисления гальванического сплава Cu—Sn, осажденного из кремнефтористого электролита, и его металлургического аналога протекают несколько иначе — на ВА кривых наблюдаются небольшие токи окисления без заметных пиков тока (рис. 4, *в, г*). По-видимому, процессы окисления меди и олова протекают параллельно, о чем свидетельствуют результаты РФЭС исследования поверхности окисленных образцов (см. табл. 2). По данным АЭС олово и медь в раствор не переходят, что свидетельствует о хороших защитных свойствах образовавшейся оксидной пленки.

Анодное поведение сплавов в растворе NaCl. На рис. 5 приведены циклические ВА кривые для электродов из никеля, олова и сплавов Ni—Sn в растворе хлорида натрия. Как видно из сравнения данных, приведенных на рис. 5,

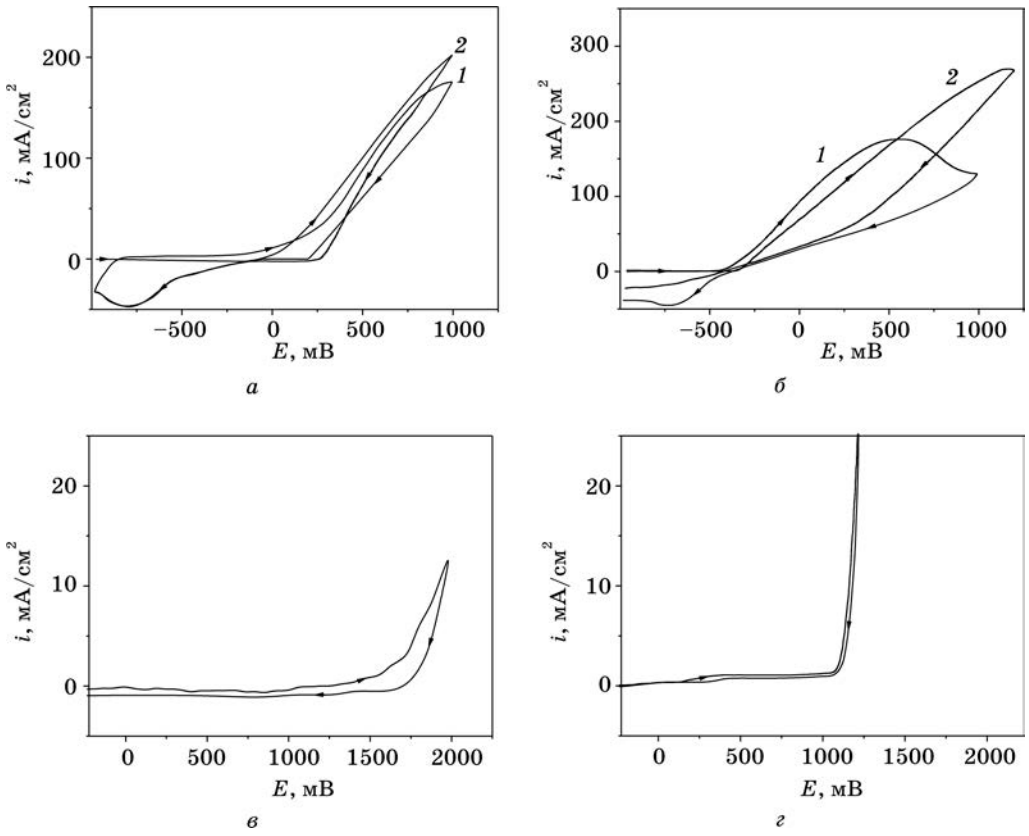


Рис. 5. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaCl: *1* — сплав Ni—Sn (69 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, *2* — Ni (*а*); *1* — металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол.% Sn), *2* — Sn (*б*); сплав Ni—Sn (52,5 мол.% Sn), осажден из хлоридно-фторидного электролита (*в*); металлургический сплав Ni—Sn (53,0 мол.% Sn) (*г*)

Электронная библиотека БГУ

анодное поведение сплавов Ni—Sn заметно различается. Так, на ВА кривых, полученных для сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита (рис. 5, *а*), и его металлургического аналога (рис. 5, *б*) наблюдается следующая картина: окисление первого происходит по типу никеля (рис. 5, *а*), а второго — по типу олова, которое интенсивно растворяется в растворе NaCl при потенциалах, положительнее —350 мВ (рис. 5, *б*). Следует отметить, что при поляризации гальванического сплава имеет место равномерное растворение (по данным химического анализа соотношение никеля и олова в растворе такое же, как и в сплаве), а в случае его металлургического аналога реализуется селективное растворение сплава и в раствор переходит только олово. Принципиально иной характер имеют ВА кривые, полученные для гальванического сплава Ni—Sn, осажденного из хлоридно-фторидного электролита (рис. 5, *в*), и его металлургического аналога (рис. 5, *г*). Видно, что в обоих случаях анодные токи не регистрируются вплоть до начала процесса окисления хлорид-ионов, в результате которого на электроде происходит выделение газа, имеющего характерный запах хлора. Следует также отметить, что поверхность электрода при этом практически не изменяется, а по данным АЭС растворы, в которых проводили поляризацию, практически не содержат олова и никеля.

На рис. 6 представлены ВА кривые поляризации меди и ее сплавов в растворе NaCl. Видно, что процесс окисления меди начинается при потенциалах, положительнее −100 мВ. Визуальное наблюдение за процессом анодной поляризации меди в растворе NaCl показало, что на поверхности электродов во время прямого хода ВА кривых происходит формирование рыхлой белой пленки, по литературным данным [18, 19] представляющей собой труднорастворимый хлорид меди(I). На обратном ходе ВА кривых при потенциалах, отрицательнее −100 мВ, регистрируется катодный ток, соответствующий восстановлению CuCl до Cu, и поверхность электрода принимает первоначальный цвет. Следует также отметить, что согласно результатам химического анализа электролита, в котором проводилась поляризация, медь в раствор практически не переходит. ВА кривые поляризации гальванического сплава Cu—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, показывают, что процесс окисления сплава, как и в случае меди, начинает протекать при потенциалах, положительнее −100 мВ (рис. 6, *а*). Однако при потенциалах ~100 мВ происходит спад анодного тока, который, в отличие от анодного тока окисления чистой меди, достигает своего максимального значения лишь при потенциалах ~750 мВ (рис. 6, *а*). Во время второго цикла поляризации происходит изменение характера коррозионного поведения и на ВА кривых регистрируется пик в области потенциалов окисления чистой меди (рис. 6, *а*). Наблюдаемые явления говорят о повышенной, по сравнению с медью, устойчивости гальванического сплава Cu—Sn. Несколько иная картина наблюдается для его металлургического аналога (рис. 6, *б*). Так, ВА кривые первого и второго цикла поляризации практически совпадают и характеризуются максимальными значениями анодных токов в области потенциалов окисления меди. Однако, в отличие от меди, на ВА кривых металлургического сплава Cu—Sn в области потенциалов от 550 до 1250 мВ регистрируются анодные токи, что может быть следствием продолжающегося процесса растворения олова.

Электронная библиотека БГУ

На рис. 6, *в* приведены ВА кривые, характерные для процесса анодной поляризации сплава Cu—Sn, осажденного из кремнефтористого электролита. Основное отличие этих данных от результатов, полученных для предыдущего гальванического сплава, состоит в том, что в области потенциалов от 500 до 1000 мВ регистрируются не один, а два анодных пика. Данные, полученные для металлургического аналога, свидетельствуют о том, что процессы анодного окисления сплавов практически одинакового химического состава заметно различаются (рис. 6, *г*). Тем не менее в обоих случаях максимальное значение анодного тока достигается при потенциалах, положительнее анодного пика окисления чистой меди. Одной из причин наблюдаемого явления может быть сильное взаимодействие между компонентами в сплавах Cu—Sn [20].

Важно, что по данным химического анализа в процессе поляризации всех сплавов Cu—Sn в раствор переходит только олово. Однако, как было показано ранее, окисление меди происходит. Следовательно, в среде NaCl реализуется не селективное, а псевдоселективное растворение сплавов Cu—Sn.

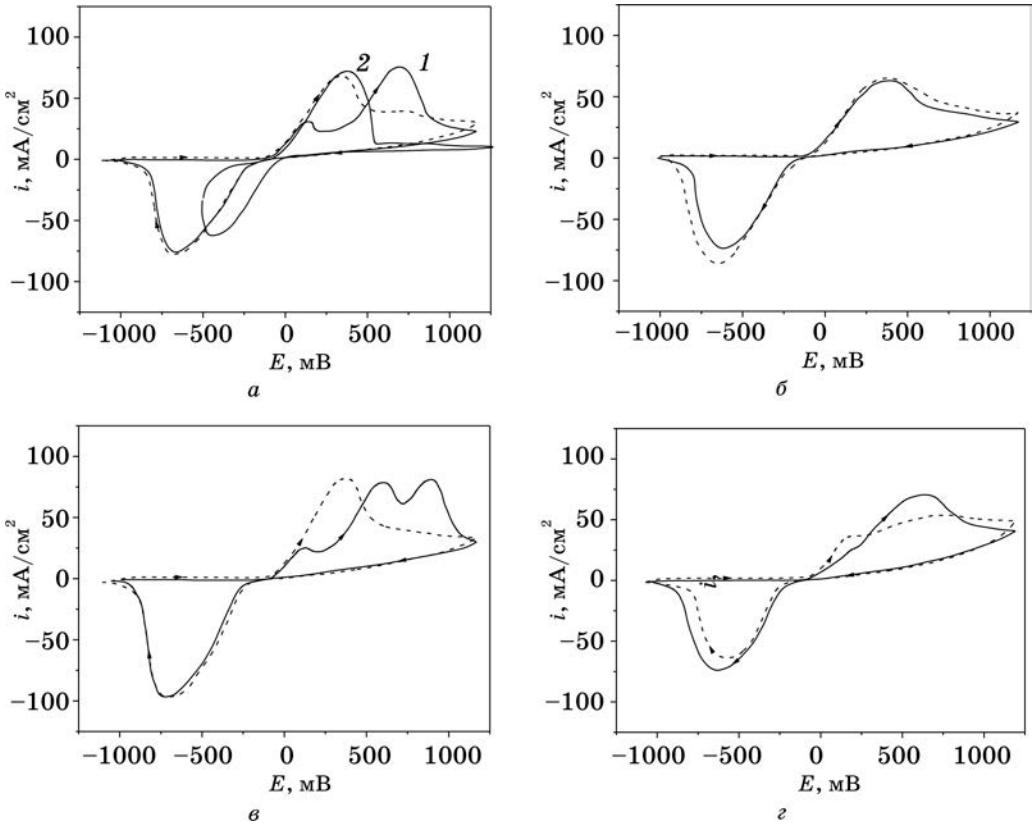


Рис. 6. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaCl: *1* — сплав Cu—Sn (13 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, *2* — Cu (*а*); металлургический сплав Cu—Sn (12,5 мол. % Sn) (*б*); сплав Cu—Sn (23 мол.% Sn), осажден из кремнефтористого электролита (*в*); металлургический сплав Cu—Sn (25 мол.% Sn) (*г*); сплошная линия — первый цикл, пунктирная линия — второй цикл поляризации

Электронная библиотека БГУ

Установлено, что электрохимическим осаждением могут быть получены сплавы никель—олово, медь—олово, обладающие повышенной или сравнимой с металлургическими аналогами устойчивостью к анодному окислению в агрессивных средах. Высокая коррозионная устойчивость изученных сплавов никель—олово, медь—олово обусловлена присутствием в их составе интерметаллидов. Эти соединения образуются не только в процессе металлургического синтеза, но и при низкотемпературном электрохимическом осаждении из водных растворов. Показано, что повышенная коррозионная устойчивость сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, обусловлена не только его фазовым составом, но и особенностями микроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробьева Г. Я.* Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд. М., 1975.

2. *Maciel J. M., Agostinho S. M. L.* // J. Appl. Electrochem. 2000. Vol. 30. P. 981—985.

3. *Pakulska J., Wronkowska A. A., Wronkowski A.* // Thin. Solid Films. 1987. Vol. 150, № 1. P. 115—123.

4. *Kear G., Barker B. D., Stokes K. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2004. Vol. 34, № 7. P. 659—669.

5. *Будников Г. К., Майстеренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа. М., 2003.

6. *Gosser D. K.* Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. N. Y., 1993.

7. *Enomoto H., Nakagawa A.* // Metal. Finish. 1978. Vol. 76, № 8. P. 34—38.

8. *Jalota S. K.* // Metal. Finish. 1986. Vol. 84, № 2. P. 81—85.

9. *Кузнецов Б. В., Воробьева Т. Н., Варвашевич А. И.* Электроосаждение и коррозионная устойчивость сплава медь—олово // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 163—168.

10. *Рева О. В., Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В.* // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 1. С. 44—51.

11. *Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / Под общ. ред. И. К. Маршакова. Воронеж, 1988.

12. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.

13. *Гуляев А. П.* Металловедение. М., 1986.

14. *Маршаков И. К.* // Защита мет. 2002. Т. 38, № 2. С. 139—145.

15. *Pakulska J., Wronkowska A. A., Wronkowski A.* Optical and Electrochemical Investigation of Oxide-Films on Electrodeposited Sn—Ni Alloy Coatings. 1. Determination of Composition and Mechanism of Growth of Oxide-Films // Thin Solid Films. 1987. Vol. 150, № 1. P. 115—123.

16. *Salgado J. R. C., Andrade M. H. S., Silva J. C. P. et al.* // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 1997—2004.

17. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справ. М., 1984.

18. *Овчинникова С. Н., Александрова Т. П., Вайс А. А.* // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 866—871.

19. *Ferreira J. P., Rodrigues J. A., Fonsenca I. T. E.* // J. Solid State Electrochem. 2004. Vol. 8. P. 260—271.

20. *Поветкин В. В., Захаров М. С., Иванова Т. Е. и др.* // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 7. С. 907—909.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

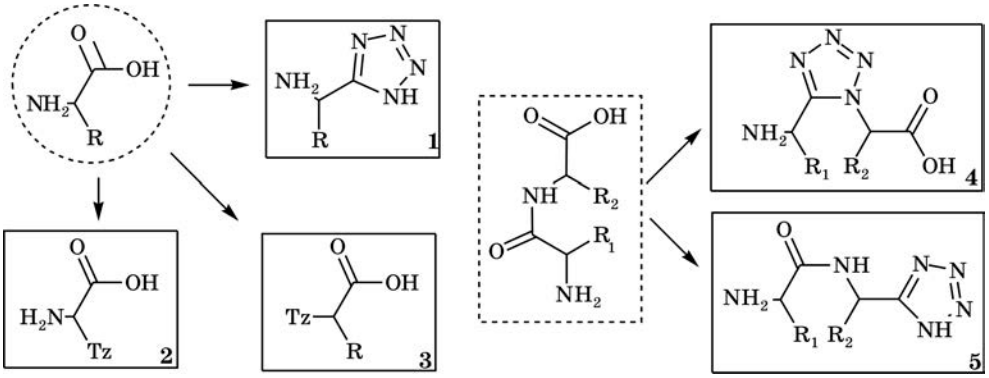
**С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник,
Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич**

ТЕТРАЗОЛИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

Тетразольный цикл в зависимости от наличия и типа имеющихся заместителей может использоваться в качестве биоизостерического аналога различных функциональных групп.

5-Монозамещенные тетразолы обладают значениями pK_a и стерическими объемами, близкими к соответствующим показателям карбоновых кислот, что позволяет использовать тетразол-5-ильную группу в качестве биоизостера карбоксильной, обладающего большей метаболической устойчивостью и во многих случаях меньшей токсичностью [1]. Имеется ряд сообщений о том, что 1,5-дизамещенные тетразолы являются эффективными биоизостерами пептидной связи с фиксированной *цис*-конформацией. Этот факт в настоящее время используется при исследовании влияния геометрической изомерии пептидной связи на молекулярное распознавание, а в перспективе может привести к созданию новых эффективных фармацевтических препаратов [2].

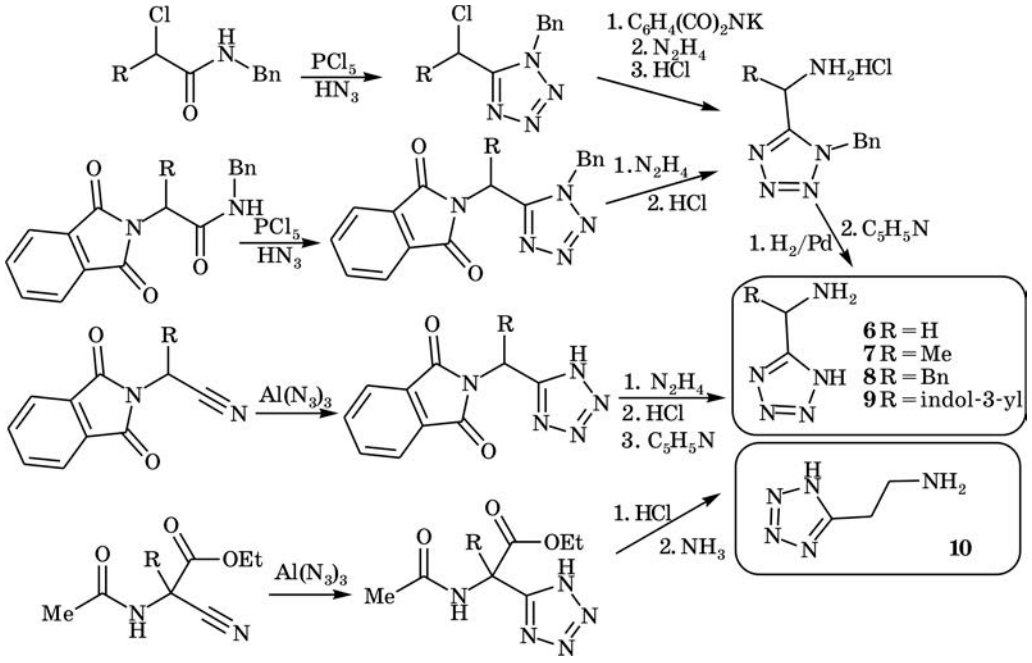
В молекулах аминокислот и пептидов присутствуют как карбоксильные группы и аминогруппы, так и амидные связи, что открывает широкие возможности для получения и использования различных типов тетразолильных аналогов. В рамках данной работы обобщены сведения по трем основным типам тетразолсодержащих аминокислот **1—3**, в которые тетразольный цикл введен в качестве биоизостера карбоксильной группы, дополнительного заместителя либо вместо аминогруппы, а также по двум типам аналогов пептидов **4** и **5**, содержащих биоизостерные 5-монозамещенный и 1,5-дизамещенный тетразольный циклы.



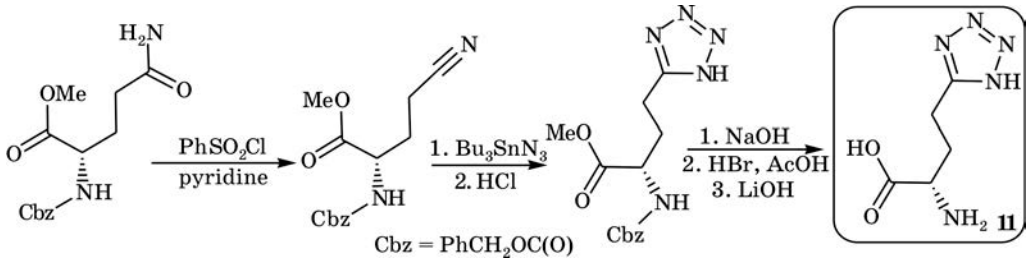
Электронная библиотека БГУ

ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ АМИНОКИСЛОТ

Первые представители соединений типа **1** были описаны еще в середине XX в. В 1956 г. Хербст предположил, что замена карбоксильной группы на тетразолильную в биологически активных карбоновых кислотах может приводить к получению соединений с интересными свойствами [3]. С использованием нескольких методов были синтезированы аналоги глицина **6**, D,L-аланина **7**, D,L-фенилаланина **8**, D,L-триптофана **9** и β-аланина **10**, в которых карбоксильная группа замещена тетразол-5-ильной, и определены константы их основности и кислотности. В частности, показано, что тетразолсодержащие аналоги обладают несколько меньшей кислотностью и основностью по сравнению с прототипами. Так, для 5-аминометилтетразола **6** найдено $pK_a = 2{,}62$; $pK_b = 8{,}54$, тогда как для глицина эти величины составляют $pK_a = 2{,}34$; $pK_b = 9{,}60$. Аналогичная тенденция наблюдается и для соединений **7**, **8**, **10** [4].

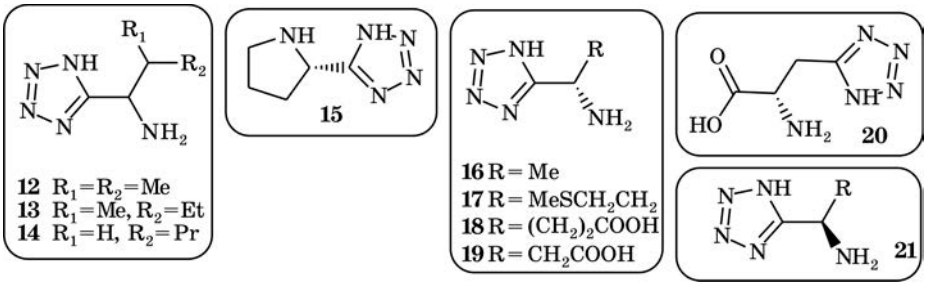


γ-Тетразолильный аналог L-глутаминовой кислоты **11** получен многостадийным синтезом из α-метилового эфира N-бензилоксокарбонил-L-глутаминовой кислоты [5].



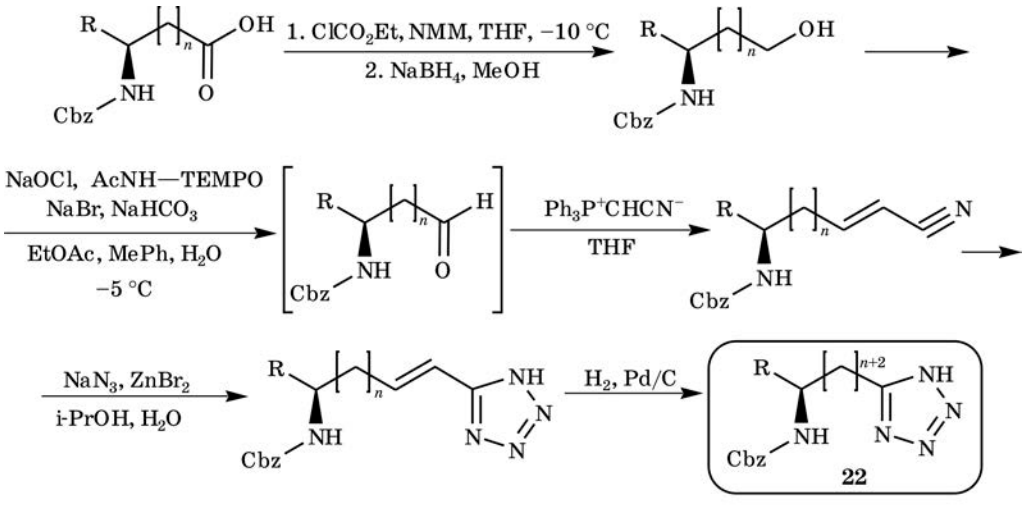
Электронная библиотека БГУ

Подобным образом, используя на стадии тетразолирования в качестве азидирующего агента систему азид натрия — хлорид аммония, получен большой ряд тетразольных аналогов аминокислот, в том числе тетразол **6**, аналоги D,L-валина **12**, D,L-изолейцина **13**, D,L-норлейцина **14**, L-пролина **15**, L-аланина **16**, L-метионина **17** [6], α-тетразолильные аналоги L-глутаминовой и L-аспарагиновый кислот **18** и **19** [7], β-тетразолильный аналог L-аспарагиновой кислоты **20** [8], а также D-аланина **21** [9].



На примере N-бензилоксокарбонильных производных аланина, S-бензилцистеина, лейцина и валина показано, что рацемические смеси тетразольных аналогов аминокислот **1** могут быть разделены с помощью гидразида L-тирозина [10].

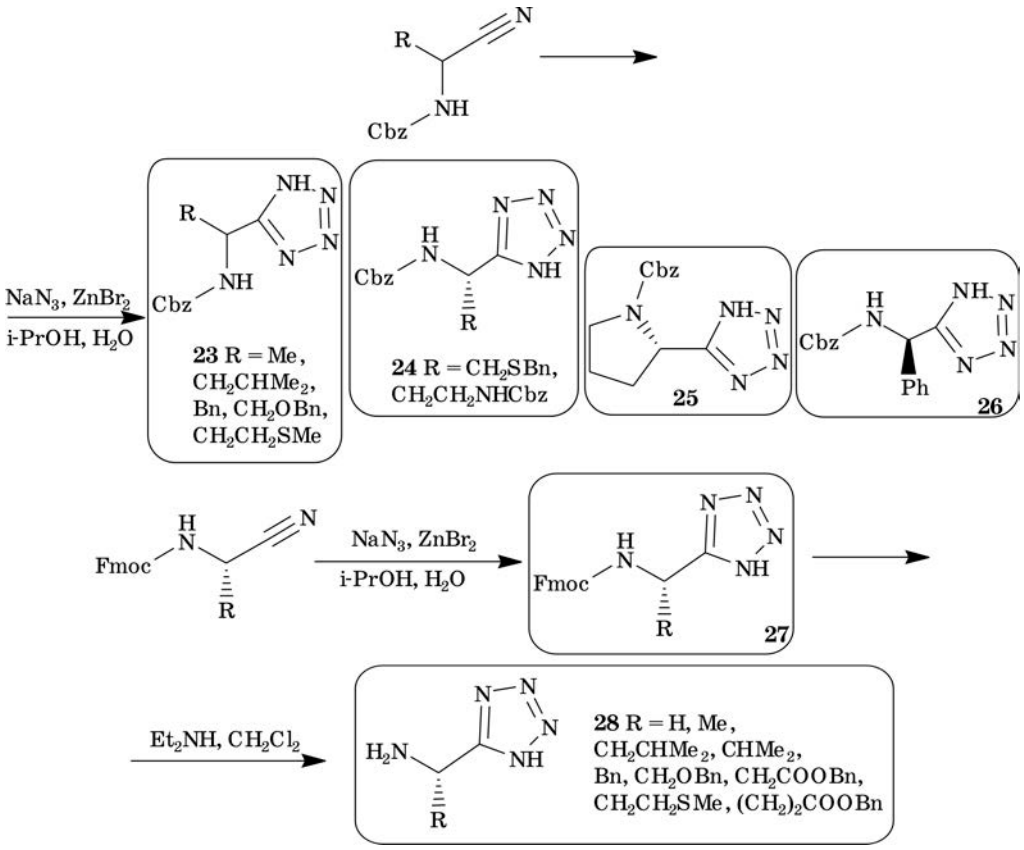
Для получения тетразолильных аналогов γ- и δ-аминокислот **22** использованы N-защищенные бензилоксокарбонильной группой α- и β-аминокислоты. Тетразольный цикл был сформирован реакцией циклоприсоединения азид-иона к нитрилам в присутствии бромида цинка при кипячении в системе вода—изопропиловый спирт [11].



R = CH_2CHMe_2, CH_2OBn, Bn, $(CH_2)_4NH_2$; $n = 0 - 1$

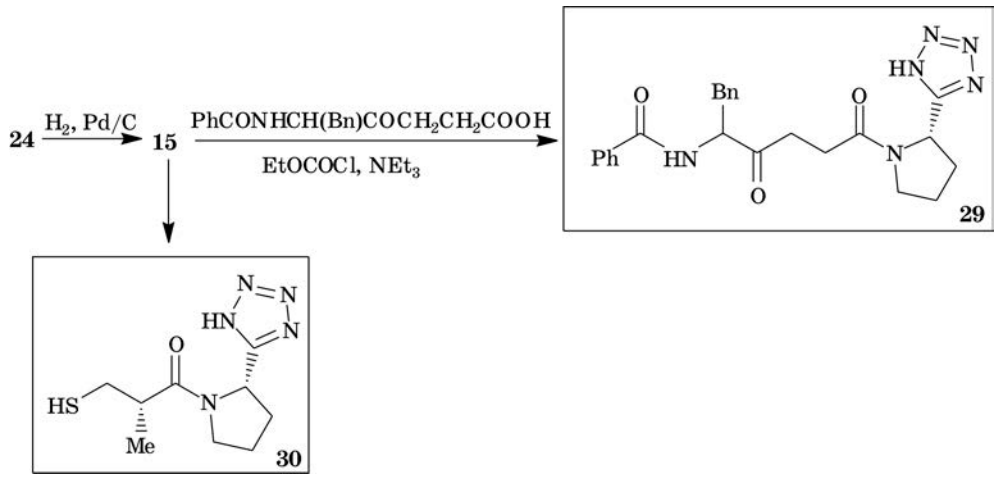
Электронная библиотека БГУ

Вышеуказанная тетразолирующая система использована и в синтезе защищенных аналогов ряда природных аминокислот **23—28** из соответствующих α-аминонитрилов N-защищенных флуорен-9-илметилоксокарбонильной (Fmoc) [12] или бензилоксокарбонильной [13] группами. При этом соединения **23—27** получены с выходом более 80 % и показано, что при использовании других защитных групп (ацетильная, тозильная, трет-бутилоксокарбонильная) выход тетразолов снижается.

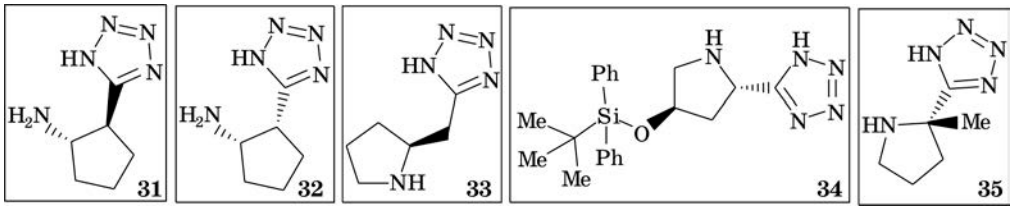


При удалении защитной Fmoc-группы соединений **27** под действием основания получен широкий ряд тетразольных аналогов аминокислот **28**. Снятие защитной Cbz-группы достигается каталитическим гидрированием, что показано на примере синтеза (S)-5-пирролидин-2-ил-1H-тетразола **(15)** [14], который использован для получения тетразолильных аналогов **29, 30** кетопроизводного трипептида Bz-Phe-Gly-Pro и каптоприла, являющихся эффективными ингибиторами ангиотензинконвертирующего энзима. Синтезированные аналоги также обладают данным типом активности, однако в меньшей степени [15].

Электронная библиотека БГУ



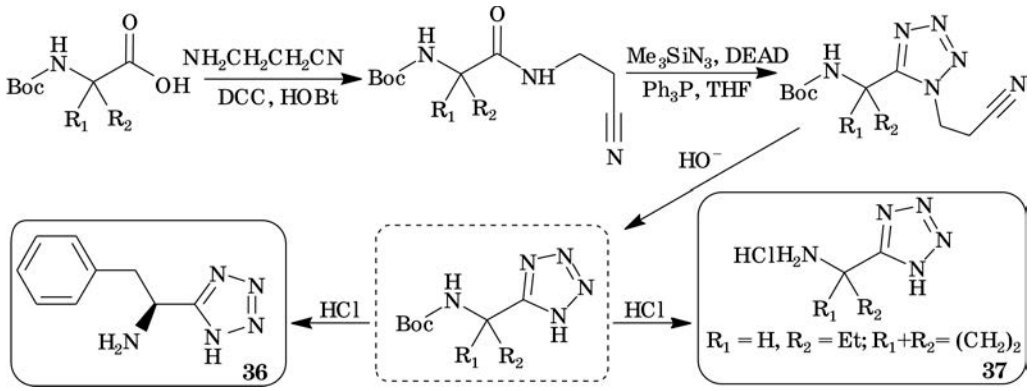
Кроме того, тетразол **15** является эффективным диастерео- и энантиоселективным катализатором в различных процессах, в частности, в асимметричном α-гидроксиаминировании α-разветвленных альдегидов [16], нитроциклопропанилировании 2-циклогексен-1-она [17], присоединении по Михаэлю карбонильных соединений к нитроолефинам [18], присоединении малонатов к енонам [19], ряде альдольных реакций [20, 21], реакциях Манниха [22, 23], синтезе хиральных 1,2-оксазинов и пиридазинов [24—26], α-гидроксифосфонатов [27], анти-β-гидрокси-α-аминокислот [28], α-аминооксикарбонильных соединений [29]. Для объяснения механизмов каталитического действия тетразола **15** проведено квантово-химическое исследование некоторых реакций конденсации [30, 31]. В последнее время в указанных процессах активно исследуются также производные и структурные аналоги тетразола **15**, в частности, изомерные цис-(1R′,2S′)- и транс-(1S′, 2S′)-5-(2′-аминоциклопент-1-ил)тетразолы **(31)** и **(32)** [32], (S)-5-пирролидин-2-илметил-1H-тетразол **(33)** [19], 5-[(2S,4R)-4-(трет-бутил-дифенил-силанилокси)-пирролидин-2-yl]-1H-тетразол **(34)** [33], а также (S)-5-(2-метилпирролидин-2-ил)-1H-тетразол **(35)** [34]. Некоторые достижения в использовании тетразольных аналогов пролина обобщены недавно в обзорах [35, 36].



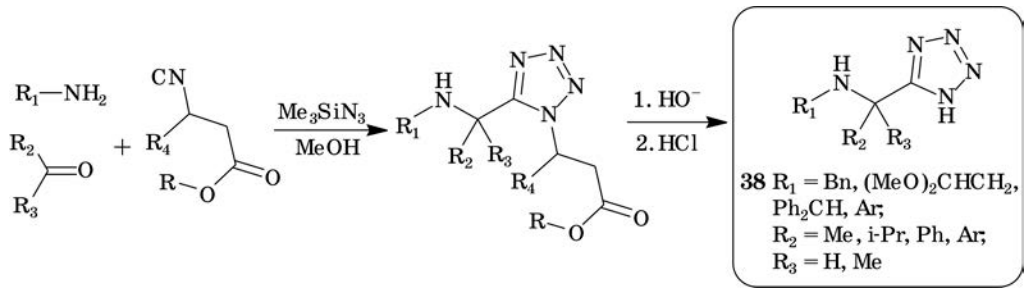
Тетразольный цикл может быть введен вместо карбоксильной группы аминокислоты путем перевода последней в N-(β-цианоэтил)амид, который под действием триметилсилилазида в присутствии диэтилазодикарбоксилата и трифенилфосфина дает соответствующий 1,5-дизамещенный тетразол. Последний теряет β-цианоэтильную группу при обработке щелочью. Такой путь

Электронная библиотека БГУ

продемонстрирован для синтеза тетразольного аналога L-фенилаланина **36** [37] и 5-(α-аминоалкилтетразолов) **37** [38] из N-Boc защищенных аминокислот (Boc = трет-бутилоксокарбонил).

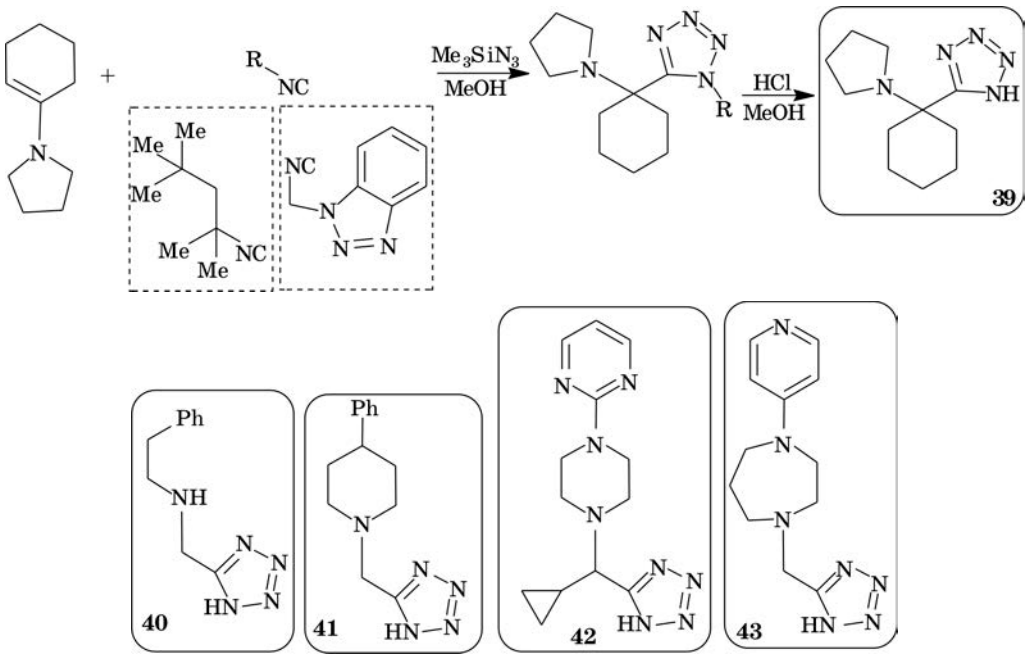


Относительно удобным общим методом получения тетразолов, содержащих аминогруппу в α-положении заместителя у углеродного атома тетразольного цикла, является многокомпонентная реакция Уги. Эта реакция также позволяет синтезировать 1,5-дизамещенные тетразолы, которые при удалении N-заместителя дают целевые 5-монозамещенные тетразолы. Недавно этот подход использован для получения ряда тетразолсодержащих аналогов α-аминокислот с замещенной аминогруппой **38** исходя из изоцианидов, первичных аминов и карбонильных соединений. Выход целевых соединений составил 33—67 % [39].

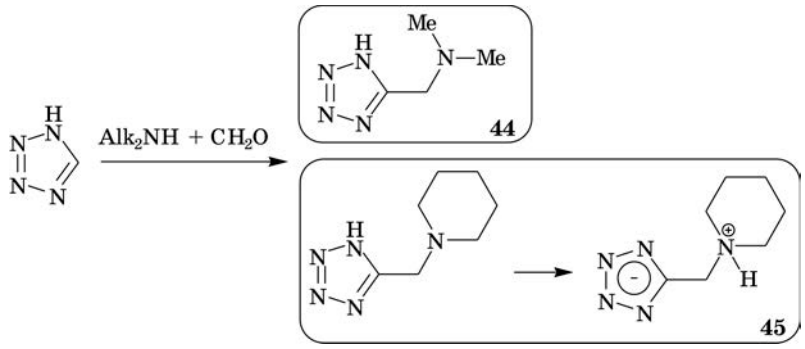


Показано, что в реакции Уги можно успешно применять 1-изоцианометилбензотриазол и 2,2,4,4-тетраметилбутилизонитрил, что позволяет получать 1-замещенные 5-(α-аминоалкил)тетразолы с легко уходящими алкильными группами и соответствующие 5-монозамещенные тетразолы **39—43** [40].

Электронная библиотека БГУ



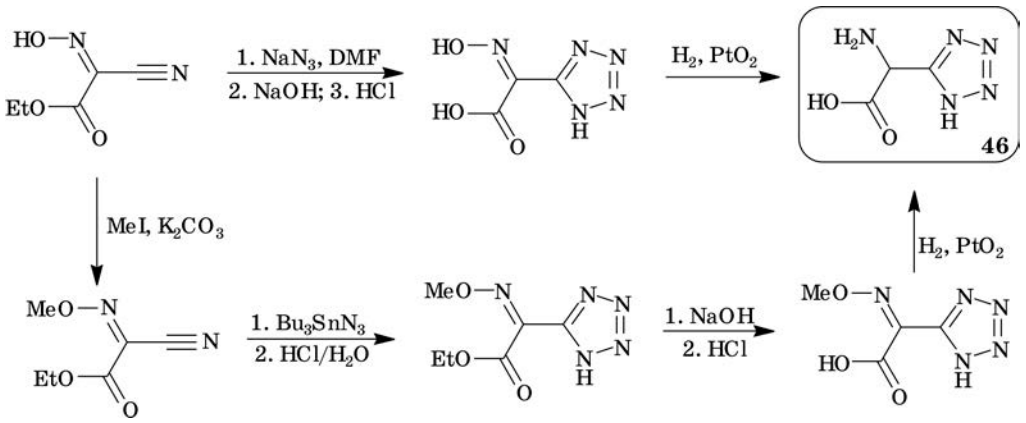
N,N-Диалкилзамещенные производные 5-аминометилтетразола могут быть легко получены в процессе реакции Манниха путем аминометилирования тетразола, что показано на примере синтеза тетразолов **44** [41] и **45** [42]. По данным рентгеноструктурного анализа соединение **45**, подобно аминокислотам, в кристаллическом состоянии находится в форме цвиттер-иона.



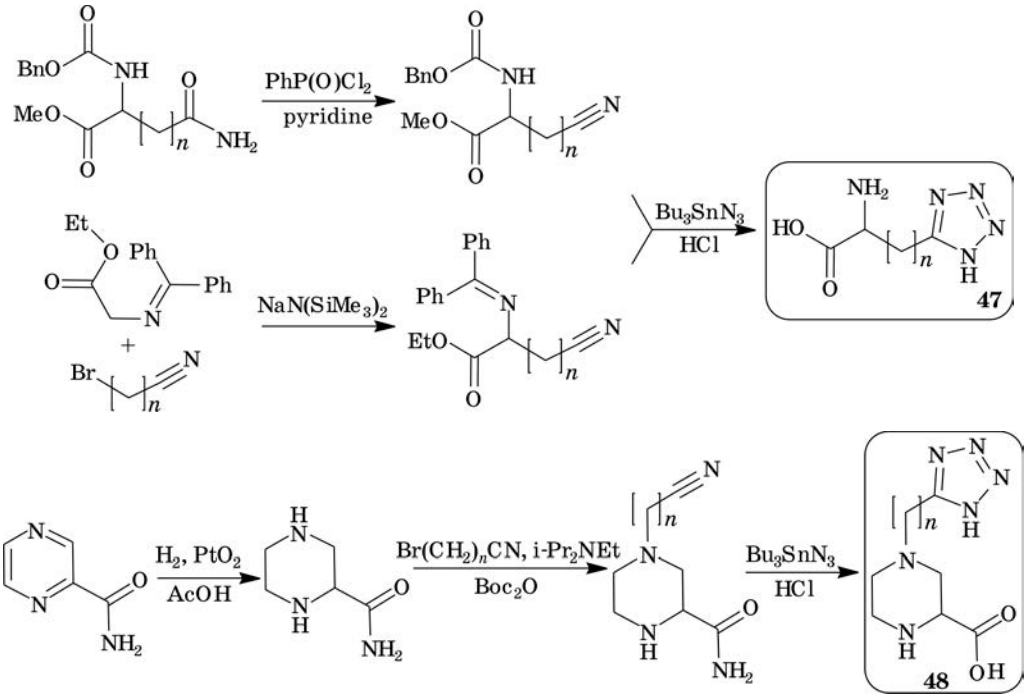
ТЕТРАЗОЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ

Среди соединений типа **2** наибольший интерес представляют производные аминокислот, содержащие в своей структуре 5-монозамещенный тетразольный цикл. Так, тетразол-5-илглицин **46** является весьма эффективным агонистом N-метил-D-аспартатного (NMDA) рецептора [43—45]. Его синтез осуществлен двумя путями из этилового эфира 2-циано-2-оксиминоуксусной кислоты [46].

Электронная библиотека БГУ

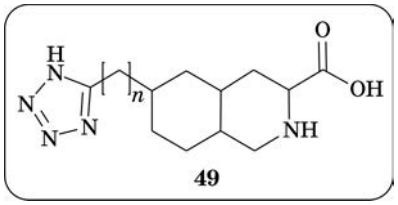


Данный тип активности обнаружен и у серии 5-тетразолилзамещенных ациклических кислот **47** (n = 1—6) и пиперазин-2-карбоновой кислоты **48**, синтезированных по приведенным ниже схемам [47].



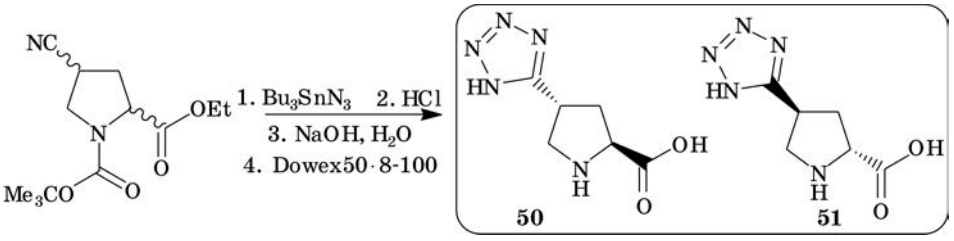
Подобным образом получены также производные 5-декагидроизохинолин-3-карбоновой кислоты **49**, замещенные тетразолильной или тетразолилалкильной группой у атома C6. Обнаружено, что соединение **49** (n = 1) является селективным антагонистом рецептора NMDA, при n = 2 — селективным антагонистом рецептора AMPA (2-амино-3-(3-гидрокси-5-метилизоксазол-4-ил)пропионовая кислота), а соединение, где тетразольный цикл напрямую связан с гидрохинолиновым остатком, является антагонистом как рецептора NMDA, так и AMPA [48].

Электронная библиотека БГУ



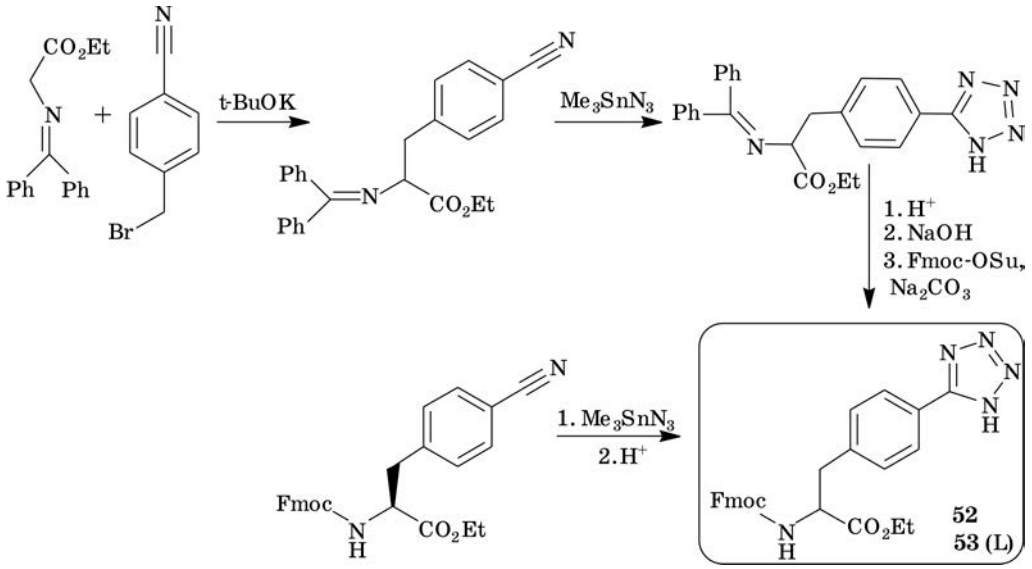
49

L-транс-4-тетразол-5-илпролин **(50)** и его D-изомер **51**, полученные циклоприсоединением азид-иона к эфирам (2S,4R)- и (2R,4S)-4-циано-пирролидин-1,2-дикарбоновых кислот с последующим снятием защитных групп, исследованы в качестве структурно-ограниченных аналогов глютамата. Обнаружено, что L-изомер **50** является высокоселективным и соматически активным агонистом рецептора AMPA, тогда как D-изомер лишен активности данного типа [49].



50 **51**

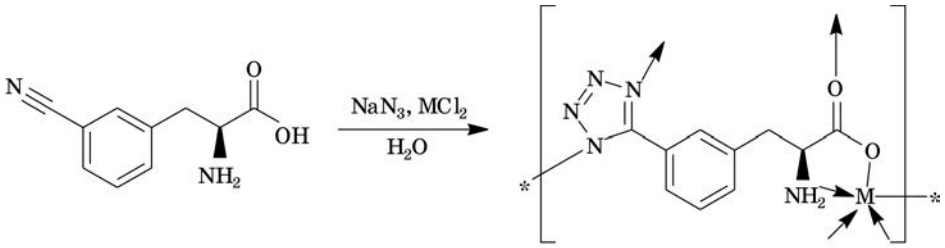
Описан синтез ряда производных фенилаланина, содержащих тетразольный заместитель в фенильной группе. Так, Fmoc-D,L-4-(тетразол-5-ил)фенилаланин **(52)** получен многостадийным синтезом из N-(дифенилметилен)глицина. Его L-изомер **53** (Tpa), использованный в синтезе тетразолсодержащего олигопептида Asp-Arg-Val-Tpa-Val-His-Pro-Phe-NH_2, получен взаимодействием Fmoc-защищенного L-4-цианофенилаланина с триметилстаннилазидом в толуоле [50].



52
53 (L)

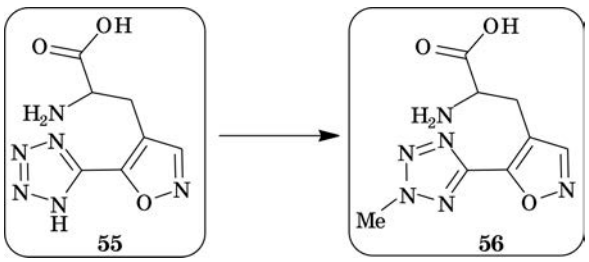
Электронная библиотека БГУ

Изоструктурные (S)-α-амино-β-(3-тетразол-5-ил)фенилпропионаты цинка и кадмия **54** выделены в качестве основных продуктов взаимодействия (S)-3-цианофенилаланина с азидом натрия и хлоридами металлов в гидротермальных условиях (105 °C, 3 суток). Методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура полученных соединений и показано, что они являются 3D координационными полимерами. Катион металла пентакоординирован, будучи связанным с четырьмя лигандами, один из которых хелатирующий. В качестве донорных центров выступают атомы азота аминогруппы, N1 и N4 атомы гетероцикла, а также два атома кислорода карбоксильной группы [51].



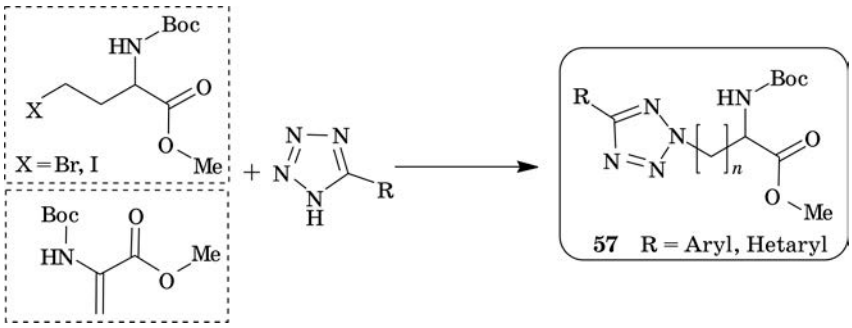
54 M = Zn, Cd

Тетразолсодержащий аналог 2-амино-3-(3-гидрокси-5-метилизоксазол-4-ил)пропионовой кислоты **55** — биоизостера глутаминовой кислоты — синтезирован из соответствующего нитрила, полученного многостадийным путем из этилового эфира 3-гидрокси-4-метил-5-карбоксиизоксазола [52]. Показано, что данное соединение является агонистом рецепторов AMPA, однако в значительно меньшей степени по сравнению с прототипом. При этом введение метильного заместителя в положение N2 тетразольного цикла привело к тетразолу **56**, обладающему биоактивностью, сопоставимой с прототипом.

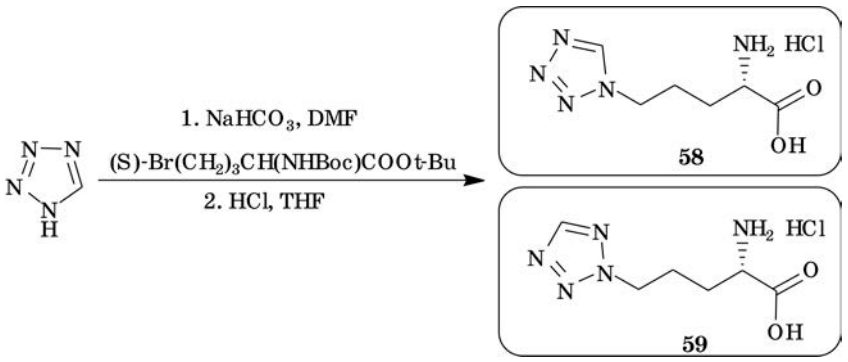


Соединения **2**, содержащие N-замещенный тетразольный цикл, синтезируют, как правило, алкилированием тетразола и 5-монозамещенных тетразолов эфирами защищенных по аминогруппе галогенаминокислот или непредельных аминокислот. Таким образом были получены производные аланина [53] и β-метилаланина [54] с терминальной 5-арил(гетарил)тетразол-2-ильной группой **57**.

Электронная библиотека БГУ



Подобным образом алкилированием тетразола S-2-амино-5-бромпентановой кислотой, защищенной по амино- и карбоксильной группам, с высоким выходом синтезированы изомерные S-2-амино-тетразолилпентановые кислоты **58** и **59**, проявляющие ингибирующий эффект в отношении нитрооксид синтетазы [55].

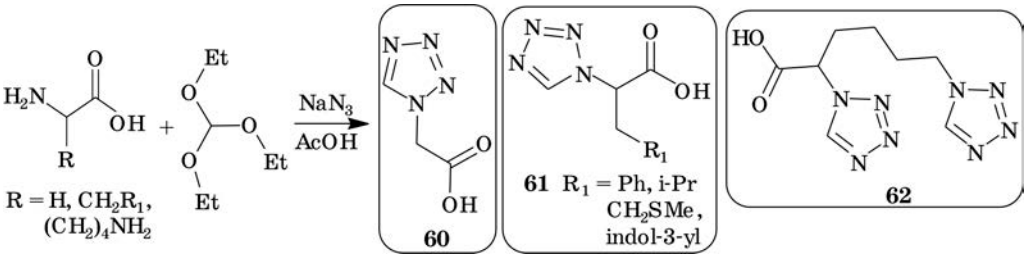


ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ, В КОТОРЫХ АМИНОГРУППА ЗАМЕНЕНА ТЕТРАЗОЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

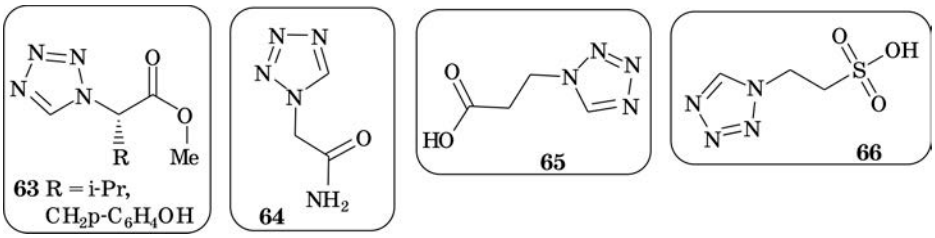
Аминокислоты типа **3**, в которых аминогруппа заменена тетразолильной группой, представляют значительной научный и практический интерес в качестве гетероциклических аналогов аминокислот с блокированной аминогруппой.

Удобным методом получения производных **3**, содержащих тетразол-1-ильный фрагмент, является гетероциклизация аминокислот с азидом натрия и ортомуравьиным эфиром. Таким образом аминогруппа была замещена на тетразольную в глицине [56], фенилаланине [57], и, как показано нами недавно, данный способ приемлем для тетразолирования других α-аминокислот, в частности метионина, лейцина, триптофана и лизина. При этом тетразол-1-илуксусная кислота **(60)** и ее α-замещенные производные **61** получены с хорошими выходами (45—85 %), а в случае лизина, независимо от соотношения реагентов, выделено соединение **62** — продукт тетразолирования обеих аминогрупп.

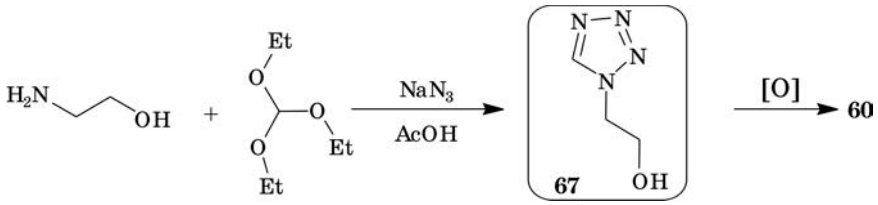
Электронная библиотека БГУ



Кроме того, с целью изучения особенностей тетразолирования аминокислот с защищенной карбоксильной группой нами изучена гетероциклизация в аналогичных условиях метиловых эфиров L-валина, L-тирозина, а также глицинамида. Эти производные обладают большей по сравнению с аминокислотами растворимостью в органических средах, в том числе в смесях уксусной кислоты с триэтилортоформиатом, что положительно сказывается на ходе реакции гетероциклизации, приводящей к соединениям **63** и **64**. β-Аминокислоты, как показано на примере β-аланина [58] и таурина [59], также легко вступают в реакцию гетероциклизация с азидом натрия и ортомуравьиным эфиром: соответствующие 2-(тетразол-1-ил)-пропионовая и этансульфоновая кислоты **65**, **66** получены с выходами 80 % и 90 %.

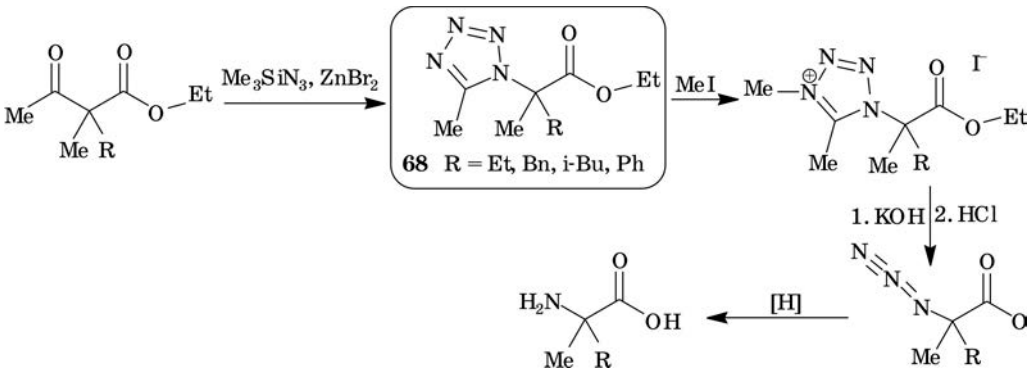


Кислота **60**, используемая для получения цефазолина — полусинтетического антибиотика широкого спектра действия по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям, была также получена окислением 1-гидроксиэтилтетразола **(67)**, синтезированного гетероциклизацией моноэтаноламина с азидом натрия и триэтилортоформиатом. В качестве окислителей обычно используют перманганат калия [60] и оксид хрома(VI) [61]. Кроме того, предложен и электрохимический способ окисления соединения **67**, позволяющий получать кислоту **60**, пригодную для фармакопейных целей [61, 62].

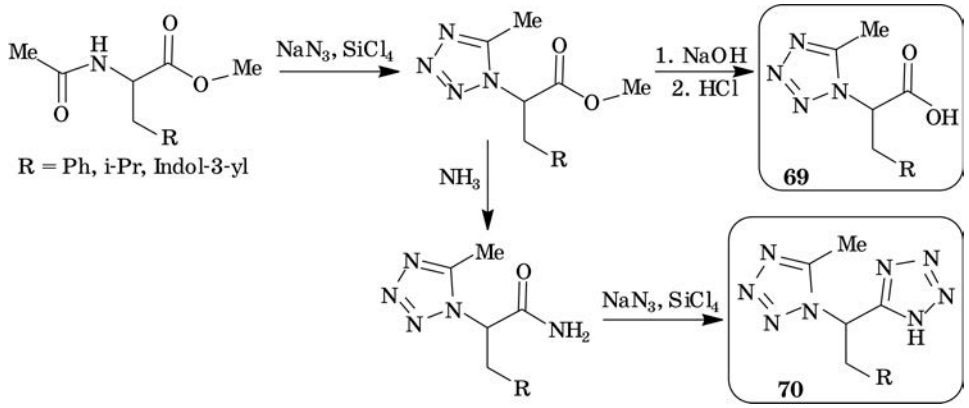


1,5-Дизамещенные тетразолы **68**, содержащие сложноэфирную группировку в α-положении заместителя, легко и с хорошим выходом получаемые реакцией Шмидта из α-диалкил-β-кетоэфиров, предложены в качестве прекурсоров α-диалкилированных аминокислот [63].

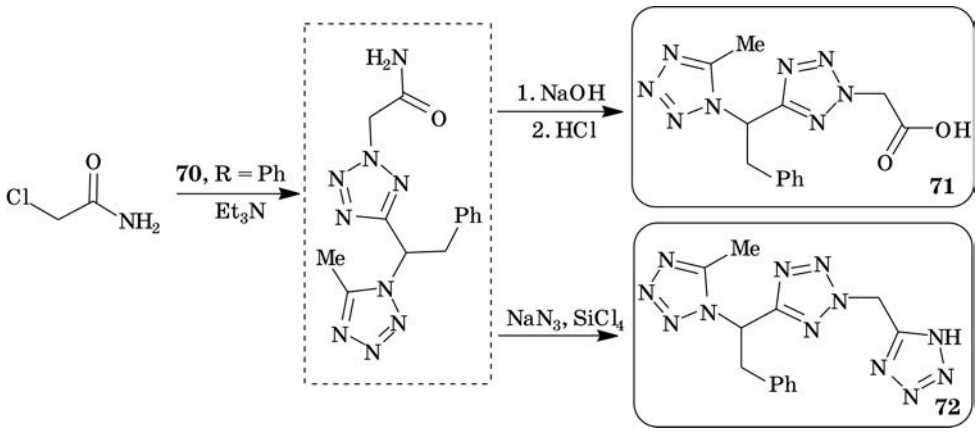
Электронная библиотека БГУ



При кипячении метиловых эфиров N-ацетилированных фенилаланина, лейцина и триптофана с тетрахлорсиланом и азидом натрия в ацетонитриле с высоким выходом синтезированы соответствующие тетразолсодержащие кислоты **69** и биоизостеры **70** [64, 65].

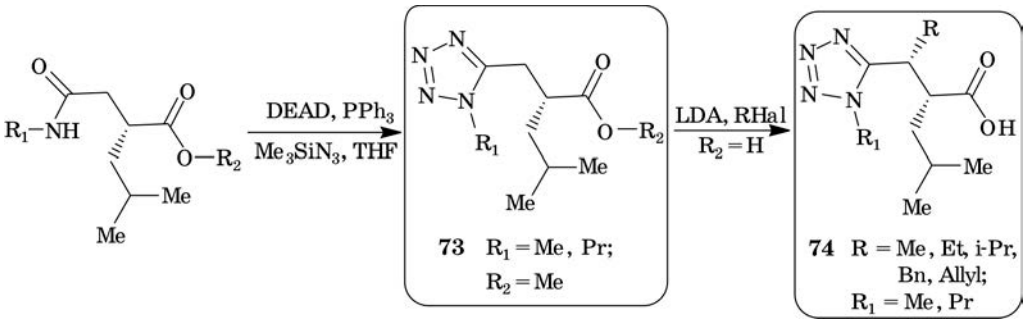


Полученный дитетразол **70** (R = Ph) использован для синтеза полиядерных тетразолсодержащих аналогов фенилаланина **71** и **72** [66].



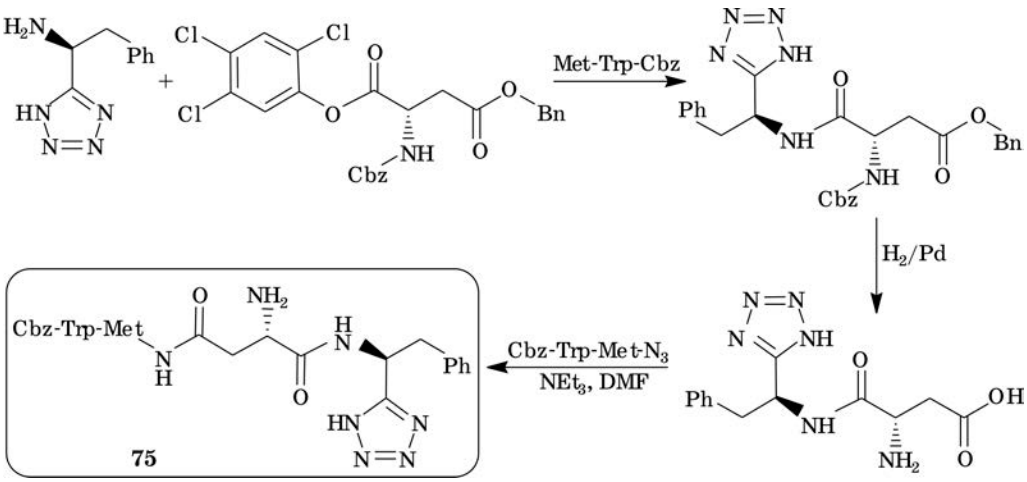
Электронная библиотека БГУ

Формирование тетразольного цикла реакцией амидов с азидами использовано и в синтезе производных β-(1-алкилтетразол-5-ил)пропионовой кислоты **73**. Также показано, что 2-изобутил-β-(1-алкилтетразол-5-ил)пропионовая кислота **73** (R_1 = Alk, R_2 = H) с хорошим выходом диастереоселективно алкилируется в β-положение, образуя биоизостеры сукцинатов **74**, которые используются при получении ингибиторов матричной металлопротеазы [67].

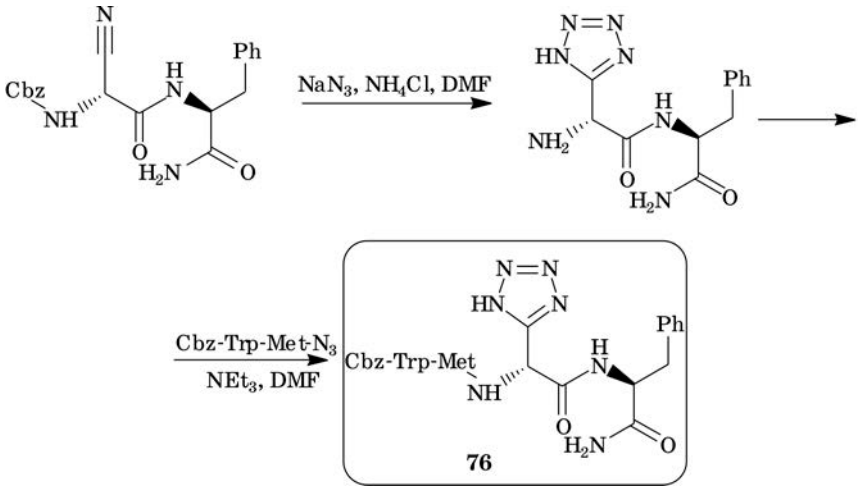


ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ ПЕПТИДОВ

В 1969 г. впервые был описан синтез двух оптически активных (L-конфигурация) тетразолильных аналогов **75, 76** физиологически активного производного С-терминального тетрапептида последовательности гастрина, в которых терминальная амидная группа или карбоксильная группа аспаргиновой кислоты замещены 5-тетразольным остатком. При этом, будучи NH-кислым, 5-монозамещенный тетразольный цикл не препятствует конденсации защищенных аминокислот. В экспериментах *in vivo* обнаружено, что замещение карбоксильной группы не оказывает влияния на биоактивность, и синтезированные аналоги обладают аналогичной с пептидом Cbz-Trp-Met-Asp-Phe-NH_2 активностью стимулирования секреции желудочного сока [68].



Электронная библиотека БГУ



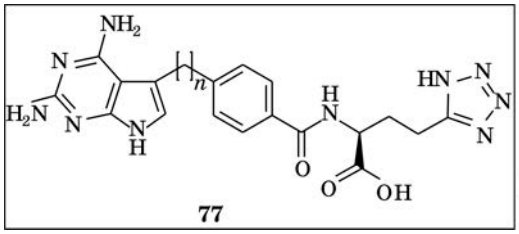
Позже были предложены общие методы синтеза пептидов с терминальной тетразолильной группой вместо карбоксильной:

• циклоприсоединение азид-иона к нитрилам, полученным из амидов соответствующих защищенных N-бензилоксокарбонильной группой аминокислот;

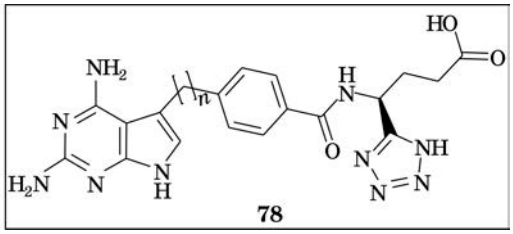
• конденсация защищенных аминокислот с тетраэтиламмониевыми солями тетразолильных аналогов аминокислот. Конденсация проводится с промежуточным образованием активных эфиров 2,4,5-трихлорфенола, 4-нитрофенола, хлорангидридов и смешанных ангидридов. Последующее снятие защитной группы осуществляют последовательной обработкой HBr/AcOH и LiOH/MeOH.

Таким образом были синтезированы D,L-Ala-GlyT, β-Ala-GlyT, Gly-GlyT, D,L-Phe-GlyT, D,L-Phe-Gly-GlyT, L-Val-GlyT, где GlyT — остаток тетразолильного аналога глицина **6** [69].

Соединения **77**, **78** (n = 2,3), являющиеся аналогами TNP-351 (N-[4-[3-(2,4-диамино-7H-пирроло[2,3-d]пиримидин-5-ил)пропил]бензоил]-L-глутаминовая кислота) — эффективного ингибитора дигидрофолатной редуктазы (DHFR), проявляющего противораковую активность, в которых α- и γ-карбоксильные группы замещены 5-тетразолильной группой, получены конденсацией соответствующих защищенных тетразольных аналогов L-глутаминовой кислоты с пирроло[2,3-d]пиримидинкарбоновыми кислотами в присутствии диэтилфосфороцианидата. Обнаружено, что замещение α-карбоксильной группы практически не влияет на ингибирование DHFR, но приводит к снижению активности ингибирования роста Meth A клеток. В то же время конверсия γ-карбоксильной группы увеличивает активность ингибирования DHFR и практически не оказывает влияния на ингибирование роста Meth A клеток [70].



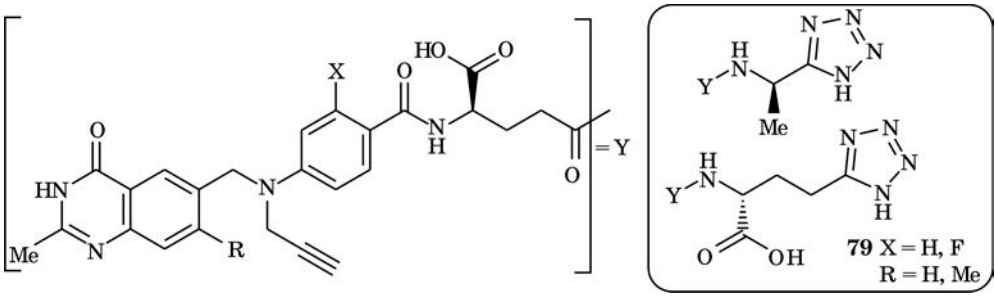
77



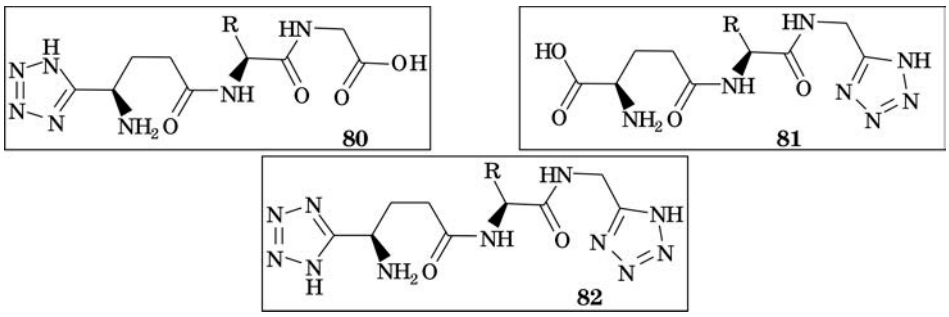
78

Электронная библиотека БГУ

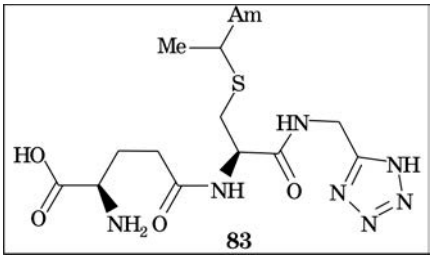
Тетразолильные биоизостеры **79** (X = H, F; R = H, Me) пептида ICI 198583 на основе 2-дезамино-2-метил-N^{10}-пропаргил-5,8-дидеазафолиевой кислоты получены мультистадийным синтезом из производных птероиковой кислоты и защищенных тетразолильных аминокислот. Аналоги **79** являются ингибиторами тимидилат синтетазы с ингибирующей активностью, близкой к активности указанного пептида [71].



Описан синтез тетразольных аналогов природных трипептидов **80—82** — глютатиона (R = CH_2SH), офтальмической (R = Et) и норофтальмической (R = Me) кислот пептидным синтезом с использованием дициклогексилкарбодиимида и активированных эфиров защищенных аминокислот. При этом тетразольный цикл был защищен путем перевода в триэтиламмониевую соль [72].

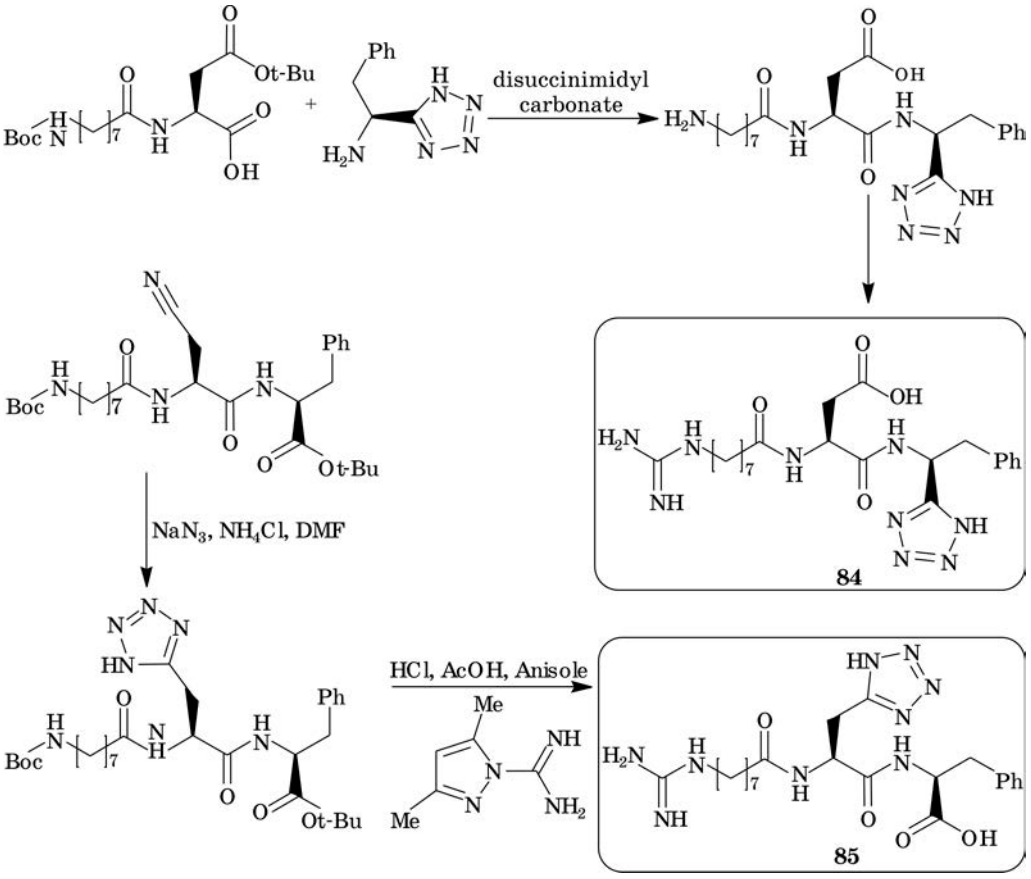


Аналог S-(2-гексил)глютатиона **83** получен стандартным пептидным синтезом из тетразольного аналога глицина. Биологические испытания показали, что введение тетразолильного фрагмента вместо карбоксильной группы понижает способность ингибирования CDNB конъюгации глютатионовой S-трансферазой крыс. Однако тетразолильное производное ингибирует коньюгацию 2-бромизовалерилмочевины в цитозолях и гепатоцитах печени крыс [73].

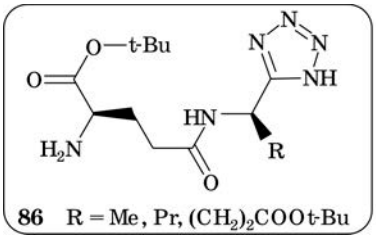


Электронная библиотека БГУ

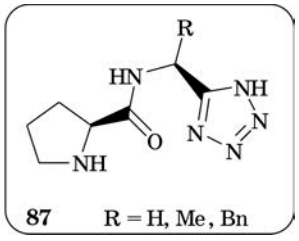
Синтезированы тетразолильные аналоги **84** и **85** тетрапептида Arg-Gly-Asp-Phe, входящего в структуру фибриногена. Показано, что данные соединения являются потенциальными ингибиторами агрегации тромбоцитов [74].



У дипептидов **86** на основе тетразолильных аналогов D-аминокислот обнаружена способность ингибировать тимидилатную синтетазу, что открывает путь к созданию новых противораковых средств на их основе [9]. Пептиды **87**, легко получаемые сочетанием N-Cbz-L-пролина и соответствующих α-аминоалкилтетразолов, являются энантиоселективными катализаторами альдольной конденсации ацетона и электронодефицитных ароматических альдегидов [75].



86 R = Me, Pr, $(CH_2)_2COOt$-Bu



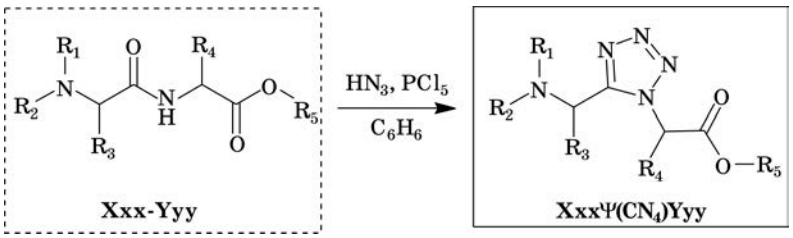
87 R = H, Me, Bn

Электронная библиотека БГУ

АНАЛОГИ ПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,5-ДИЗАМЕЩЕННЫЙ ТЕТРАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

Пептиды — гибкие биополимеры, структура и конформация которых определяются природой входящих в них аминокислот и окружающей их биофизической средой. Их высокая конформационная гибкость представляет потенциальную проблему при проведении биологических испытаний, поскольку пептиды должны обладать строго определенной конформацией для эффективного связывания с биохимической мишенью рецептора или фермента. Решение данной проблемы достигается реорганизацией пространственной структуры пептида путем введения в их структуру заместителей, закрепляющих требуемую конформацию. Часто для таких целей используют замещение пептидной связи 1,5-дизамещенным тетразольным циклом, приводящее к *цис*-расположению фрагментов пептида **4**, связанных с гетероциклом.

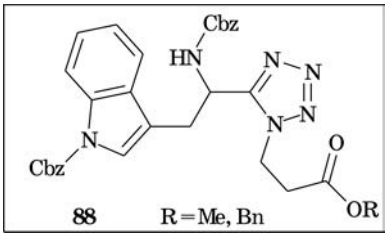
Введение 1,5-дизамещенного тетразольного остатка вместо амидной группировки осуществляют действием системы PCl_5/HN_3 на соответствующий защищенный дипептид, который далее вводится в стандартный пептидый синтез [76]. Процесс тетразолирования дипептидов впервые систематически изучен в работе [77] и показано, что для данной реакции достаточно эффективным является использование системы PCl_5/HN_3 в бензоле. При этом обнаружено, что в условиях реакции α-углеродный атом N-терминального аминокислотного остатка дипептида подвергается рацемизации. Кроме того, на стадии снятия защиты карбоксильной группы (R_5 = Me, Bn) действием оснований рацемизации подвергается и α-углеродный атом С-терминального аминокислотного остатка. Наличие тетразолильного фрагмента вместо пептидной связи обозначается значком ψ(CN_4) между обозначениями остатков аминокислот, в которых замещена пептидная связь.



Установлено, что проведение синтеза в присутствии основания, в частности, хинолина позволяет уменьшить степень рацемизации. Полученные таким образом дипептиды были использованы для синтеза тетразольных аналогов брадикинина (BK) — [L-Ala^{6}ψ(CN_4)-L-Ala^7]-BK, [L-Ala^{6}ψ(CN_4)-D-Ala^7]-BK, [L-Pro^{2}ψ(CN_4)-L-Ala^3]-BK, в которых пептидная связь пролинового остатка замещена тетразольным циклом. Обнаружено, что такое замещение приводит к потере биологической активности, характерной для брадикинина, что, по-видимому, связано с фиксацией пептида в *цис*-конфомации [78].

Электронная библиотека БГУ

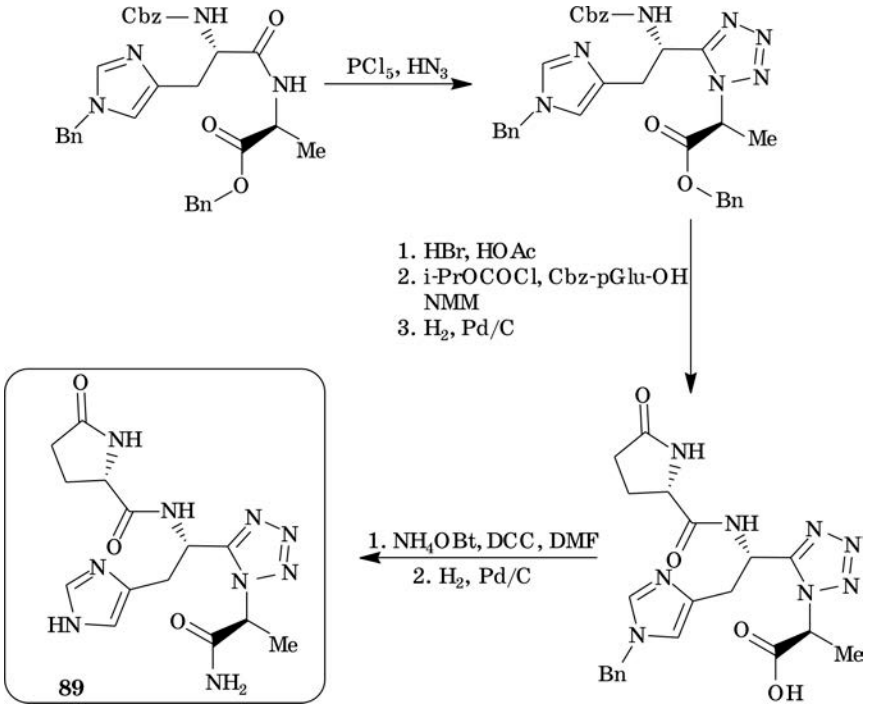
Присутствие хинолина оказалось эффективным в синтезе защищенных производных **88** триптофансодержащего тетразольного дипептида Trpψ(CN_4)Nle, которые были получены с хорошим выходом и высокой степенью оптической чистоты [79].



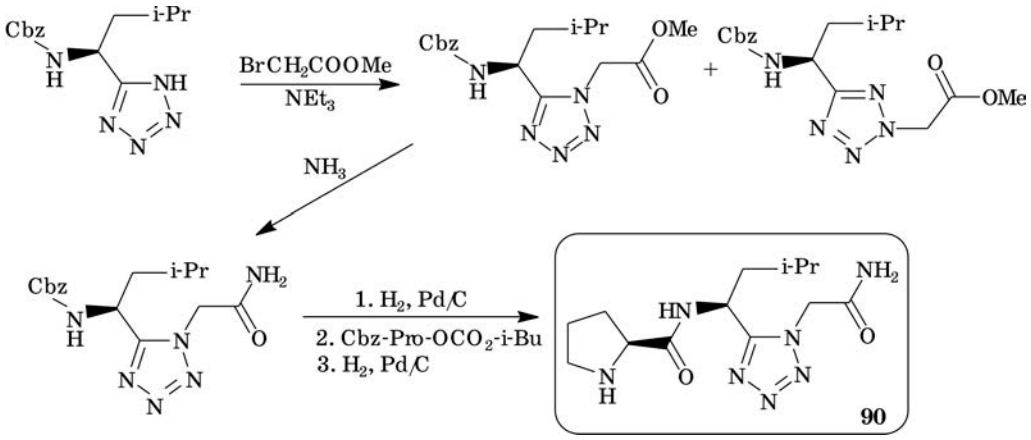
88 R = Me, Bn

Полученные дипептиды **88** введены вместо N-терминального дипептидного остатка в пентапептид Gly-Trp-Nle-Asp-Phe-NH_2, который обладает высоким и селективным сродством к рецептору холицистокинина B. Данное замещение приводит к потере селективности и значительному снижению сродства к указанному рецептору [80].

Из производного дипептида Cbz-His-Ala-OBn синтезирован аналог **89** трипептидного тиротропинвысвобождающего гормона тиролиберина. Обнаружно, что аналог **89** не является агонистом либо антагонистом по отношению к рецептору TRH-R1, указывая на то, что *цис*-конформация данного пептида не играет роли при взаимодействии с рецептором [81].

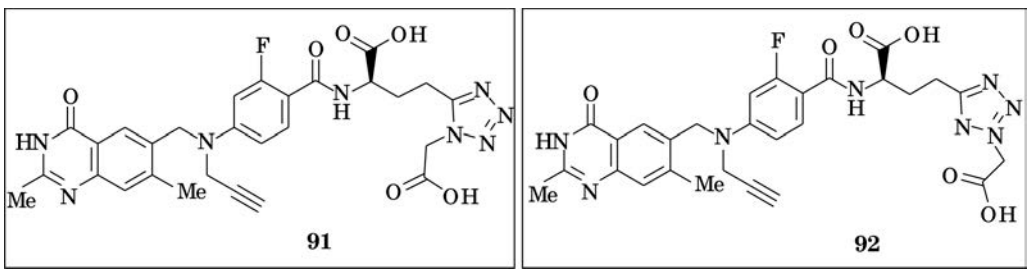


Сборка пептида, включающего в свою структуру 1,5-дизамещенный тетразольный цикл, может быть осуществлена алкилированием 5-тетразолильных аналогов аминокислот производными карбоновых кислот. Однако ввиду амбидентного характера тетразольного цикла алкилирование 5-монозамещенных тетразолов протекает неселективно, приводит к смеси изомерных 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов и требует их разделения, что не всегда осуществимо. Данный метод был использован в синтезе соединения **90** Pro-Leuψ(CN_4)Gly-NH_2, являющегося тетразолильным аналогом нейрофизиологически активного пептида H-Pro-Leu-Gly-NH_2. Была определена молекулярная и кристаллическая структура пептида **90**. Сопоставление ее со структурой прототипа показало, что тетразолильный фрагмент с позиций длин связей, валентных и торсионных углов представляет хороший конформационно-ограниченный заместитель *цис*-пептидной связи [82].



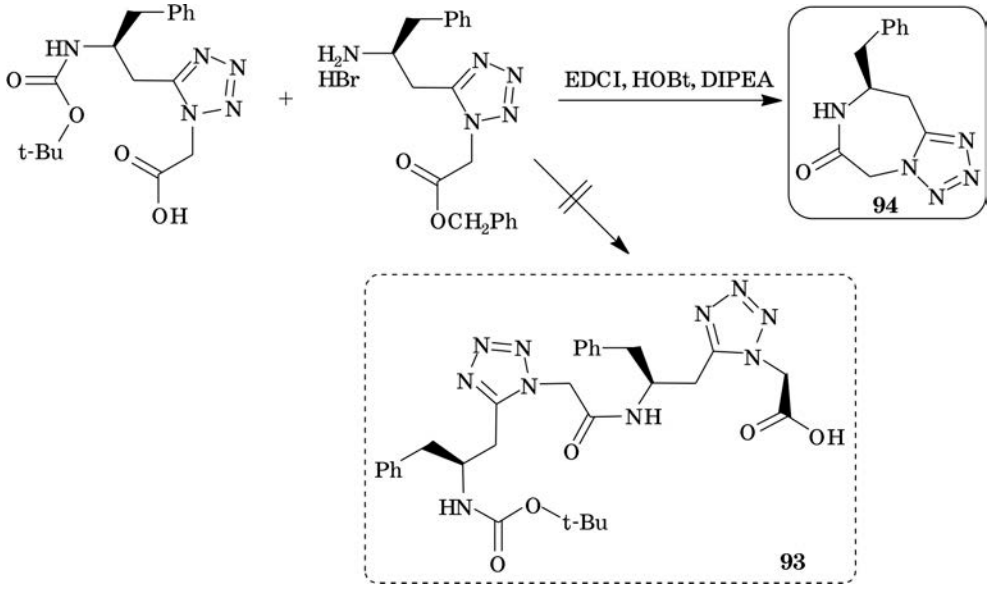
Аналогичные выводы о структурной близости тетразольного цикла и амидной связи сделаны также на основании рентгеноструктурного анализа циклического дипептида *cyclo*-[Pheψ(CN_4)Ala] [83].

Вышеуказанный подход использован и для получения производных пептида ICI 198583, в которых пептидная связь замещена как 1,5-, так и 2,5-дизамещенным тетразольным циклом. Синтезированные аналоги **91, 92** — ингибиторы тимидилат синтетазы и ингибиторы роста L1210 клеток. При этом 2,5-изомер **92** значительно (в 20 раз) более активно ингибирует рост клеток, чем 1,5-изомер **91** [84].



Электронная библиотека БГУ

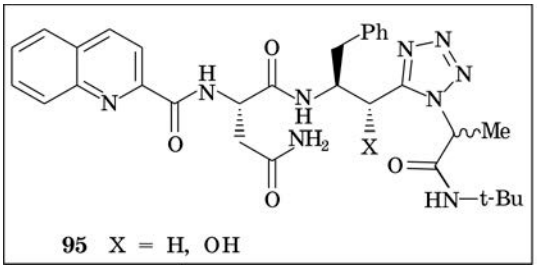
Недавно при попытке синтеза тетрапептида **93** сочетанием соответствующих дипептидов неожиданно с выходом 93 % получен циклический дипептид **94.** Данное соединение — представитель нового класса пептидомиметиков с диазепиновым блоком, содержащим гомофенилаланил-[CN_4]-глициновую связку [85].



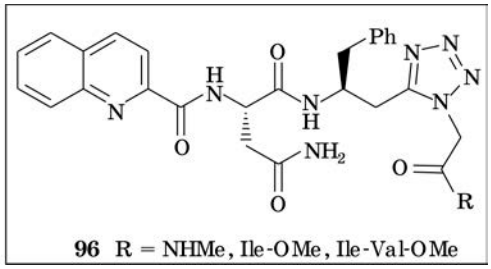
В последнее время в синтезе тетразольных пептидов получил распространение твердофазный пептидный синтез. Этим методом получен аналог сцилиоринина I Ala-Lys-Phe-Asp-Lys-Phe-Tyrψ(CN_4)Gly-Leu-Met-NH_2. Проведено конформационное исследование данного соединения в растворах с использованием данных двумерной спектроскопии ЯМР и теоретического конформационного анализа. Показано, что введение тетразольной единицы делает структуру пептида более жесткой [86].

Кроме отмечавшихся выше, у тетразолильных аналогов пептидов выявлены и другие типы биологической активности. Так, аналоги кининов насекомых Phe-Pheψ(CN_4)Ala-Trp-Gly-NH_2 и Phe-Pheψ(CN_4)-D-Ala-Trp-Gly-NH_2 проявляют диуретическую активность [87]. Циклические c(Leu-Ile-Ile-Leu-Val-Proψ(CN_4) Ala-Phe-Phe и c(Leu-Ile-Ile-Leu-Valψ(CN_4)Ala-Pro-Phe-Phe, а также линейные аналоги циклопептида А, в которых два пептидных сегмента Val^5-Pro^6 и Pro^6-Pro^7 замещены тетразольными единицами Proψ(CN_4)Ala и Valψ(CN_4)Ala, обладают иммунодепрессивной активностью. При этом активность циклических аналогов значительно выше, чем у линейных. Циклические аналоги при малых дозах обладают иммунодепрессивной активностью, близкой к таковой для циклоспорина А и природного циклопептида А [88]. Тетразольные аналоги лейцинэнкефалина Tyr-D-Ala-Gly-Pheψ(CN_4)Leu-NH_2, Tyr-D-Ala-Gly-Pheψ(CN_4) Leu-OH, Tyr-D-Ala-Gly-Phe-Leuψ(CN_4)Me, Tyr-Gly-Glyψ(CN_4)Phe-Leu-NH_2, Tyr-Gly-Glyψ(CN_4)Phe-Leu-OH проявляют потенциальную антиноцицептивную активность [89]. Показано, что тетразолы **95, 96** — аналоги JG365, подобно прототипу, ингибируют ВИЧ-1 протеазу, однако в меньшей степени [90, 91].

Электронная библиотека БГУ



95 X = H, OH



96 R = NHMe, Ile-OMe, Ile-Val-OMe

Исследована биоактивность аналогов окситоцина, замещенных в положениях 4, 5, 9 тетразолильными аналогами кислот. У них обнаружен сосудосуживающий эффект, а также способность повышать тонус мускулатуры матки и ингибировать рецептор окситацина человека. Показано, что замещение амидной группы в Gln^4 и Asn^5 в окситоцине тетразольными аналогами аспарагиновой, глутаминовой и α-аминоадипиновой кислот приводит к аналогам, обладающим более высокой биологической активностью, тогда как при замещении амидного остатка глицина в положении 9 тетразолильным аналогом глицина биоактивность падает [92].

Линейные и циклические аналоги природного декапептида антаманида [cyclo(Val-Pro-Pro-Ala-Phe-Phe-Pro-Pro-Phe-Phe], в котором дипептидные сегменты Pro^2-Pro^3 и Pro^7-Pro^8 замещены их тетразолильными аналогами Proψ(CN_4)Ala, получены методами твердофазного пептидного синтеза. Исследована иммунодепрессивная активность полученных пептидов и показано, что они не обладают данным типом биологической активности [93].

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию комплексообразования тетразолильных пептидов типа **4**. Это обусловлено значительным влиянием комплексообразования на конформационную структуру пептидов и, как следствие, на их биологическую активность. С использованием данных потенциометрии, УФ, ЭПР спектроскопии и спектроскопии циркулярного дихроизма показано, что введение тетразольного фрагмента в структуру пептидов существенным образом сказывается на их координационной способности.

В частности, найдено, что тетрапептид Ala-Alaψ(CN_4)Ala-Ala является эффективным хелатирующим агентом по отношению к ионам меди (II). Данные потенциометрического титрования указывают на то, что во всей области pH лиганд образует комплексы лишь с 1 экв. меди(II) — CuL при pH 4,9—5,4, $CuH_{-1}L$ при 6,5—8,3, $CuH_{-2}L$ при 9,0—10,0 [94]. Тетразолильный аналог протоколина Arg-Tyr-Leuψ(CN_4)Ala-Thr в растворе при физиологическом pH образует стабильный комплекс состава $CuH_{-1}L$ [95].

Исследовано комплексообразование между ионами меди(II) и тремя тетразолильными аналогами опоидного пептида — дельторфина I — Tyr-D-Ala-Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH_2 (**97**), Tyrψ(CN_4)Gly-Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH_2 (**98**), Tyr-Glyψ(CN_4)Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH_2 (**99**), Tyr-D-Alaψ(CN_4)Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH_2 (**100**). Сравнение координационной способности тетразолильных аналогов указывает на то, что при физиологическом pH пептиды **99** и **100** являются более эффективными лигандами для меди(II), чем аналоги **97** и **98** [96].

Электронная библиотека БГУ

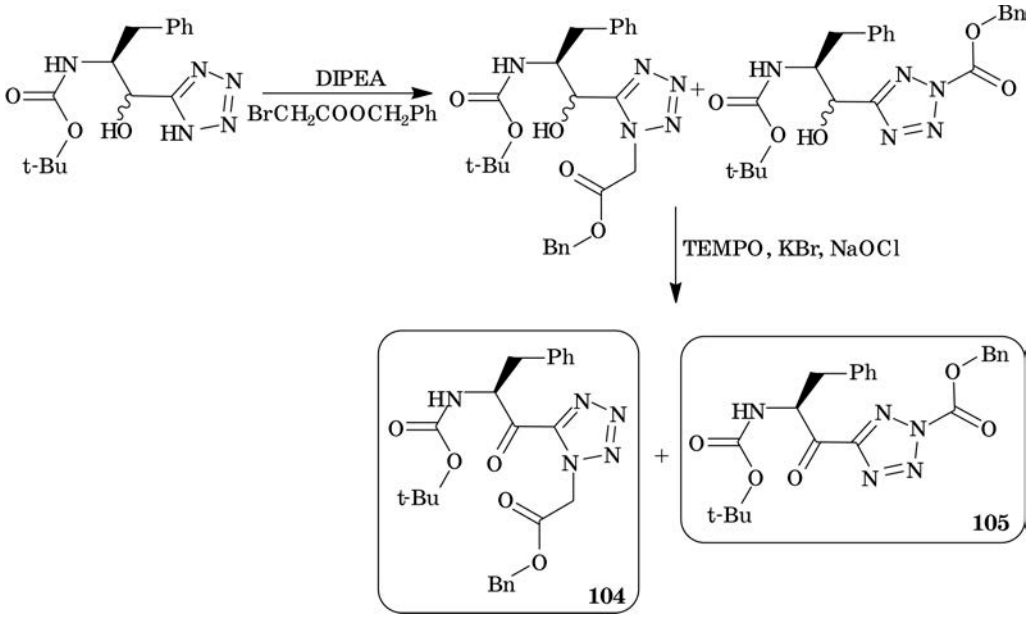
Аналогичное исследование проведено и с производными энкефалина [Leu^5]-Tyr-Glyψ(CN_4)Gly-Phe-Leu, Tyr-Gly-Glyψ(CN_4)Phe-Leu и Tyr-D-Ala-Glyψ(CN_4)Phe-Leu. Показано, что наибольшие изменения в координационной способности пептида наблюдаются при введении тетразолильного фрагмента между третьим и четвертым пептидными остатками. При этом соответствующий пептид при физиологическом pH предподчтительно образует комплекс $CuH_{-1}L$, в котором он предположительно выступает в качестве тетрадентатного лиганда [97].

Изучены комплексообразование с ионами меди(II) и биологическая активность тетразольных аналогов бета-казоморфина-7, а именно Tyr-Proψ(CN_4)Phe-Pro-Gly-Pro-Ile-NH_2 **(101)**, Tyr-Pro-Pheψ(CN_4)Ala-Gly-Pro-Ile-NH_2 **(102)**, Tyr-ProPhe-Proψ(CN_4)Gly-Pro-Ile-NH_2 **(103)**. Установлено, что среди приведенных аналогов пептид **102** является наиболее эффективным лигандом для меди(II). Изучена способность тетразольных производных активировать выделение гистамина мастоцитамы крыс. Интересно, что тетразол **101** не активирует данный процесс, тогда как **103** активирует приблизительно до 13 % [98].

Отметим интересные спектральные свойства тетразольных аналогов опоидных пептидов. Обнаружено, что тетразольные аналоги опоидных пептидов (энкефалина, казоморфина, морфицептина, дерморфина и дельторфина I) с N-терминальной Tyr-ψ(CN_4)Gly-последовательностью проявляют необычно интенсивную полосу в ароматическом регионе в спектрах циркулярного дихроизма, принадлежащую остатку тирозина. Спектры соединений Tyrψ(CN_4)Gly-Gly-Phe-Leu, Tyrψ(CN_4)Gly-Phe-Pro-Gly-Pro-Ile-NH_2, Tyrψ(CN_4)Gly-Phe-Pro-NH_2, Tyrψ(CN_4)Gly-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser-NH_2 указывают, что конформации тирозинового остатка в этих пептидах очень схожи и жестки. Указанная полоса не обнаруживается для аналогов Tyrψ(CN_4)Gly-Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH_2, Tyr-Glyψ(CN_4)Phe-Leu, Tyrψ(CN_4)Ala-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser-NH_2, в которых отсутствует остаток Tyrψ(CN_4)Gly-. Очевидно, наблюдаемое связано со взаимодействием фенильной группы тирозина и тетразольного цикла [99].

И наконец, следует упомянуть о новом типе конформационно ограниченных пептидов, содержащих 1,5-дизамещенный тетразольный цикл, связанный с кетогруппой. Группировка [$COCN_4$] — аналог α-кетоамидной функции [COCONH], особенностью который является устойчивость к гидролизу в отличие от обычной пептидной связи. Недавно описан синтез первых представителей α-кетотетразольных дипептидных миметиков, соединений **104** и **105**. Ключевая стадия данного синтеза — введение С-терминального глицинового остатка прямым алкилированием тетразольного цикла с последующим окислением свободной гидроксильной группы. Алкилирование протекает по N1 и N2 атомам тетразольного цикла и приводит к образованию смеси 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов, которая была разделена хроматографическими методами [100].

Электронная библиотека БГУ



Как показывает анализ литературных данных, модификация структуры аминокислот и пептидов тетразольными циклами с образованием соответствующих тетразолилсодержащих производных является весьма перспективным направлением, активно развивающимся в последние годы. Разработанные методы позволяют получать целевые соединения с высоким выходом, часто при минимальной степени рацемизации. Синтезированные тетразолильные производные аминокислот используются в основном в области медицинской химии для получения новых физиологически активных соединений, включая поли- и олигопептиды, а также в органическом синтезе в качестве стереоселективных катализаторов.

Введение конформационно ограниченного тетразольного фрагмента в структуру пептидов — один из способов фиксации пептидной последовательности в *цис*-конформации, что весьма важно при исследовании зависимости структура — биологическая активность пептидов и выяснении механизмов биологической активности. Однако к настоящему времени сложно оценить и предсказать влияние введения тетразолильных фрагментов на биологическую активность пептидов, что связано с отсутствием систематических исследований в данной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herr R. J.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. Vol. 10. P. 3379.
2. *Abell A. D.* // Lett. Peptide Sci. 2002. Vol. 8. P. 267.
3. *Herbst R. M.* // Essays in Biochemistry / Ed. S. Graff. N. Y., 1956. P. 141.
4. *McManus J. M., Herbst R. M.* // J. Org. Chem. 1959. Vol. 24. P. 1643.

Электронная библиотека БГУ

5. *Van T. T., Kojro E., Grzonka Z.* // Tetrahedron. 1977. Vol. 33. P. 2299.
6. *Grzonka Z., Liberek B.* // Roczniki Chemii. 1971. Vol. 45. P. 967.
7. *Grzonka Z.* // Roczniki Chemii. 1973. Vol. 47. P. 1401.
8. *Grzonka Z.* // Roczniki Chemii. 1972. Vol. 46. P. 1265.
9. *Bavetslass V., Marrlott J. H., Melin C. et al.* // J. Med. Chem. 2000. Vol. 43. P. 1910.
10. *Grzonka Z., Liberek B.* // Tetrahedron. 1971. Vol. 27. P. 1783.
11. *Moutevelis-Minakakis P., Filippakou M., Sinanoglou C.* // J. Peptide Sci. 2006. Vol. 12. P. 377.
12. *Sureshbabu V. V., Venkataramanarao R., Naik S. A., Chennakrishnareddy G.* // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 7038.
13. *Demko Z. P., Sharpless K. B.* // Org. Lett. 2002. Vol. 4. P. 2525.
14. *Hartikka A., Arvidsson P .I.* // Tetrahedron: Asymmetry. 2004. Vol. 15. P. 1831.
15. *Almquist R. G., Chao W. R., Jennings-White C.* // J. Med. Chem. 1985. Vol. 28. P. 1067.
16. *Kim S.-G., Park T.-H.* // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. P. 9067.
17. *Hansen H. M., Longbottom D. A., Ley S. V.* // Chem. Commun. 2006. № 46. P. 4838.
18. *Cobb A. J. A., Shaw D. M., Longbottom D. A. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2005. Vol. 3. P. 84.
19. *Knudsen K. R., Mitchell C. E. T., Ley S. V.* // Chem. Commun. 2006. № 1. P. 66.
20. *Wang X.-J., Zhao Y., Liu J.-T.* // Org. Lett. 2007. Vol. 9. P. 1343.
21. *Torii H., Nakadai M., Ishihara K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 1983.
22. *Chowdari N. S., Ahmad M., Albertshofer K. et al.* // Org. Lett. 2006. Vol. 8. P. 2839.
23. *Cobb A. J. A., Shaw D. M., Ley S. V.* // Synlett. 2004. P. 558.
24. *Kumarn S., Oelke A. J., Shaw D. M. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2007. Vol. 5. P. 2678.
25. *Kumarn S., Shaw D. M., Ley S. V.* // Chem.Commun. 2006. № 30. P. 3211.
26. *Kumarn S., Shaw D. M., Longbottom D. A., Ley S. V.* // Org. Lett. 2005. Vol. 7. P. 4189.
27. *Dodda R., Zhao C.-G.* // Org. Lett. 2006. Vol. 8. P. 4911.
28. *Thayumanavan R., Tanaka F., Barbas III. C. F.* // Org. Lett. 2004. Vol. 6. P. 3541.
29. *Momiyama N., Torii H., Saito S., Yamamoto H.* // Proc. Nation. Acad. Sci. USA. 2004. Vol. 101. P. 5374.
30. *Arno M., Zaragoza R. J., Domingo L. R.* // Tetrahedron: Asymmetry. 2005. Vol. 16. P. 2764.
31. *Arno M., Zaragoza R. J., Domingo L. R.* // Tetrahedron: Asymmetry. 2007. Vol. 18. P. 157.
32. *Davies S. G, Russell A. J., Sheppard R. L. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2007. Vol. 5. P. 3190.
33. *Hayashi Y., Urushima T., Aratake S. et al.* // Org. Lett. 2008. Vol. 10. P. 21.
34. *Tong S-T., Harris P. W. R., Barker D., Brimble M. A.* // Eur. J. Org. Chem. 2008. № 1. P. 164.
35. *Limbach M.* // Chem. Biodiversity. 2006. Vol. 3. P. 119.
36. *Ley S. V.* // Asymm. Synth. 2007. P. 201.
37. *Duncia J. V., Pierce M. E., Santella III J. B.* // J. Org. Chem. 1991. Vol. 56. P. 2395.
38. *Johansson A., Poliakov A., Akerblom E. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2003. Vol. 11. P. 2551.
39. *Mayer J., Umkehrer M., Kalinski C. et al.* // Tetrahedron Lett. 2005. Vol. 46. P. 7393.
40. *Domling A., Beck B., Magnin-Laxauch M.* // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. P. 4289.
41. *Каравай В. П., Гапоник П. Н.* // Хим. гетероцикл. соедин. 1991. № 1. С. 66.
42. *Lyakhov A. S., Voitekhovich S. V., Gaponik P. N., Ivashkevich L. S.* // Acta Cryst. 2003. Vol. C59. P. o22.
43. *Schoepp D. D., Smith C. L., Lodge D. et al.* // Eur. J. Pharm. Envir. Tox. Pharm. 1991. Vol. 203. P. 237.
44. *Schoepp D. D., Lunn W. H. W, Salhoff C. R., McDonald J. W.* // Eur. J. Pharm. Envir. Tox. Pharm. 1994. Vol. 270. P. 67.
45. *Lodyga-Chrucsinska E., Micera G., Sanna D. et al.* // 3rd International Meeting on Copper Homeostasis and its Disorders: Molecular and Cellular Aspects. 2002, Ischia. Ischia, 2002. P. 95.

Электронная библиотека БГУ

46. *Lunn W. H. W., Schoepp D. D., Calligaro D. O. et al.* // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. P. 4608.
47. *Ornstein P. L., Arnold M. B., Evrard D. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1993. Vol. 3. P. 43.
48. *Ornstein P. L., Arnold M. B., Allen N. K. et al.* // J. Med. Chem. 1995. Vol. 38. P. 4885.
49. *Monn J. A., Valli M. J., True R. A. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1993. Vol. 3. P. 95.
50. *McMurray J. S., Khabashesku O., Birtwistle J. S., Wang W.* // Tetrahedron Lett. 2000. P. 6555.
51. *Qu Z.-R., Zhao H., Wang X.-S. et al.* // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. P. 7710.
52. *Bang-Andersen B., Lenz S. M., Skjarbak N. et al.* // J. Med. Chem. 1997. Vol. 40. P. 2831.
53. *Alami A., El Hallaoui A., Elachgar A. et al.* // Prep. Biochem. Biotechnol. 1998. Vol. 28. P. 167.
54. *Alami A., El Hallaoui A., Elachgar A. et al.* // Bull. Soc. chim. belg. 1996. Vol. 105. P. 769.
55. *Ulhag S., Chinje E. C., Naylor M. A. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 1998. Vol. 6. P. 2139.
56. *Гапоник П. Н.* N-Замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. … д-ра хим. наук. НИИ ФХП БГУ. Минск, 2000.
57. *Григорьев Ю. В., Маруда И. И., Гапоник П. Н.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1997. № 4. С. 80.
58. *Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В.* // Хим. гетероцикл. соедин. 1985. № 11. С. 1521.
59. *Lyakhov A. S., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., Gaponik P. N.* // Acta Cryst. 2007. Vol. E63. P. 1573.
60. *Гапоник П. Н., Каравай В. П.* // Хим. гетероцикл. соедин. 1985. № 10. С. 1422.
61. *Лялин Б. В., Петросян В. А.* // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 1. С. 96.
62. *Григорьев Ю. В.* Синтез и некоторые реакции 1-монозамещенных тетразолов: Дис. … канд. хим. наук. НИИ ФХП БГУ. Минск, 1998.
63. *Cristau H.-J., Marat X., Vors J.-P., Pirat J.-L.* // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. P. 3179.
64. *Есиков К. А., Морозова С. Е., Малин А. А., Островский В. А.* // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38, № 9. С. 1422.
65. *Морозова С. Е., Есиков К. А., Дмитриева Т. Н. и др.* // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40, № 3. С. 470.
66. *Морозова С. Е., Есиков К. А., Зубарев В. Ю. и др.* // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40, № 10. С. 1579.
67. *Yang M. G., Modi D. P., Wexler R. R., Olson R. E.* // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. P. 111.
68. *Morley J. S.* // J. Chem. Soc. C. 1969. № 5. P. 809.
69. *Grzonka A., Rekowska E., Liberek B.* // Tetrahedron. 1971. Vol. 27. P. 2317.
70. *Itoh F., Yukishige K., Wajima M. et al.* // Chem. Pharm. Bull. 1995. Vol. 43. P. 230.
71. *Bavetsias V., Jackman A. L., Kimbell R. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1996. Vol. 6. P. 631.
72. *Grzonka Z.* // Roczniki Chemii. 1973. Vol. 47. P. 2071.
73. *Burg D., Hameetman L., Filippov D. V. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. Vol. 12. P. 1579.
74. *Zablocki J. A., Miyano M., Rao S. N. et al.* // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. P. 4914.
75. *Zheng J.-F., Li Y.-X., Zhang S.-Q. et al.* // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. P. 7793.
76. *Zabrocki J., Marshall G. R.* // Peptidomimetics Protocols / Ed. W. Kazmierski, N. J. Totowa, 1999. P. 417.
77. *Yu K. L., Johnson R. L.* // J. Org. Chem. 1987. Vol. 52. P. 2051.
78. *Zabrocki J., Dunbar J. B. Jr., Marshall K. W. et al.* // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. P. 202.
79. *Boteju L. W., Hruby V. J.* // Tetrahedron Lett. 1993. Vol. 34. P. 1757.
80. *Boteju L. W., Zalewska T., Yamamura H. I., Hruby V. J.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1993. Vol. 3. P. 2011.

Электронная библиотека БГУ

81. *Tong Y., Olczak J., Zabrocki J. et al.* // Tetrahedron. 2000. Vol. 56. P. 9791.
82. *Valle G., Crisma M., Yu K.-L. et al.* // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1988. Vol. 53. P. 2863.
83. *Zabrocki J., Smith G. D., Dunbar Jr. J. B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P. 5875.
84. *Bavetsias V., Bisset G. M. F., Kimbell R. et al.* // Tetrahedron. 1997. Vol. 53. P. 13383.
85. *May B. C., Abell A. D.* // Chem. Commun. 2001. № 20. P. 2080.
86. *Rodziewicz-Motowidlo S., Legowska A., Qi X.-F. et al.* // J. Peptide Research. 2000. Vol. 56. P. 132.
87. *Nachman R. J., Zabrocki J., Olczak J. et al.* // Peptides. 2002. Vol. 23. P. 709.
88. *Kaczmarek K., Jankowski S., Siemion I. Z. et al.* // Biopolymers. 2002. Vol. 63. P. 343.
89. *Olczak J., Kaczmarek K., Maszczynska I. et al.* // Lett. Peptide Sci. 1998. Vol. 5. P. 437.
90. *Abell A. D., Foulds G. J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1997. № 17. P. 2475.
91. *May B. C. H., Abell A. D.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 2002. № 2. P. 172.
92. *Manturewicz M., Grzonka Z., Borovičková L., Slaninová J.* // Acta Biochim. Polonica. 2007. Vol. 54. P. 805.
93. *Grzonka Z., Gwizdala E., Kofluk T.* // Polish J. Chem. 1978. Vol. 52. P. 1411.
94. *Lodyga-Chruscinska E., Micera G., Sanna D. et al.* // Polyhedron. 2001. Vol. 20. P. 1915.
95. *Lodyga-Chruscinska E., Sanna D., Micera G. et al.* // Acta Biochim. Polonica. 2006. Vol. 53. P. 65.
96. *Lodyga-Chruscinska E., Oldziej S., Micera G. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2004. Vol. 98. P. 447.
97. *Lodyga-Chruscinska E., Micera G., Sanna D. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1999. Vol. 76. P. 1.
98. *Lodyga-Chruscinska E., Brzezinska-Blaszczyk E., Micera G. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2000. Vol. 78. P. 283.
99. *Lisowski M., Olczak J., Zabrocki J.* // J. Peptide Sci. 2006. Vol. 12. P. 297.
100. *May B. C. H., Abell A. D.* // Tetrahedron Lett. 2001. Vol. 42. P. 5641.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**Ю. С. Головко, О. А. Ивашкевич,
Вадим Э. Матулис, П. Н. Гапоник**

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛ

Создание новых лекарственных средств — процесс, требующий огромных затрат как времени, так и материальных ресурсов. В настоящее время лишь одна из $5 \cdot 10^3$ потенциально активных начальных молекул успешно проходит все стадии разработки лекарственного препарата. От начала исследований до выведения лекарства на рынок требуется, по разным оценкам, затратить 10—12 лет и порядка 10^8—10^9 долл. США [1]. Применение компьютерного моделирования биологической активности молекул может существенно ускорить и удешевить этот процесс, особенно в начальных его стадиях.

Зародившись в 1960-х гг. в рамках подхода QSAR (Quantitative Structure — Activity Relationship), компьютерное моделирование биологической активности молекул быстро развивается и начинает использоваться на всех стадиях процесса дизайна лекарственных средств [2]. Компьютерное моделирование существенно изменило традиционный процесс создания лекарств, включающий выявление активной структуры, синтез многочисленных аналогов, отбор структур, характеризующихся наилучшей активностью, фармакокинетикой и минимумом побочных эффектов, а также клинические испытания.

Естественно, что биологическая активность вещества непосредственно связана с особенностями структуры его молекул. Поэтому возможно выделить определенные молекулярные дескрипторы, определяющие эту взаимосвязь. Компьютерное моделирование, рациональной основой которого являются знание структуры биолиганда или рецептора-мишени, использование методов хемометрики и статистики для установления зависимости между структурными параметрами и активностью, последние достижения геномики и протеомики, способно оптимизировать и удешевить процесс поиска новых лекарств за счет отбора потенциально активных соединений [3]. Помимо исследования собственно динамической составляющей лиганд-рецепторных взаимодействий, можно также моделировать фармакокинетические свойства и токсичность веществ [4].

В связи с необходимостью проведения сложных расчетов и соответствующими требованиями к уровню развития вычислительной техники рассматриваемое направление начало активно развиваться лишь в 1980-х гг. Тем не менее к настоящему времени опубликовано достаточно много обзоров по отдельным аспектам компьютерного моделирования биологической активности, та-

Электронная библиотека БГУ

ким как использование концепции молекулярного подобия для прогнозирования свойств соединений [5], виртуальный скрининг [6], моделирование фармакокинетических и токсикологических характеристик веществ [7], построение моделей QSAR [8], анализ границ применимости используемых моделей [9], применение дескрипторов молекулярной структуры в компьютерном дизайне [10], примеры использования компьютерного моделирования для создания лекарств [11]. В то же время отсутствуют публикации, в которых было бы представлено цельное видение рассматриваемой проблемы.

Целью данной статьи, которая в значительной мере опирается на материалы приведенных выше обзоров [2, 5—11], другие обобщающие работы [12—30] и монографии [31—33], а также оригинальные статьи по рассматриваемой проблематике за последние 10 лет, является систематизация данных по различным направлениям компьютерного моделирования биологической активности молекул и демонстрация того, как различные подходы могут дополнять друг друга. В обзоре также содержится информация об истории развития моделирования биологической активности, сведения об особенностях подходов, используемых в настоящее время с указанием их сильных сторон и недостатков, а также некоторые примеры успешного применения обсуждаемой методологии для дизайна лекарств.

ЭВОЛЮЦИЯ ПРОЦЕССА ПОИСКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Процесс поиска новых лекарственных средств на протяжении всей истории их использования претерпевал существенные изменения. Исторически первым методом терапии следует считать применение лекарственных растений в различных вариантах. При этом чаще всего использовались экстракты с неустановленным действующим началом — то, что теперь принято называть галеновыми препаратами.

Своеобразным поворотным временем можно считать вторую половину XIX в., когда в связи с бурным развитием химии были выделены действующие начала многих лекарственных композиций. Тогда же П. Эрлих, один из родоначальников фармацевтической химии, предложил концепцию хеморецепторов [34], полагая, что различия во взаимодействии различных веществ с рецепторами могут быть использованы в терапевтических целях. Далее эта идея была развита: рецептор стал пониматься как своеобразный «переключатель», получающий и распределяющий определенные сигналы, которые могут быть усилены агонистами или подавлены антагонистами.

Следующий этап — первая половина XX в. — связан с выделением и использованием метаболитов животных и микроорганизмов (инсулин, витамины, антибиотики и др.). Одновременно бурное развитие органического синтеза привело к открытию новых лекарств, в качестве которых часто фигурировали интермедиаты и побочные продукты ряда синтетических схем. Следует отметить, что до 1960-х гг. испытания биологической активности веществ проводились преимущественно на животных и использование клеточных культур было редкостью. Однако прогресс биохимии и молекулярной биологии способ-

Электронная библиотека БГУ

ствовал развитию разнообразных процедур тестирования, включая оценку взаимодействия лиганд — рецептор *in vitro*. В современном дизайне лекарств молекулярная биология является ключом к пониманию развития заболевания на молекулярном уровне, а соответственно и к поиску мишеней для этиотропной или патогенетической терапии.

Развитие рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса в 1970-е гг. позволило установить первые трехмерные структуры белков-рецепторов и их комплексов с некоторыми лигандами. Это стало серьезным шагом к рациональному дизайну лекарств, основанному на знании структурных особенностей рецептора.

В 1990-х гг. прогресс комбинаторной химии привел к созданию обширных коллекций структур — комбинаторных библиотек, а автоматизация и информатизация способствовали созданию платформ для тотального развернутого скрининга, когда огромное количество соединений тестируется в отношении множества биологических эффектов. Природные вещества по-прежнему используются при выявлении биологической активности, однако преобладают тенденции поиска целевых структур в библиотеках [35].

Современный процесс поиска новых лекарственных средств интегрирует все вышеперечисленные подходы для выработки оптимальной методологии и характеризуется неуклонным ростом удельного веса компьютерных технологий.

МЕТОДОЛОГИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное молекулярное моделирование — молодая, но очень многообещающая и бурно развивающаяся дисциплина. Интерес к подобным априорным исследованиям связан с возможностью виртуального поиска соединений с желаемыми свойствами, что значительно уменьшает объем необходимых дорогостоящих экспериментальных процедур.

Молекулярное моделирование — один из ключевых подходов, применяемых в разработке новых лекарственных средств. Молекула здесь представляется набором атомов с соответствующими координатами, взаимодействующих по определенным правилам. Эта модель является отправной точкой для расчета молекулярных свойств [31]. При этом для прогнозирования биологической активности наиболее важны межмолекулярные взаимодействия. Необходимые для моделирования компьютерные ресурсы определяются прежде всего уровнем аппроксимации (от простейшего топологического представления и силовых полей методов молекулярной механики до неэмпирических квантовохимических расчетов с учетом эффектов сольватации) и числом атомов в рассматриваемой системе.

Компьютерное молекулярное моделирование в приложении к биологической активности соединений и поиску лекарственных средств способно решать ряд серьезных проблем, среди которых можно выделить следующие [11]:

- оценка основных структурных параметров, ответственных за проявление определенной биологической активности;
- моделирование лиганд-рецепторного взаимодействия;

Электронная библиотека БГУ

- уточнение механизмов элементарных биохимических процессов;
- поиск соединений-лидеров и новых активных прототипов;
- предсказание биологической активности гипотетических молекул;
- описание путей биотрансформации и токсикологических характеристик веществ.

Можно отметить, что метод проб и ошибок уступает место направленному поиску. Однако для рационального создания лекарств необходимо интегрировать знания, полученные в рамках различных дисциплин; и компьютерное молекулярное моделирование в приложении к предсказанию биологической активности молекул особенно эффективно, если имеются сведения о структуре лиганда и рецептора, взаимодействие которых и ответственно за определенный биологический отклик [12].

Подходы, основанные на знании структуры рецептора

Одна из основных задач в создании лекарственных средств — это поиск лигандов, определенным образом взаимодействующих с желаемым рецептором, но минимально влияющих на другие биомолекулы. Альтернативой является поиск потенциальных акцепторов данного вещества, что реализовать несколько сложнее. Очевидно, что большинство лекарств — лиганды, хотя лишь немногие из лигандов — лекарства, поскольку даже небольшие структурные изменения способны кардинально изменить биологическую активность соединения.

Активный центр рецептора притягивает и связывает лиганды преимущественно за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий. К факторам, затрудняющим количественное описание этих взаимодействий, можно отнести следующие. Во-первых, такое связывание в биологических условиях подразумевает частичную или полную десольватацию молекул. Во-вторых, представления о строгом взаимодействии по типу ключ — замок признаны несостоятельными, и, следовательно, необходимо учитывать взаимоиндуцированные структурные изменения, в частности, конформационные переходы, что существенно осложняет рассмотрение структурно нежестких молекул [36].

Подходы, основанные на знании структуры рецептора, предпочтительны, когда известно строение активного центра белка или супрамолекулярного образования, ответственного за определенный биологический отклик. Для моделирования рассматриваемых систем в идеале необходима информация о трехмерной структуре рецептора и известных лиганд-рецепторных комплексов, которую могут предоставить рентгеноструктурный анализ, ядерный магнитный резонанс, компьютерные расчеты или моделирование на основании гомологии [13]. Далее следует формирование поискового запроса с помощью создания упрощенной модели центра связывания рецептора для учета специфических взаимодействий при связывании водородных связей, заряженных групп и гидрофобных фрагментов.

В литературе описаны два основных подхода к поиску лигандов, структура которых максимально отвечает строению известного рецептора: воссоздание

Электронная библиотека БГУ

структуры (*de novo* design) и поиск соответствия с использованием процедуры причаливания (докинг) [6].

В методах *de novo* структура целевых молекул воссоздается на основе небольших фрагментов, помещаемых в активный сайт рецептора, путем минимизации стерических затруднений и максимизации энергии связывания [14]. Эти автоматизированные компьютерные процедуры строят гипотетические структуры, которые должны обладать высоким сродством к рецептору. Существующие компьютерные программы отличаются типом и размером используемых молекулярных фрагментов, правилами их соединения и алгоритмами отбора. Однако вне зависимости от индивидуальных особенностей все они имеют два серьезных недостатка: низкую надежность оценки сродства лигандов к связыванию (тенденция к переоценке и предсказанию ложных структур) и слишком общие правила построения молекул (значительная доля генерируемых структур никогда не сможет быть синтезирована на практике). Но поскольку число биологических мишеней ограничено и многие из них хорошо известны, то именно способность рационально и быстро предложить новую активную структуру является ключом к успеху в состязании фармацевтических компаний по созданию новых лекарств. Среди достижений метода можно отметить создание ингибиторов протеазы ВИЧ [37] и применение программы Skelgen к поиску ингибиторов циклооксигеназы типа 2 и эстрогеновых рецепторов [14].

В противоположность предыдущему подходу докинг-процедуры оценивают комплементарность известных структур данному активному центру [38]. Для поиска удобно использовать имеющиеся обширные базы данных для уже синтезированных соединений. Если структура рецептора считается жестко фиксированной, то существующие алгоритмы позволяют проводить поиск с высокой скоростью и весьма эффективно, что, однако, неприменимо к гибким белковым структурам [39]. Подходы, основанные на знании структуры рецептора, называют также прямыми, подчеркивая возможность точного расчета энергии и ориентации лиганда в сайте связывания [15]. Разработано множество программных пакетов для реализации докинг-процедур [6, 40—42], большинство из которых использует для описания энергетики лиганд-рецепторного взаимодействия эмпирические оценочные функции (scoring function), где трудно учесть все термы. Всегда существует определенный компромисс между точностью и скоростью расчетов. Основные методологические трудности связаны с учетом конформаций лиганда, гибкости рецептора и способом построения оценочных функций [40]. Однако достоинства подхода во многом нивелируют его недостатки. Так, при поиске соединений-лидеров докинг-процедуры показали в 10^3 раз большую эффективность по сравнению с традиционным скринингом [42]. На основании данных по структуре рецептора были воссозданы негативные изображения сайтов связывания ряда белков с построением ряда «идеальных» виртуальных лигандов [43]. Докинг-процедуры с успехом использованы для поиска ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ [44], аминотиазольных ингибиторов циклин-зависимой киназы (CDK2) [45], поиска улучшенных аналогов антибиотика пиранмицина [46] и выяснения механизма антималярийной активности артемизина [47].

Электронная библиотека БГУ

Подходы, основанные на знании структуры биолиганда

Если не вполне ясна природа биологической мишени или неизвестна ее точная структура, то приходится прибегать к непрямым методам молекулярного моделирования, основанным на поиске аналогий со структурой биолиганда, проявляющего активность данного типа. Множество разработанных к настоящему времени подходов можно условно разделить на три категории [6]: суперпозиция лигандов (alignment), фармакофорное моделирование и QSAR.

Alignment-подходы используют трехмерную структуру соединения, проявляющего данный вид биологической активности, как матрицу для суперпозиции с другими структурами из базы данных. При этом всякое сопоставление такого рода сопровождается построением функций силового поля для оценки сходства рассматриваемых характеристик (форма, физико-химические свойства) [16]. Поскольку активность соединения определяется его взаимодействием с рецептором, то существует возможность сравнения структур на основании их взаимодействия с силовым полем определенной конфигурации. Простейшим примером такого молекулярного потенциала взаимодействия (МПВ) является молекулярный электростатический потенциал (МЭСП). При этом МПВ может быть рассчитан аналитически квантовохимическими методами или приближенно. Одним из наиболее часто используемых alignment-подходов является сравнительный анализ молекулярного поля (CoMFA — Comparative Molecular Field Analysis, именуемый также 3D QSAR). Если МПВ двух молекул отличается в какой-либо области пространства, то именно это отличие ответственно за разницу в биологической активности этих молекул, и цель CoMFA — установление корреляционной зависимости между данными параметрами. К сожалению, МПВ чувствителен к взаимному расположению молекул, и поэтому сравнению их молекулярных потенциалов взаимодействия должна предшествовать соответствующая ориентация в пространстве. Далее программа рассчитывает МПВ в определенных точках пространства потенциального ящика данной конфигурации, и полученные значения энергии и других дескрипторов подвергаются статистическому анализу. Именно несовершенство алгоритмов суперпозиции молекул существенно ограничивает возможности метода [48, 49]. Однако несмотря на внутренние трудности подхода, благодаря своим достоинствам он находит широкое применение, о чем свидетельствует множество публикаций. Из обзоров [17, 18] можно понять, какой широкий круг лигандов, рецепторов и их свойств вовлечен в моделирование. Современная литература по моделированию активности соединений данным методом содержит примеры успешного поиска ингибиторов миристоилтрансферазы дрожжей [50], циклооксигеназы [51, 52], циклин-зависимой киназы [53], антагонистов глутаматных [54] и аденозиновых A_3 рецепторов [55], противопротозойных веществ [56].

Моделирование на основе фармакофорного анализа интуитивно использовалось с тех пор, как П. Эрлих по аналогии с хромофорами назвал функциональные группы молекулы, ответственные за проявление данного типа биологической активности, фармакофорами [57]. Развитие компьютерных технологий способствовало возрождению интереса к данной концепции и оценке ее с количественной стороны. В фармакофорном анализе считается, что некоторые функциональные группы вносят основной вклад в лиганд-рецепторное взаимо-

Электронная библиотека БГУ

действие, и поэтому можно считать их ответственными за взаимосвязь структуры и активности. Чаще всего в качестве таких структурных элементов рассматриваются потенциальные доноры и акцепторы при реализации водородных и координационных связей. Как правило, анализ включает два этапа: выявление фармакофорных групп и пространственную суперпозицию активных конформаций ряда молекул для лучшего понимания ключевых структурных черт. Поэтому особенно важно работать с трехмерной моделью молекулы [19]. К настоящему времени разработано значительное количество программ для практического осуществления данного подхода [58—60]. Сильными сторонами фармакофорного моделирования являются возможность работы в условиях, когда еще не получена структура соединения-лидера, выявление существенных структурных характеристик природных субстратов, а также создание матрицы для последующего *de novo* дизайна [19]. Данный подход используется на ранних стадиях создания лекарственных средств, и очевидно, что применение его будет расширяться с появлением новых сведений о лиганд-рецепторных комплексах, усовершенствованием силовых полей молекулярной механики и методов учета сольватации [61]. Среди успехов в моделировании фармакофоров можно отметить создание ряда ингибиторов ферментов (термолизин, циклин-зависимая киназа, дигидрофолатредуктаза [60], обратная транскриптаза ВИЧ [62], эндотелин-превращающий фермент [63]), модуляторов ионных каналов в ЦНС [20], поиск новых α-адреноблокаторов [64], предсказание активных конформаций больших и гибких молекул субстанций лекарственных препаратов, интегрированное с неэмпирическими расчетами [65].

Что касается подхода QSAR, то многие исследователи ошибочно склонны объединять в него совершенно различные методологии, часть из которых обсуждалась ранее. Это исторически первое [66] направление в моделировании биологической активности будет рассмотрено в обзоре далее.

Способы оценки фармакокинетических и токсикологических характеристик

Проявление определенным соединением желаемой биологической активности на уровне биомолекул или клеток вовсе не служит гарантией его дальнейшей «лекарственной карьеры». В настоящий момент лишь одна структура из десяти проявивших соответствующую активность доходит до рынка лекарственных средств [67]. И, к сожалению, отсев остальных веществ часто происходит лишь на дорогостоящей завершающей стадии клинических испытаний. Ситуацию можно кардинально улучшить, научившись моделировать фармакокинетические и токсикологические свойства соединений, обозначаемые аббревиатурой ADMET (Absorption, Deposition, Metabolism, Excretion, Toxicity).

В основе компьютерного молекулярного моделирования лежит фундаментальная концепция о том, что структура молекулы — это носитель информации обо всех ее физико-химических свойствах, включая биологическую активность. Физические параметры и реакционная способность, в свою очередь, описывают взаимодействие данной молекулы с другими, определяя ее растворимость, липофильность, устойчивость к биотрансформациям, что чрезвычайно важно для транспорта вещества в организме.

Электронная библиотека БГУ

Так, оральное лекарство, прежде чем достигнуть системного кровотока, должно быть абсорбировано в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ), необходимыми условиями чего являются адекватные водорастворимость и проницаемость через биологические барьеры [4]. В дальнейшем реальное количество вещества, достигающее мишени, может существенно уменьшиться за счет связывания с белками плазмы. Кроме того, для лекарств, действующих на центральную нервную систему, принципиально важный момент — способность преодоления гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) [68]. Направление и скорость метаболизма, клиренс также определяют эффективность лекарственного средства. Побочные эффекты от действия лекарств пока не столь предсказуемы, как соответствующие методы прогноза активности. Основные трудности в оценке побочных эффектов связаны с отсутствием информации о полном метаболическом пути соединений и низкой специфичностью ответственных за эффект биорегуляторов [69].

Моделирование ADMET-свойств осложняется также множеством обусловливающих их физиологических механизмов и ограниченностью надежных экспериментальных данных. Среди применяемых подходов долгое время доминировали эмпирические корреляции структура — свойство [70]. Одной из таковых является «правило пяти», основанное на простых способах оценки особенностей структуры. Согласно этому правилу, плохой абсорбцией в ЖКТ должны характеризоваться молекулы, обладающие одним из следующих признаков: относительной молекулярной массой больше $5 \cdot 10^2$; десятичным логарифмом коэффициента распределения между октанолом и водой ($\lg P$) больше 5 и количеством атомов, являющихся потенциальными донорами и акцепторами при образовании водородных связей, больше 5 [21]. Современные подходы основаны преимущественно на методологии QSAR. При этом анализу подвергается широкий спектр известных лекарственных препаратов с целью выявить молекулярные дескрипторы, наилучшим образом описывающие данный элемент фармакокинетики [71, 72].

Так, в работе [7] систематизированы результаты моделирования ADMET-свойств за последние 10 лет. Показано, что чаще всего количество препарата, поступающего в системный кровоток, связано с числом донорных атомов при образовании водородной связи, коэффициентом распределения, площадью полярной части молекулы; абсорбция в ЖКТ — с молярной рефракцией, поляризуемостью и молекулярным объемом; связывание с Р-гликопротеинами — с липофильностью и индексами электронного состояния; проникновение через ГЭБ — с липофильностью и площадью полярной части; связывание с белками плазмы — со структурными и топологическими дескрипторами; метаболическая стабильность — с топологией и энергиями химических связей. Некоторые из этих взаимосвязей кажутся очевидными, другие же крайне сложно интерпретировать. Учитывая, однако, качество и количество исходных данных, в некотором смысле удивительно, насколько хорошо предложенные простые модели функционируют.

Прогресс в моделировании фармакокинетических свойств новых структур неразрывно связан с уточнением физиологических и биохимических механизмов и развитием методологии для предсказания конкретных параметров [22]. Однако уже известны примеры успешного компьютерного моделирования ADMET-свойств, демонстрирующие потенциал данного направления: от простого предсказания отдельных фармакокинетических характеристик [73] до разработки конкретных препаратов для терапии болезни Альцгеймера [74].

Электронная библиотека БГУ

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СХОДСТВО И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Концепция молекулярного подобия

Представление о подобии объектов является имманентным компонентом человеческого мировосприятия. Восприятие явлений и объектов как сходных часто осуществляется без привлечения строгих критериев. Концепция подобия прочно включена в естественнонаучное мировоззрение, начиная с простых геометрических фигур и заканчивая Периодическим законом Д. И. Менделеева. Однако систематизировать когнитивный процесс, ведущий к оценке сходства, трудно, так же, как и ответить на вопрос о сходстве двух молекул. Поэтому чрезвычайно важно выработать меру количественной оценки молекулярного подобия. Исчерпывающий анализ концепции молекулярного подобия представлен в обзоре [5].

В приложении к предсказанию биологической активности считается, что сходные соединения с большей вероятностью будут однотипно взаимодействовать с данным рецептором, чем различные. Когда активная структура известна, ее аналоги могут быть найдены в существующих базах данных или смоделированы и синтезированы [23]. Любопытно, что концепция молекулярного подобия имеет и другие приложения, в частности, это безопасная передача коммерческой химической информации в зашифрованном виде [75], прогнозирование физико-химических свойств веществ, классификация и упорядочение данных в информационно-поисковых базах с последующим их использованием для оптимизации известных и поиска новых базовых соединений [5].

Квантовая механика постулирует, что в геометрической и электронной структуре молекулярных систем содержится информация об их физико-химических свойствах и биологической активности. Однако функциональная связь структура — свойства совершенно не очевидна. Дополнительные трудности создает также то, что свойства, как правило, имеют количественное выражение, чего нельзя сказать о структуре в целом. Поэтому возникает необходимость введения математических параметров — дескрипторов молекулярной структуры. Чаще всего для описания молекулярного подобия используются топологические и квантовохимические дескрипторы [76].

Само понятие о строении молекул оформилось в химии в середине XIX в. и претерпело существенные изменения к настоящему времени. Характеризуя структуру, мы выделяем некоторые элементы и указываем взаимосвязь между ними. Описание структуры можно проводить на различных уровнях, которые в порядке усложнения содержащейся информации располагаются в ряд: список входящих атомов — эмпирическая формула — молекулярная формула — двумерный граф — трехмерная структура — решение уравнения Шредингера.

Обобщая вышесказанное, отметим, что концепцию молекулярного подобия можно успешно применять для сопоставления различных систем. Однако интуитивное понимание сходства, основанное на субъективных эвристических аналогиях, малопригодно для построения строгих моделей. И хотя не существует абсолютной меры подобия объектов, при моделировании следует использовать количественную параметризацию сходства, способ которой зависит от интересующего нас свойства.

Электронная библиотека БГУ

Количественные квантовохимические меры сходства молекул

Вопрос о подобии двух молекул — ключевой для теоретической химии, однако он не предполагает единственно верного ответа. Результат зависит от того, какие молекулярные аспекты и каким способом анализируются. В то же время методология квантовой механики позволяет строго описывать молекулярные объекты с помощью квантовохимических дескрипторов, являющихся производными электронной структуры молекул.

Из постулатов квантовой механики следует, что волновая функция содержит всю информацию о системе, а потому функция плотности представляет собой возможный источник дескрипторов молекулярного сходства. Количественное квантовохимическое описание молекулярного подобия было впервые выполнено Р. Карбо в 1980-х гг. [77]. Он предложил использовать для численного сравнения двух молекул суперпозицию функций их электронной плотности. Такой подход получил название MQSM (Molecular Quantum Similarity Measure). При этом коэффициент подобия рассчитывается как интеграл по объему функций плотности сопоставляемых объектов, связанных посредством подходящего недифференциального оператора [78]. Для более сложных систем набор коэффициентов подобия, учитывающих все парные отношения, может быть представлен в виде матрицы. Постепенно указанный подход был взят на вооружение другими исследователями и совершенствовался в отношении алгоритмов суперпозиции молекул, что чрезвычайно важно в компьютерном моделировании [79], а также в отношении используемых операторов [80], внедрения молекулярного электростатического потенциала [81], интеграции с топологическими дескрипторами [82] и практического применения [83].

Для определения MQSM в соответствии с основами квантовой механики следует определить функцию электронной плотности, что предполагает следующий алгоритм:

- построение гамильтониана, отражающего все возможные взаимодействия в данной системе;
- нахождение волновых функций и собственных значений энергии путем решения уравнения Шредингера;
- расчет функции плотности данного состояния как произведения волновой функции и комплексно-сопряженной ей.

На практике используют функции плотности уменьшенной размерности. Так, если интегрирование квадрата волновой функции проводить по координатам всех частиц, кроме одной, то получится функция электронной плотности первого порядка [32]. Волновые функции многоэлектронных систем строятся через произведение одноэлектронных молекулярных орбиталей, которые, в свою очередь, задаются линейной комбинацией базисных функций. Для молекул с замкнутой оболочкой функция электронной плотности первого порядка связана с базисным набором через матрицу плотности (элементы которой содержат информацию о зарядах на атомах и порядке связей).

Разработка теоретических основ для функции плотности дает обнадеживающие результаты. Так, согласно голографической теореме электронной плотности [84], вся содержащаяся в электронной плотности молекулы информация включена также в локальный элемент плотности любого конечного фрагмента объема. Это предоставляет возможности для разделения полной мо-

Электронная библиотека БГУ

лекулярной электронной плотности на аддитивные фрагменты. Дело в том, что размер систем, для которых возможны *ab initio* расчеты, ограничен уровнем развития компьютерной техники, поэтому возникает потребность в надежных приближенных методах. Одним из таких ухищрений является приближение атомных оболочек (Atomic Shell Approximation), когда молекулярная функция электронной плотности представляется суперпозицией сферических атомных оболочек, заселенности которых являются вариационными коэффициентами [85].

Коэффициент квантового подобия молекул рассчитывается на основании сравнения их электронной плотности с помощью подходящего оператора. Тип оператора выбирается в зависимости от требуемой информации. Наибольшее распространение получили следующие типы коэффициентов квантового подобия [77, 86, 87]:

- перекрывания — мера общего объема при суперпозиции функций электронной плотности;
- кулоновский — мера электронного отталкивания при данном распределении плотности;
- самоподобия — мера пространственного распределения зарядов;
- больцмановский — мера, учитывающая вклад различных конформеров гибких молекул в зависимости от их относительной энергии.

Как только выбраны способ работы с квантовохимическим объектом и оператор, коэффициент подобия становится уникальным, однако нуждается в нормировке. Серьезной проблемой коэффициентов подобия является их сильная зависимость от взаимной ориентации сопоставляемых объектов. Суперпозиция молекул интуитивно очевидна, когда сравниваются схожие структуры, однако имеются варианты при выполнении расчетов для произвольных молекул. Существующие алгоритмы можно разделить на атомные (основанные на суперпозиции подструктур) и полевые (когда осуществляется взаимная ориентация молекулярных силовых полей) [79, 85].

В энергии взаимодействия вещества с биологической мишенью можно выделить ядерный, электронный и сольватационный термы. Энергия зависит также от конформации и межмолекулярных взаимодействий. Эти свойства связаны с пространственной ориентацией молекулы, значит, и биологическая активность веществ будет сходной, если сходные атомы расположены в одинаковых позициях.

СООТНОШЕНИЕ СТРУКТУРА – СВОЙСТВА И ЕГО РОЛЬ В МОДЕЛИРОВАНИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Основы метода QSAR и его развитие

При создании новых лекарственных средств широко применяется одна из разновидностей соотношения структура — свойства — QSAR. За формальной стороной вопроса скрывается идея о том, что активность соединения зависит от его структуры, прежде всего пространственной и электронной. В рамках подхода QSAR не предполагается разработка теории о внутренних причинах

Электронная библиотека БГУ

такой взаимосвязи из-за недостаточного понимания явлений, а потому это эмпирическая модель, дающая приближенное описание. Нередко исследователи обозначают данным понятием все многообразие методов компьютерного моделирования биологически активных соединений. Ошибочность такого представления связана со вполне определенным способом обработки информации и обоснована при обсуждении методологии молекулярного дизайна.

Количественными взаимосвязями биологических и физико-химических свойств молекул с их структурными особенностями заинтересовались в конце XIX в. Родоначальниками QSAR в современном виде следует считать широко известные в теоретической органической химии соотношения линейности свободной энергии, учитывающие электронные и стерические эффекты заместителей. Наибольший вклад в их развитие внесли П. Гамметт [88] и Р. Тафт [89].

Первыми простейшими примерами собственно QSAR следует считать уравнения с дискретными параметрами, полученные в рамках анализа Фри — Вилсона и Фуджиты — Бана [90]:

$$\text{Активность} = \sum_i a_i \cdot I + \mu,$$

где a_i — вклад в активность i-го заместителя; I — бинарная переменная (0 — заместитель отсутствует, 1 — присутствует); μ — постоянная (в первой модели — средняя активность серии, во второй — активность родоначальной структуры).

Наиболее адекватными являются модели, использующие не дискретные, а континуумные параметры. Первое такое соотношение, объясняющее активность регуляторов роста растений, приведено в работе К. Ганча [91]. Важным дополнением здесь стало использование аддитивных расчетных параметров для корреляции с биологической активностью и использование не одного, а множества различных свойств. Подход Ганча получил в литературе название экстратермодинамической методологии, поскольку использует для описания лиганд-рецепторных взаимодействий термодинамические по существу термы без выведения их из начал термодинамики. Основные его положения таковы:

- биологическая активность является функцией структуры соединения;
- структура подразумевает существование глобальных и локальных свойств;
- этим свойствам можно присвоить количественную меру с помощью специальных параметров — дескрипторов;
- всегда существует функция, связывающая изменение активности с изменениями общих или локальных свойств, хотя связь эта не всегда очевидна.

QSAR рассматривает биологическую активность как функцию структурных молекулярных свойств (дескрипторов) для ряда сходных соединений с помощью статистических методов. Цель моделирования соотношения структура — активность — идентификация и анализ факторов, определяющих данный биологический отклик, для лучшего понимания изучаемой системы и предсказания свойств новых соединений. В рассматриваемом методе исследуется то, как структурные вариации влияют на биологическую активность для ряда соединений. Существенными моментами здесь являются допущение о возможности численного представления структуры дескрипторами и одинаковый механизм действия соединений.

Электронная библиотека БГУ

QSAR отражает математическое соотношение между набором молекулярных дескрипторов $\{x_{ij}\}$ и экспериментальной функцией биологической активности $\{y_i\}$. Часто для удобства обработки информации стремятся к линейной модели вида

$$y_i = \sum_j b_j \cdot x_{ij} + e_i,$$

где b_j — коэффициент корреляции j-го свойства с активностью; e_i — константа.

Для построения надежной модели необходимо выполнить ряд условий [92], в частности, механизм биологического действия рассматриваемых соединений должен быть одинаковым. Чаще всего моделирование проводится по следующей схеме:

- подбор экспериментальной информации о данном виде биологической активности для ряда моделируемых соединений;
- создание графической модели молекул в подходящем редакторе и оптимизация геометрии;
- расчет ряда молекулярных дескрипторов;
- отбор дескрипторов с максимальными коэффициентами корреляции и построение статистической модели;
- подтверждение модели и интерпретация результатов.

Рассмотрим ключевые моменты каждой из стадий исследования. Правильный выбор ряда соединений — необходимое условие для построения корректной модели QSAR. Помимо упомянутого принципа гомогенности (структурное сходство и одинаковый механизм действия), набор веществ должен быть репрезентативным [8]. Однако необходим и разумный компромисс между стремлением использовать широкий ряд молекул и их однородностью, поскольку заведомо выпадающие соединения ухудшают качество модели [93]. Замечено, что наилучшие результаты получаются для наборов, где структуры группируются в ряд кластеров. Важным является и вопрос качества экспериментальных данных по биологической активности. Предпочтительны данные стандартизированных испытаний с однозначным конечным результатом, полученные по одной методике и, желательно, в одной лаборатории [94]. При построении статистической модели преимущество имеют биологические активности соединений, выраженные в континуумной шкале, хотя известны примеры использования бинарной активности [95].

Для выбранного ряда соединений производится оптимизация геометрии и расчет дескрипторов, способных описать влияние структурных вариаций на биологическую активность. Заранее невозможно точно сказать, какие из дескрипторов в наибольшей степени отвечают данной модели, поэтому рассчитывается большое их количество (от десятков до тысяч). Из них отбираются параметры с максимальным коэффициентом корреляции, при этом предпочтение следует отдавать физически интерпретируемым дескрипторам и исключать обладающие взаимозависимостью. Строится математическая модель, связывающая дескрипторы с биологическим откликом [96]. Для проверки предсказательной силы исходный набор соединений часто разделяют на обучающую и контрольную выборки и проводят интерполяцию [97]. Далее интерпретируют результаты и проверяют работу модели QSAR на соединениях, не включенных в набор, а также предлагают новые структуры с тем же характером активности.

Электронная библиотека БГУ

Итак, корректная модель QSAR должна отвечать следующим принципам:

- связывать структуры с определенным фармакотоксикологическим проявлением, для предсказания которого и служит модель;
- иметь простой и однозначный алгоритм получения результата;
- базироваться на ясной физико-химической основе;
- нести информацию о качестве, предсказательной силе и границах применимости.

Типология молекулярных дескрипторов

В качестве молекулярных дескрипторов могут выступать как экспериментальные свойства, так и расчетные параметры, причем во избежание дорогостоящих процедур предпочтение отдается последним. Проблемы использования дескрипторов для моделирования биологической активности молекул подробно рассмотрены в обзоре [10]. Разработаны программные пакеты, такие как DRAGON, CODESSA, OASIS, способные рассчитывать до $2 \cdot 10^3$ параметров [31, 98]. Простое перечисление используемых молекулярных дескрипторов не имеет смысла, поэтому ниже представлены варианты их классификации.

Содержательная классификация дескрипторов приводится в работе [10], где по мере возрастания информационной нагрузки (последующие несут всю информацию, содержащуюся в предыдущих) они располагаются в следующий ряд: дескрипторы элементного уровня — дескрипторы структурной формулы — дескрипторы электронной структуры — дескрипторы молекулярной формы — дескрипторы межмолекулярных взаимодействий. Несколько особняком рассматриваются индикаторные дескрипторы.

С точки зрения размерности структуры, используемой для их расчета, выделяют следующие дескрипторы:

- одномерные (общие молекулярные свойства — молекулярная масса, число атомов данного типа);
- двумерные (определяются порядком соединения атомов — топологические индексы);
- трехмерные (свойства, определяемые пространственным строением молекулы — орбитальные энергии, дипольный момент, потенциалы взаимодействия).

Еще одна классификация основана на доле используемых структурных характеристик. Согласно ей, выделяют глобальные и локальные молекулярные дескрипторы [99] (к последним можно отнести электронные и стерические константы заместителей [88, 89]).

Наиболее широкое распространение получили теоретические расчетные параметры, которые подразделяются на топологические и квантовохимические. Топологические дескрипторы благодаря простоте и быстроте расчета применяются во многих исследованиях. Это разнообразные параметры, определяемые из молекулярного графа (от числа атомов и связей между ними до различных свойств подструктур). Многие из топологических индексов названы именами разработчиков — Винера, Балабана, Кира, Холла и других [24]. С их использованием проведено множество исследований: от общих проблем молекулярного дизайна лекарств [25] и QSAR [26] до предсказания липофильности [100], антибактериальной [101] и противовирусной [102] активности и др.

Электронная библиотека БГУ

Однако такие недостатки топологических индексов, как неясный физический смысл, высокая вырожденность и избыточность, пренебрежение стереохимией, позволяют достаточно скептически оценивать их применение при построении модели QSAR. Ведь когда для десятка сходных молекул рассчитывается порядка 10^3 дескрипторов, вероятность того, что несколько из них дадут хорошую взаимосвязь активности со структурными особенностями, очень высока. Очевидно, будущее принадлежит квантовохимическим параметрам.

Дескрипторы, полученные путем квантовохимических расчетов, имеют вполне понятный физический смысл, а значит, модель QSAR может быть впоследствии содержательно интерпретирована. Компенсацией трудоемкости процесса служит качество получаемой информации [103], что вкупе с прогрессом вычислительной техники приводит к широкому использованию квантовохимических дескрипторов [104]. Чаще всего в моделировании используют орбитальные энергии, геометрические параметры, дипольные моменты, энергии химических связей, заряды на атомах, молярный объем, поляризуемость, потенциалы межмолекулярных взаимодействий [2, 105].

Соответственно представляются возможности для гибкого использования указанных свойств в зависимости от решаемой задачи и их связи с механизмом биологической активности. Так, для структурно жестких молекул (например, стероидов [106]), активность логично связывать с оптимизированными геометрическими параметрами остова (валентные углы, длины связей). Если биологический эффект связан с разрывом ряда химических связей, как в случае аминофенолов [107], то хорошая корреляция получается с использованием энергии диссоциации связей. Аналогично антиоксидантная активность может быть моделирована такими локальными дескрипторами, как разность электроотрицательностей и заряды на атомах [108]. Когда известны сайты связывания, предпочтителен расчет молекулярных электростатических потенциалов вблизи этих точек [109] или зарядов на соответствующих атомах [110]. МЭСП используется и для анализа способности различных структур к образованию водородных связей, что важно как для фармакокинетики лекарств, так и для их активности [111].

Для уменьшения затрат компьютерного времени при высокоточных расчетах прибегают к гибридным подходам, когда предполагаемый активный центр рассчитывается с помощью неэмпирических методов, а остальная часть молекулы — методами молекулярной механики [27]. Еще одна трудность состоит в том, что при поиске взаимосвязи структуры и активности не всегда верно ориентироваться на конформацию, отвечающую минимуму потенциальной энергии в газовой фазе, поскольку в реальных условиях имеет место сольватация и взаимоиндуцированная подстройка структур лиганда и рецептора. В качестве варианта решения проблемы при не слишком высоком уровне теории используется больцмановское усреднение [112].

Статистические методы оценки результатов моделирования

Успехи QSAR напрямую связаны с прогрессом в хемометрике, обеспечивающей инструментарий для построения математической модели и улучшения ее предсказательной способности [33]. Статистическая оценка и многомерный анализ являются обязательным этапом при выявлении корреляций меж-

Электронная библиотека БГУ

ду структурными данными и активностью. Выбор метода зависит от типа и числа дескрипторов. Так, для экстратермодинамической модели с небольшим числом переменных часто применяется множественная линейная регрессия (MLR — Multiple Linear Regression), а в случае 3D QSAR предпочтительны проекционные методы (такие как PLS — Partial Least Squares) из-за наличия множества взаимосвязанных величин. Обычно ищут баланс между предсказательной способностью, возможностью интерпретации и компьютерной эффективностью [9].

Построение статистической модели обычно начинается с нормализации дескрипторов, особенно экспериментальных параметров [113]. Часто используемый линейный регрессионный анализ (MLR) представляет собой распространение метода наименьших квадратов на многомерный случай [114, 115] с минимизацией суммы квадратов отклонений. Простота реализации здесь нивелируется такими недостатками, как требование полной взаимной независимости дескрипторов, возможность построения только линейной функции, требование нормального распределения, включение содержательной информации в «шум».

Многомерный анализ особенно необходим в случае избыточности дескрипторов и использования методов, основанных на суперпозиции молекулярных структур. Одним из самых эффективных подходов зарекомендовал себя анализ главных компонент (PCA — Principal Component Analysis). При наличии большого массива данных эта методика позволяет систематизировать матричные элементы и представить содержащуюся в них информацию в понятной форме — небольшим числом скрытых переменных. Вычисляются главные компоненты, являющиеся линейной комбинацией исходных дескрипторов [28], и свойства молекул описываются через проекции на эти взаимоортогональные компоненты, что исключает взаимозависимость данных и позволяет далее проводить регрессионный анализ.

Другим подходом является метод проекций на латентные структуры (PLS), где в отличие от анализа главных компонент включена ковариация между зависимыми и независимыми переменными [116, 117].

Искусственные нейронные сети становятся одним из наиболее широко применяемых методов построения разнообразных количественных зависимостей. Благодаря возможности построения нелинейных моделей нейросетевая методология находит широкое применение при поиске зависимостей структура — свойство [29]. Поиск таких зависимостей строится по следующей схеме: структуры исследуемых соединений описывают численными параметрами — дескрипторами; выбирают оптимальный набор дескрипторов; массив экспериментальных данных разбивают на обучающую и контрольную выборки; выбирают подходящий тип, архитектуру и метод обучения нейросети; производят обучение и оценивают его результаты подходящими статистическими параметрами; полученную модель используют для прогнозирования свойств. Однако серьезным препятствием для экспансии нейронных сетей в решение задач моделирования биологической активности является невозможность содержательной интерпретации полученной модели, когда сеть выступает в виде своеобразного «черного ящика» [30].

В последнее время получают распространение и разнообразные гибридные методы, сочетающие в себе сильные стороны подходов, рассмотренных выше [118, 119].

Электронная библиотека БГУ

Предсказательная сила построенной модели

Как уже отмечалось, построение зависимости QSAR включает подготовку данных, их анализ и оценку предсказательной силы модели. Последняя является одной из важнейших характеристик модели, поскольку напрямую связана с целью всего исследования. Если не принимать всерьез искусственное разделение массива данных на обучающую и контрольную выборки, то, приступая к моделированию, исследователь имеет дело лишь с обучающим набором; и в результате предсказательная сила является по существу внутренней характеристикой [9]. Чаще всего прибегают к перекрестной проверке на достоверность с помощью процедуры скользящего контроля (LOO — Leave-One-Out) расчетом коэффициента корреляции q^2.

Фактическим индикатором предсказательной силы модели QSAR должно служить согласование прогноза для ряда соединений не из использованного набора с их определенной экспериментально активностью. Это и является целью рационального конструирования лекарств. Из сказанного ранее понятно, что большинство моделей отнюдь не универсальны и границы их применимости узки. С этим связана еще одна существенная проблема методологии — модели хороши при интерполяции, но весьма слабы при экстраполяции, что вновь возвращает нас к проблеме молекулярного подобия [120]. Кроме того, поскольку рассчитывается избыточное количество дескрипторов, можно построить несколько моделей QSAR, и их сходимость — также один из вариантов подтверждения предсказательной силы.

Еще один аспект этой многоплановой проблемы — решение обратной задачи QSAR — перевод количественных параметров активности в определенные качественные структурные черты (например, функциональные группы для синтеза новых соединений). Для разбиения набора исследуемых структур на определенные подклассы используются кластерный анализ [121], дискриминационный анализ [122], метод аналогий SIMCA [73].

Именно предсказательная сила в сочетании с небольшими затратами времени и средств делают компьютерное молекулярное моделирование столь многообещающим [123]. А для успешной экстраполяции модели на ряд новых структур необходимо связывать свойства с характеристиками, имеющими определенный физический смысл. Поэтому будущее принадлежит именно таким методам, а не простому механическому расчету множества дескрипторов и статистических параметров, которые не удовлетворяют существующим запросам.

Будучи быстрым и практичным, компьютерное моделирование биологической активности постепенно интегрируется в процесс разработки лекарств и играет в нем все более весомую роль. Технологический прогресс благоприятствует широкому внедрению различных подходов: от традиционных QSAR и фармакофорного анализа до виртуального скрининга и моделирования ADMET-свойств.

Ярко выражена междисциплинарность обсуждаемых исследований, поэтому достижения в компьютерном моделировании биологической активности идут в ногу с прорывами в геномике, протеомике, хемоинформатике и связаны с открытием новых мишеней и выяснением механизмов действия лекарственных средств. Значительное влияние на развитие компьютерного дизайна лекарственных средств оказывает также прогресс вычислительной техники и

Электронная библиотека БГУ

развитие расчетных методов квантовой химии, в частности все более широкое использование для расчетов методов DFT (Density Functional Theory).

Анализ литературы показывает, что корректная интерпретация результатов имеется лишь там, где построенная модель имеет четкое физическое обоснование. Возможно, сугубо топологический подход не требует особых вычислительных ресурсов и пригоден для интерполяций, но его предсказательная сила в отношении новых структур сильно ограничена. Поэтому формализованный подход, когда исключительно на основании сравнения коэффициентов корреляции делается вывод о предпочтительности двумерного представления молекулы по сравнению с трехмерным [124], не слишком удачен. С развитием вычислительной техники следует ожидать все более широкого использования квантовохимических дескрипторов, так как информация, извлекаемая из волновой функции системы, — это конкретные физические величины, а не просто числа. Поскольку в основе действия на организм лекарственных веществ лежит взаимодействие молекулярных образований, а квантовохимические постулаты справедливы, то, вероятно, именно в направлении такого полного представления структур будет развиваться компьютерное моделирование биологической активности молекул.

Развитие вычислительной техники дает возможность рассматривать все более сложные системы. Среди последних достижений следует отметить учет эффекта сольватации, что приближает исследователей к реальным биосистемам [65, 125], а также учет конформационных изменений (такие методики именуются 4D QSAR [126, 127]). Кроме того, расширяются ресурсы удаленного доступа, которыми исследователи могут воспользоваться через Internet [98, 128—131].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tang Y., Zhu W., Chen K., Jiang H.* // Drug Discov. Today: Technologies. 2006. Vol. 3, № 3. P. 307.
2. *Debnath A. K.* // Mini Rev. Med. Chem. 2001. Vol. 1, № 2. P. 187.
3. *Isaacson R. E.* // Curr. Pharm. Des. 2002. Vol. 8, № 13. P. 1091.
4. *Ekins S., Rose J.* // J. Mol. Graph. Model. 2002. Vol. 20, № 4. P. 305.
5. *Скворцова М. И., Станкевич И. В., Палюлин В. А., Зефиров Н. С.* // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 11. С. 1074.
6. *Seifert M. H. J., Wolf K., Vitt D.* // Biosilico. 2003. Vol. 1, № 4. P. 143.
7. *Clark D. E.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2005. Vol. 1. P. 133.
8. *Bender A., Jenkins J. L., Li Q. et al.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2006. Vol. 2. P. 141.
9. *Tropsha A.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2006. Vol. 2. P. 113.
10. *Раевский О. А.* // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 6. С. 555.
11. *Ooms F.* // Curr. Med. Chem. 2000. Vol. 7, № 2. P. 141.
12. *Neamati N., Barchi J. J.* // Curr. Topics Med. Chem. 2002. Vol. 2, № 3. P. 211.
13. *Joseph-McCarthy D.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2005. Vol. 1. P. 169.
14. *Stahl M., Todorov N. P., James T. et al.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2002. Vol. 16, № 7. P. 459.
15. *Taylor R. D., Jewsbury P. J., Essex J. W.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2002. Vol. 16, № 3. P. 151.
16. *Lemmen C., Lengauer T.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2000. Vol. 14, № 3. P. 215.
17. *Kim K. H., Greco G., Novellino E.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 12-14. P. 257.

Электронная библиотека БГУ

18. *Norinder U.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 12-14. P. 25.
19. *Mason J. S., Good A. C., Martin E. J.* // Curr. Pharm. Des. 2001. Vol. 7, № 7. P. 567.
20. *Li Y., Harte W. E.* // Curr. Pharm. Des. 2002. Vol. 8, № 2. P. 99.
21. *Lipinski C. A., Lombardo F., Dominy B. W., Feeney P. J.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 1997. Vol. 23, № 1-3. P. 3.
22. *Mager D. E.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2006. Vol. 58, № 12-13. P. 1326.
23. *Kubinyi H.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 9-11. P. 225.
24. *Hu Q.-N., Liang Y.-Z., Fang K.-T.* // J. Data Sci. 2003. Vol. 1, № 4. P. 361.
25. *Estrada E., Uriarte E.* // Curr. Med. Chem. 2001. Vol. 8, № 13. P. 1573.
26. *Gozalbes R., Doucet J. P., Derouin F.* // Curr. Drug Targ. — Infect. Disord. 2002. Vol. 2, № 1. P. 93.
27. *Vreven T., Morokuma K.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2006. Vol. 2. P. 35.
28. *Mueller Stein S. A., Loccisano A. E., Firestine S. M., Evanseck J. D.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2006. Vol. 2. P. 233.
29. *Гальберштам Н. М., Баскин И. И., Палюлин В. А., Зефиров Н. С.* // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 7. С. 706.
30. *Niculescu S. P.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2003. Vol. 622, № 1. P. 71.
31. *Leach A. R.* Molecular modelling: principles and applications. 2nd ed. Prentice Hall, 2001.
32. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. Shishister, 1999.
33. *Brereton R. G.* Chemometrics. Shishister, 2003.
34. *Drews J.* // Science. 2000. Vol. 287, № 5460. P. 1960.
35. *Зефирова О. Н., Зефиров Н. С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 2. С. 103.
36. *Pitman M. C., Huber W. K., Horn H. et al.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2001. Vol. 15, № 7. P. 587.
37. *De Lucca G. V., Lam P. Y. S.* // Drugs Future. 1998. Vol. 23, № 9. P. 987.
38. *Sippl W.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2002. Vol. 16, № 11. P. 825.
39. *Bonvin A. M. J. J.* // Curr. Opin. Struct. Biol. 2006. Vol. 16, № 2. P. 196.
40. *Zsoldos Z., Reid D., Simon A. et al.* // J. Mol. Graph. Model. 2007. Vol. 26, № 1. P. 198.
41. *Stahl M.* // Perspectives Drug Discov. Des. 2000. Vol. 20, № 1. P. 83.
42. *Shoichet B. K., McGovern S. L., Wei B., Irwin J. J.* // Curr. Opin. Chem. Biol. 2002. Vol. 6, № 4. P. 439.
43. *Fukunishi Y., Kubota S., Kanai C., Nakamura H.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2006. Vol. 20, № 4. P. 237.
44. *Rawal R. K., Kumar A., Siddiqi M. I., Katti S. B.* // J. Mol. Model. 2007. Vol. 13, № 1. P. 155.
45. *Vulpetti A., Casale E., Roletto F. et al.* // J. Mol. Graph. Model. 2006. Vol. 24, № 5. P. 341.
46. *Zhang X., Wang X., Liu C.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2005. Vol. 730, № 1-3. P. 85.
47. *Cheng F., Shen J., Luo X. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2002. Vol. 10, № 9. P. 2883.
48. *Lemmen C., Hiller C., Lengauer T.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 1998. Vol. 12, № 5. P. 491.
49. *Kroemer R. T., Hecht P., Guessregen S., Liedl K. R.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 12-14. P. 41.
50. *Sheng C., Zhu J., Zhang W. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2007. Vol. 42, № 4. P. 477.
51. *Lessigiarska I., Nankov A., Bocheva A. et al.* // Il Farmaco. 2005. Vol. 60, № 3. P. 209.
52. *Singh S. K., Saibaba V., Srinivasa Rao K. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2005. Vol. 40, № 10. P. 977.
53. *Singh S. K., Dessalew N., Bharatam P. V.* // Eur. J. Med. Chem. 2006. Vol. 41, № 11. P. 1310.
54. *Zhao W.-N., Yu Q.-S., Zou J.-W. et al.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2005. Vol. 723, № 1-3. P. 69.
55. *Bhattacharya P., Leonard J. T., Roy K.* // J. Mol. Model. 2005. Vol. 11, № 6. P. 516.
56. *Lopez-Vallejo F., Medina-Franco J. L., Hernandez-Campos A. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2007. Vol. 15, № 2. P. 1117.
57. *Ghose A. K., Wendoloski J. J.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 9-11. P. 273.

Электронная библиотека БГУ

58. *Kurogi Y., Guner O. F.* // Curr. Med. Chem. 2001. Vol. 8, № 9. P. 1035.
59. *Dixon S. L., Smondyrev A. M., Rao S. N.* // Chem. Biol. Drug Des. 2006. Vol. 67, № 5. P. 370.
60. *Patel Y., Gillet V. J., Bravi G., Leach A. R.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2002. Vol. 16, № 5. P. 653.
61. *Steindl T. M., Schuster D., Wolber G. et al.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2006. Vol. 20, № 12. P. 703.
62. *Griffith R., Luu T. T. T., Garner J., Keller P. A.* // J. Mol. Graph. Model. 2005. Vol. 23, № 5. P. 439.
63. *Yamazaki K., Hasegawa H., Umekawa K. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. Vol. 12, № 9. P. 1275.
64. *Bremner J. B., Castle K., Griffith R. et al.* // J. Mol. Graph. Model. 2002. Vol. 21, № 3. P. 185.
65. *Almeida D. R. P., Gasparro D. M., Pisterzi L. F. et al.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2003. Vol. 666-667. P. 537—545.
66. *Hansch C.* // Il Farmaco. 2003. Vol. 58, № 9. P. 621.
67. *Stouch T. R., Kenyon J. R., Johnson S. R. et al.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2003. Vol. 17, № 2-4. P. 83.
68. *Zhao Y. H., Abraham M. H., Ibrahim A. et al.* // J. Chem. Inf. Model. 2007. Vol. 47, № 1. P. 170.
69. *Vedani A., Dobler M., Lill M. A.* // Tox. Appl. Pharm. 2005. Vol. 207, № 2. P. S398.
70. *Butina D., Segall M. D., Frankcombe K.* // Drug Discov. Today : Technologies. 2002. Vol. 7, № 11. P. S83.
71. *Hou T., Wang J., Zhang W., Xu X.* // J. Chem. Inf. Model. 2007. Vol. 47, № 1. P. 208.
72. *Davis A. M., Riley R. J.* // Curr. Opin. Chem. Biol. 2004. Vol. 8, № 4. P. 378.
73. *Wolohan P. R. N., Clark R. D.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2003. Vol. 17, № 1. P. 65.
74. *Da Silva C. H. T. P., Campo V. L., Carvalho I., Taft C. A.* // J. Mol. Graph. Model. 2006. Vol. 25, № 2. P. 169.
75. *Kaiser D., Zdrazil B., Ecker G. F.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2005. Vol. 19, № 9-10. P. 687.
76. *Sheridan R. P., Kearsley S. K.* // Drug Discov. Today. 2002. Vol. 7, № 17. P. 903.
77. *Carbo R., Leyda L., Arnau M.* // Int. J. Quantum Chem. 1980. Vol. 17, № 6. P. 1185.
78. *Carbo-Dorca R., Besalu E.* // J. Math. Chem. 2006. Vol. 39, № 3-4. P. 495.
79. *Girones X., Robert D., Carbo-Dorca R.* // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22, № 2. P. 255.
80. *Amat L., Robert D., Besalu E., Carbo-Dorca R.* // J. Chem. Inf. and Comput. Sci. 1998. Vol. 38, № 4. P. 624.
81. *Richard A. M.* // J. Comput. Chem. 1991. Vol. 12, № 8. P. 959.
82. *Herndon W. C., Bertz S. H.* // J. Comput. Chem. 1987. Vol. 8, № 4. P. 367.
83. *Boon G., Van Alsenoy C., De Proft F. et al.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2005. Vol. 727, № 1-3. P. 49.
84. *Mezey P. G.* // Mol. Phys. 1999. Vol. 96, № 2. P. 169.
85. *Constans P., Carbo R.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. Vol. 35, № 6. P. 1046.
86. *Carbo R., Domingo L.* // Int. J. Quantum Chem. 1987. Vol. 32, № 4. P. 517.
87. *Ponec R., Amat L., Carbo-Dorca R.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 1999. Vol. 13, № 3. P. 259.
88. *Hammett L. P.* // J. Am. Chem. Soc. 1937. Vol. 59, № 1. P. 96.
89. *Taft R. W.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, № 12. P. 3120.
90. *Kubinyi H.* // Quant. Struct.-Act. Relat. 1988. Vol. 7, № 3. P. 121.
91. *Hansch C., Maloney P. P., Fujita T., Muir R. M.* // Nature. 1962. Vol. 194, № 4824. P. 178.
92. *Wold S., Dunn W. J.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1983. Vol. 23, № 1. P. 6.
93. *Verma R. P., Hansch C.* // Bioorg. Med. Chem. 2005. Vol. 13, № 15. P. 4597.
94. *Cronin M. T. D., Shultz T. W.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2003. Vol. 622, № 1-2. P. 39.
95. *Gao H., Lajiness M. S., Van Drie J.* // J. Mol. Graph. Model. 2002. Vol. 20, № 4. P. 259.
96. *He L., Jurs P. C.* // J. Mol. Graph. Model. 2005. Vol. 23, № 6. P. 503.

Электронная библиотека БГУ

97. *Furusjo E., Svenson A., Rahmberg M., Andersson M.* // Chemosphere. 2006. Vol. 63, № 1. P. 99.
98. *Geldenhuys W. J., Gaasch K. E., Watson M. et al.* // Drug Discov. Today. 2006. Vol. 11, № 3-4. P. 127.
99. *Marrero Ponce Y.* // Bioorg. Med. Chem. 2004. Vol. 12, № 24. P. 6351.
100. *Agrawal V. K., Gupta M., Singha J., Khadikar P. V.* // Bioorg. Med. Chem. 2005. Vol. 13, № 6. P. 2109.
101. *Murcia-Soler M., Perez-Gimenez F., Garcia-March F. J. et al.* // J. Mol. Graph. Model. 2003. Vol. 21, № 5. P. 375.
102. *Kiralj R., Ferreira M. M. C.* // J. Mol. Graph. Model. 2003. Vol. 21, № 5. P. 435.
103. *Pasha F. A., Srivastava H. K., Singh P. P.* // Bioorg. Med. Chem. 2005. Vol. 13, № 24. P. 6823.
104. *Andreoni W.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 9-11. P. 161.
105. *Cheng Y.-Y., Yuan H.* // J. Mol. Graph. Model. 2006. Vol. 24, № 4. P. 219.
106. *Smith P. J., Popelier P. L. A.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2004. Vol. 18, № 2. P. 135.
107. *Diniz J. E. M., Borges R. S., Alves C. N.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2004. Vol. 673, № 1-3. P. 93.
108. *Gupta S., Matthew S., Abreu P. M., Aires-de-Sousa J.* // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14, № 4. P. 1199.
109. *Chidangil S., Shukla M. K., Mishra P. C.* // J. Mol. Model. 1998. Vol. 4, № 8. P. 250.
110. *Clare B. W., Supuran C. T.* // Bioorg. Med. Chem. 2005. Vol. 13, № 6. P. 2197.
111. *Ghafourian T., Dearden J. C.* // Il Farmaco. 2004. Vol. 59, № 6. P. 473.
112. *Dyekjaer J. D., Rasmussen K., Jonsdottir S. O.* // J. Mol. Model. 2002. Vol. 8, № 9. P. 277.
113. *Shen Q., Jiang J.-H., Shen G.-L., Yu R.-Q.* // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2006. Vol. 82, № 1-2. P. 44.
114. *Deconinck E., Coomans D., Vander Heyden Y.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. Vol. 43, № 1. P. 119.
115. *Papa E., Dearden J. C., Gramatica P.* // Chemosphere. 2007. Vol. 67, № 2. P. 351.
116. *Olah M., Bologa C., Oprea T. I.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2004. Vol. 18, № 7-9. P. 437.
117. *Xie H.-P., Jiang J.-H., Cui H. et al.* // Comput. Chem. 2002. Vol. 26, № 6. P. 591.
118. *Tang K., Li T.* // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2002. Vol. 64, № 1. P. 55.
119. *Hasegawa K., Matsuoka S., Arakawa M., Funatsu K.* // Comput. Chem. 2002. Vol. 26, № 6. P. 583.
120. *Zheng W., Tropsha A.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2000. Vol. 40, № 1. P. 185.
121. *Rodriguez A., Santos Tomas M., Perez J. J., Rubio-Martinez J.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2005. Vol. 727, № 1-3. P. 81.
122. *Montero-Torres A., Garcia-Sanchez R. N., Marrero-Ponce Y. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2006. Vol. 41, № 4. P. 483.
123. *Langer T.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 12-14. P. 215.
124. *Кабанкин А. В., Габриелян Л. И.* // Хим.-фармац. журн. 2005. Т. 39, № 3. С. 23.
125. *Robertazzi A., Platts J. A.* // J. Comput. Chem. 2004. Vol. 25, № 8. P. 1060.
126. *Bak A., Polanski J.* // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14, № 1. P. 273.
127. *Kuzmin V. E., Artemenko A. G., Polischuk P. G. et al.* // J. Mol. Model. 2005. Vol. 11, № 6. P. 457.
128. *Садым А. В., Лагутин А. А., Филимонов Д. А., Поройков В. В.* // Хим.-фармац. журн. 2002. Т. 36, № 10. С. 21.
129. *Taylor N. R., Smith R.* // J. Mol. Graph. 1996. Vol. 14, № 5. P. 291.
130. *Tetko I. V.* // Drug Discov. Today. 2005. Vol. 10, № 22. P. 1497.
131. *Tetko I. V., Gasteiger J., Todeschini R. et al.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2005. Vol. 19, № 6. P. 453.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

Г. Я. Кабо, А. В. Блохин,
В. В. Симирский, О. А. Ивашкевич

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

В последнее время во многих странах мира существенно возросла активность разработки технологий получения энергоносителей на основе растительной биомассы. Это связано с существенным удорожанием традиционных химических источников энергии, увеличением техногенного воздействия на окружающую среду, стремлением стран обеспечить достаточную энергонезависимость, необходимостью создания новых рабочих мест.

В ряде стран достигнут существенный технический прогресс в производстве энергии из биомассы. Так, в Австрии, Дании, Германии, Финляндии и Швеции производится от 5 до 20 % топлива из биомассы в общем энергетическом балансе этих стран. Активно разрабатываются технологии получения топлива из биомассы даже в таких странах, как Россия и США, которые обладают значительными запасами традиционных видов топлива: угля, нефти и природного газа [1].

В Беларуси существует ряд предприятий небольшой мощности, выпускающих топливные гранулы (пеллеты) из древесины, при этом используется модифицированное оборудование (сушилки и грануляторы-пресса), разработанное для выпуска гранулированных кормов. В 2007—2008 гг. Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь запланировало создание новых производств по выпуску древесных пеллет в Житковичах и Столбцах с мощностью установок до 15 тыс. т в год. Стоимость каждой установки составит около 450 тыс. евро [2]. НИИ ФХП БГУ совместно с концерном «Белнефтехим» в 2006—2007 гг. реализован проект по организации производства дизельного топлива (биотоплива) мощностью 5 тыс. т в год на основе переэтерификации рапсового масла [3].

В 2005—2006 гг. внутреннее потребление энергоресурсов Республики Беларусь составило 27,3—28,3 млн т у. т. [4, 5], где доля топлива из растительного сырья (за исключением древесных видов топлива, примерно 1 млн т у. т. в год [5]) остается неоправданно низкой.

Ресурсы имеющегося в нашей республике возобновляемого сырья позволяют радикальным образом увеличить мощности по выпуску топлива из растительной биомассы без уменьшения продовольственного потенциала. Из расти-

Электронная библиотека БГУ

тельного сырья могут быть выпущены три вида топлива, различающихся по фазовому состоянию:

- твердое топливо;
- жидкое топливо, получаемое в результате переэтерификации масел и брожения углеводов;
- газообразное топливо, получаемое в результате термической переработки твердого топлива или сбраживания растительной биомассы.

В настоящей работе представлены результаты анализа технической целесообразности и экономической эффективности получения каждого из видов топлива на основе данных об имеющихся ресурсах растительной биомассы в Республике Беларусь, их физико-химических свойствах и возможности привлечения новых технологий и видов растительных культур для производства топлива.

РЕСУРСЫ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Наиболее доступными ресурсами для производства топлива из возобновляемых источников сырья являются древесина, солома зерновых культур, крахмалосодержащие сельскохозяйственные культуры (картофель, свекла) и масличные культуры (рапс).

Известно, что элементный состав и теплота сгорания различных видов растительной биомассы достаточно близки (табл. 1) [6]. Поэтому, например, при выборе источника растительного сырья для производства твердого топлива необходимо исходить из следующего: доступности различных ресурсов; их стоимости и технологической возможности производства данного вида топлива для эффективного технологического использования в котельных установках.

Таблица 1

Элементный состав и энергия сгорания (высшая) различных видов растительной биомассы

Свойства/Биомасса	Целлюлоза	Лигнин	Древесина	Солома	Зерновые	Трава
Элементный состав:						
C, масс. %	44,5	65,9	47—51	42—47	43—60	37—47
H, масс. %	6,2	4,9	5,7—6,3	5,1—6,0	6,4—7,2	5,1—6,2
O, масс. %	49,3	23,0	39—44	39,1—43,8	24—46	33—42
N, масс. %	0	0,7	0,13—0,54	0,4—1,1	1,7—3,9	0,7—1,5
Зола, масс. %	0	5,1	0,5—4,0	3,8—12,2	2,0—4,6	3,9—23
$\Delta_c U°$, МДж · кг$^{-1}$	17,4	20,6	18,4—19,2	15,8—17,7	17,0—26,5	14,1—17,6

Оценка энергетической эффективности различных видов растительной биомассы и их компонентов (табл. 2) выполнена на основании данных Министерства статистики и анализа Республики Беларусь по средней урожайности и валовому сбору сельскохозяйственных культур за 2007 г. [4] и значений высших энергий сгорания, полученных нами методом бомбовой калориметрии сгорания [3, 7, 8].

Электронная библиотека БГУ

Средние выходы соломы зерновых культур и соломы рапса с 1 га оценены по данным работы [9]. Для расчета выхода стеблевой массы кукурузы (на зерно) с 1 га использовалось соотношение «масса стеблей/масса зерна» = 2,2 (по данным Центра аграрной экономики Института экономики НАН Беларуси). Количество картофельной ботвы с 1 га оценено исходя из того, что на 1 т сырых клубней приходится примерно 0,08 т ботвы [10]. В расчетах принято, что влажность соломы зерновых культур, соломы рапса и стеблевой массы кукурузы (на зерно) составляет 17 % [11—12], картофельной ботвы — 25 % [10].

Таблица 2

Энергетические характеристики некоторых видов биомассы растений в расчете на сухое вещество

Вид биомассы	Энергия сгорания (высшая), $-\Delta_c H°$	Средняя урожайность/сухое вещество	Энергетическая эффективность биомассы на 1 га**		
	ГДж · т$^{-1}$	т · га$^{-1}$	ГДж · га$^{-1}$	т у. т. · га$^{-1}$	т н. э. · га$^{-1}$
Основные ресурсы растительной биомассы в Республике Беларусь					
Солома зерновых	18,3	2,6/2,2	40,3	1,38	0,96
Стебли кукурузы (на зерно)	18,3	11,2/9,3	170,2	5,81	4,07
Ботва картофеля	15,0	1,7/1,3	19,5	0,67	0,47
Солома рапса	18,2	2,5/2,1	38,2	1,30	0,91
Клубни картофеля	16,2	21,2/5,3	85,9	2,93	2,05
Свекла	(16)1	38,7/9,7	155	5,3	3,7
Масло рапса	39,6	~0,37	14,7	0,50	0,35
Потенциальные эффективные источники растительной биомассы в условиях Республики Беларусь					
Стебли кукурузы (зеленая масса)	18,3	55/15	274,5	9,37	6,56
Стебли топинамбура	(18)*	95,7/27,5	495	16,9	11,8
Клубни топинамбура	(16)*	63,5/14,4	230	7,8	5,5

* Оценочные величины.

** т у. т. — тонна условного топлива (29,3 ГДж · т$^{-1}$), т н. э. — тонна нефтяного эквивалента (41,84 ГДж · т$^{-1}$).

Поскольку энергии сгорания различных видов растительной биомассы изменяются в пределах ±15 % (см. табл. 2), энергетическая эффективность сельскохозяйственных культур в большей мере определяется урожайностью биомассы. Так, по данным табл. 2 следует признать наиболее энергоэффективными в условиях Беларуси стеблевые массы кукурузы и топинамбура. Даже в тех случаях, когда энергии сгорания компонентов биомассы различаются существенно:

$$39{,}6 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ (рапсовое масло)} > 18{,}2 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ (солома рапса)} > > 16{,}2 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ (ботва картофеля)},$$

Электронная библиотека БГУ

высокая урожайность обеспечивает значительно большую энергоэффективность данного компонента в расчете на 1 га:

$$38{,}2\ \text{ГДж} \cdot \text{га}^{-1}\ (\text{солома рапса}) > 19{,}5\ \text{ГДж} \cdot \text{га}^{-1}\ (\text{ботва картофеля}) > > 14{,}7\ \text{ГДж} \cdot \text{га}^{-1}\ (\text{рапсовое масло}).$$

Другим существенно важным показателем является годовой объем производства растительной биомассы в Беларуси (рис. 1). Годовой энергетический ресурс данной культуры (или ее компонента) оценен как произведение «условного количества га», занятого данной сельскохозяйственной культурой (зерновые, рапс, кукуруза на зерно, картофель, свекла), на соответствующую величину энергетической эффективности, выраженной в т н. э. · га$^{-1}$ (см. табл. 2). «Условное количество га» найдено как отношение валового сбора данной культуры (зерна, клубней) к ее средней урожайности за 2007 г. [4].

Если допустить, что 20 % урожая соломы зерновых культур и 100 % стеблевой массы кукурузы, выращенной на зерно, может быть полностью использовано для производства твердого топлива, то суммарный топливный ресурс соломы зерновых культур, соломы рапса, стеблевой массы кукурузы и ботвы картофеля (по сути отходов сельскохозяйственного производства) равен ~1,25 млн т н. э. в год или ~1,78 млн т у. т. в год, что составляет ~6,3 % от внутреннего энергопотребления нашей республики в 2006 г.

В последнее время в различных странах Европы проводятся работы по выращиванию энергоинтенсивных культур с большим выходом сухой биомассы с 1 га [1]. В качестве таких культур в условиях Беларуси целесообразно исполь-

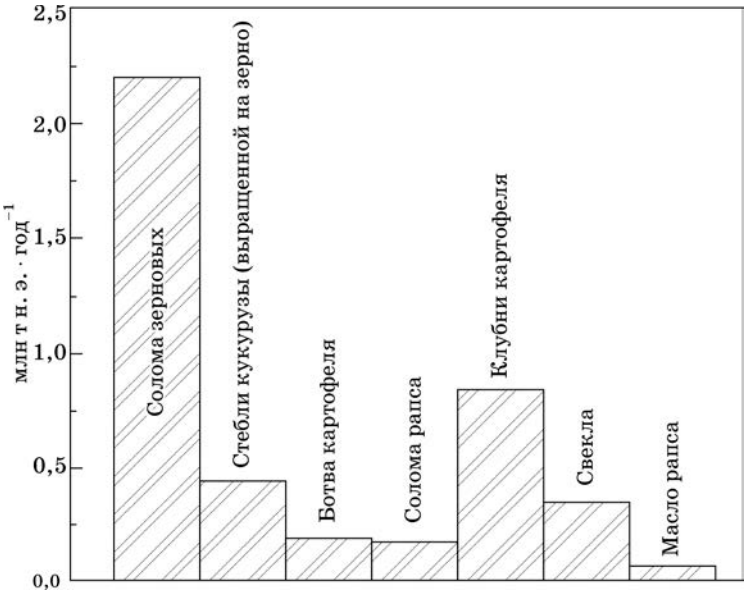


Рис. 1. Годовой энергетический ресурс биомассы некоторых растительных культур и их компонентов в Республике Беларусь (по данным 2007 г.)

Электронная библиотека БГУ

зовать топинамбур и мискантус (слоновья трава), растения семейства гречишных — горец забайкальский, горец Вейриха, сильфейю пронзеннолистную и т. п. Согласно данным Центрального ботанического сада НАН Беларуси, на средних по плодородию почвах при низких дозах минеральных удобрений средний сбор сухого вещества надземной части топинамбура составляет 27,5 т · га$^{-1}$, а клубней — 14,4 т · га$^{-1}$. Таким образом, выход сухой массы стеблевой части топинамбура более чем в 10 раз превышает урожайность соломы зерновых и рапса и почти в 2 раза урожайность стеблей кукурузы в расчете на сухое вещество (см. табл. 2). Поэтому энергетическую ценность биомассы топинамбура, вероятно, следует считать наивысшей среди сельскохозяйственных культур, которые могут выращиваться на территории Беларуси.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР В РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВА

Существует принципиальная возможность получения из растительного сырья газообразного, жидкого и твердого топлива (рис. 2). Результаты анализа возможности, технической целесообразности и экономической эффективности получения каждого из видов топлива приведены ниже.

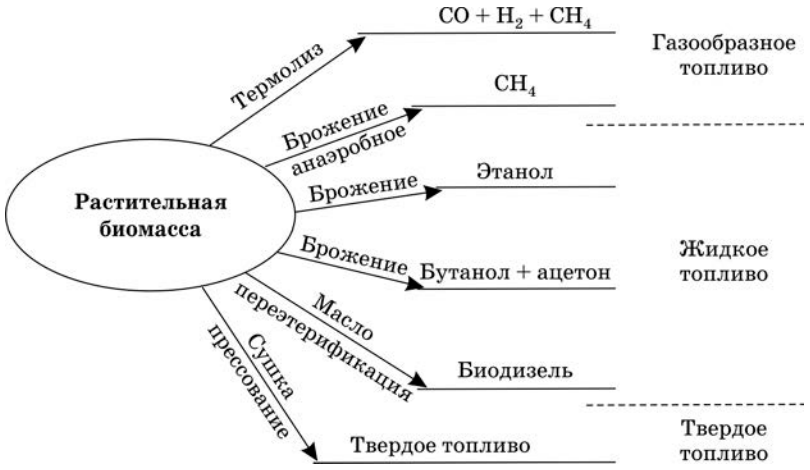


Рис. 2. Производство топлива из биомассы растительных культур

ГАЗИФИКАЦИЯ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Известно большое число разработок, позволяющих получить из биомассы растительных культур топливные газы. При этом используются две принципиально различающиеся технологии:

1) анаэробное брожение — метановое сбраживание растительных культур;
2) термическая газификация в присутствии воздуха и водяного пара.

Электронная библиотека БГУ

Микробиологическая газификация биомассы растений требует соблюдения ряда существенно важных условий:

1) поддержание стабильных температур;

2) отсутствие примесей, подавляющих активность микроорганизмов;

3) использование больших объемов биомассы из-за малой скорости процессов микробиологической газификации;

4) малый объем выхода топливных газов на 1 т исходной биомассы.

Анаэробная конверсия в метан

Биогаз, образующийся при метановом сбраживании биомассы, представляет собой смесь, состоящую из 50—80 % метана, 20—50 % углекислого газа, примерно 1 % сероводорода, а также незначительного количества некоторых других газов (азота, кислорода, водорода, аммиака, закиси углерода и др.). Выход биогаза при использовании различных типов растительного сырья представлен в табл. 3.

Таблица 3

Выход биогаза и содержание в нем метана при использовании различных типов сырья [13]

Тип сырья	Выход газа, м³ (на 1 кг сухого вещества)	Содержание метана, %	Выход метана в среднем, кг (на 1 кг сухого вещества)
Картофельная ботва	0,280—0,490	60—75	0,124—0,216
Свекольная ботва	0,400—0,500	85	0,222—0,278
Пшеничная солома	0,200—0,300	50—60	0,072—0,108
Солома ржи	0,200—0,300	59	0,077—0,116
Ячменная солома	0,250—0,300	59	0,097—0,116
Овсяная солома	0,290—0,310	59	0,120—0,120
Кукурузные стебли	0,380—0,460	59	0,147—0,178
Листья деревьев	0,210—0,290	58	0,080—0,110

Энергоемкость биогаза (с 60 % содержанием CH_4) равна 22,3 МДж · $м^{-3}$ [14], что эквивалентно сгоранию 0,6 л бензина, 0,85 л спирта или 1,7 кг дров. Энергоемкость сухой биомассы составляет 15—18 МДж · $кг^{-1}$ (см. табл. 2). В среднем из 1 кг сухой биомассы возможно получить 0,300 $м^3$ биогаза с содержанием метана около 60 % (~180 л или ~118 г метана). Энергоемкость данного количества биогаза составляет 6,7 МДж, т. е. по сравнению с прямым сжиганием наблюдается значительная (более чем в 2 раза) деградация энергосодержания 1 кг исходного продукта.

В Каменецком районе Брестской области в 1980-х гг. была построена установка КОБОС-1, которая перерабатывала 50 $м^3$ навоза в сутки и производила 400—500 $м^3$ биогаза, или (если принять, что содержание метана составляет 60 %) примерно 196 кг метана в сутки (8 кг метана в час).

Электронная библиотека БГУ

К производству биогаза относится также получение лендфиллгаза, или биогаза из мусора со свалок [15]. В настоящее время во многих странах создаются специально обустроенные хранилища для твердых бытовых отходов (ТБО) с целью извлечения из них биогаза для производства электрической и тепловой энергии. При производстве лендфиллгаза путем газификации ТБО из 1000 кг отходов с добавлением кислорода и природного газа (514 кг) получается: лендфиллгаз (890 кг), минеральные вещества (230 кг), металлы (29 кг), сера (2 кг) цинковые соединения (3 кг), смесь солей (10 кг), вода (350 кг). В США к 2002 г. находилось в эксплуатации 350 заводов по производству лендфиллгаза, в Европе — 750, всего в мире — 1152. Общее количество производимой ими энергии — 3929 МВт, объем обрабатываемых отходов — 4548 млн т.

Термокаталитическая газификация

При термической газификации твердой биомассы часть энергии тратится на достижение высоких температур превращения, компенсацию эндотермических эффектов реакций, и в результате получаются газы с низким содержанием горючих компонентов (примерно 15—25 % CO и 12—15 % H_2, менее 5 % CH_4) и с большим содержанием азота, водяного пара и углекислого газа [16, 17]. Теплота сгорания генераторного газа не превышает 6 МДж · $м^{-3}$, что примерно в 6 раз ниже соответствующего параметра для природного газа.

Удаленность источника газогенераторного топлива от установок ведет к существенным потерям топлива за счет снижения очень высокой температуры генераторного газа (до 1000 °C) при транспортировке. Процесс генерации газа обязательно сопровождается существенной энергетической деградацией исходного твердого топлива (до 50 %). В настоящее время рекомендуются к использованию котельные агрегаты, в которых газогенераторы соединяются непосредственно с котлами, в топках которых происходит дожигание топливного газа и конденсированных побочных продуктов газогенераторных процессов. Такие схемы сжигания фактически усложняют конструкцию топки и не могут дать существенных энергетических преимуществ по сравнению с прямым сжиганием твердого топлива.

Однако газогенераторные процессы позволяют получать смеси газов, которые после химической переработки можно использовать в качестве сырья для получения водорода, диметилового эфира, метанола и других спиртов. Для того чтобы эти процессы были экономически эффективны и экологически безопасны, следует (так же как в аналогичных процессах в нефтехимическом синтезе) провести детальное исследование термодинамических свойств различных видов растительной биомассы и термодинамический анализ различных способов газификации для обоснования наилучших условий переработки твердой биомассы в газообразные продукты необходимого состава.

На основании полученных нами значений энергии сгорания и теплоемкости целлюлозы были выполнены расчеты равновесных составов продуктов ее термолиза. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 3.

Электронная библиотека БГУ

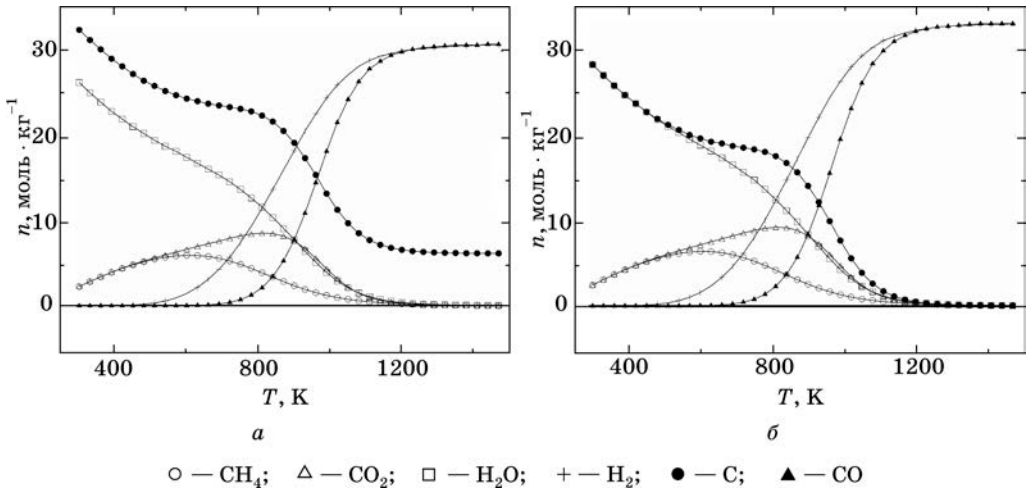


Рис. 3. Равновесные составы продуктов термолиза целлюлозы:
а — пиролиз целлюлозы; *б* — гидротермальная газификация целлюлозы (целлюлоза : H_2O = 1 : 1)

Видно, что в условиях термодинамического контроля как в результате пиролиза, так и гидротермальной газификации целлюлозы максимальное содержание CO и H_2 в смеси достигается при проведении процессов при температурах выше 1200 °C. Полученное в этих условиях количество CO и H_2 по энергии сгорания практически эквивалентно исходной целлюлозе (термодинамический выход близок к 90 %) без учета затрат энергии на достижение высоких температур превращения.

Таким образом, газификация растительной биомассы (микробиологическая и термокаталитическая) приводит к существенной энергетической деградации исходного сырья. Поэтому для получения топливного газа газификации следует подвергать такие субстраты, из которых получение твердых видов топлива высокого качества экономически и технически нецелесообразно. Однако газификация может служить способом получения газов для последующей химической переработки в химические реагенты и топлива высокой стоимости. Вероятно, основным направлением в газификации следует считать реализацию термокаталитических процессов с максимальными выходами синтез газа (CO + H_2). Эти процессы потребуют фундаментальных исследований термодинамических свойств биомассы в широких интервалах температур от 270 до 2000 К с последующим проведением термодинамического анализа процессов газификации с участием воздуха, водяного пара при различных температурах и давлениях для термодинамического обоснования режимов, позволяющих получить максимальный выход целевых компонентов. Такая работа проводилась при создании нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств и позволила достичь их высокой экономической эффективности и экологической безопасности.

Электронная библиотека БГУ

ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКИХ ВИДОВ ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Из биомассы растительных культур могут быть получены следующие виды жидкого топлива:

1) эфиры жирных кислот как аналог дизельного топлива (биодизель) — переэтерификацией растительных масел;

2) этанол, биобутанол и ацетон как компоненты легкого моторного топлива — сбраживанием биомассы.

Получение этих видов жидкого топлива предполагает использование продовольственных ресурсов и поэтому нуждается в особенно тщательном экономическом анализе.

В Беларуси основной масличной культурой является рапс. В соответствии с программой развития масложировой отрасли Республики Беларусь на 2007—2010 гг. производство масла рапса должно быть доведено до 154 тыс. т в год. Из такого количества масла может быть получено до 150 тыс. т биотоплива, эквивалентного в среднем 207 тыс. т у. т. Такое количество топлива в годовом энергопотреблении Республики Беларусь составляет лишь около 0,7 % и не может существенным образом изменить структуру энергопотребления в государстве, тем более что значительную часть рапсового масла следует использовать в качестве продовольственного ресурса. Солома рапса с 1 га его посевов, превращенная в твердое топливо, обладает большей теплотой сгорания (~38,2 ГДж $\cdot$ га$^{-1}$, см. табл. 2), чем соответствующее количество рапсового масла или его метиловых эфиров (~14,7 ГДж $\cdot$ га$^{-1}$, см. табл. 2).

Потенциальными источниками сырьевых ресурсов для производства биоэтанола, биобутанола и ацетона в условиях Беларуси могут быть зерновые культуры, картофель, сахарная свекла, топинамбур. Технологии этих производств достаточно хорошо разработаны, но при обосновании выпуска жидких видов топлива из биомассы перечисленных культур следует принимать во внимание, что, по нашим оценкам, энергетический потенциал биомассы снижается в результате такой переработки более чем в два раза.

Так, например, энергетический эквивалент сухой массы клубней картофеля составляет 16,2 МДж $\cdot$ кг$^{-1}$ (см. табл. 2). При урожайности клубней картофеля 21,2 т $\cdot$ га$^{-1}$ [4] с учетом их 75 % влажности энергетическая эффективность клубней составляет ~85,9 $\cdot$ 10^3 МДж $\cdot$ га$^{-1}$, или ~2,93 т у. т. $\cdot$ га$^{-1}$. Выход этанола из 1 т сырых клубней составляет ~80 л [18], что при плотности 0,79 т $\cdot$ м$^{-3}$ соответствует 63 кг спирта. Удельная энергия сгорания этанола равна 29,7 МДж $\cdot$ кг$^{-1}$ [19]. Тогда энергетическая эффективность этанола (1340 кг), получаемого из клубней с 1 га, составляет ~39,8 $\cdot$ 10^3 МДж $\cdot$ га$^{-1}$, или ~1,36 т у. т. $\cdot$ га$^{-1}$. Следовательно, при переработке на этанол энергетический потенциал клубней картофеля снижается более чем в два раза.

Хотя клубневая масса свеклы содержит существенно большее количество углеводов и потенциально позволяет получить больший выход жидкого топлива в расчете на 1 га (табл. 4), тем не менее при переработке этой массы на этанол двукратная энергетическая деградация будет несомненной. Это обстоятельство необходимо учитывать при обосновании направлений переработки биомассы в различные виды топлива.

Электронная библиотека БГУ

Таблица 4

Выход этанола из биомассы различных растительных культур Республики Беларусь

Культура	Средняя урожайность, т · га$^{-1}$ (2007) [4]	Выход этанола*, т · га$^{-1}$	Энергетическая эффективность, т н. э. · га$^{-1}$
Картофель (клубни)	21,2	1,4	0,99
Сахарная свекла	38,7	2,4	1,7
Пшеница (зерно)	3,28	0,83	0,59
Кукуруза (зерно)	5,07	1,3	0,92

* Оценено по данным: Bramm A. Die Zuckerrube: ein nachwachsender Rohstoff // Neue Landwirtshaft. Berlin, 1993.

Принципиально биомасса клубневых культур может быть использована для переработки в твердые виды топлива в результате предварительного гранулирования (резки) и сушки. Образцы твердого топлива из клубней картофеля были получены в ЛТОВ НИИ ФХП БГУ, они имеют достаточно высокую плотность, не гигроскопичны и хорошо хранятся.

Имеющиеся в республике мощности по производству этилового спирта могут быть использованы для получения топливного биоэтанола. При этом должны быть разработаны ГОСТы на топливный этанол, которые позволяли бы увеличить выход топлива за счет снижения требований к необходимости очистки топливного этанола от метанола и других спиртов; разработаны стандарты на смесевые виды топлива, содержащие биоэтанол; проведены исследовательские и опытно-конструкторские работы по расширению сырьевой базы выпуска биоэтанола за счет энергоинтенсивных культур: сахарной свеклы, брюквы, топинамбура, сорго и т. п.

Следует иметь в виду, однако, что при существующих технологиях и высокой стоимости этанола на мировом рынке производство топливного этанола в Республике Беларусь экономически неэффективно: себестоимость 1 л белорусского этанола составляет 0,8—1,1 долл. США, а себестоимость 1 л этанола, производимого в Бразилии и США, не превышает 0,26—0,30 долл. США. Более целесообразно развивать исследования, направленные на разработку технологических процессов биосинтеза этанола, позволяющих без существенных материальных затрат значительно повысить производительность спиртовых заводов (Бобруйский РУП «Гидролизный завод», Мозырский РУП «Этанол») и снизить себестоимость целевого продукта.

Определенный интерес представляет возможность использования в качестве компонентов бензинов бутанола и ацетона, получаемых путем бутанольного брожения на штаммах *C. acetobutylicum*. Данные по выходу бутанола и ацетона в результате сбраживания биомассы многочисленны и противоречивы [14]. Максимальный теоретический выход растворителей при сбраживании глюкозы составляет всего лишь 0,39 г/(1 г глюкозы) [14]. Существенным недостатком ацетоново-бутанольной ферментации является также низкая концентрация целевых продуктов в бродильной массе (около 2 %), что усложняет технологию их выделения.

Тем не менее интерес к производству биобутанола в качестве добавки к бензину может быть обусловлен следующими обстоятельствами: бутанол имеет

Электронная библиотека БГУ

более высокую удельную теплотворную способность и более низкое массовое содержание кислорода по сравнению с этанолом; смеси, содержащие бензин и бутанол, менее гигроскопичны и в меньшей мере склонны к расслаиванию, чем смеси бензина и этанола; для переработки в биобутанол может быть использован значительно больший спектр биоматериалов (в том числе сырье, не имеющее прямого продовольственного потенциала), чем при производстве биоэтанола.

Весьма существенным обстоятельством является то, что при использовании в качестве моторного топлива бензино-этанольных смесей существует потенциальная возможность получения спирта из смесей путем добавления соответствующего количества воды и применения опасного суррогата для питьевых целей. В случае использования бензино-бутанольных смесей такой проблемы не существует.

Таким образом, переработка биомассы растительных культур в жидкие вды топлива приводит к существенной деградации энергетического потенциала исходного сырья и требует более дорогостоящих технологий, чем при производстве твердых видов топлива.

ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Непосредственное сжигание растительной биомассы затруднено вследствие ее низкой плотности и высокой влажности. Кроме того, без специальной обработки биомасса многих растений подвержена гниению, что снижает ее энергетическую и технологическую ценность. Поэтому существенной задачей при получении твердых видов топлива является производство его в форме, обладающей высокой физической (~1 т $\cdot$ м$^{-3}$) и насыпной плотностью (> 0,5 т $\cdot$ м$^{-3}$).

Производство твердого топлива из биомассы растительных культур включает в себя следующие технологические операции: измельчение биомассы, сушка, сортировка биомассы, прессование, упаковка (складирование) топлива. Эта схема производства твердого топлива достаточно универсальна, но при использовании различных видов растительного сырья должны быть модифицированы некоторые технические параметры установок. Так, при использовании соломы, стеблей кукурузы и других видов сырья, высушенных на воздухе, чаще всего исключается необходимость их дополнительной сушки. Конечным продуктом производства являются топливные таблетки, или пеллеты, диаметром 6—20 мм с физической плотностью 0,8—1,1 т $\cdot$ м$^{-3}$ и насыпной плотностью более чем 0,5 т $\cdot$ м$^{-3}$. Кроме того, могут выпускаться полученные путем шнекового прессования топливные брикеты («евродрова» диаметром около 5 см с внутренним отверстием 2 см и длиной порядка 30 см или брикеты длиной 5 см и высотой около 5 см). Топливные пеллеты (брикеты) называют «улучшенным» или «рафинированным» топливом из биомассы, так как они получены путем переработки и имеют улучшенные свойства (например, конечная влажность 8—10 %, уплотнение исходного материала в 5—10 раз.

Топливные гранулы из растительной биомассы обладают высокой энергией сгорания при незначительном занимаемом объеме. При сжигании 1 т топлив-

Электронная библиотека БГУ

ных гранул из соломы (10 % влажности) выделяется столько же энергии (16,5 ГДж), сколько при сжигании 460 л дизельного топлива (стоимостью 345 долл. США) или 490 м^3 природного газа (стоимостью 75 долл. США).

По оценкам специалистов и производителей древесных топливных гранул [20], себестоимость одной тонны произведенной продукции составляет 50—80 долл. США в зависимости от мощности завода, качества исходного сырья и его удаленности от места переработки, при этом цена реализации 1 т пеллет достигает 170 долл. США. Примерно 30 % себестоимости древесных пеллет обусловлено стоимостью исходного сырья (20—30 долл. США за количество, необходимое для производства 1 т пеллет).

С учетом меньшей стоимости соломы (15—20 долл. США за тонну) и ее меньшей влажности (17 % в сравнении с 25—60 % влажностью древесного сырья) при сохранении основных стадий гранулирования биомассы себестоимость 1 т топливных гранул из соломы составит 50—60 долл. США при цене ее реализации до 120 долл. США.

Топливные пеллеты и брикеты могут быть крайне привлекательны для небольших производств, ферм, загородных домов и офисов. Котельные установки, работающие на пеллетах (котел, оборудованный автоматической горелкой, и бункер), являются наиболее современными и экологически чистыми по сравнению с установками, работающими на традиционных видах топлива. При этом отопление, основанное на пеллетах, полностью автоматизировано, гарантируется полная взрывобезопасность. Из сравнения затрат на эксплуатацию различных котельных мощностью 25 кВт (табл. 5), достаточных для отопления помещений площадью до 200 м^2, следует, что отопление на пеллетах почти в три раза дешевле по сравнению с отоплением, основанным на дизельном топливе, а затраты на приобретение биотопливной котельной окупаются в течение двух отопительных сезонов.

Для обеспечения сырьем завода по производству топливных гранул из соломы (влажность 10 % по норме) мощностью 15 тыс. т в год (аналогичного заводам по производству древесных пеллет в г. Столбцы и г. Житковичи [2]) требуется 18 тыс. т соломы в год (с учетом 17 % влажности исходной соломы и 10 % потерь при измельчении, сушке и сортировке биомассы). При средней

Таблица 5

Сравнение отопительных установок, работающих на различных видах топлива, мощностью 25 кВт

Сравнительная характеристика	Дизельное топливо	Пеллеты из соломы
Ориентировочная стоимость котельной	2500 долл. США	7000 долл. США
Условный КПД установки	70 %	70 %
Расход топлива при полной мощности	3,56 л/ч	7,79 кг/ч
Потребность в топливе за сезон	7690 л	16,8 т
Стоимость единицы топлива	0,751 долл./л	0,12 долл./кг*
Затраты на отопление за сезон (180 суток, коэффициент загрузки 0,5)	5780 долл. США	2020 долл. США

* Цена, вдвое превышающая себестоимость производства пеллет из соломы.

Электронная библиотека БГУ

урожайности соломы 2,6 т · га$^{-1}$ (см. табл. 2) и переработке в твердое топливо только 20 % урожая соломы площадь посевов зерновых культур, необходимая для обеспечения работы завода, равна

$$(18\ 000\ \text{т}/2{,}6\ \text{т} \cdot \text{га}^{-1})/0{,}20 = 34{,}6 \cdot 10^3\ \text{га},$$

что составляет примерно 1,5 % от общей площади посевов зерновых в Республике Беларусь.

Площадь пахотных земель, необходимая для обеспечения биомассой завода мощностью 15 тыс. т пеллет в год, может быть сокращена в 30—50 раз при условии создания «энергетических плантаций». На этих площадях будут выращиваться с целью переработки в топливо энергоинтенсивные растительные культуры (топинамбур, мискантус и др.), обеспечивающие в условиях Республики Беларусь максимальный выход энергии с 1 га («энергетический гектар»).

Для работы одной биотопливной котельной мощностью 1 МВт на отопительный сезон (180 суток; коэффициент загрузки 0,5; КПД установки 70 %) требуется ~670 т пеллет. Таким образом, один завод по производству пеллет (брикетов) из соломы мощностью 15 тыс. т в год может обеспечить работу биотопливных котельных суммарной мощностью ~22 МВт.

Следует также отметить, что соломенные пеллеты лишь незначительно уступают по качеству древесным (табл. 6), а по совокупности экологических показателей превосходят традиционные виды топлива (уголь, торф, дизельное топливо и мазут).

Таблица 6

Сравнительные характеристики различных видов топлива [20]

Вид топлива	Теплота сгорания, МДж · кг$^{-1}$	Содержание серы, масс. %	Содержание золы, масс. %	Дополнительное количество углекислого газа, кг · ГДж$^{-1}$
Каменный уголь	15—25	1—3	10—35	60
Дизельное топливо	42,5	0,2	1	78
Мазут	37—39	1,2	1,5	78
Торф (пеллеты, брикеты)	17—18	0,2—0,3	5—15	70
Древесные пеллеты	16,9	0,1	1	0
Соломенные пеллеты	16,5	0,1—0,2	3—5	0
Природный газ	34 МДж · м$^{-3}$	0	0	57

Конкурентом соломенных и древесных пеллет является в настоящее время природный газ, однако его стоимость постоянно увеличивается. Особо следует отметить то, что при сгорании твердого биотоплива не выделяется в атмосферу дополнительного количества углекислого газа: CO_2, накопленный в вегетативный период, выделяется при сжигании. Соломенные пеллеты (брикеты) обладают невысокой зольностью (до 5 %), причем зола может использоваться в качестве удобрения (при сжигании угля, например, шлака образуется примерно в 7 раз больше и его нельзя использовать в качестве удобрения). При сжигании пеллет из соломы образуются безвредные продукты сгорания — в настоящее время это один из самых комфортных и экологически чистых видов топлива.

Электронная библиотека БГУ

Рис. 4. Сопоставление энергетического выхода для различных способов переработки растительной биомассы в топливо

Обоснование стратегии переработки биомассы в твердое, жидкое или газообразное топливо должно базироваться на точных расчетах энергетических свойств исходных продуктов, энергетических свойств получаемых видов топлива и затрат на их производство. Такая работа требует специального финансирования и должна предшествовать принятию детальной программы развития производства различных видов топлива на основе растительного сырья.

Результаты сопоставления различных способов переработки растительной биомассы в топливо представлены на рис. 4.

Поскольку твердые виды топлива можно получать из биомассы практически без энергетической деградации, то работу по созданию комплексного производства твердого топлива и установок по его эффективному сжиганию можно считать первоочередной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василенко Т. А.* // Природ. ресурсы. 2007. № 4. С. 95.

2. Официальный сайт Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.mlh.by.

3. *Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Антонова З. А. и др.* // Энергоэффективность. 2005. № 6. С. 18.

4. Официальный сайт Министерства статистики и анализа Республики Беларусь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.belstat.gov.by.

5. Официальный сайт Департамента по энергоэффективности Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://energoeffekt.gov.by.

6. *Osowski S., Neumann J., Fahlenkamp H.* // Chem. and Eng. Technol. 2005. Vol. 28, № 5. P. 280.

Электронная библиотека БГУ

7. *Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Блохин А. В. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 37.

8. *Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Блохин А. В. и др.* // Докл. НАН Беларуси. 2007. Т. 51, № 6. С. 53.

9. *Кадыров М. А., Булавин Л. А., Бачило Н. Г. и др.* // Земляробства і ахова раслін. 2004. № 5. С. 26.

10. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Ст. «Ботва». [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://gatchina3000.ru/brockhaus-and-efron-encyclopedic-dictionary/014/14459.htm

11. *Пугачев А. И.* Контроль качества уборки зерновых культур. М., 1990.

12. *Надточаев Н. Ф., Тетеркина А. М.* // Земляробства і ахова раслін. 2006. № 1. С. 22.

13. *Дубровский В., Виестур У.* Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. Рига, 1988.

14. *Варфоломеев С. Д., Калюжный С. В., Медман Д. Я.* // Успехи химии. 1988. Т. 57, вып. 7. С. 1201.

15. *Willumsen H.* Landfill gas recovery plants. Waste management world. 2004.

16. *Паушкин Я. М., Головин Г. С., Лапидус А. Л. и др.* // Химия тверд. топлива. 1994. № 3. С. 111.

17. *Панцхава Е. С., Пожарнов В. А., Зысин Л. В. и др.* // Возобновляемая энергия. 2004. Т. 199, № 3. С. 85.

18. Переработка картофеля — стратегический путь развития картофелеводства России / М-во сельского хоз-ва РФ, ГНУ «Всероссийский НИИ картофельного хозяйства им. А. Г. Лорха». М., 2006.

19. TRC Thermodynamic Tables — Hydrocarbons and Non-Hydrocarbons — TRC/NIST. Boulder, 2003.

20. *Овсянко А. Д.* Топливная гранула: Россия, Беларусь, Украина: справочник // Санкт-Петербург, Биотопливный портал WOOD-PELLETS.COM, 2007.

Электронная библиотека БГУ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
Минск 2008

**С. В. Костюк, И. В. Василенко,
Ф. Н. Капуцкий, А. В. Радченко, А. Н. Фролов,
Ю. А. Пискун, Д. И. Шиман, Л. В. Гапоник**

ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ КАТИОННОЙ, КООРДИНАЦИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ВЫСШИХ α-ОЛЕФИНОВ

Одной из основных задач современной химии полимеров является тщательный контроль над свойствами (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, функциональность) и структурой (регио- и стереорегулярность) синтезируемых полимеров. Не меньший интерес на сегодняшний день представляет также синтез различных макромолекулярных архитектур: блок-сополимеров, звездообразных (со)полимеров, полимерных сеток, макромономеров, самоорганизующихся полимерных систем и т. д. Наиболее подходящий метод синтеза таких материалов — контролируемая полимеризация, которая может протекать по катионному [1, 2], анионному [3], радикальному [4] и координационному [5] механизмам. Как правило, только последний из перечисленных выше методов позволяет получать стереорегулярные полимеры (изотактические, синдиотактические, гемиизотактические, стереоблочные и т. д.), микроструктура которых контролируется строением и симметрией каталитического комплекса [6]. Главное направление проводимых в данной области исследований — это поиск новых, более эффективных, каталитических систем контролируемой полимеризации олефинов.

В данном обзоре будут представлены результаты исследований, проводимых в лаборатории физической химии и модификации целлюлозы в течение последних 5 лет по двум основным направлениям: первое — контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных (А. В. Радченко, А. Н. Фролов); второе — полимеризация и сополимеризация олефинов на гомогенных и гетерогенных катализаторах Циглера — Натта (И. В. Василенко). Также будет уделено внимание исследованиям контролируемой радикальной (Д. И. Шиман) и анионной полимеризации с раскрытием цикла (ε-капролактам, ε-капролактон) (Ю. А. Пискун, И. В. Василенко), начатым в лаборатории несколько лет назад.

Электронная библиотека БГУ

КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Контролируемая катионная полимеризация представляет наибольший интерес для синтеза функционализированных полимеров на основе изобутилена, виниловых эфиров, стирола и его производных (мономеров, полимеризующихся только по катионному механизму), а также термоэластопластов — тройных блок-сополимеров изобутилена со стиролом или его производными. Как правило, для проведения контролируемой катионной полимеризации необходимым требованием является присутствие в системе подходящего инициатора (вещества, способного легко ионизироваться под действием кислоты Льюиса), соинициатора (кислоты Льюиса (LA)) и электронодонорного компонента (ED), причем [LA] >> >> [ED]. В настоящее время в синтезе полиизобутилена и блок-сополимеров на его основе как в фундаментальных исследованиях, так и в промышленности часто используемой кислотой Льюиса является $TiCl_4$. Однако применение его характеризуется рядом недостатков: 1) необходим большой избыток $TiCl_4$ по отношению к инициатору для достижения оптимальной скорости процесса; 2) образование после дезактивации катализатора большого количества трудноудаляемого из полимера TiO_2. Более того, поскольку общее свойство всех ионных процессов — это их высокая чувствительность даже к следам влаги в системе, то полимеризацию обычно проводят в инертной атмосфере и при тщательной осушке всех растворителей и реагентов. Все это существенно затрудняет применение методов контролируемой катионной полимеризации в промышленности.

Учитывая вышесказанное, наши исследования в области контролируемой катионной полимеризации протекают в двух направлениях. Первое — это разработка новой каталитической системы для контролируемой катионной полимеризации стирола и получения его блок-сополимеров с изобутиленом с использованием $AlCl_3$ в качестве соинициатора — кислоты Льюиса, наиболее широко используемой в промышленности. Второе — это поиск новых катализаторов, способных инициировать контролируемую катионную полимеризацию олефинов в присутствии воды или даже в водной эмульсии или суспензии. Последние процессы наиболее привлекательны для промышленности, поскольку вода — дешевый, нетоксичный и экологически безопасный растворитель, а полученные таким образом полимеры легко отделяются от реакционной среды или используются без выделения в виде латекса.

Полимеризация в присутствии классических кислот Льюиса

Основная проблема при использовании $AlCl_3$ в процессах катионной полимеризации — это его чрезвычайно высокая льюисовская кислотность, что приводит к протеканию наряду с ростом цепи побочных процессов: необратимого обрыва цепи, передачи цепи на мономер. Полимеризационные процессы с участием $AlCl_3$ также часто проходят гетерогенно из-за его плохой растворимости в обычных органических растворителях. Ввиду этого какие-либо данные о реализации контролируемой катионной полимеризации в присутствии $AlCl_3$ в научной литературе до недавнего времени отсутствовали.

Учитывая ранние исследования нашей лаборатории по изучению процессов комплексообразования различных алюминийорганических соединений с про-

Электронная библиотека БГУ

стыми эфирами [7], было предположено, что использование эфиратов трихлорида алюминия в качестве соинициатора полимеризации вместо индивидуального $AlCl_3$ позволит, с одной стороны, понизить его льюисовскую кислотность, а с другой — повысить растворимость в органических растворителях. Проведенные исследования показали, что полимеризация стирола в присутствии комплекса трихлорида алюминия с дифениловым эфиром ($AlCl_3 \cdot OPh_2$) протекает в гомогенных условиях, однако передача цепи является доминирующим процессом [8]. Увеличение прочности комплекса трихлорида алюминия с электронодоном за счет использования $AlCl_3 \cdot OBu_2$ в качестве соинициатора позволяет существенно снизить долю побочных реакций [9]. Однако и в этом случае полностью подавить реакцию передачи цепи не удалось, что, по-видимому, связано с еще достаточно высокой электрофильностью эфиратов трихлорида алюминия.

Следующей идеей было использование в качестве инициаторов полимеризации алкилароматических спиртов, т. е. соединений, содержащих в своем составе донорные —ОН группы. В этом случае кислотность $AlCl_3 \cdot OR_2$ может быть дальше понижена за счет *in situ* образования более слабой кислоты Льюиса ($AlCl_2OH$) при реакции $AlCl_3 \cdot OR_2$ с инициатором [10]. Действительно, замена хлоридной группы в 1-хлор-1-фенилэтане на гидроксидную приводит к существенному сужению молекулярно-массового распределения (ММР) синтезируемых полимеров (рис. 1).

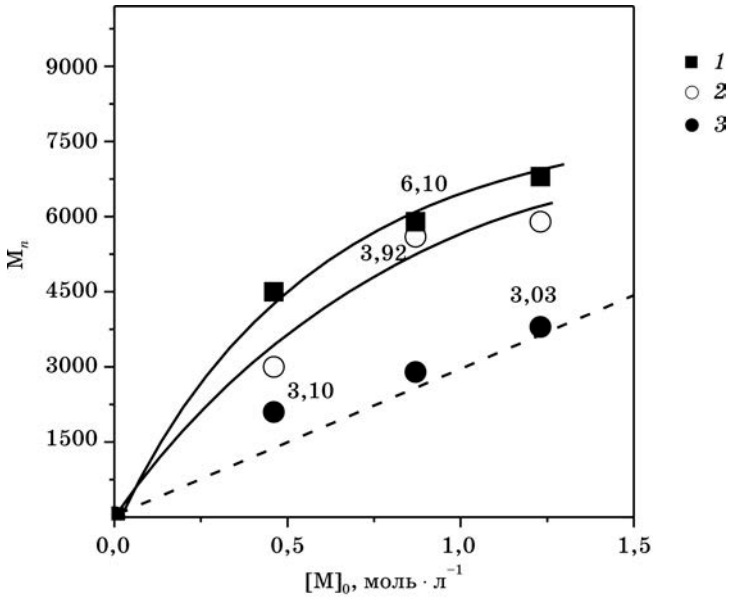


Рис. 1. Зависимость M_n от концентрации мономера при полимеризации стирола в присутствии $AlCl_3 \cdot OBu_2$, 1,2-дихлорэтан : гексан = 1,3 : 1 (об./об.) при −15 °С: $[AlCl_3 \cdot OBu_2]$ = 0,05 М; [I] = 0,0375 М. Инициатор: 1-хлор-1-фенилэтан (*1*), 1-гидрокси-1-фенилэтан (*2*), 2-гидрокси-2-фенилпропан (*3*); $t_{пм}$ = 4 мин. Числа — это значения ММР. Пунктирная прямая соответствует значению M_n, рассчитанному из соотношения $M_n = [M]/[I] \times 104$

Электронная библиотека БГУ

Каталитическая система 2-гидрокси-2-фенилпропан (CumOH)/$AlCl_3 \cdot OBu_2$ инициирует контролируемую катионную полимеризацию стирола: среднечисловая молекулярная масса (M_n) линейно увеличивается с повышением отношения [стирол]/[CumOH]. Причем, экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными (получены из предположения, что одна молекула инициатора образует одну полимерную цепь) (см. рис. 1), что указывает на отсутствие реакции передачи цепи [10]. Однако реакция полимеризации протекает с очень высокой скоростью (~90 % конверсии мономера за 5—10 с) и характеризуется высокой экзотермичностью (ΔT ~20 °C), что, по-видимому, приводит к наблюдаемому уширению ММР до M_w/M_n ~3,0 (рис. 1).

Ранее нами было найдено, что использование избытка электронодонора по отношению к кислоте Льюиса при полимеризации стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан / $TiCl_4$ / Bu_2O приводит к существенному снижению скорости полимеризации и сужению молекулярно-массового распределения [11—13]. Ниже представлены результаты исследования полимеризации стирола на каталитической системе CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ в присутствии различных концентраций дибутилового эфира (Bu_2O) при −15 °C [14].

Так, независимо от концентрации Bu_2O экспериментальные значения M_n существенно превышают расчетные на начальном этапе полимеризации (рис. 2). Более того, среднечисловая молекулярная масса синтезируемых на каталитической системе CumOH /$AlCl_3 \cdot OBu_2$ / Bu_2O полимеров уменьшается с ростом кон-

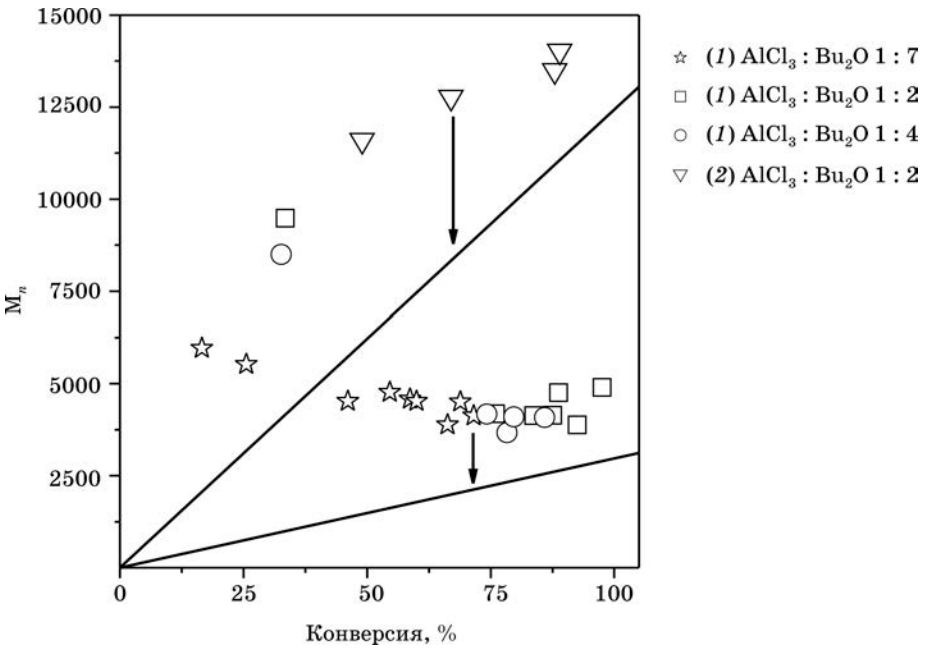


Рис. 2. Зависимость M_n от конверсии мономера при полимеризации стирола на каталитической системе CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ в смеси растворителей 1,2-дихлорэтан : гексан 55 : 45 (об./об.) при −15 °C: $[M]_0$ = 1,0 М; *1* — [CumOH] = $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ М; [$AlCl_3 \cdot OBu_2$] = $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ М; *2* — [CumOH] = $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ М; [$AlCl_3 \cdot OBu_2$] = $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ М

Электронная библиотека БГУ

версии до ~50 %, а затем практически не изменяется (см. рис. 2), а ММР достаточно широкое (M_w/M_n ~2,6—2,8). Увеличение концентрации электронодонора (Bu_2O) способствует протеканию контролируемой полимеризации, что выражается в существенном сужении ММР образующихся полимеров (M_w/M_n = 2,2—2,4 и 1,8—2,0 для соотношений $AlCl_3/Bu_2O$ 1 : 4 и 1 : 7 соответственно). Такое поведение исследуемой системы, на наш взгляд, обусловлено тем, что расчетная степень полимеризации, задаваемая отношением концентрации мономера (М) к концентрации инициатора (I) ([М] / [I] ~30), меньше, чем число молекул мономера, присоединяющихся к активному центру за один цикл ионизации — коллапса ионной пары [14]. Для подтверждения данного предположения была исследована полимеризация стирола при большем соотношении [М] / [I] (около 110). Как видно из рис. 2, в данном случае среднечисловая молекулярная масса синтезируемых полимеров увеличивается с конверсией мономера, хотя экспериментальные значения M_n несколько превышают расчетные, а молекулярно-массовое распределение становится очень широким к концу процесса полимеризации (M_w/M_n ~5,6). Следует также отметить, что все синтезированные полимеры, согласно данным ^{1}H ЯМР-спектроскопии, содержат фрагмент инициатора на одном конце цепи и преимущественно хлорид-анион — на другом (F_n(Cl) = 0,7—0,9).

Одним из основных доказательств протекания контролируемой полимеризации является пропорциональное увеличение молекулярной массы полимеров при введении в систему новой порции мономера в результате конверсии первой ≤ 99 %. Как видно из рис. 3, введение в систему второй и третьей порций стирола приводит к увеличению молекулярной массы синтезируемых по-

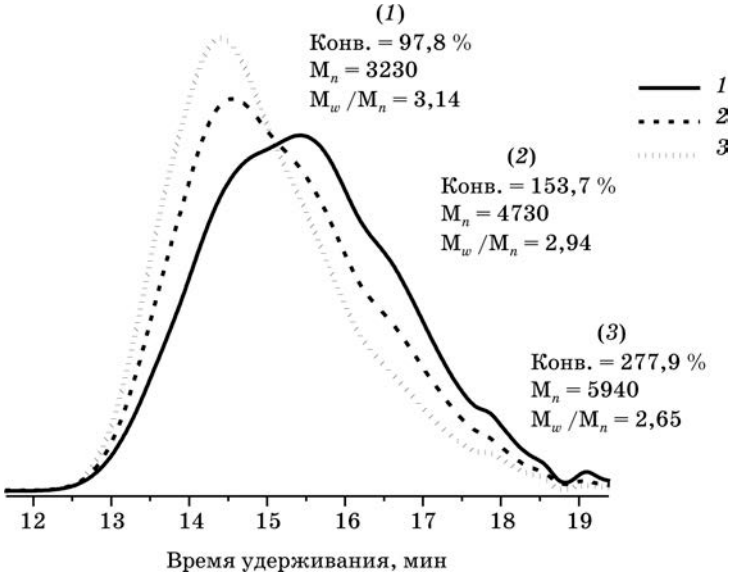


Рис. 3. Гель-хроматограммы полистиролов, полученных под действием инициирующей системы CumOH /$AlCl_3 \cdot OBu_2$ / Bu_2O в смеси растворителей 1,2-дихлорэтан : гексан 55 : 45 (об./об.) при −15 °С: [CumOH] = $4{,}6 \cdot 10^{-2}$ М; [$AlCl_3 \cdot OBu_2$] = $6{,}4 \cdot 10^{-2}$ М; [Bu_2O] = $6{,}4 \cdot 10^{-2}$ М; $\Delta[M]_0$ = 0,84 М; $t_{пм}$ = 5 мин

Электронная библиотека БГУ

лимеров (причем, в каждом случае M_n (эксп.) ~ M_n (расч.)), а также к сужению молекулярно-массового распределения. Учитывая полученные результаты, можно заключить, что каталитическая система CumOH /$AlCl_3 \cdot OBu_2$ / Bu_2O инициирует контролируемую катионную полимеризацию стирола при −15 °C.

Поскольку основной целью наших исследований является синтез тройных блок-сополимеров стирола с изобутиленом, а контролируемая полимеризация изобутилена протекает только при температурах ≤ −60 °C, то в дальнейшем нами была исследована полимеризация стирола на каталитической системе CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ при −60 °C (рис. 4) [15].

Как видно из рис. 4, M_n синтезируемых полимеров увеличивается с конверсией мономера, а молекулярно-массовое распределение остается достаточно узким в течение всей реакции полимеризации (M_w/M_n ~1,6—1,9). Полученные результаты указывают на протекание контролируемой катионной полимеризации стирола в системе CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ / пиридин (Py) при −60 °C. В дальнейшем нами планируется изучение полимеризации изобутилена и его блок-сополимеризации со стиролом на разработанной каталитической системе.

Таким образом, инициирующая система CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ / Bu_2O позволяет проводить контролируемую катионную полимеризацию стирола при −15 °C. В данных условиях могут быть получены полимеры с контролируемой соотноше-

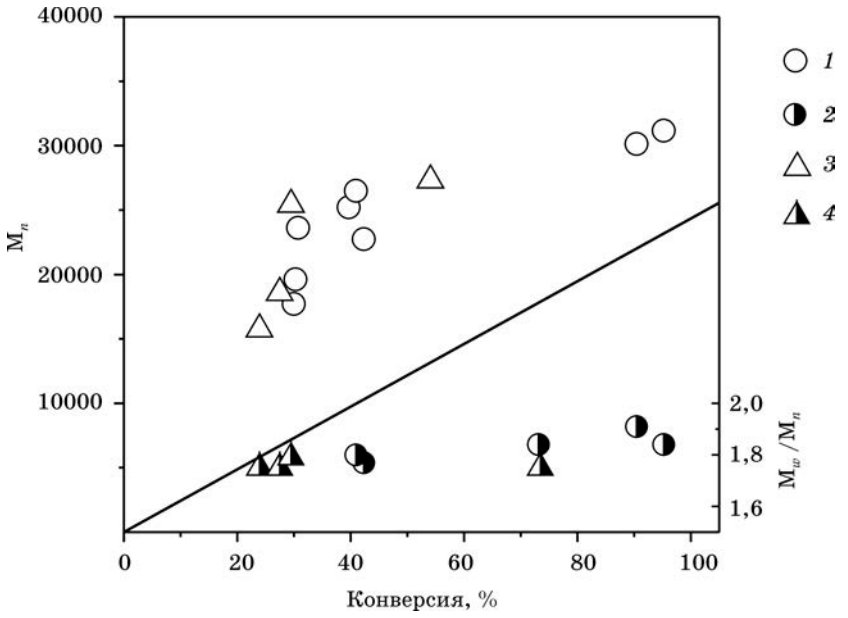


Рис. 4. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации стирола под действием инициирующей системы CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ / Py при −60 °C в смеси растворителей CH_2Cl_2 / гексан: *1*, *2* — 60/40 об./об.; *3*, *4* — 40/60 об./об.: [CumOH] = $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ М; [$AlCl_3 \cdot OBu_2$] = $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ М; [Py] = $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ М

Электронная библиотека БГУ

нием [M]/[I] молекулярной массой ($M_n \leq 15\,000$ г/моль), достаточно широким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n ~1,8—3,0) и содержащие фрагмент инициатора на одном конце цепи и хлорид-анион — на другом ($F_n(Cl)$ = = 0,75—0,9). При полимеризации стирола на каталитической системе CumOH / $AlCl_3 \cdot OBu_2$ / Py при −60 °C также протекает контролируемая катионная полимеризация стирола ($M_n \leq 40\,000$ г/моль; M_w/M_n ~1,6—1,9). Исследования, проводимые в настоящее время в лаборатории, направлены на реализацию контролируемой катионной полимеризации изобутилена и его блок-сополимеризации со стиролом.

Полимеризация в присутствии воды или в водной среде

Примеси воды, присутствующие в системе, могут использоваться в качестве инициатора полимеризации, если $[H_2O] << [LA]$. Например, каталитическая система H_2O / $AlCl_3$ применяется в промышленности для получения бутилкаучука. Присутствие в системе избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, как правило, приводит к ее гидролизу и соответственно к полной дезактивации активных центров.

В 1999 г. Савамото с сотрудниками сообщили о катионной полимеризации *n*-метоксистирола (*p*MOS) в водной суспензии, катализируемой $Yb(OTf)_3$ ($OTf = OSO_2CF_3$) — кислотой Льюиса, устойчивой к гидролизу водой. Далее было показано, что полимеризация *n*-метоксистирола в исследуемых условиях протекает по механизму традиционной катионной полимеризации, а $Yb(OTf)_3$ не активен в полимеризации других мономеров (стирол, изобутилен и т. д.), что существенно понижает интерес к данному процессу со стороны промышленности. Позднее Савамото была предложена другая инициирующая система контролируемой катионной полимеризации, где в качестве инициатора были использованы различные алкилароматические спирты (ROH), а в качестве соинициатора — $BF_3 \cdot OEt_2$. Инициирующая система ROH / $BF_3 \cdot OEt_2$ оказалась эффективной в реализации контролируемой катионной полимеризации стирола и его производных в условиях, когда $[H_2O] > [LA]$ (см. работы [16, 17] для более подробной информации о полимеризации в системах на основе $Yb(OTf)_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$). Однако недавно нами была показано, что система ROH/$BF_3 \cdot OEt_2$ инициирует контролируемую катионную полимеризацию стирола только в условиях небольшого избытка воды по отношению к кислоте Льюиса ($[H_2O]$ / $[BF_3 \cdot OEt_2]$ ~ 2), тогда как при проведении процесса в водной суспензии происходит полная дезактивация каталитической системы (конверсия мономера не превышает 5 %) [18].

Несколько лет назад в ходе исследований, выполняемых нами совместно с Франсуа Ганашо (Institut Charles Gerhardt, Montpellier, France) в рамках грантов NATO, INTAS и БРФФИ, была предложена новая система на основе триспентафторфенилборана ($B(C_6F_5)_3$) и 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)этана (MeOPhEtOH), способная инициировать контролируемую катионную полимеризацию олефинов как в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, так и в водной среде.

Электронная библиотека БГУ

Полимеризация *n*-метоксистирола. Первым этапом данной работы являлся поиск оптимальных условий для реализации контролируемой катионной полимеризации *n*-метоксистирола в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса. Было найдено, что при полимеризации *n*-метоксистирола в смеси растворителей CH_3CN : CH_2Cl_2 1 : 1 (об./об.) при 20 °C протекает контролируемая катионная полимеризация: молекулярная масса получаемых полимеров возрастает с увеличением конверсии мономера, экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными, а введение второй порции мономера приводит к удвоению M_n [16]. Более того, увеличение содержания воды в системе практически не влияет на молекулярную массу синтезируемых полимеров (рис. 5): даже в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса практически все цепи образуются из молекул инициатора, а вода не участвует в инициировании полимеризации. Заметное отклонение экспериментальных значений молекулярных масс от расчетных наблюдается только при достаточно высокой концентрации воды в системе ($[H_2O] = 0{,}5$ М). Молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров во всех случаях очень узкое ($M_w/M_n \le 1{,}3$) и сужается с увеличением содержания воды в системе [19].

Использование инициирующей системы MeOPhEtOH / $B(C_6F_5)_3$ для полимеризации *n*-метоксистирола в водной дисперсии (CH_3CN : H_2O 3 : 2 (об./об.)) позволило *впервые* провести контролируемую катионную полимеризацию в водной среде [16]. Действительно, молекулярная масса получаемых полимеров обратно пропорциональна концентрации инициатора и увеличивается с конверсией мономера (рис. 6, *а*), а ММР достаточно узкое ($M_w/M_n \le 1{,}4$). Интересно, что M_n практически не меняется в начале полимеризации (до 50 % конверсии мономера), а затем резко увеличивается (см. рис. 6, *а*) [16].

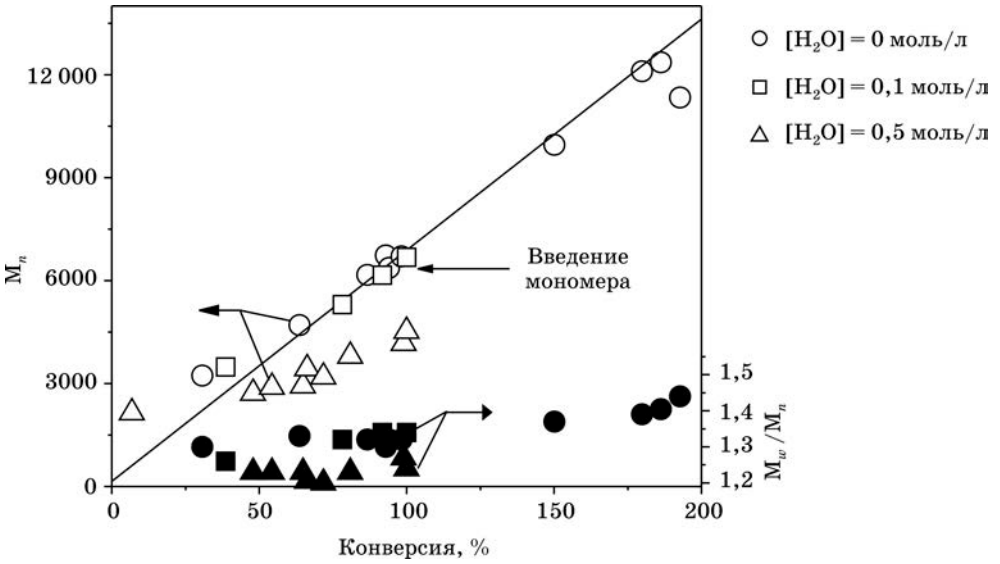
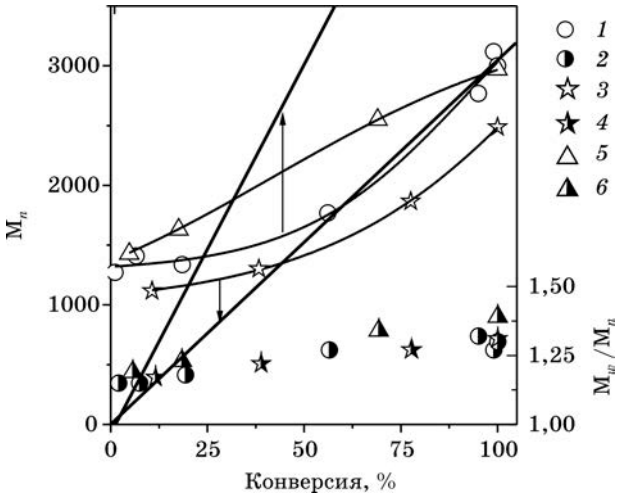
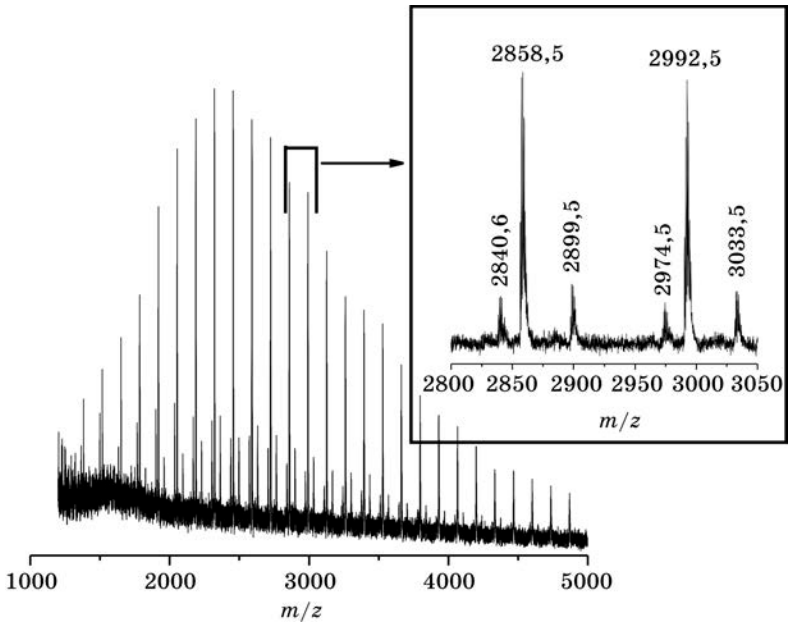


Рис. 5. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации *n*-метоксистирола (*p*MOS) на каталитической системе MeOPhEtOH / $B(C_6F_5)_3$ в смеси CH_3CN : CH_2Cl_2 1 : 1 (об./об.) при 20 °C: $[B(C_6F_5)_3] = 0{,}026$ М; $[MeOPhEtOH] = 0{,}0085$ М; $[pMOS]_1 = [pMOS]_2 = 0{,}43$ М

Электронная библиотека БГУ



а



б

Рис. 6. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации *п*-метоксистирола на каталитической системе MeOPhEtOH / $B(C_6F_5)_3$ при 40 °С в смеси CH_3CN : H_2O 3 : 2 (об./об.): [*p*MOS] = 0,78 М; $[B(C_6F_5)_3]$ = 0,022 М. Концентрация инициатора: *1*, *2* — 0,018 М; *3*, *4* — 0,034 М; *5*, *6* — без инициатора (*а*); MALDI-TOF-MS спектр *п*-метоксистирола (*б*)

Электронная библиотека БГУ

Согласно данным MALDI-TOF-MS, полимеры, полученные при полимеризации *n*-метоксистирола в водной дисперсии, содержат исключительно фрагмент инициатора на одном конце цепи и —OH-группу на другом (см. рис. 6, *б*), что указывает практически на полное отсутствие побочных процессов. Следует также отметить, что такие полимеры представляют интерес в качестве блоков или макромономеров при конструировании более сложных макромолекулярных архитектур.

Для объяснения полученных результатов был предложен следующий механизм полимеризации в водной дисперсии (H_2O / CH_3CN): на первых стадиях реакции процесс протекает на границе раздела фаз, где образуются олигомеры с —OH концевой группой; при достижении определенного размера («критической» степени полимеризации) олигомеры диффундируют внутрь капли мономера. Основная функция ацетонитрила заключается в переносе $B(C_6F_5)_3$ во внутрь капли мономера в виде комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$ (комплекс $B(C_6F_5)_3 \cdot 2H_2O$, образующийся в избытке воды, гидрофилен, поэтому находится в водной фазе и не способен проникать внутрь капли мономера). Реактивация гидроксилсодержащих олигомеров *n*-метоксистирола внутри капли мономера протекает под действием свободного $B(C_6F_5)_3$, образующегося при диссоциации его комплекса с ацетонитрилом, благодаря чему и происходит увеличение молекулярной массы (схема 1) [16].

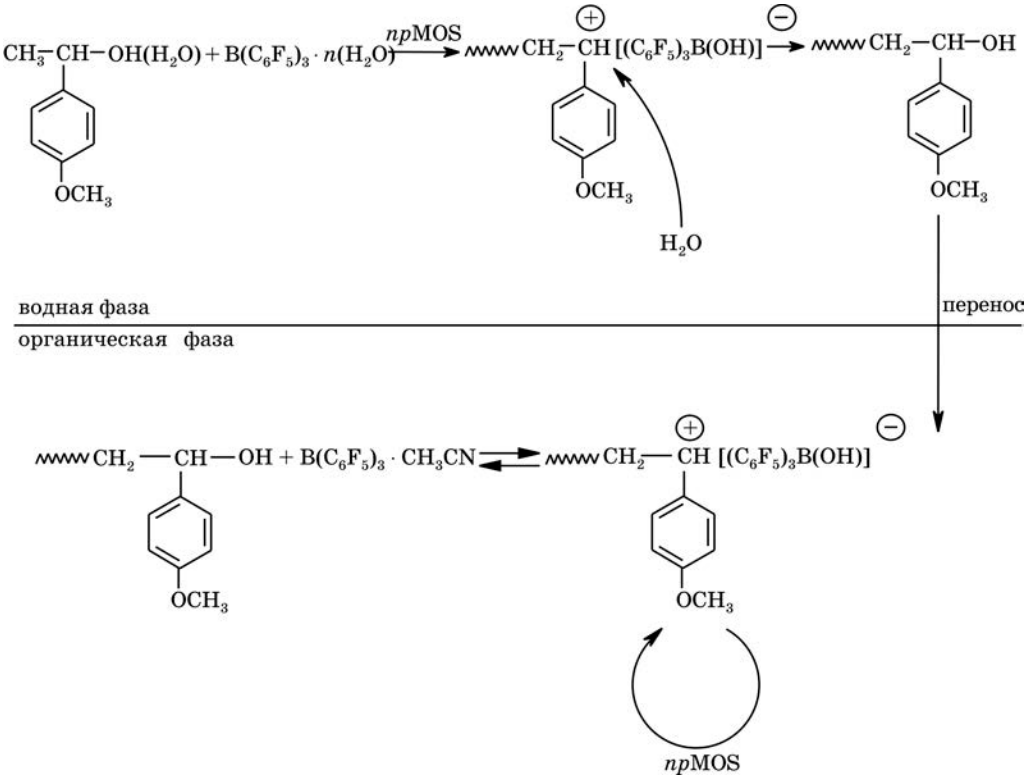


Схема 1. Механизм полимеризации *n*-метоксистирола в водной дисперсии на каталитической системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$

Электронная библиотека БГУ

Полимеризация стирола. Каталитическая система MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ также оказалась эффективной для реализации контролируемой катионной полимеризации стирола в присутствии воды. Как видно из рис. 7, в отсутствие инициатора протекает обычная (неконтролируемая) катионная полимеризация стирола. При использовании невысоких концентраций инициатора экспериментальные значения молекулярной массы несколько меньше, чем расчетные, что указывает на параллельное протекание инициирования полимеризации примесями протонодонорных соединений. Если применяется более высокая концентрация инициатора, экспериментальные значения M_n хорошо согласуются с расчетными, а ММР полимера достаточно узкое (M_w/M_n ~1,6) (см. рис. 7). Введение новой порции мономера приводит к удвоению молекулярной массы полимера без существенного расширения его молекулярно-массового распределения [20]. Таким образом, полученные результаты указывают на протекание контролируемой катионной полимеризации стирола в системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ в CH_2Cl_2 при 20 °C в присутствии воды.

Далее инициирующая система MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ была использована для полимеризации стирола в водной суспензии. Как видно из рис. 8, *а*, в данных условиях полимеризация протекает в каплях мономера размером несколько микрометров, равномерно распределенных в водной фазе. Интересно, что в данном случае, в отличие от полимеризации в растворе, в отсутствие инициатора полимеризация практически не протекает (~5 % конверсии за 150 ч), тогда как увеличение концентрации инициатора приводит к возраста-

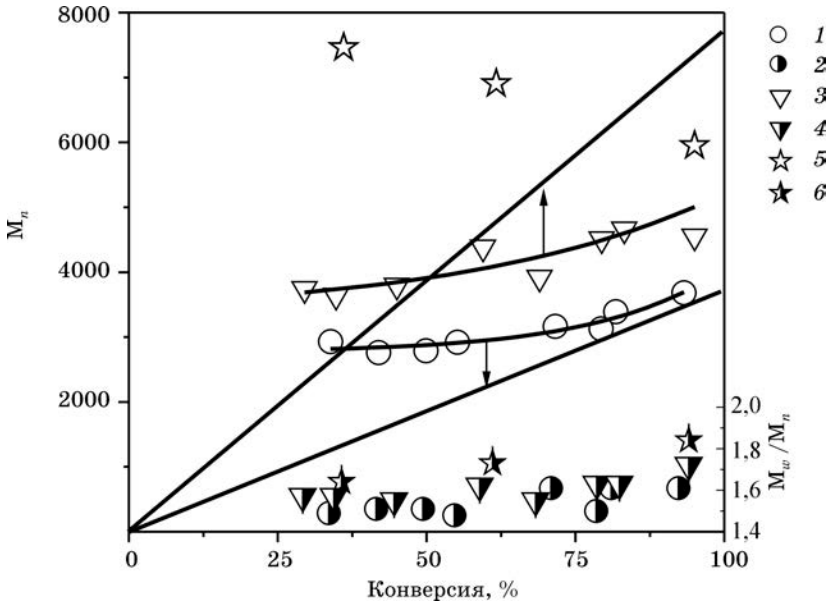
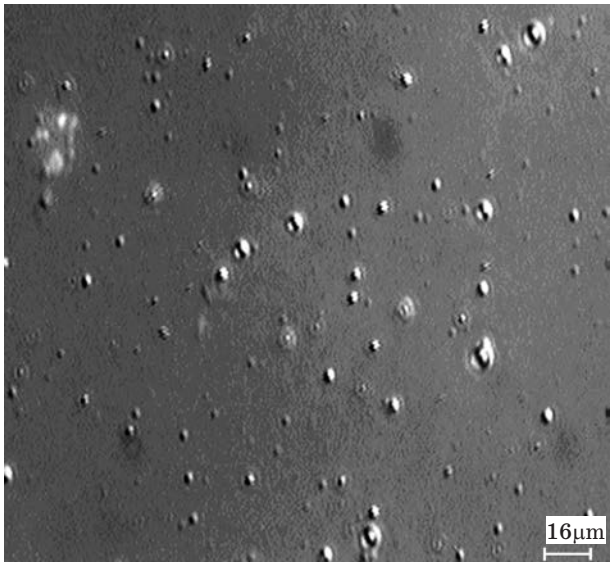
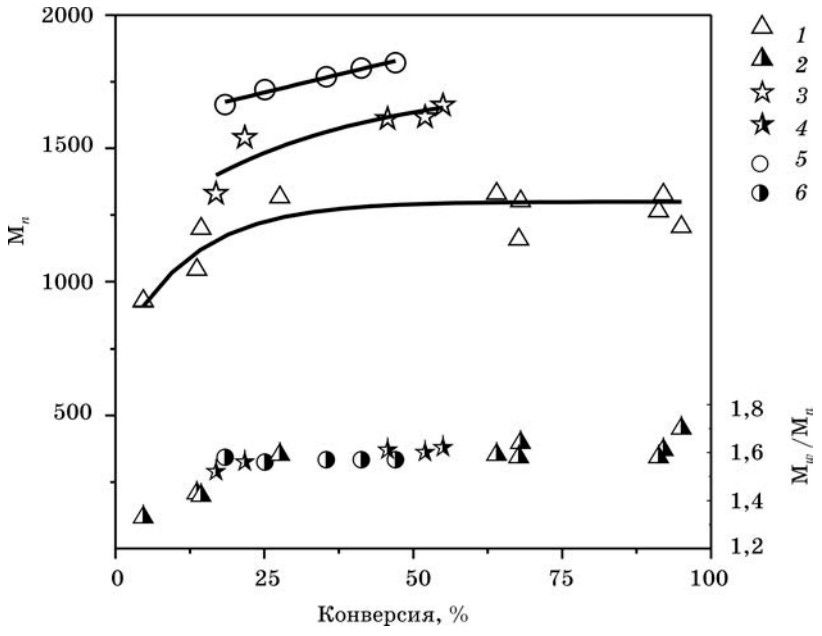


Рис. 7. Зависимость M_n и ММР полимера от конверсии мономера для полимеризации стирола в системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ в CH_2Cl_2 при различных концентрациях инициатора: [$B(C_6F_5)_3$] = 0,052 М; [St] = 0,65 М. Инициатор: *1*, *2* — [MeOPhEtOH] = 0,019 М; *3*, *4* — [MeOPhEtOH] = 0,009 М; *5*, *6* — без инициатора

Электронная библиотека БГУ



а



б

Рис. 8. Микрофотография суспензии, получаемой при полимеризации стирола в системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ (*а*); зависимость M_n и M_w/M_n для полимеризации стирола в системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ при 20 °С в водной суспензии: [$B(C_6F_5)_3$] = 0,05 М; [М] = 1,0 М; концентрация инициатора: *1*, *2* — 0,074 М; *3*, *4* — 0,033 М; *5*, *6* — 0,017 М (*б*)

Электронная библиотека БГУ

нию как скорости полимеризации, так и максимальной конверсии мономера (конверсия ~100 % достигается при [MeOPhEtOH] = 0,017 М) [20]. Среднечисловая молекулярная масса синтезированных полимеров практически не изменяется с ростом конверсии мономера и уменьшается с ростом концентрации инициатора (рис. 8, *б*). Это указывает на то, что в исследуемых условиях M_n полимеров не зависит от отношения [M]/[I], т. е. полимеризация неконтролируемая. Нами было предположено, что в исследуемой системе молекулярная масса полимеров зависит от свойств границы раздела фаз. Так, увеличение концентрации инициатора повышает полярность границы раздела фаз. В результате она содержит больше воды и, следовательно, скорость обрыва цепи через воду увеличивается, что приводит к уменьшению молекулярной массы синтезированных полимеров [20].

Необходимо отметить, что при полимеризации стирола в водной суспензии, как и в случае полимеризации *n*-метоксистирола, образуются макромолекулы, содержащие в своем составе исключительно фрагмент инициатора в качестве головной группы и гидроксильную группу на конце цепи.

Полимеризация циклопентадиена. Полициклопентадиен — ценный крупнотоннажный полимер, получаемый в промышленности катионной полимеризацией циклопентадиена (CPD) в среде тщательно осушенных органических растворителей. Поэтому реализация контролируемой катионной полимеризации циклопентадиена в присутствии воды ($[H_2O] > [LA]$) и в водной среде представляет значительный интерес. На рис. 9 представлены результаты исследования полимеризации циклопентадиена при различных концентрациях воды на каталитической системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ при 20 °C. Так, увеличение

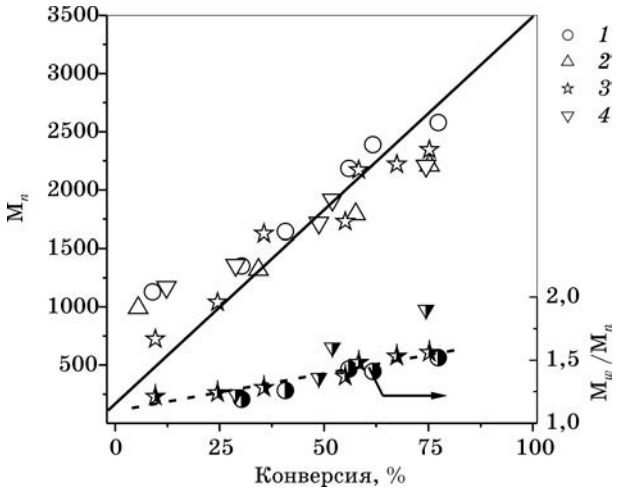


Рис. 9. Зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии мономера для полимеризации циклопентадиена в системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ при 20 °C и различных концентрациях воды: [MeOPhEtOH] = 0,019 М, [CPD] = 1,0 М, $[B(C_6F_5)_3]$ = 0,04 М. Концентрация воды: *1* — 0,04 М; *2* — 0,12 М; *3* — неосушенные растворители; *4* — 0,22 М

Электронная библиотека БГУ

концентрации воды в системе хоть и приводит к заметному уменьшению скорости полимеризации [17], однако не оказывает существенного влияния на изменение молекулярной массы полимера с конверсией мономера: для всех исследованных концентраций воды M_n линейно возрастает с увеличением конверсии мономера, а экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными. Следует отметить, что молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров монотонно расширяется с конверсией, что может указывать на протекание в системе побочных процессов: необратимого обрыва цепи или изомеризации активных центров полимеризации [17]. Однако даже в этом случае молекулярно-массовое распределение полимеров остается достаточно узким ($M_w/M_n \leq 1{,}5$).

Исследование структуры полимеров методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии показало, что синтезированные полициклопентадиены содержат в своем составе преимущественно фрагмент инициатора на одном конце цепи и гидроксильную группу на другом (схема 2). Это подтверждает то, что полимеризация циклопентадиена на каталитической системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ протекает по механизму «живых» цепей через обратимую активацию группы —CH—OH инициатора или макромолекулы кислотой Льюиса [17]. Необходимо отметить, что каталитическая система MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ характеризуется высокой региоселективностью в полимеризации CPD в исследуемых условиях (содержание 1,4-звеньев в цепи полимера достигает 70 %) (см. схему 2) [17].

При полимеризации циклопентадиена на каталитической системе MeOPhEtOH / $B(C_6F_5)_3$ в водной суспензии образуются олигомеры ($M_n \leq 1000$ г/моль) с относительно широким ММР (M_w/M_n ~2,2), содержащие преимущественно гидроксильные группы на конце цепи. Конверсия мономера в исследованных условиях, как правило, не превышает 40 % из-за конкурирующей с реакцией роста цепи димеризацией мономера [17].

Резюмируя представленные выше результаты, необходимо отметить, что каталитическая система MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с «классическими» системами контролируемой катионной полимеризации: 1) полимеризация протекает по механизму «живых» цепей даже в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, что позволяет использовать реагенты без предварительной осушки; 2) реакция проводится при комнатной температуре в отличие от большинства «классических» процессов, требующих низких температур; 3) позволяет синтезировать

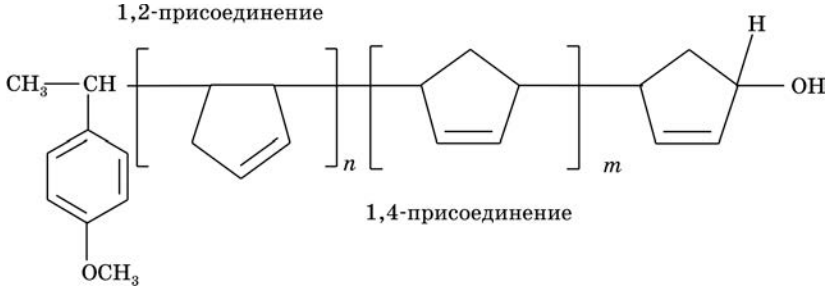


Схема 2. Структура полициклопентадиена, синтезируемого на каталитической системе MeOPhEtOH/$B(C_6F_5)_3$

Электронная библиотека БГУ

полимеры с исключительно гидроксильными группами на конце цепи; 4) может быть использована в водной среде (суспензия, дисперсия, эмульсия). Все это определяет перспективность исследований контролируемой катионной полимеризации олефинов в присутствии воды с практической точки зрения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА – НАТТА

Огромный интерес исследователей к синтезу полиолефинов обусловлен прежде всего их интенсивным использованием в промышленности: более 68 % всех выпускаемых пластиков приходится на полиолефины. Большинство исследований в этой области направлено на разработку более активных, стереоспецифичных, стабильных и синтетически доступных каталитических систем полимеризации олефинов. В настоящее время в нашей лаборатории исследования координационной полимеризации проводятся главным образом по двум направлениям: первое — полимеризация высших α-олефинов; второе — поиск новых каталитических систем синдиоспецифической полимеризации стирола. Выбор объектов исследования был обусловлен тем, что полимеризация высших α-олефинов на сегодняшний день наименее исследована, чем, например, полимеризация этилена или пропилена. В то же время полимеры на основе высших α-олефинов перспективны для использования в качестве модификаторов структуры нефти с повышенным содержанием парафина, понижающих ее температуру застывания, а также в качестве добавок к синтетическим маслам и др. Синдиотактический полистирол является перспективным инженерным пластиком, характеризующимся замечательным балансом механических, диэлектрических свойств, высокой стойкостью к действию органических растворителей, щелочей и кислот. Считается, что уже в ближайшие годы синдиотактический полистирол создаст конкуренцию классическим термопластам, получаемым методом поликонденсации.

Полимеризация высших α-олефинов

Полимеризация на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта. Каталитические системы различного типа были исследованы нами в координационной полимеризации гексена-1: традиционные, нанесенные титан-магниевые и металлоценовые. Поскольку при полимеризации высших α-олефинов на традиционных катализаторах Циглера — Натта, как правило, образуются только олигомерные продукты [6], нами был использована модифицированная каталитическая система: $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ [21, 22]. Было изучено влияние температуры процесса на активность данной каталитической системы в полимеризации гексена-1 и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Как видно из рис. 10, *а*, при 25 °С каталитическая система характеризуется наибольшей активностью (220 г полигексена-1 (ПГ)/г Ti · ч), которая быстро падает со временем полимеризации. Такое резкое снижение активности катализатора может быть объяснено затруднением диффузии мономера к активным

Электронная библиотека БГУ

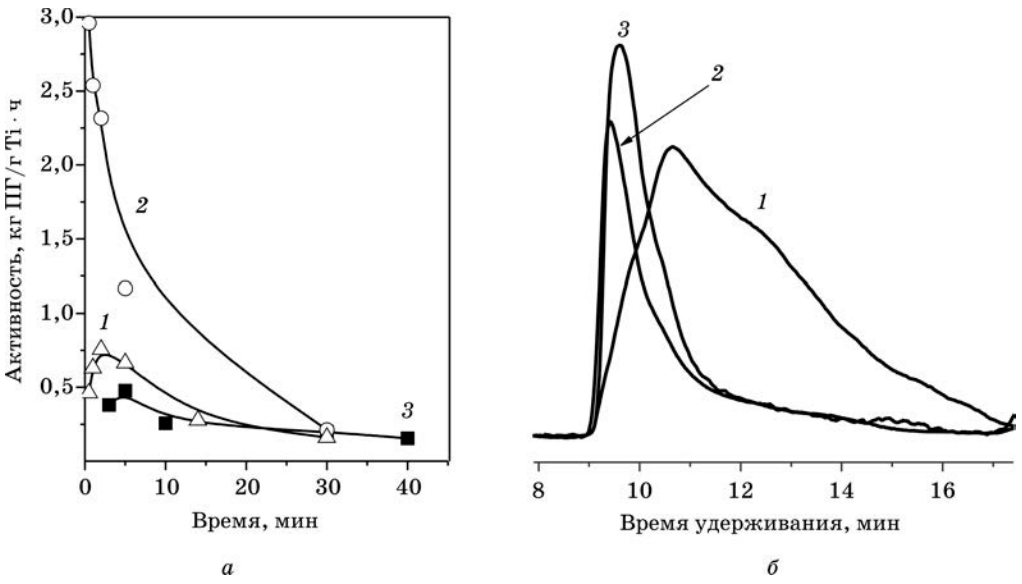


Рис. 10. Зависимость активности каталитической системы $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ от времени полимеризации при различных температурах: *1* — 15 °С; *2* — 25 °С; *3* — 45 °С (*а*); кривые молекулярно-массового распределения: *1* — полигексен-1 ($M_w \cdot 10^{-6} = 0{,}48$; $M_w/M_n = 7{,}10$); *2* — сополимер стирол — гексен-1 ($M_w \cdot 10^{-6} = 1{,}57$; $M_w/M_n = 1{,}29$); *3* — полистирол ($M_w \cdot 10^{-6} = 1{,}51$; $M_w/M_n = 1{,}21$) (*б*)

центрам, поскольку уже спустя 10—15 с после начала полимеризации реакционная смесь становится чрезвычайно вязкой. При другой температуре (15 °С или 45 °С) активность достигает максимума в течение 2,5—5 мин, а затем незначительно уменьшается с дальнейшим выходом на плато. Низкая активность катализатора при температуре выше 25 °С, вероятно, обусловлена высокой скоростью дезактивации активных центров полимеризации, а при низкой температуре — медленной активацией катализатора [22].

Средневязкостная молекулярная масса синтезируемого полигексена-1 растет (до $M_\eta \sim 10^6$ г/моль), а молекулярно-массовое распределение сужается с понижением температуры полимеризации. Все полученные полимеры обладают невысокой степенью изотактичности (содержание [*mmmm*] пентад до 54 %), а также широким и полимодальным ММР (M_w/M_n =7—29) (см. рис. 10, *б*), что может быть связано с образованием большого количества разных по активности центров полимеризации, а также с участием в активации $TiCl_4$ как $Al(C_6H_{13})_3$, так и $Mg(C_6H_{13})_2$.

Каталитическая система $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ оказалась также эффективной в сополимеризации гексена-1 со стиролом. На указанной системе были впервые синтезированы сополимеры стирола и гексена-1 с высоким содержанием стирола в сополимере (от 15 до 65 мол. %). Согласно данным ДСК и спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, сополимеры состоят из отдельных блоков изотактических полистирола и полигексена-1, статистически распределенных по полимерной цепи ($r_{St} = 0{,}89$, $r_{гексен\text{-}1} = 3{,}67$), причем длина полистирольных блоков регу-

Электронная библиотека БГУ

лируется относительным содержанием стирола в исходной смеси мономеров [23]. Анализ кривых ММР полистирола, полигексена-1 и их сополимеров указывает на явное различие в форме пиков и ширине ММР (рис. 10, *б*). Если полистирол и сополимер стирола с гексеном-1 характеризуются унимодальным (с расширением в низкомолекулярную область) и достаточно узким ММР, то кривая распределения полигексена-1, как уже отмечалось выше, полимодальна, а его ММР — широкое (см. рис. 10, *б*). Более того, исследуемая каталитическая система позволяет получать сверхвысокомолекулярные сополимеры (M_w $1 \cdot 10^6$ — $1{,}8 \cdot 10^6$ г/моль) с достаточно узким ММР (M_w/M_n = 1,2—2,7). Образование сополимеров с такими молекулярно-массовыми характеристиками свидетельствует о том, что стирол, вероятно, участвует в формировании более однородных и стабильных активных центров, обладающих одинаковой активностью [23].

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что хотя каталитическая система $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ и позволяет с достаточно высокой активностью синтезировать высокомолекулярные полимеры на основе гексена-1, стереоспецифичность данной системы невысокая. Ввиду этого нами была исследована полимеризация гексена-1 на нанесенных титан-магниевых катализаторах [24, 25], характеризующихся высокой стереоспецифичностью в полимеризации пропилена. Исследуемые каталитические системы были получены разными методами: 1) реакцией $TiCl_4$ с реактивом Гриньяра; 2) методом перекристаллизации $MgCl_2$ из 2-метил-2-пентанола в присутствии электронодонорных соединений (ED); 3) с исходным $MgCl_2$ (без обработки спиртом) с ED [24]. Нами было исследовано влияние способа получения нанесенных катализаторов, природы сокатализатора и электронодонора (внутреннего или внешнего) на активность каталитических систем в полимеризации гексена-1 и свойства образующихся полимеров (M_n, степень изотактичности — СИ) (подробнее см. [24, 25]).

Так, максимальная активность нанесенных катализаторов достигается при использовании триизобутилалюминия (ТИБА) в качестве сокатализатора. Показано, что катализаторы, синтезированные восстановлением $TiCl_4$ реактивом Гриньяра, в полимеризации гексена-1 (400 г полимера/г Ti · ч) активнее полученных методом перекристаллизации $MgCl_2$ из спирта (20 г полимера/г Ti · ч). Для всех исследованных нанесенных титан-магниевых катализаторов найдена общая закономерность: использование пространственно затрудненных алюминийорганических соединений в качестве сокатализаторов позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой (M_η). Молекулярная масса возрастает от $4 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$ г/моль в ряду: $Et_3Al < i\text{Bu}_3Al < AlMgHex_5 < (i\text{Bu}_2Al)_2O$ [24]. Нанесенный титан-магниевый катализатор с внутренним электронодонором (этилбензоат или дибутилфталат), активированный ТИБА, более стереоспецифичен в полимеризации гексена-1, чем каталитическая система $MgCl_2/TiCl_3$/ТИБА (СИ составила 65 % и 55 % соответственно). Установлено, что введение в систему $MgCl_2/TiCl_3$/ТИБА этилбензоата (ЭБ) в качестве внешнего донора ([Al]/[ЭБ] = 10 : 1) существенно повышает ее стереоспецифичность (СИ ~ 80%), при этом стереоспецифичность катализаторов, полученных по методу перекристаллизации, возрастает в значительно меньшей степени. Показано также, что катализаторы с внешним ED позволяют получать полимеры с высокой молекулярной массой и узким ММР [24].

Электронная библиотека БГУ

Полимеризация на металлоценовых катализаторах. Металлоценовые катализаторы позволяют целенаправленно регулировать как регио- и стереохимию внедрения молекул мономера, так и (благодаря высокой однородности активных центров) молекулярную массу и ММР полимеров. Как правило, для достижения максимальной активности металлоценовых систем требуется большой избыток сокатализатора (полиметилалюмоксана, МАО). Однако высокая стоимость МАО существенно ограничивает использование металлоценовых систем в промышленности. Ниже приводятся результаты исследования влияния различных алюминийорганических соединений (Et_3Al, Hex_3Al, $i Bu_3Al$) на активность и стереоспецифичность металлоценовых катализаторов (*рац*-$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$ **(1)**, *рац*-$(CH_3)_2CInd_2ZrCl_2$ **(2)**) в полимеризации олефинов, а также на свойства образующихся полимеров. Цель исследования — частичная или полная замена дорогостоящего МАО более дешевым алюминийалкилом.

Найдено, что замена половины МАО на линейный триалкилалюминий (Et_3Al или Hex_3Al) приводит к значительной потере активности катализатора и уменьшению выхода полиолефина независимо от длины алкильной группы в алюминийорганическом соединении. Однако если Et_3Al сильно снижает молекулярную массу, то добавление Hex_3Al не влияет на M_n образующихся полимеров [26]. Напротив, при замене части МАО на разветвленный $i Bu_3Al$ (соотношение $i Bu_3Al$/МАО 1 : 1) активность катализатора, M_n и СИ образующихся полимеров возрастают [26]. Учитывая это, влияние соотношения $i Bu_3Al$ к МАО на активность катализаторов **(1)** и **(2)** в полимеризации гексена-1 и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров и их СИ было изучено более детально (рис. 11) [26].

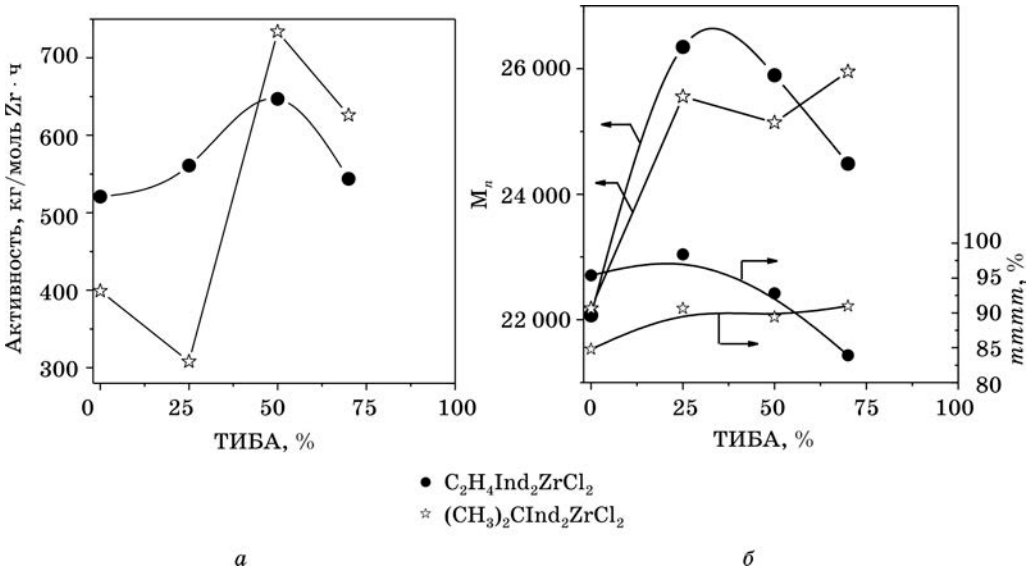


Рис. 11. Зависимость активности катализатора (*а*); M_n и содержания стерических [*mmmm*] пентад в полимере (*б*) от количества ТИБА в сокатализаторе при полимеризации гексена-1 в системах *рац*-$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$/МАО/ТИБА и *рац*-$(CH_3)_2CInd_2ZrCl_2$/МАО/ТИБА

Электронная библиотека БГУ

Так, замена МАО на ТИБА повышает активность обоих исследованных катализаторов вплоть до соотношения ТИБА/МАО 1:1, хотя в случае полимеризации с катализатором **(2)** при низком содержании ТИБА в сокатализаторе наблюдается некоторое уменьшение его активности. При более высоком соотношении ТИБА/МАО = 2,3 : 1 активность катализаторов снижается, но она, тем не менее, выше, чем при их активации индивидуальным МАО (рис. 11, *а*). При полимеризации гексена-1 на каталитической системе *рац*-$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$/МАО/ТИБА среднечисловая M_n и степень изотактичности полимеров увеличиваются до соотношения ТИБА/МАО 1 : 3, а затем уменьшаются (рис. 11, *б*). Напротив, и M_n, и степень изотактичности синтезированных полимеров возрастают с увеличением содержания ТИБА в сокатализаторе для системы *рац*-$(CH_3)_2CInd_2ZrCl_2$/МАО/ТИБА.

Таким образом, установлено, что линейные алюминийтриалкилы (Et_3Al, Hex_3Al) дезактивируют металлоценовые катализаторы и являются агентами передачи цепи, тогда как разветвленный ТИБА существенно повышает их активность и M_n синтезируемых полимеров. Обе каталитические системы проявляют максимальную активность (650—750 кг полимера/моль Zr · ч) и стереоспецифичность (содержание изотактических [*mmmm*] пентад ≥ 90 %) при соотношении ТИБА : МАО 1 : 1.

Синдиоспецифическая полимеризация стирола

В качестве катализаторов синдиоспецифической полимеризации стирола нами были исследованы новые хелатные комплексы титана с диалканоламинами (*бис*-титаноканы и титаноканы) (схема 3) [27].

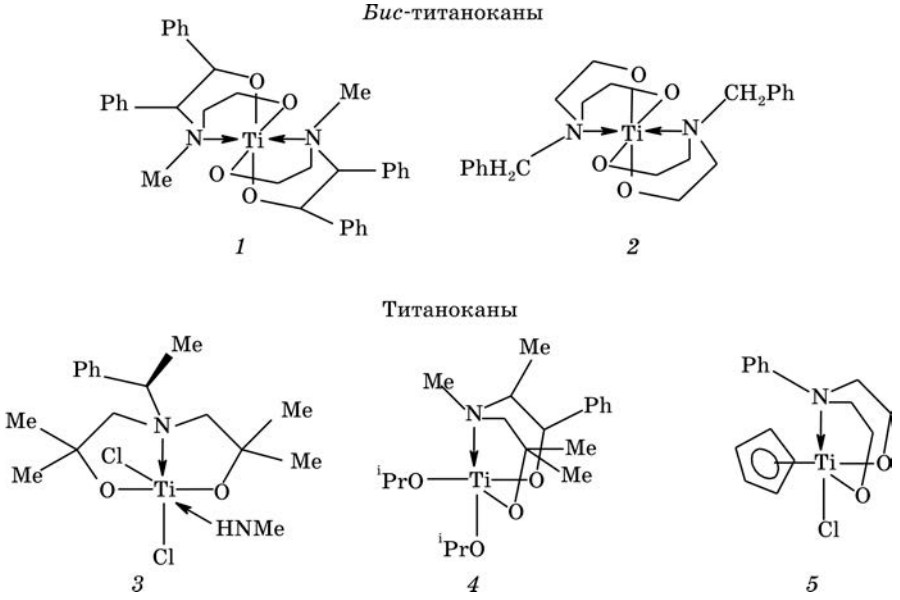


Схема 3. Структурные формулы *бис*-титаноканов и титаноканов

Электронная библиотека БГУ

Кратко резюмируя результаты исследования ряда титаноканов и *бис*-титаноканов в качестве катализаторов синдиоспецифической полимеризации стирола, можно сделать вывод, что данные катализаторы, активированные МАО, характеризуются невысокой активностью (~3 кг ПС/моль Ti · ч) и стереоспецифичностью (степень синдиотактичности до 39 %), а синтезированные на них полимеры — достаточно высокой молекулярной массой (M_w > 100 000 г/моль) и температурой плавления ($T_{пл}$ ~266 °С). Использование в качестве активатора смеси МАО с ТИБА увеличивает активность катализаторов на основе титаноканов и *бис*-титаноканов до 15 кг ПС/моль Ti · ч, но снижает молекулярную массу и температуру плавления образующихся полимеров до M_w ~15 000—60 000 г/моль и $T_{пл}$ ~249—268 °С соответственно. Установлено, что каталитическая система $CpTiCl[OCH_2CH_2]_2NPh$/МАО характеризуется максимальной активностью (до 400 кг ПС/моль Ti · ч) и высокой стереоспецифичностью в полимеризации стирола (степень синдиотактичности > 80 %) [27].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ε-КАПРОЛАКТОНА И ε-КАПРОЛАКТАМА

В последние 10—15 лет интерес к синтезу полимеров на основе таких мономеров, как лактоны (ε-капролактон, δ-валеролактон) и лактид, значительно возрос. Это в первую очередь связано со способностью таких полимеров разлагаться под воздействием микроорганизмов и, более того, гидролизоваться в физиологических средах до нетоксичных для организма гидроксикарбоновых кислот. Все это предопределяет широкое использование таких полимеров в медицине, в качестве имплантантов, шовного материала, ортопедических фиксирующих устройств и др. До недавнего времени основными катализаторами полимеризации ε-капролактона и циклических диэфиров являлись органические соединения олова (Sn(II), Sn(IV)). Однако из-за цитотоксичности соединений олова полимеры, полученные в присутствии таких катализаторов, малопригодны для использования в медицине. Ввиду этого в последние годы появился ряд работ по использованию соединений натрия, калия, магния, кальция, железа, цинка и висмута как катализаторов полимеризации лактонов и лактида. Нами в качестве катализатора анионной полимеризации ε-капролактона с раскрытием цикла был исследован титанокан *4* (см. схему 3). Выбор данного катализатора обусловлен его хорошей растворимостью в органических растворителях и ε-капролактоне, стабильностью при хранении и при высоких температурах полимеризации, а также нетоксичностью, что позволяет его использовать для синтеза полимеров медицинского назначения.

Проведенные предварительные исследования показали, что полимеризация ε-капролактона в исследуемой каталитической системе протекает по следующему механизму (схема 4) [28].

Получаемые полимеры характеризуются достаточно высокими молекулярными массами ($M_n \le 20\,000$ г/моль) и очень узким ММР ($M_w/M_n \le 1{,}2$), что обусловлено протеканием в системе контролируемой полимеризации [28]. Данные результаты указывают на перспективность применения предлагаемого катализатора для полимеризации ε-капролактона с целью получить полимеры медицинского назначения. Дальнейшие наши исследования будут направлены

Электронная библиотека БГУ

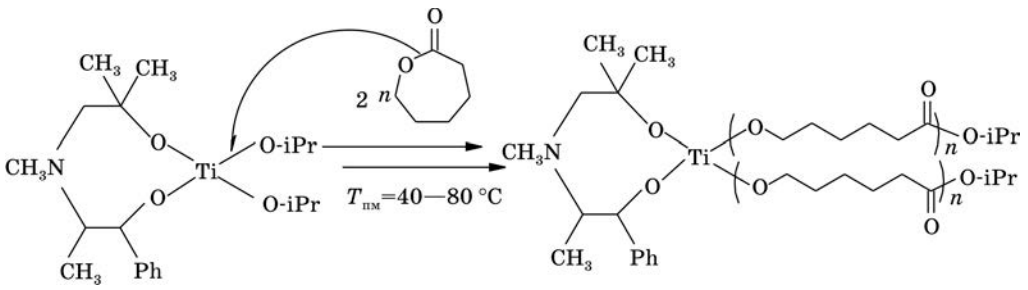


Схема 4. Механизм полимеризации ε-капролактона на каталитическом комплексе ($CH_3N([CH_2C(CH_3)_2O][CH(CH_3)CH(Ph)O])Ti(O\text{-}iPr)_2$) (катализатор *4* на схеме 3)

на реализацию контролируемой полимеризации лактида и получение его сополимеров с ε-капролактоном.

Еще одним мономером, полимеризующимся методом анионной полимеризации с раскрытием цикла, является ε-капролактам. Поли-ε-капролактам характеризуется сочетанием целого ряда ценных свойств (малый удельный вес, высокая механическая прочность, износостойкость, низкий коэффициент трения, устойчивость к действию большинства органических растворителей), что делает его одним из самых распространенных представителей синтетических гетероцепных полиамидов, выпускаемых в промышленности. Наши исследования в данной области направлены на синтез нового катализатора (КК) анионной полимеризации ε-капролактама, способного заменить применяемый в настоящее время в промышленности импортный магнийбромкапролактам (MgBrКЛ). Синтез катализатора осуществлялся по следующей схеме в циклогексане при 40 °С (схема 5).

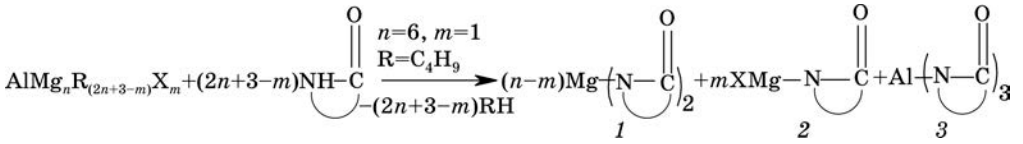


Схема 5. Синтез катализатора (КК) анионной полимеризации ε-капролактама

Сравнительное исследование анионной полимеризации ε-капролактама на двух различных каталитических системах (КК/N-ацетил-ε-капролактам и MgBrКЛ/N-ацетил-ε-капролактам) показало, что применение КК позволяет проводить полимеризацию капролактама с высокой скоростью, сравнимой со скоростью полимеризации в присутствии широко применяемого в промышленности магнийбромкапролактама. Так, время реакции, необходимое для достижения полной конверсии капролактама для обоих катализаторов, составляет ~15 мин, что согласуется с требованиями технологии реакционного инжекционного формования. Полиамиды, синтезированные в присутствии КК, характеризуются более высокими термостойкостью (потеря в весе 4 % при нагреве до 360 °С) и молекулярной массой M_η ~70 000 г/моль, чем с MgBrКЛ [29].

Таким образом, предварительные исследования указывают на перспективность использования в промышленности разработанного нами катализатора анионной полимеризации капролактама вместо магнийбромкапролактама.

Электронная библиотека БГУ

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Исследования контролируемой радикальной полимеризации на сегодняшний день являются одним из наиболее быстро развивающихся направлений химии полимеров. В отличие от ионных процессов, количество мономеров, способных полимеризоваться по радикальному механизму, практически не ограничено. Одним из главных недостатков инициирующих систем контролируемой радикальной полимеризации является их высокая стоимость. Поэтому нами проводятся исследования контролируемой радикальной полимеризации на более дешевой и доступной каталитической системе 2,2′-азо-бис(изобутиронитрил)(АИБН)/I_2 [30].

Предварительные результаты свидетельствуют о том, что система АИБН/I_2 инициирует контролируемую радикальную полимеризацию стирола: M_n синтезируемых полимеров увеличивается, а ММР сужается с ростом конверсии мономера (рис. 12). Кроме того, практически все макромолекулы содержат в своем составе $(CH_3)_2C(CN)$—головные группы и концевые —CH(Ph)—I группы.

Таким образом, каталитическая система АИБН/I_2 позволяет получать полистирол с M_n до 30 000 г/моль и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \le 1{,}7$) [30]. Более того, она оказалась эффективной в синтезе нового перспективного материала, представляющего собой сополимер, состоящий из блока полистирола и блока альтернантного сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Полученный полимер представляет интерес при использовании его в качестве компатибилизатора смесей полистирола или полипропилена с полярными полимерами, а также после гидролиза ангидридных групп малеинового ангидрида — в качестве поверхностно-активного вещества.

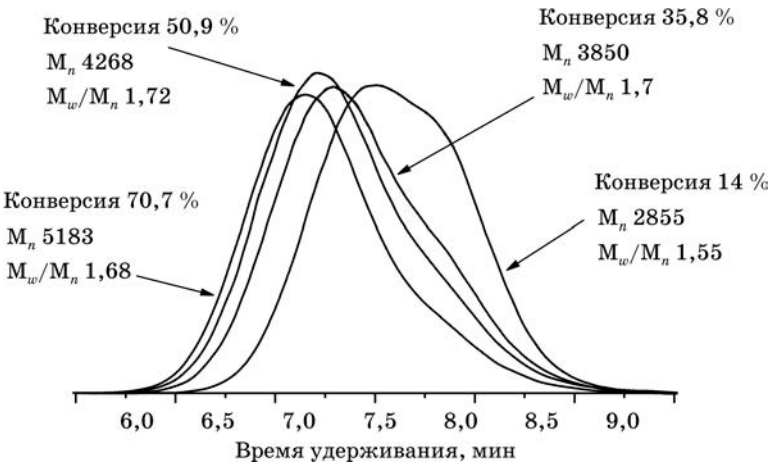


Рис. 12. Гель-хроматограммы полимеров, полученных при полимеризации стирола в толуоле при 75 °С и соотношении АИБН/I_2 = 2

Электронная библиотека БГУ

В данном обзоре освещены основные направления работы лаборатории физической химии и модификации целлюлозы за последние 5 лет. Исследования контролируемой катионной полимеризации стирола позволили разработать новую каталитическую систему на основе 2-гидрокси-2-фенилпропана в качестве инициатора и $AlCl_3$, наиболее доступной и используемой в промышленности кислоты Льюиса. Дальнейшие исследования в этой области будут направлены на применение данной каталитической системы в синтезе термоэластопластов на основе тройных блок-сополимеров стирола с изобутиленом. Каталитическая система на основе устойчивой к гидролизу кислоты Льюиса $B(C_6F_5)_3$ и 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)этана как инициатора позволила впервые провести контролируемую катионную полимеризацию таких мономеров, как *n*-метоксистирол, стирол, циклопентадиен в присутствии большого избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, а также в водной суспензии и дисперсии. Основное направление дальнейших исследований — синтез функционализированных (телехелевых) полимеров на основе изобутилена, стирола и его производных с высокой молекулярной массой в водной среде. Наиболее амбициозной задачей здесь является синтез аналога натурального каучука полимеризацией изопрена.

Исследования координационной полимеризации высших α-олефинов позволили разработать ряд эффективных каталитических систем (гетерогенных и гомогенных), которые могут быть использованы для синтеза высших поли-α-олефинов в широком диапазоне молекулярных масс и молекулярно-массового распределения, а также макромолекул с различной степенью стереорегулярности. Важными и перспективными с практической точки зрения являются исследования возможности замены дорогостоящего и метастабильного активатора металлоценовых катализаторов более дешевым алюминийорганическим соединением. Несомненный интерес также представляют исследования контролируемой полимеризации в условиях металлокомплексного катализа, которые также будут выполняться в нашей лаборатории в ближайшем будущем. Синдиоспецифическая полимеризация стирола на новых, так называемых *пост*-металлоценовых катализаторах представляется чрезвычайно перспективным направлением. Предварительные исследования показали, что некоторые хелатные комплексы титана с диалканоламинами (*бис*-титаноканы и титаноканы) проявляют достаточно высокую активность и стереоспецифичность в полимеризации стирола. Более того, эти комплексы эффективны при полимеризации ε-капролактона. Следует отметить, что синтез полимерных материалов из возобновляемых источников сырья приковывает все большее внимание исследователей в связи с возможным истощением запасов углеводородов, что определяет актуальность данного направления.

В заключение следует отметить, что новыми и достаточно перспективными направлениями работы лаборатории являются исследования контролируемой радикальной сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом, а также анионной полимеризации ε-капролактама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De P.*, *Faust R.* // Carbocationic polymerization. In Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications / Eds. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler. Weinheim, 2007. Vol. 1. P. 57—101.

2. *Goethals E. J.*, *Du Prez F.* // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 220—246.

Электронная библиотека БГУ

3. *Baskaran D.*, *Muller A. H. E.* // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 173—219.

4. *Matyjaszewski K.*, *Davis T. P.* // Handbook of radical polymerization. Hoboken, 2002.

5. *Domski G. J.*, *Rose J. M.*, *Coates G. W. et al.* // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 30—92.

6. *Василенко И. В.* Полимеризация гексена-1 и его сополимеризация со стиролом на гетерогенных и гомогенных катализаторах Циглера — Натта: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Минск, 2007.

7. *Kostjuk S. V.*, *Lesnyak V. P.*, *Gaponik L. V. et al.* // Chemical problems of the development of new materials and technologies. Minsk, 2003. P. 327—339.

8. *Капуцкий Ф. Н.*, *Мардыкин В. П.*, *Костюк С. В.*, *Гапоник Л. В.* // Весці НАН Беларусі. 1999. Сер. хім. навук. № 2. С. 96—99.

9. *Костюк С. В.*, *Мардыкин В. П.*, *Гапоник Л. В.*, *Капуцкий Ф. Н.* // Весці НАН Беларусі. 2000. Сер. хім. навук. № 2. С. 47—51.

10. *Kostjuk S. V.*, *Dubovik A. Yu.*, *Vasilenko I. V. et al.* // Polym. Bull. 2004. Vol. 52. P. 227—234.

11. *Kostjuk S. V.*, *Kaputsky F. N.*, *Mardykin V. P. et al.* // Polym. Bull. 2002. Vol. 49. P. 251—256.

12. *Костюк С. В.*, *Капуцкий Ф. Н.*, *Мардыкин В. П. и др.* // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 1. С. 60—63.

13. *Kostjuk S. V.* // Polym. Bull. 2004. Vol. 51. P. 277—283.

14. *Kostjuk S. V.*, *Dubovik A. Yu.*, *Vasilenko I. V. et al.* // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 968—979.

15. *Frolov A. N.*, *Kostjuk S. V.* // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb, 2008. P. 53, 1-P-34.

16. *Kostjuk S. V.*, *Radchenko A. V.*, *Ganachaud F.* // Macromolecules. 2007. Vol. 40. P. 482—490.

17. *Kostjuk S. V.*, *Radchenko A. V.*, *Ganachaud F.* // J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 4734—4747.

18. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V. et al.* // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2576—2583.

19. *Radchenko A. V.*, *Kostjuk S. V.*, *Vasilenko I. V. et al.* // J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 6928—6939.

20. *Kostjuk S. V.*, *Ganachaud F.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. P. 3110—3113.

21. *Капуцкий Ф. Н.*, *Василенко И. В.*, *Костюк С. В.*, *Гапоник Л. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. 2002. Сер. 2. № 2. С. 15—17.

22. *Василенко И. В.*, *Костюк С. В.*, *Гапоник Л. В.*, *Капуцкий Ф. Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 2. С. 299—231.

23. *Василенко И. В.*, *Костюк С. В.*, *Гапоник Л. В.*, *Капуцкий Ф. Н.* // Высокомолек. соед. 2007. Серия А. Т. 49, № 4. С. 618—624.

24. *Vasilenko I. V.*, *Kostjuk S. V.* // Polym. Bull. 2006. Vol. 57. P. 129—138.

25. *Василенко И. В.*, *Костюк С. В.*, *Гапоник Л. В.*, *Капуцкий Ф. Н.* // Докл. НАН Беларуси. 2006. Т. 50, № 3. С. 55—59.

26. *Vasilenko I. V.*, *Kostjuk S. V.*, *Kaputsky F. N. et al.* // Macromol. Chem. Phys. 2008. Vol. 209. P. 1255—1265.

27. *Василенко И. В.*, *Костюк С. В.*, *Капуцкий Ф. Н. и др.* // Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности: Материалы междунар. конф. по орг. химии, Санкт-Петербург, 26—29 июня 2006 г. СПб, 2006. С. 731—732.

28. *Piskun A. Yu.*, *Vasilenko I. V.*, *Kostjuk S. V.*, *Zaitsev K. V.* // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb, 2008. P. 50, 1-P-24.

29. *Пискун А. Ю.*, *Василенко И. В.*, *Костюк С. В. и др.* // Вестн. БГУ. 2007. Сер. 2. № 3. С. 29—34.

30. *Shiman D. I.*, *Lesnyak V. P.*, *Kostjuk S. V.* // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conf., Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb., 2008. P. 20, 1-O-19.

Электронная библиотека БГУ