

Можно выделить четыре основных направления деятельности академика В. В. Свиридова: ученый, педагог, организатор, создатель крупнейшей научной школы в Республике Беларусь.

Весті НАН Беларусі.
Серыя хімічных навук.
2003. № 1. С. 121.

BELARUSIAN STATE UNIVERSITY
RESEARCH INSTITUTE
FOR PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS
CHEMICAL FACULTY
INORGANIC CHEMISTRY CHAIR

SVIRIDOV READINGS

A COLLECTION OF PAPERS

Issue 17

MINSK

2021

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск 17

МИНСК

2021

УДК 54(082)

ББК 24я43

С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор химических наук, доцент *М. В. Артемьев*;
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Кулак*;
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *В. Е. Агабеков*

Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. —
С24 Минск : Красико-принт, 2021. — Вып. 17. — 227, [2] с. : ил.
ISBN 978-985-405-945-7.

Сборник содержит обзорные и оригинальные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в университете, написанные сотрудниками и преподавателями химического факультета и НИИ физико-химических проблем БГУ. Выпуск посвящен празднованию 100-летия со дня основания Белорусского государственного университета и одновременно 100-летия преподавания химии в стенах БГУ. Тематика статей определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым, директором НИИ ФХП БГУ 1979—1993 гг., а также направлениями работы современных научных школ, развивающихся на базе института и химического факультета БГУ.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, аспирантов и магистрантов.

УДК 54(082)

ББК 24я43

ISBN 978-985-405-945-7

© НИИ ФХП БГУ, БГУ, 2021

© Оформление. ИООО «Красико-Принт», 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник научных статей «Свиридовские чтения», выпуск 17, выходит в свет в год празднования 100-летия со дня основания Белорусского государственного университета и одновременно 100-летия преподавания химии в его стенах. Юбилейные события этим, однако, не исчерпываются: в 2021 г. исполняется 100 лет кафедре неорганической химии, 90 лет химическому факультету БГУ. В этом же году исполнилось бы 90 лет академику В. В. Свиридову, памяти которого посвящен названный сборник.

С личностью академика Вадима Васильевича Свиридова — выдающегося ученого-химика, создателя крупнейшей научной школы в области химии твердого тела и синтетической нанохимии — связаны многие блестящие достижения университетских химиков в 1970–80-х гг., ставших «золотым веком» в истории химического факультета БГУ и НИИ физико-химических проблем, директором которого В. В. Свиридов был на протяжении почти 15 лет.

Основная идея юбилейного сборника — дать как можно более широкий обзор современного состояния исследований в области химии гетерогенных и наноструктурных систем, в области молекулярных систем и комплексных соединений, в значительной степени являющихся дальнейшим развитием работ, заложенных еще при участии академика В. В. Свиридова. Так, исследования в области ультрадисперсных металлических фаз, фотохимии твердого тела и сложнооксидных систем развились в мощный пласт научных работ в области синтетической нанохимии, прикладного фотокатализа, нанокапсулирования и химической сенсорики, в то время как исследования, направленные на создание высокоэнергетических материалов на основе азолов, не потеряв исходной актуальности, позволили предложить оригинальные системы биомедицинского назначения, а также катализаторы и сорбенты. Все это лишний раз подчеркивает значимость данного много лет назад импульса, который определил вектор развития исследований многочисленных университетских химиков.

В семнадцатый выпуск сборника включены как обзорные работы, так и оригинальные статьи по результатам новейших исследований, проводимых на химическом факультете и в НИИ ФХП БГУ. Большая часть этих работ выполнена на кафедрах и в лабораториях под руководством представителей научной школы В. В. Свиридова. К ним относятся все статьи раздела «Химия

гетерогенных и наноструктурных систем» и статья Н. В. Логиновой и др. из раздела «Химия молекулярных систем и комплексных соединений».

В обзорных статьях представлены результаты исследований в области наноинженерии полупроводниковых материалов, их оптических и фотоэлектрохимических свойств, изучения редокс-активных металлокомплексов фенольных производных с широким спектром биологической активности, а также описаны достижения последних лет в области синтеза тетразолсодержащих полимеров и использования их для получения катализаторов и сорбентов. В оригинальных статьях описаны новые методы синтеза и изучения свойств порошковых, тонко- и толсто пленочных материалов на основе МАХ-фаз типа Ti_3AlC_2 , композитов, наполненных углеродными нанотрубками, и фотоуправляемых систем на основе нанокапсул гетерооксидного фотокатализатора.

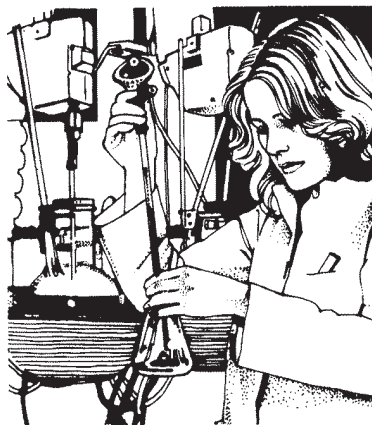
Специалисты химического факультета и НИИ ФХП БГУ по аналитической химии описывают новейшие достижения в сфере функционирования и методов оценки пределов обнаружения ионоселективных электродов. В области биохимии представлены результаты использования флуоресцирующих производных стероидов и липофильных нестероидных красителей для изучения биохимических свойств клеток и отдельных белков, а также данные о свободнорадикальной фрагментации глицерофосфолипидов, важные для понимания молекулярных механизмов действия биологически активных дипептидов.

Важнейшим аспектом функционирования химического факультета и НИИ физико-химических проблем БГУ как единого научно-образовательного комплекса является организация учебного процесса, позволяющая обеспечивать подготовку специалистов-химиков, соответствующих современным требованиям. Создание обучающей среды, дающей возможность органично сочетать теоретическую и практическую подготовку студентов химического факультета, всегда было в центре внимания Вадима Васильевича и преподавателей кафедры неорганической химии, которой он заведовал на протяжении многих лет. С историей развития методики преподавания химических дисциплин на кафедре неорганической химии и на всем химическом факультете, с вопросами формирования методологической культуры преподавания и организации профориентационной работы на химическом факультете БГУ знакомят научно-методические статьи раздела «Организация учебного процесса и преподавание химии в высшей школе».

Материалы выпуска представляют интерес для научной и научно-педагогической общественности, а также для студентов и аспирантов-химиков, решивших посвятить свою деятельность разработке новых материалов и химических технологий.

I

ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ



УДК 546+544.7+535.37

М. В. АРТЕМЬЕВ

НАНОИНЖЕНЕРИЯ ДВУМЕРНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Полупроводниковые квантовые нанопластины, синтезируемые методами коллоидной химии, обладают уникальными оптическими свойствами, которыми можно управлять посредством контроля их химического состава, дискретной толщины и поверхностного лигандного монослоя. Замена поверхностного монослоя карбоновых кислот на алифатические тиолы позволяет влиять на степень искажения кристаллической решетки нанопластин и положение их энергетических уровней. Формирование плотноупакованного монослоя алифатических лигандов приводит к самоорганизации коллоидных нанопластин в слоистые агрегаты. Латеральное упорядочение нанопластин на плоских субстратах позволяет получать пространственно-направленное излучение. Формирование нанопластин с экзотической морфологией типа «ядро—крылья» демонстрирует эффект фотонной антенны для гетеронаноструктур I типа и появление не прямых оптических переходов с большими стоксовыми сдвигами для структур II типа. Изменение условий осаждения второй субфазы может приводить к формированию вместо гетероструктур типа «ядро—оболочка» и «ядро—крылья» более экзотических структур типа «ядро—отростки» с эффектом фотонной антенны.

Semiconductor quantum nanoplates synthesized by colloidal chemistry methods possess unique optical properties that can be controlled by varying their chemical composition, discrete thickness, and surface ligand monolayer. Replacing surface carboxylic acids with aliphatic thiols makes it possible to affect the distortion of the crystal lattice of nanoplates and the position of their energy levels. The formation of a close-packed monolayer of aliphatic ligands leads to self-organization of colloidal nanoplates into layered aggregates. Lateral ordering of nanoplates on flat substrates makes it possible to generate spatially directed radiation. The formation of nanoplates with exotic morphology of the “core—wing” type demonstrates the effect of a photonic antenna for type I heteronanostructures

and the appearance of indirect optical transitions with large Stokes shifts for type II structures. Changing the deposition conditions of the second subphase can lead to the formation of more exotic structures of the “core—legs” type with the effect of a photonic antenna instead of “core—shell” and “core—wings” heterostructures.

Ключевые слова: нанокристаллы; полупроводники; коллоидная химия; квантоворазмерный эффект; фотолюминесценция; морфология; поверхностные лиганды.

Keywords: nanocrystals; semiconductors; colloidal chemistry; quantum-sized effect; photoluminescence; morphology; surface ligands.

Квантоворазмерные полупроводниковые нанокристаллы являются объектами с уникальными физическими и химическими свойствами, перспективными для практического использования в оптике (нелинейнооптические материалы, конверторы света, сцинтилляторы), оптоэлектронике (электрооптические материалы, электролюминесцентные структуры, солнечные батареи), биомедицинских приложениях (флуоресцентные метки для ранней сверхчувствительной диагностики онкологических и инфекционных заболеваний). Уникальность оптических свойств квантоворазмерных нанокристаллов связана с реализацией эффекта размерного квантования при уменьшении размера наночастиц ниже определенного порогового значения. Эффект размерного квантования приводит к появлению дискретных оптических переходов в спектрах поглощения и люминесценции нанокристаллов, энергия которых может регулироваться посредством изменения размера, формы, химического состава нанокристаллов в процессе их синтеза. Полупроводниковые нанокристаллы, синтезированные коллоидно-химическими методами, являются более дешевыми и универсальными аналогами широко используемых наноструктур, получаемых методами молекулярно-лучевой эпитаксии (полупроводниковые светодиоды, лазерные диоды и др.).

Наличие квантоворазмерного эффекта в полупроводниковых нанокристаллах обуславливает также высокую чувствительность их оптического отклика к внешним воздействиям (электрические и магнитные поля, химический состав окружающей среды), что делает такие наночастицы и композитные материалы на их основе перспективными для использования в качестве электрооптических структур, оптических химических сенсоров. Возможность эффективной инжекции и экстракции носителей заряда в квантоворазмерных наночастицах делает их перспективными для использования в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии и электролюминесцентных структурах для дисплеев с повышенной интенсивностью и улучшенными цветовыми характеристиками. Высокий квантовый выход люминесценции полупроводниковых нанокристаллов, узкая спектральная полоса излучения вкупе с возможностью прецизионного контроля длины волны излучения в широком спектральном диапазоне от ближнего УФ до ближней ИК-области по-

звolyет использовать их в качестве флуоресцентных меток для биомедицинских приложений.

Важное место в препаративной нанохимии занимает разработка методов коллоидно-химического синтеза гетеронаноструктур, имеющих в своем составе две и более фазы различной морфологии и размерности. В качестве таких объектом широко используются нанокристаллы со структурой типа «ядро—оболочка», которые обладают значительно большей химической и фотостабильностью по сравнению с безоболочечными аналогами, особенно в водных биологических средах. Методы коллоидной химии позволяют контролировать в широких пределах морфологию полупроводниковых наночастиц, которая, в свою очередь, влияет на физические и химические свойства нанокристаллов. В настоящее время наиболее перспективны и интересны с точки зрения фундаментального научного знания и практических приложений двумерные квантоворазмерные полупроводниковые нанокристаллы или квантовые нанопластины.

В данном обзоре приводятся основные научные результаты по химии и физике квантоворазмерных полупроводниковых нанопластин соединений семейства $A^{II}B^{VI}$ и гетеронаноструктур на их основе, полученные в лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ в тесной научной кооперации с другими группами и учеными, включая профессора С. Гапоненко из Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, профессора У. Воггон и доктора А. Ахтштайна из Технического университета (г. Берлин), доктора А. Чувилина из NANOGUNE (Испания) и др. Результаты данных исследований легли в основу кандидатских диссертаций А. В. Прудникова и А. В. Антановича, защищенных в лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ под руководством М. В. Артемьева.

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПУТЕМ КОНТРОЛЯ ИХ МОРФОЛОГИИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Полупроводниковые нанокристаллы, получаемые методами коллоидной химии, представляют большой научный и практический интерес в связи с наличием ряда уникальных оптических свойств, обусловленных эффектом размерного квантования [1]. Различают три основных типа квантоворазмерных полупроводниковых нанокристаллов по их геометрии или размерности, в которой реализуется эффект размерного квантования: 0-мерные квантовые точки (наличие эффекта размерного квантования в трех пространственных направлениях), 1-мерные наностержни (2D-размерное квантование) и 2-мерные квантовые нанопластины (1D-размерное квантование). Поскольку первые два типа квантоворазмерных полупроводниковых нанокристаллов сегодня детально описаны в мировой научной литературе, здесь мы остановимся на некоторых физических и химических аспектах, связанных с одномерным размерным квантованием в квантовых нанопластинах соединений $A^{II}B^{VI}$.

Квантовые нанопластины (КНП) халькогенидов кадмия получают реакцией высокотемпературного металлоорганического синтеза с использованием карбоксилатов кадмия в качестве прекурсора. Поверхность синтезированных коллоидных КНП покрыта лигандной оболочкой на основе карбоксилат-анионов (олеат и ацетат), связанных с поверхностными атомами кадмия. Все синтезы проводятся в высококипящем органическом растворителе (например, октадецен-1) в инертной атмосфере и при высокой температуре (180–250 °С), с использованием порошка селена, ацетатов кадмия и цинка, солей кадмия и жирных органических кислот в качестве реагентов. На первой стадии формируются малоатомные зародыши CdSe, которые в дальнейшем являются центрами двумерного роста плоских нанокристаллов CdSe в присутствии ацетата кадмия или цинка.

Роль ацетата металла в формировании двумерных нанокристаллов является определяющей и связана со специфической адсорбцией на (100) плоскостях CdSe кубической модификации, что затрудняет рост нанокристалла в поперечном направлении (торцевые грани нанопластин имеют более сложную структуру, которая детально не исследована). Таким образом, формируются КНП CdSe, имеющие дискретную толщину (3, 4, 5 и более монослоев (МС) Cd–Se). Последним терминирующим слоем на обеих базальных плоскостях является МС атомов Cd. Общепринятой нотацией для обозначения толщины КНП является 3,5, 4,5, 5,5 МС Cd–Se, что указывает на наличие дополнительного МС атомов кадмия. Дискретная толщина КНП вкупе с атомарно-гладкой поверхностью приводит к формированию узких спектральных оптических переходов в видимой области как в спектрах поглощения, так и фотолуминесценции (ФЛ) (рис. 1). Спектральное положение оптических переходов определяется толщиной КНП и изменяется скачкообразно с ее увеличением [2].

Наличие развитой поверхности и анизотропной формы приводит к тому, что тип поверхностных лигандов может оказывать существенное влияние на структурные и оптические свойства КНП. Поскольку в настоящее время синтез КНП, пассивированных другими лигандами, помимо ацетат- и олеат-анионов, непосредственно в реакционной смеси не представляется возможным, для модификации их поверхности был выбран метод лигандного обмена. В данном разделе обсуждаются результаты влияния лигандной оболочки, включающей гексадецилфосфоновую (ГДФК) и стеариновую кислоты (СК), а также гексаденкантиол-1 (ГДТ), на структурные и оптические свойств КНП CdSe.

ГДФК, СК и ГДТ являются лигандами X-типа и связываются с ионами Cd^{2+} на поверхности CdSe в анионной форме. При этом замещение карбоксилат-ионов на фосфонат- и тиолат-ионы протекает в рамках двухстадийного процесса, включающего стадию протонного обмена. Поскольку ГДФК (pK_a 2,6) – более сильная, чем олеиновая кислота (ОК) (pK_a 4,8–5,6), процесс замещения в данном случае протекает быстро и практически необратимо. В то же время тиолы обладают меньшей кислотностью по сравнению с карбоновыми кислотами (pK_a 10–11), поэтому замещение карбоксилат-ионов на тиолат-ионы проводили с использованием триэтиламина в качестве депротонирующего агента.

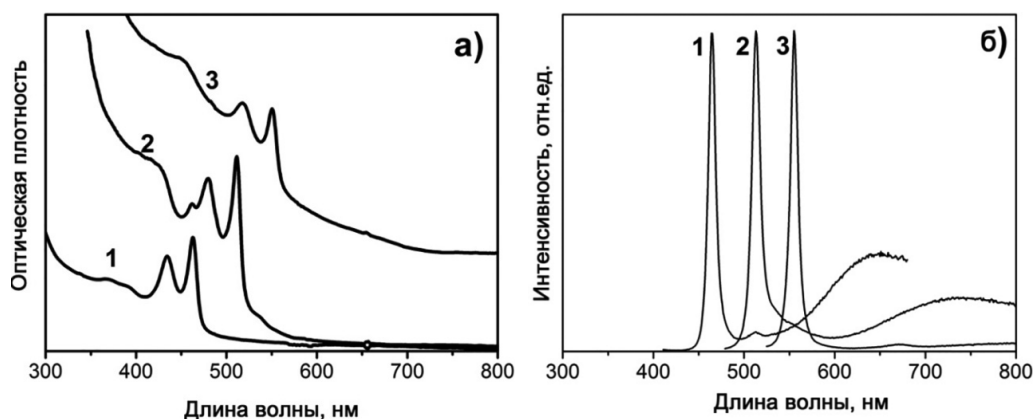


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и ФЛ (б) КНП CdSe
толщиной 3,5 (1), 4,5 (2) и 5,5 (3) МС Cd–Se [3]

Процесс лигандного обмена контролировали методом оптической и ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопия позволила установить природу молекул, связанных с поверхностью нанокристаллов на основании характеристических колебаний функциональных групп лигандной оболочки НК [4]. ИК-спектроскопия может использоваться для исследования конформации и упорядочения алкильных цепей в самоассамблированных слоях и липидных мембранах, а также на поверхности наночастиц [5]. Анализ тонкой структуры ИК-спектров КНП CdSe с различной лигандной оболочкой показал, что наиболее выраженная тонкая структура наблюдается в случае КНП, обработанных ГДФК. Данный факт свидетельствует об образовании наиболее упорядоченной и плотноупакованной лигандной оболочки при замене остатков ОК на ГДФК. Это связано с наибольшей кислотностью ГДФК среди исследовавшихся лигандов, что способствует более полному протеканию процесса лигандного замещения. В случае СК и ГДТ тонкая структура является менее выраженной, по всей видимости, из-за присутствия остаточных олеат-ионов на поверхности КНП, наличие которых приводит к разупорядочению слоя лигандов.

Исследование влияния состава лигандной оболочки на структуру КНП проводили с помощью метода РФА порошков КНП толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 МС, покрытых указанными лигандами. На рентгенограммах порошков КНП, покрытых ОК, наблюдаются рефлексы, характерные для селенида кадмия со структурой сфалерита. Лигандный обмен ОК на ГДТ или ГДФК не вызывает изменения кристаллической фазы КНП. Ранее показано, что кристаллическая решетка КНП CdSe характеризуется небольшим тетрагональным искажением по сравнению с объемным CdSe. Это приводит к появлению «запрещенного» рефлекса при $2\theta \approx 20^\circ$, обусловленного дифракцией рентгеновского излучения на плоскостях (110), а также к расщеплению рефлекса при $2\theta \approx 42^\circ$, обусловленного дифракцией рентгеновского излучения на плоскостях (220) на широкую

и узкую компоненты [6]. Для определения параметров искаженной кристаллической решетки КНП был проведен анализ полученных рентгенограмм в диапазоне $2\theta = 35\text{--}55^\circ$ путем их аппроксимации с использованием функции Фохта.

Результаты РФА-анализа показали, что в КНП CdSe происходит изменение симметрии элементарной ячейки с кубической на тетрагональную [7]. Поскольку толщина КНП лежит в направлении [001], узкая компонента рефлекса при $2\theta \sim 42^\circ$ была отнесена к дифракции на плоскости (220), а широкая компонента — к сумме дифракционных отражений на плоскостях (022) и (202). Для количественной характеристики искажения кристаллической решетки КНП при замене лигандов рассчитаны величины изменения параметров решетки в латеральном направлении и в направлении толщины КНП. Проведенные расчеты позволили установить, что при замещении ОК на ГДТ или ГДФК происходит неравномерное искажение тетрагональной структуры КНП, проявляющееся в сжатии кристаллической решетки в латеральном направлении и ее расширении в направлении толщины (рис. 2).

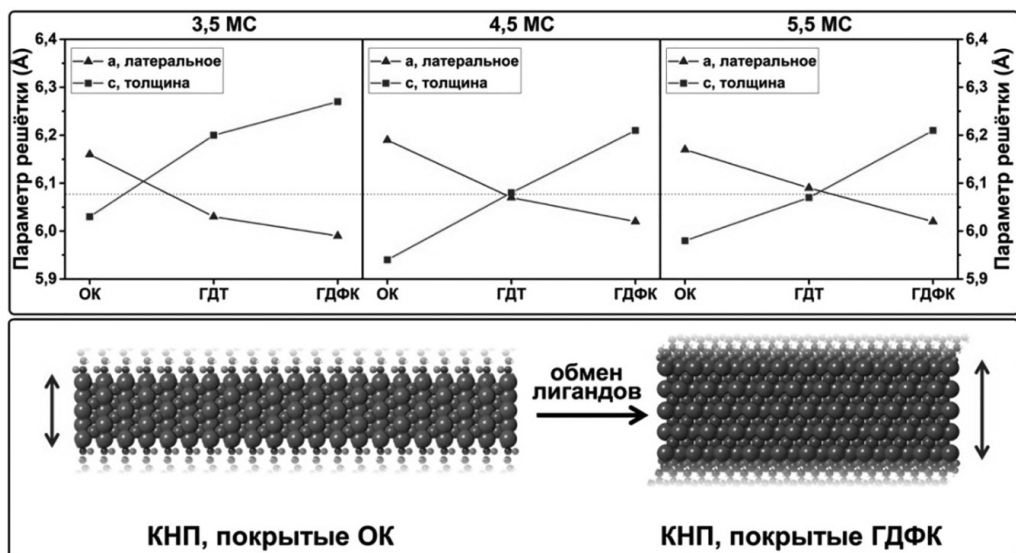


Рис. 2. Изменение параметров кристаллической решетки КНП CdSe толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 МС, покрытых ОК, ГДФК и ГДТ (сверху), и схема искажения кристаллической решетки КНП, происходящего во время лигандного обмена (снизу) [8]

Подобный характер искажения кристаллической решетки в КНП может быть вызван рядом факторов: вандерваальсовым взаимодействием алкильных цепей или стерическим расталкиванием функциональных групп поверхностных лигандов, реконструкцией поверхности, вызванной взаимодействием неорганического ядра КНП с функциональными группами лигандов. Ана-

лиз методом ИК-спектроскопии показал, что на поверхности КНП происходит упорядочивание молекул лигандов, содержащих насыщенные алкильные цепи, в результате их дисперсионного взаимодействия между собой. В случае ГДТ сжатие кристаллической решетки в латеральном направлении может быть связано с формированием поверхностного квазимонослоя Cd–S. Формирование такого квазимонослоя Cd–S на поверхности КНП CdSe, стабилизированных алифатическими тиолами, было ранее установлено с использованием КР-спектроскопии. Подобное сжатие решетки КНП в латеральном направлении после обработки ГДФК также может быть связано с формированием поверхностного квазимонослоя Cd–O. Расширение кристаллической решетки в перпендикулярном направлении связано с перераспределением напряжения сжатия в латеральном направлении, создаваемого поверхностными лигандами.

Анализ влияния лигандного обмена на оптические свойства КНП CdSe с использованием абсорбционной спектроскопии и ФЛ спектроскопии представлен на рис. 3. Из него видно, что при замене ОК на поверхности КНП на ГДТ или ГДФК происходит сдвиг экситонных переходов в спектрах поглощения в длинноволновую область на величину порядка $\Delta E \sim 240$ мэВ. Такие спектральные сдвиги могут ассоциироваться с искажением кристаллической решетки КНП, а не с влиянием концевых групп лигандов на положение энергетических уровней за счет донорно-акцепторных эффектов.

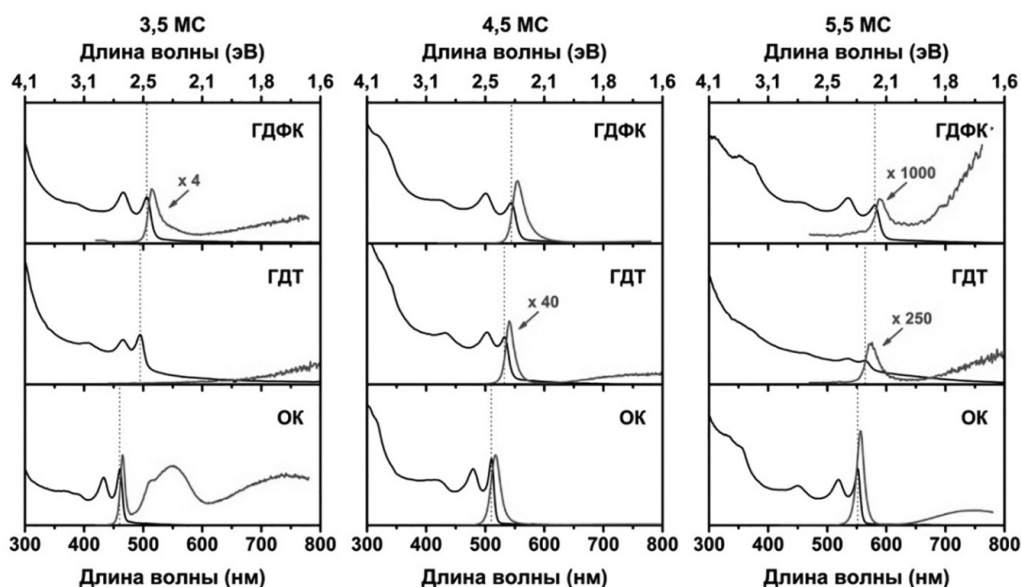


Рис. 3. Спектры оптического поглощения и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм) КНП CdSe толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 МС, имеющих лигандный монослой из ГДФК, ГДТ и ОК.

Пунктирной линией обозначены положения максимумов полосы первого экситонного перехода соответствующих КНП [7, 8]

На рис. 4 приведена зависимость величины спектрального сдвига полосы первого экситонного перехода КНП, покрытых различными лигандами, от степени искажения параметра кристаллической решетки в направлении толщины относительно КНП, покрытых ОК.

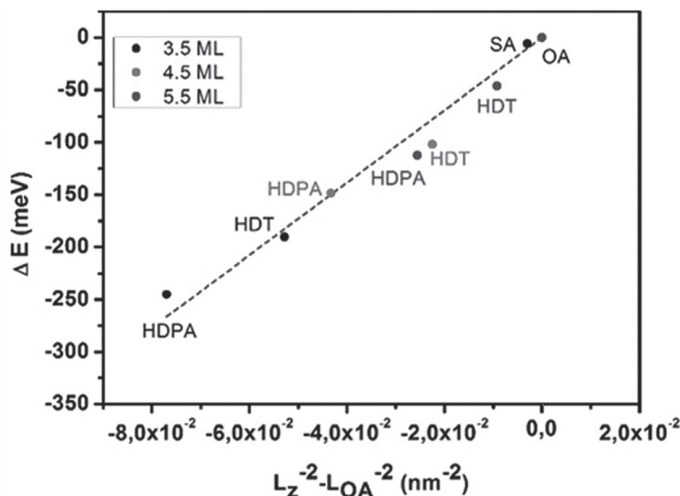


Рис. 4. Зависимость величины спектрального сдвига полосы первого экситонного перехода КНП CdSe толщиной 3,5, 4,5 и 5,5 МС, покрытых ОК, ГДТ и ГДФК, от степени искажения их кристаллической решетки в направлении толщины [7]

Из рис. 4 видно, что уменьшение энергии экситонных переходов линейно связано с увеличением толщины КНП в направлении размерного квантования энергии электронно-дырочных пар. Ослабление режима размерного квантования происходит за счет увеличения толщины КНП. Таким образом, полученные результаты позволили наглядно продемонстрировать новую возможность управления фундаментальным параметром квантоворазмерной полупроводниковой наночастицы, таким как эффективная ширина запрещенной зоны, не за счет изменения ее химического состава или размерности, а через влияние поверхностных лигандов на ее кристаллическую структуру.

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ АНСАМБЛЕЙ И ЛАТЕРАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ КНП CdSe

Формирование организованных ансамблей полупроводниковых нанокристаллов представляет большой интерес для ряда различных практических приложений, включая оптоэлектронику, сенсорику, фотовольтаику и др. Важной задачей является разработка экспериментальных методов формирования организованных ансамблей нанокристаллов с контролируемой структурой и функ-

циональными свойствами. Сравнительно недавно была продемонстрирована возможность получения слоистых структур на основе КНП CdSe путем контролируемого нарушения коллоидной стабильности КНП в гексане [9, 10]. Такие организованные слоистые структуры представляют интерес для создания люминесцентных конвертеров света, светоизлучающих структур. Самоорганизация КНП может приводить к формированию слоистых структур с контролируемой ориентацией КНП и их оптического диполя в пространстве.

При исследовании процесса лигандного обмена на поверхности КНП CdSe нами обнаружено явление самоорганизации таких КНП в слоистые агрегаты. В данном разделе представлены результаты исследования этого процесса, которые позволили разработать качественно новый подход к получению слоистых агрегатов КНП. Для получения слоистых агрегатов к коллоидному раствору КНП CdSe толщиной 4,5 МС в хлороформе добавляли аликвоты растворов различных лигандов в хлороформе, а формирование агрегатов КНП контролировали методом динамического рассеяния света (ДРС). На рис. 5 представлено изменение среднего гидродинамического размера агрегатов КНП CdSe в зависимости от времени обработки.

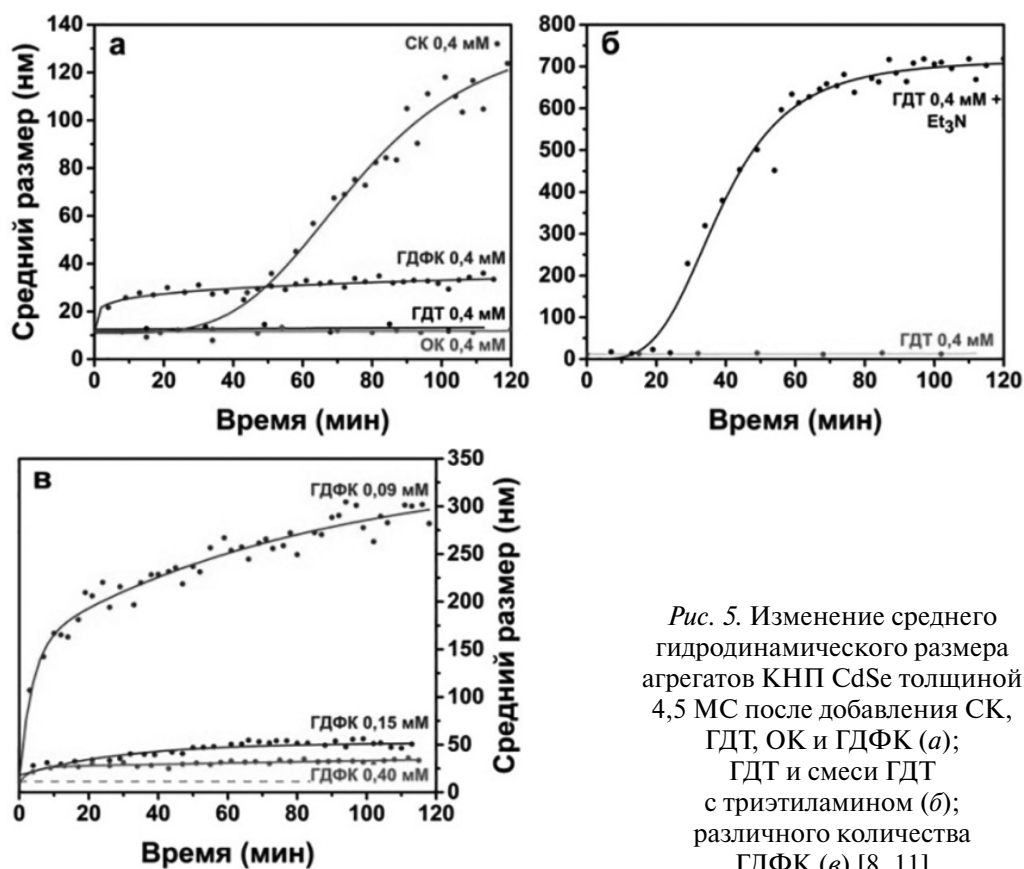


Рис. 5. Изменение среднего гидродинамического размера агрегатов КНП CdSe толщиной 4,5 МС после добавления СК, ГДТ, ОК и ГДФК (а); ГДТ и смеси ГДТ с триэтиламино (б); различного количества ГДФК (в) [8, 11]

При добавлении ГДФК агрегация начинается практически сразу после введения лиганда, а средний размер агрегатов перестает расти через ~ 10 мин. В случае СК индукционный период агрегации составляет около 30 мин, в то время как добавление такого же количества ОК не приводит к агрегации. При добавлении ГДТ к коллоидному раствору КНП CdSe образование агрегатов наблюдается только в присутствии триэтиламина как депротонирующего агента.

В ряду ГДФК–СК–ГДТ наблюдается корреляция скорости агрегации и среднего размера формируемых агрегатов с кислотностью молекул, вызывающих самосборку КНП: pK_a (ГДФК) = 2,6, pK_a (СК) = 4,8–5,6, pK_a (алкантиолы) ~ 10 –11. Это согласуется с механизмом процесса обмена лигандов X-типа, включающего стадию протонного обмена. Чем сильнее кислота, тем быстрее протекает процесс обмена лигандов и образование КНП, на поверхности которых значительная часть исходного лигандного слоя ОК замещена на вводимые лиганды. Механизм процесса агрегации КНП в слоистые суперструктуры схож с механизмом Ла Мера нуклеации и роста коллоидных наночастиц в растворе. Процесс лигандного замещения приводит к быстрому образованию большого числа малых агрегатов КНП. Затем агрегация замедляется ввиду того, что значительная часть КНП уже связана в «зародышевые» агрегаты.

Данное предположение также подтверждается тем, что при повышении концентрации вводимого лиганда образуются агрегаты меньшего размера (рис. 5, в). Среднее расстояние между КНП в агрегатах линейно возрастает с увеличением длины алкильной цепи лиганда. Это связано с тем, что наибольшее расстояние между соседними КНП в агрегате должно быть пропорционально удвоенной длине алкильной цепи молекул лигандов l_{\max} в соответствии с формулой [12]:

$$l_{\max} = 1,5 + 1,265 \cdot n_C,$$

где n_C — число атомов углерода в алкильной цепи.

Результаты измерения среднего расстояния между КНП в агрегатах меньше теоретического расстояния, равного удвоенной длине молекул лигандов, что свидетельствует о том, что при агрегации КНП происходит частичное перекрывание их лигандных оболочек. При этом отклонение измеренного расстояния от рассчитанных значений возрастает по мере увеличения длины цепи.

Современная тенденция развития химии и физики упорядоченных наноразмерных систем определяется переходом к стратегиям контролируемой самоорганизации структурных наноэлементов в ансамбли с заданным строением и свойствами. Формирование планарных структур и ультратонких покрытий из полупроводниковых нанокристаллов на межфазной границе позволяет не только исследовать закономерности поведения вещества в двумерном пространственно-ориентированном состоянии, но и создавать гибридные наносистемы для ряда практических приложений от миниатюрных сенсорных элементов до компонентов программируемых устройств и оптических переключателей.

В данном разделе представлены методики формирования тонкопленочных ансамблей латерально-ориентированных КНП CdSe в виде субмонослойных пленок на различных подложках с использованием методов Ленгмюра и Ленгмюра — Блоджетт, а также результаты исследования фундаментальных оптических свойств ансамблей латерально-ориентированных КНП.

Для получения пленок латерально-ориентированных КНП и исследования их оптических свойств был использован принцип растекания коллоидного раствора гидрофобных КНП в органическом растворителе, нанесенного на водную поверхность с последующим испарением растворителя. Полученные пленки КНП переносили с водной поверхности на подложку методом погружения или улавливания. Предложенная методика представляет собой аналог технологии Ленгмюра — Блоджетт для молекулярных систем [13]. Эта методика ограничивает круг возможных растворителей нанокристаллов, включая хлороформ, гексан, толуол, тетрахлорэтилен и др., по критерию хорошей растворимости КНП и эффективному растеканию по поверхности воды. В ходе эксперимента установлено, что оптимальным растворителем является хлороформ, в котором удастся достичь достаточной объемной концентрации КНП без потери агрегативной устойчивости.

Получение субмонослойных пленок методом Ленгмюра — Блоджетт в одноименной ванне проводили с КНП CdSe/CdS/ZnCdS типа «ядро—оболочка» в хлороформе, имеющих на поверхности лигандный монослой ГДТ. В качестве субфазы, на которую наносили коллоидный раствор КНП, использовали дистиллированную воду. После нанесения поверхностную пленку КНП сжимали подвижным барьером, при сжатии контролировали поверхностное давление с помощью весов Вильгельми. Для получения плотноупакованной пленки без дефектов сжатие проводили до достижения поверхностного давления 20–30 мН/м. В качестве подложки использовали предметное стекло с помещенной на него сеточкой для электронной микроскопии, покрытой пленкой коллодия.

Типичная изотерма поверхностного давления пленки КНП на поверхности воды, формируемая методом Ленгмюра — Блоджетт, имеет три характерных участка: 1 — пленка КНП разреженная, контакта между КНП нет, поэтому со сжатием пленки роста поверхностного давления не происходит; 2 — возникают места контакта, образование протяженной субмонослойной пленки и ее уплотнение, вследствие чего происходит рост поверхностного давления; 3 — коллапс пленки, образование трещин и формирование многослойной пленки, что значительно увеличивает скорость роста поверхностного давления. Подобный характер изменения позволяет однозначно определить величину поверхностного давления, при котором формируется монослой плотноупакованных КНП. Следует отметить, что для каждого конкретного типа КНП и лиганда поверхностное давление плотноупакованной пленки КНП различно.

На рис. 6 представлены флуоресцентные микроскопические изображения монослойной пленки КНП CdSe/CdS/ZnCdS, соответствующей различным стадиям сжатия пленки, а также характеристические ПЭМ-снимки участков монослоев КНП CdSe, полученных методом Ленгмюра — Блоджетт.

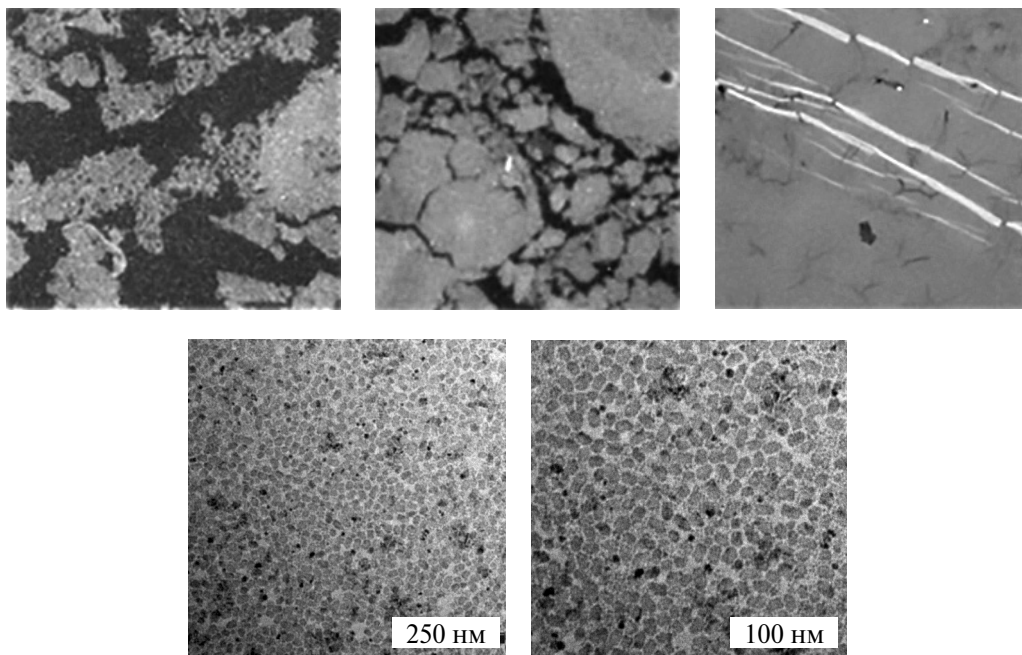


Рис. 6. Люминесцентные микроскопические снимки монослойной пленки КНП CdSe/CdS/ZnCdS от начала процесса сжатия до коллапса (вверху, слева направо). ПЭМ-снимки монослойной пленки КНП CdSe/CdS/ZnCdS (внизу)

Из рис. 6 следует, что монослойные пленки КНП, полученные методом Ленгмюра – Блоджетт, обладают латеральной ориентацией, большой однородностью и отсутствием пустых протяженных участков, что открывает возможности для применения таких пленок в фотовольтаике и дисплейных технологиях. В частности, латерально-ориентированные КНП могут испускать пространственно-направленное излучение в силу преимущественной ориентации оптического диполя в плоскости КНП. Для исследования угловых и поляризационных зависимостей ФЛ от латерально-ориентированных КНП CdSe в сотрудничестве с группой профессора У. Вогон из Технического университета в Берлине был проведен эксперимент с использованием высокоапертурной $2Dk$ -space методики. Образец монослойной пленки КНП CdSe помещали на поверхность тонкого покровного стекла и фиксировали на высокоапертурном объективе с помощью иммерсионной жидкости. ФЛ КНП CdSe возбуждали лазерным лучом, сфокусированным объективом. Луч люминесценции собирали посредством того же объектива и направляли на детектор. Угловую зависимость возбуждения ФЛ изучали путем сканирования лазерным лучом поперек апертуры объектива, а угловую зависимость ФЛ – посредством селекции угла сбора излучения от пятна возбуждения [14]. На рис. 7 представлены угловые зависимости ФЛ и возбуждения ФЛ латерально-ориентированных КНП CdSe толщиной 4,5 МС.

В качестве образца сравнения использовали монослой КТ CdSe с длиной волны ФЛ близкой к таковой для КНП CdSe толщиной 4,5 МС. КТ CdSe поглощают и излучают свет со случайной поляризацией и круговой индикатрисой в силу случайной ориентации оптического диполя в сферических наночастицах CdSe.

Сопоставление индикатрис ФЛ и возбуждения ФЛ КНП CdSe в сравнении с КТ CdSe показало гораздо большую пространственную направленность излучения от КНП CdSe по сравнению с КТ. Основным фактором, обеспечивающим пространственно-направленную ФЛ от латерально-ориентированных КНП CdSe, является пространственная ориентация оптического диполя, ответственного за излучательную рекомбинацию в области первого экситонного перехода. В отличие от сферических КТ в КНП CdSe оптический диполь ориентирован в плоскости КНП и формирует излучение, направленное преимущественно перпендикулярно плоскости КНП.

Полученные экспериментальные результаты имеют важную практическую значимость. Многослойные структуры на основе латерально-ориентированных люминесцентных КНП интересны для создания новых типов люминесцентных дисплеев, аналогичных представленным на рынке телевизорах фирмы Samsung и других на основе КТ (QDTV). В отличие от КТ, имеющих однородное пространственное излучение, дисплеи на основе КНП будут иметь более яркое и контрастное изображение и более насыщенные цвета.

ДВУМЕРНЫЕ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КНП CdSe

В данном разделе изложены результаты исследования структурных и оптических свойств нового типа атомарно-плоских полупроводниковых гетеронаноструктур с электронными гетеропереходами I и II типов, представляющих собой КНП CdSe с эпитаксиальными «крыльями» из CdS или CdTe. Для получения двумерных гетеро-КНП CdSe—CdS типа «ядро—крылья» коллоидно-химическим методом сначала синтезировали КНП CdSe толщиной 4,5 МС. Затем при температуре 200 °С проводили реакцию между прекурсорами кад-

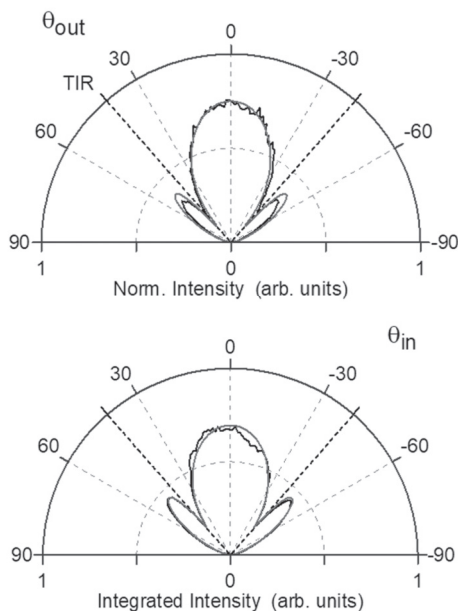


Рис. 7. Угловая зависимость ФЛ (вверху) и возбуждения ФЛ (внизу) монослоя латерально-ориентированных КНП CdSe толщиной 4,5 МС [14]

мия и серы в присутствии КНП CdSe. Путем подбора условий реакции удалось осуществить двумерный рост фазы CdS не на базальных плоскостях КНП CdSe, а на их торцах. ПЭМ-снимки КНП CdSe толщиной 4,5 МС до и после наращивания «крыльев» CdS представлены на рис. 8. Они демонстрируют, что по мере добавления прекурсоров кадмия и серы происходит увеличение латерального размера КНП. Проведенный анализ кристаллической структуры КНП CdSe до и после наращивания «крыльев» CdS методом дифракции электронов с помощью ПЭМ показал, что дифракционная картина соответствует фазам CdSe и CdS с кристаллической структурой типа цинковой обманки.

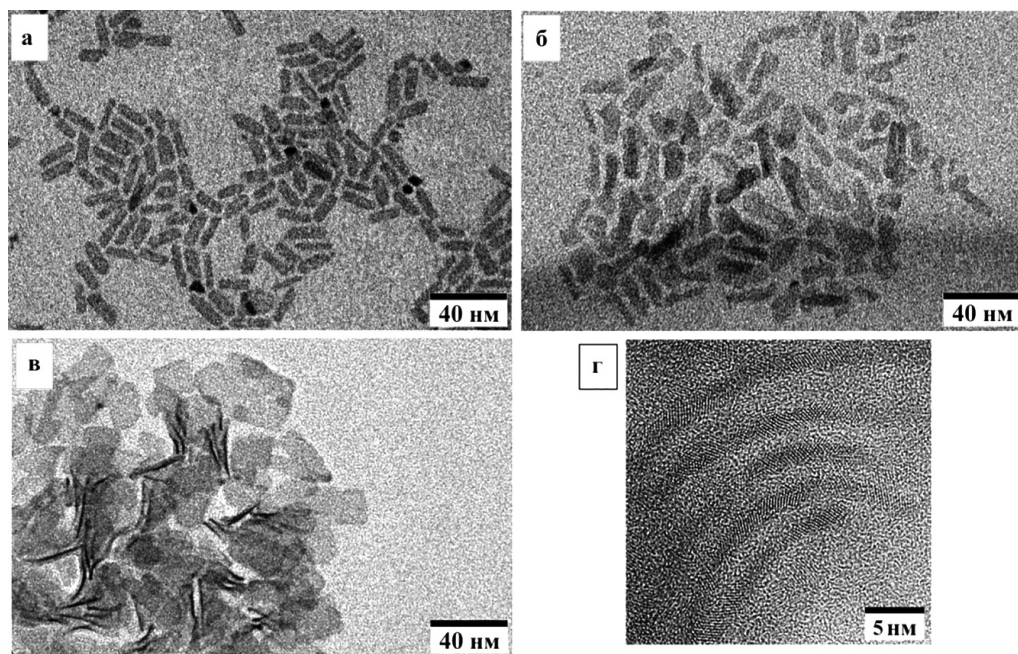


Рис. 8. ПЭМ-снимки КНП CdSe толщиной 4,5 МС до и после наращивания «крыльев» CdS: до добавления смеси прекурсоров кадмия и серы (а), после добавления 30 % прекурсоров (б), после окончания синтеза (в, г) [3, 15]

Рисунок 8 иллюстрирует ПЭМ-снимки с элементным картированием единичных плоских гетеро-КНП CdSe–CdS со структурой «ядро–крылья». Данные элементного картирования показывают, что атомы Se присутствуют только в центральной области КНП, в то время как атомы S локализованы по краям. При этом атомы кадмия равномерно распределены по всему объему КНП. Установлено, что при синтезе гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья» увеличение латерального размера исходных нанопластин CdSe обусловлено не их перекристаллизацией, а наращиванием фазы CdS с образованием двумерной гетеронаноструктуры.

Механизм формирования гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья» основан на том, что в присутствии ацетат-ионов в реакционной среде происходит блокировка роста в вертикальном направлении на базальных плоскостях КНП CdSe, а не формирование эпитаксиальной оболочки. В качестве прекурсора кадмия была использована соль относительно короткоцепочечной карбоновой кислоты, в то время как длинноцепочечные жирные кислоты могут блокировать двумерный рост сульфида кадмия по краям CdSe, тем самым провоцируя изотропный рост оболочки. Еще один фактор, провоцирующий рост CdS по краям КНП CdSe, связан с низкой реакционной способностью комплекса серы с октадеценом, в то время как рост эпитаксиальной оболочки CdS осуществляется с применением более реакционноспособных прекурсоров, таких как бис(триметилсилил)сульфан, тиацетамид, сульфиды натрия или аммония.

На рис. 9 представлены спектры оптического поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ коллоидных растворов КНП CdSe толщиной 4,5 МС до и после наращивания эпитаксиальных «крыльев» CdS различного размера. Как видно из рис. 9, а, спектр возбуждения ФЛ (кривая 3) хорошо согласуется со спектром поглощения (кривая 2) КНП CdSe. После добавления 30 % смеси прекурсоров кадмия и серы в спектре поглощения наблюдается новая полоса с максимумом при $\lambda = 410$ нм, интенсивность которой растет по мере

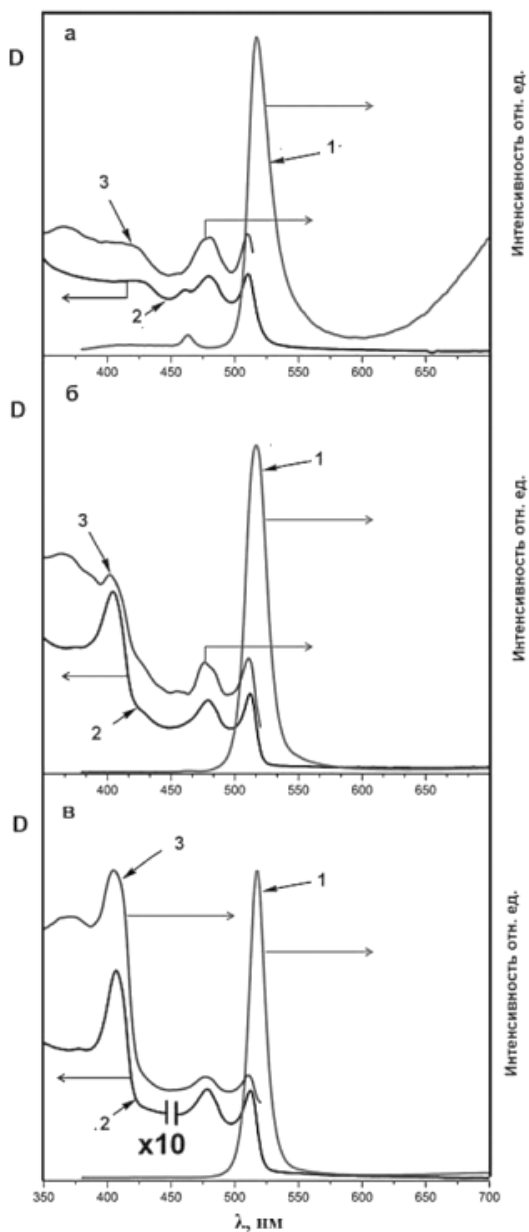


Рис. 9. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) (1), поглощения (2) и возбуждения ФЛ ($\lambda_{\text{рег}} = 525$ нм) (3) КНП CdSe толщиной 4,5 МС до и после наращивания «крыльев» CdS: до добавления смеси прекурсоров кадмия и серы (а), после добавления 30 % прекурсоров (б), после окончания синтеза (в) [3, 15]

добавления прекурсоров CdS. Однако в спектрах ФЛ не наблюдается появления каких-либо новых полос, связанных с этим оптическим переходом. В то же время спектр возбуждения ФЛ полностью соответствует спектру поглощения, в том числе на нем появляется полоса с максимумом на 410 нм, что свидетельствует о формировании гетеронаноструктуры с эффективным переносом энергии или заряда между элементами наногетероструктуры.

Оптический переход при $\lambda = 410$ нм, возникающий в спектрах поглощения после добавления прекурсоров CdS к КНП CdSe, соответствует полосе первого экситонного перехода атомарно-плоских нанопластинок CdS толщиной 4,5 МС, что доказывает эпитаксиальный характер роста атомарно-плоских «крыльев» сульфида кадмия на торцах КНП CdSe. Таким образом, в данных гетеро-КНП CdSe–CdS реализуется эффект «фотонной антенны», который состоит в переносе фотогенерируемых электронно-дырочных пар, возбуждаемых при поглощении фотонов в «крыльях» более широкозонного CdS, на ядро КНП CdSe, где происходит их излучательная рекомбинация (рис. 10).

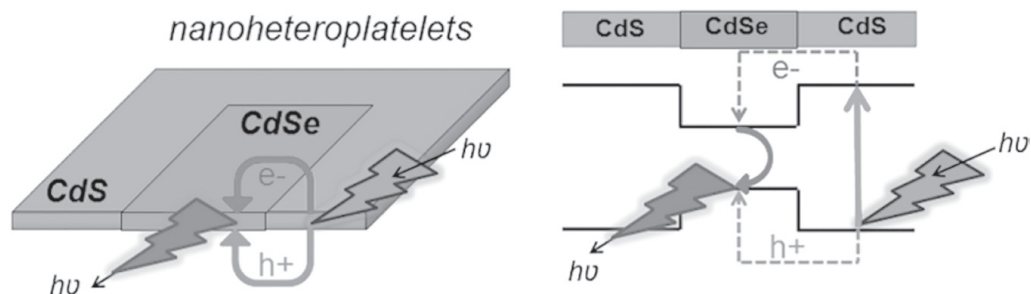


Рис. 10. Принцип действия «фотонной антенны» в полупроводниковых гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья» [15]

Разработанная методика синтеза гетеро-КНП CdSe–CdS использована для получения других типов двумерных коллоидных гетероструктур CdSe–CdTe и CdTe–CdSe типа «ядро–крылья» II типа. Для формирования гетеро-КНП CdSe–CdTe в качестве стартовых ядер использовали аналогичные КНП CdSe толщиной 4,5 МС. Путем замены прекурсора халькогена натриоктилфосфинтеллурид в присутствии ацетат-ионов был обеспечен эпитаксиальный рост CdTe на торцах КНП CdSe. На рис. 11 приведены ПЭМ-снимки ядер CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) наращивания «крыльев» CdTe, а также элементное картирование. Видно, что после наращивания крыльев CdTe латеральный размер КНП возрастает по всем направлениям, что согласуется с предыдущими результатами по формированию аналогичных гетеро-КНП CdSe–CdS [15].

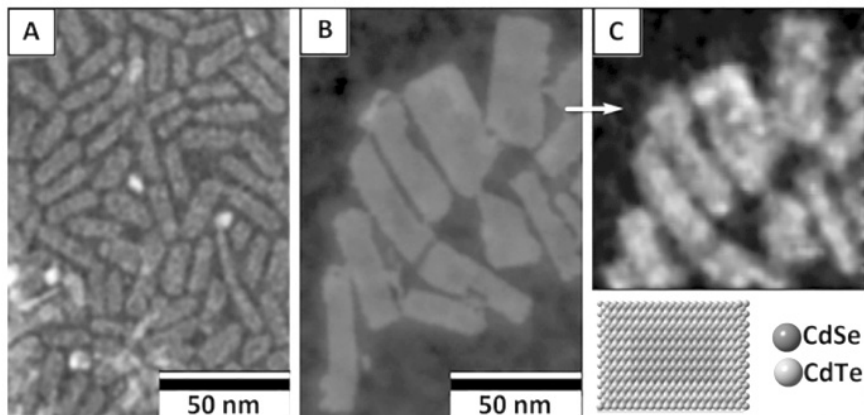


Рис. 11. ПЭМ-снимки ядер КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) наращивания «крыльев» CdTe и элементное картирование КНП CdSe–CdTe (в) [16]

Карта распределения атомов кадмия, селена и теллура по объему КНП показывает, что атомы селена сосредоточены в ядре гетероструктуры, а атомы теллура — в «крыльях». В то же время атомы кадмия равномерно распределены по всей структуре. Таким образом, данные элементного картирования указывают, что при таких условиях реакции наблюдается двумерный рост фазы CdTe только на боковых гранях КНП CdSe.

Спектры оптического поглощения и ФЛ КНП CdSe до и после формирования «крыльев» CdTe, представленные на рис. 12, показывают, что при формировании фазы CdTe спектральное положение полос поглощения КНП CdSe остается практически неизменным. При этом наблюдается появление новой полосы поглощения при $\lambda = 556$ нм, которая может быть отнесена к оптическому переходу, характерному для индивидуальных КНП CdTe толщиной 4,5 МС.

В спектрах ФЛ гетеронанопластин CdSe–CdTe наблюдается исчезновение полосы ФЛ при $\lambda = 510$ нм, характерной для первого экситонного перехода в КНП CdSe, и одновременное появление новой полосы ФЛ при $\lambda = 662$ нм, которая не может быть отнесена к прямым экситонным переходам в КНП CdSe или CdTe толщиной 4,5 МС. Формирование подобной полосы ФЛ с большим стоксовым сдвигом относительно полос поглощения является отличительной особенностью гетероструктур с оптическим переходом II типа. Образование сопряженной полупроводниковой гетероструктуры с переходом II типа также подтверждается тем, что спектр возбуждения полосы ФЛ при $\lambda = 662$ нм гетеронанопластин CdSe–CdTe соответствует спектру поглощения гетеронанопластин. Это свидетельствует о том, что данная полоса ФЛ возбуждается как за счет фазы CdSe, так и фазы CdTe. Схожими оптическими свойствами обладают и инвертированные гетеро-КНП CdTe–CdSe, полученные путем формирования «крыльев» CdSe на КНП CdTe.

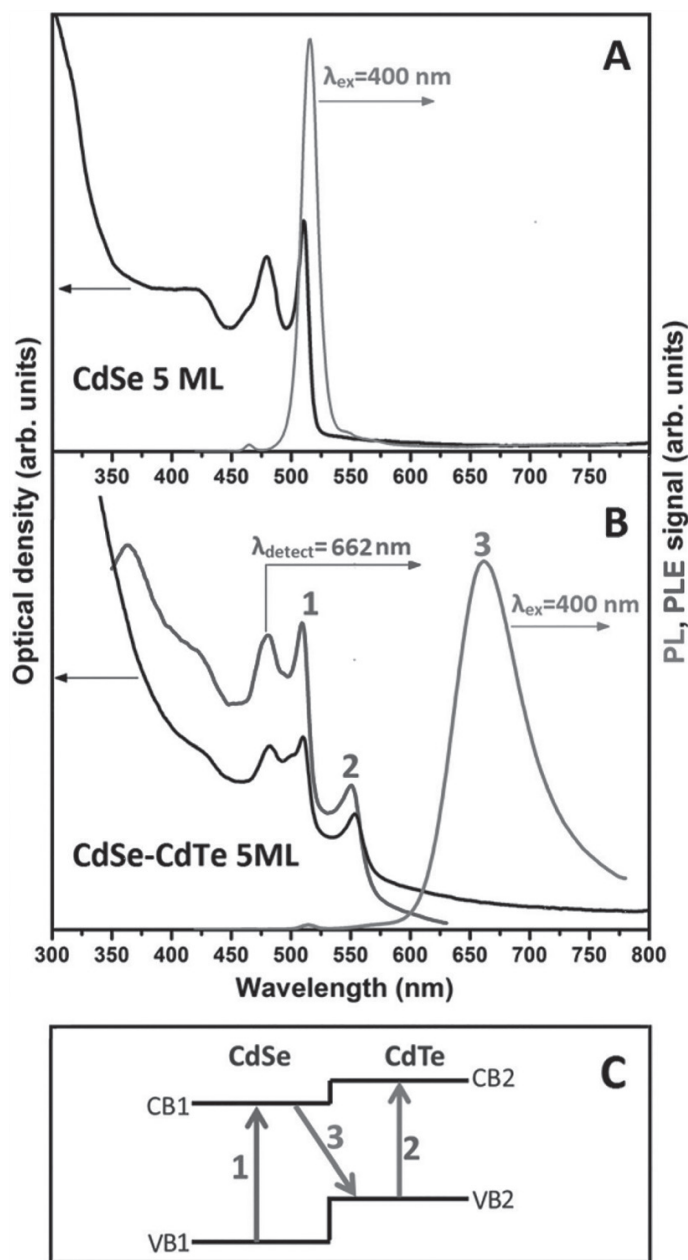
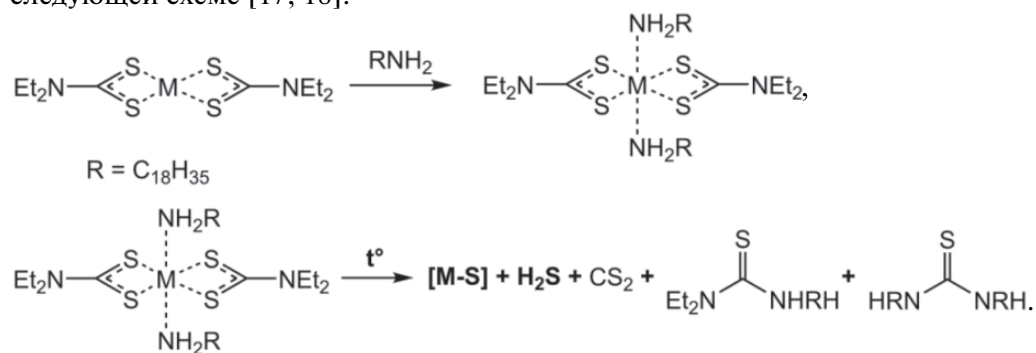


Рис. 12. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ ядер КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) формирования «крыльев» CdTe и схематическая диаграмма энергетических уровней и оптических переходов в системе CdSe–CdTe (в) [16]

Для практических приложений КНП, таких как биомедицина или дисплейные технологии, наиболее предпочтительными являются полупроводниковые гетерокристаллы типа «ядро—оболочка», поскольку оболочка защищает ядро от фото- и химической деградации, а также увеличивает квантовый выход ФЛ. В случае КНП CdSe формирование полноценной оболочки возможно при отходе от условий двумерного горизонтального эпитаксиального роста на торцах КНП, как в случае гетеро-КНП типа «ядро—крылья». Для вертикального эпитаксиального роста оболочки CdS на базальных плоскостях CdSe необходимо отсутствие в реакционной смеси ацетат-ионов.

Для осаждения оболочки CdS использовали метод разложения диэтилдитиокарбаматов кадмия $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ в присутствии олеиламина. При нагревании реакционной смеси олеиламин взаимодействует с $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ с образованием H_2S и реакционноспособных «мономеров» $[\text{M}-\text{S}]$ ($\text{M} = \text{Cd}$) согласно следующей схеме [17, 18]:



Однако наличие высоко реакционноспособного H_2S и «мономера» $[\text{M}-\text{S}]$ обычно приводит к формированию отдельной фазы CdS без образования гомогенной эпитаксиальной оболочки CdS. На рис. 13 представлены ПЭМ-снимки исходных КНП CdSe до и после наращивания оболочки CdS с использованием $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ в качестве комбинированного прекурсора. Видно, что осаждение фазы CdS сопровождается формированием «отростков» преимущественно на вершинах КНП CdSe. Данные элементного картирования КНП CdSe/CdS показывают, что «отростки» состоят только из фазы CdS, что свидетельствует в пользу прямой реакции $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ с олеиламином, а также отсутствия перекристаллизации КНП CdSe и диффузии атомов селена в оболочку. При этом атомы серы распределены равномерно по всей структуре. Это указывает на формирование CdS не только в виде «отростков», но и в виде тонкой оболочки на базальных плоскостях КНП CdSe.

На рис. 14 представлены спектры поглощения и ФЛ КНП CdSe до и после формирования фазы CdS с использованием $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ в качестве комбинированного прекурсора.

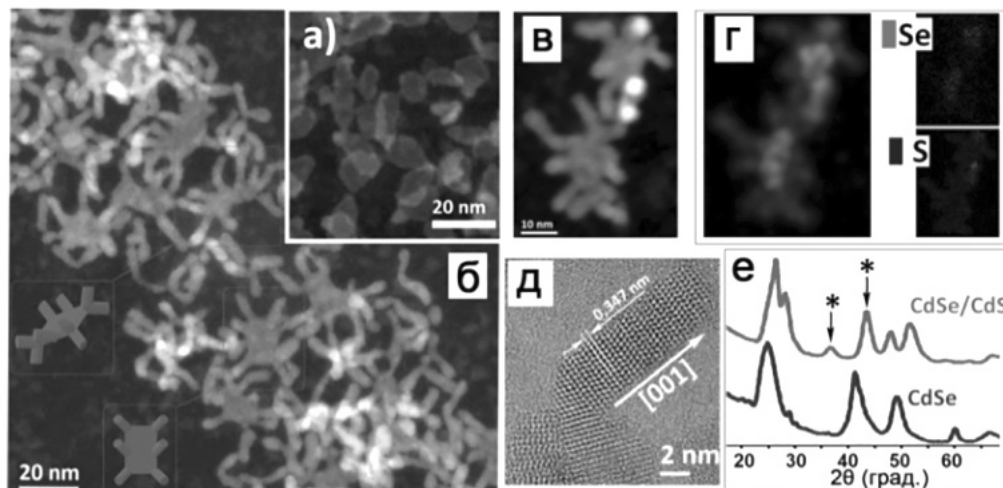


Рис. 13. ПЭМ-снимки КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) наращивания оболочки CdS с использованием $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ в качестве комбинированного прекурсора. ПЭМ-снимок единичных КНП CdSe/CdS (в); соответствующие данные элементного картирования и отдельные карты распределения атомов серы и селена (г). ПЭМ-снимок высокого разрешения отдельного «отростка» (д) и рентгенограммы порошков КНП CdSe и CdSe/CdS (е) [8, 19]

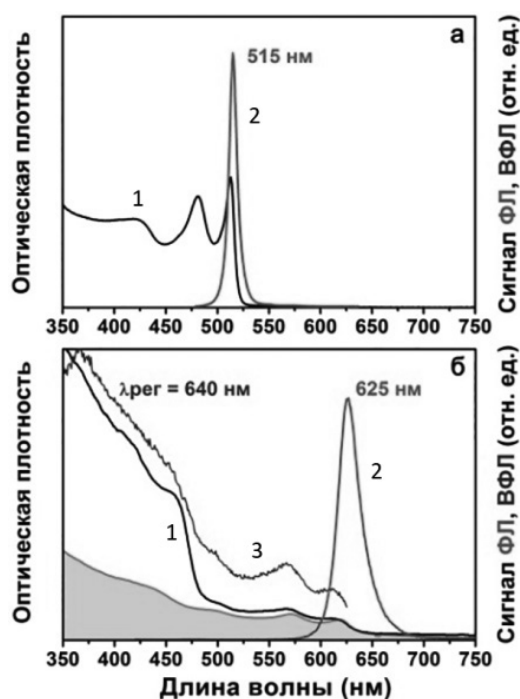


Рис. 14. Спектры поглощения (1), ФЛ (2) и возбуждения ФЛ (3) КНП CdSe толщиной 4,5 МС до (а) и после (б) осаждения CdS с использованием $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ в качестве комбинированного прекурсора [8, 19]

Формирование фазы CdS приводит к сдвигу полос поглощения и ФЛ в длинноволновую область, что указывает на формирование оболочки CdS на базальных плоскостях КНП и связано с изменением диэлектрического окружения и ослаблением режима размерного квантования для экситонов в ядре CdSe.

В спектре поглощения гетеро-КНП CdSe–CdS наблюдаются увеличение интенсивности поглощения света с длиной волны $\lambda < 460$ нм и появление широкой полосы с максимумом при $\lambda \sim 460$ нм, которую можно отнести к поглощению света фазой CdS. При этом спектр возбуждения полосы ФЛ при $\lambda = 640$ нм в гетеро-КНП CdSe–CdS совпадает со спектром поглощения. Это указывает на то, что появление новой полосы не связано с формированием отдельной фазы CdS за счет побочного процесса гомогенной нуклеации CdS в растворе, а обусловлено сопряжением электронных подсистем CdS и CdSe в гетероструктуре. «Отростки» CdS вносят основной вклад в поглощение света в коротковолновой области при $\lambda < 460$ нм и играют роль «фотонных антенн» аналогично рассмотренным ранее гетеро-КНП CdSe–CdS типа «ядро–крылья».

Поскольку КНП CdSe имеют кубическую кристаллическую структуру, а данные ПЭМ высокого разрешения индивидуального «отростка» CdS и РФЭ указывают на гексагональную структуру, сделан вывод о том, что длинная ось «отростка» совпадает с направлением $\langle 111 \rangle$ кубической решетки КНП CdSe, а его рост происходит в эпитаксиальном режиме на плоскостях (111) вдоль направления $\langle 001 \rangle$ гексагональной решетки CdS (рис. 15).

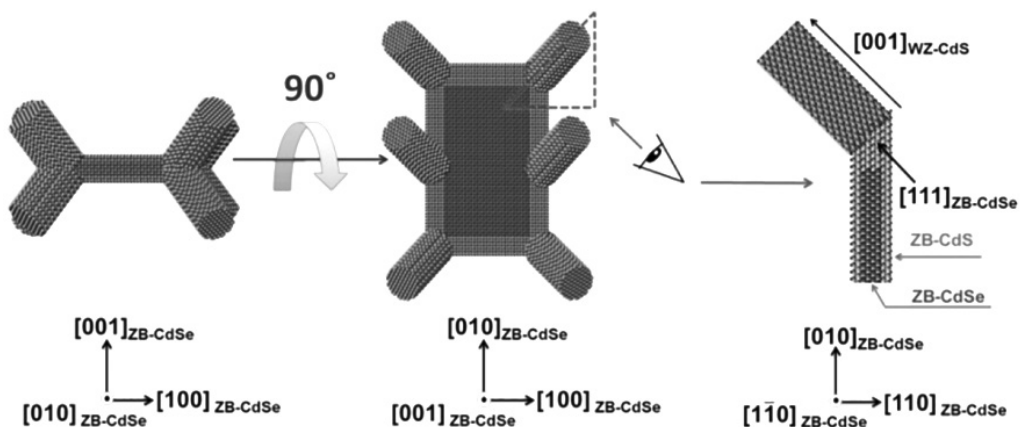


Рис. 15. Схема строения КНП CdSe–CdS [19]

Аналогичный механизм роста обуславливает формирование тетраподов CdSe, CdSe/CdS и CdSe/CdTe, в которых наблюдается рост стержнеобразных «отростков» со структурой вюрцита вдоль оси c на плоскостях (111) ядра со структурой сфалерита [20]. Образование гетероструктур, состоящих из фрагментов различной размерности с различающейся кристаллической структурой,

рой, связано с возможностью халькогенидов кадмия формировать политипы «сфалерит–вюрцит», то есть структуры с разной последовательностью укладки слоев с идентичным расположением атомов Cd и Se. Наличие в реакционной смеси специфических лигандов, в частности олеиламина, провоцирует одномерный рост гексагональной фазы CdS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контроль геометрии квантоворазмерных полупроводниковых нанокристаллов в процессе их коллоидно-химического синтеза и перехода от 0D к 1D КНП позволил обнаружить ряд новых фундаментальных научных эффектов по влиянию морфологии нанокристаллов, их поверхностных свойств на оптические эффекты, связанные с возбуждением и релаксацией электронно-дырочных пар. В частности, тип молекул, формирующих поверхностную лигандную оболочку, оказывает существенное влияние на деформацию кристаллической решетки нанопластин и, как следствие, их электронные и оптические свойства. Данный эффект может быть использован в оптических сенсорах на специфические молекулы в газовой и жидкой фазах, которые способны адсорбироваться на поверхности нанопластин. В то же время контролируемый лигандной оболочкой процесс самоассамблирования нанопластин в слоистые агрегаты позволяет получать модельные объекты для исследования коллективных электронных состояний и процессов переноса энергии/заряда в ансамблях двумерных нанокристаллов.

Возможность управления анизотропным ростом в КНП позволяет создавать уникальные гетеронаноструктуры, включающие нанопластины типа «ядро–крылья» и такие экзотические объекты, как «ядро–отростки», обладающие свойствами «фотонной антенны». Подобные нанокристаллы могут быть перспективными оптическими элементами фотовольтаических систем и люминесцентных конверторов света благодаря эффективному поглощению света в широком спектральном диапазоне, превращая его в узкополосное длинноволновое излучение или генерируя пространственно-разделенные заряды.

Практическое применение квантовых нанопластин в дисплейных технологиях связано с возможностью формирования на их основе тонкопленочных слоев, в том числе с контролируемой пространственной ориентацией. Формирование пространственно-направленного излучения от латерально-ориентированных КНП может позволить повысить яркость и цветовой контраст изображения. Кроме того, люминесцентные конверторы солнечного света на основе латерально-ориентированных КНП могут быть более эффективными для использования в фотовольтаических устройствах, чем классические сферические квантовые точки. Оставшиеся за рамками данного обзора результаты по оценке эффективности двухфотонного возбуждения ФЛ КНП CdSe ИК-лазером указывают на их значительный потенциал практического применения в биомедицине в качестве флуоресцентных маркеров с двухфотон-

ным возбуждением, позволяющих уменьшить автофлуоресцентный фон от клеток и тканей.

Работа выполнена в рамках задания 2.1.04.01 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганхимия», 2021–2025 гг.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Yoffe A. D.* Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems // *Adv. Phys.* 2001. Vol. 50, № 1. P. 1–208.
2. *Achtstein A. W., Schliwa A., Prudnikau A.* [et al.]. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 6. P. 3151–3157.
3. *Прудников А. В.* Синтез и исследование структурных и оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ различной морфологии и химического состава : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. Минск : БГУ, 2017.
4. *Cooper J. K., Franco A. M., Gul S.* [et al.]. Characterization of Primary Amine Capped CdSe, ZnSe, and ZnS Quantum Dots by FT-IR: Determination of Surface Bonding Interaction and Identification of Selective Desorption // *Langmuir.* 2011. Vol. 27, № 13. P. 8486–8493.
5. *Hostetler M. J., Stokes J. J., Murray R. W.* Infrared Spectroscopy of Three-Dimensional Self-Assembled Monolayers: *n*-Alkanethiolate Monolayers on Gold Cluster Compounds // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, № 6. P. 3604–3612.
6. *Chen D., Gao Y., Chen Y.* [et al.]. Structure Identification of Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Atomic Flat Basal Planes // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15, № 7. P. 4477–4482.
7. *Antanovich A., Achtstein A. W., Matsukovich A.* [et al.]. A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: the impact of an organic ligand shell // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9, № 45. P. 18042–18053.
8. *Антанович А. В.* Получение, структура и физико-химические свойства коллоидных двумерных полупроводниковых наночастиц и их ансамблей : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21. Минск : БГУ, 2018.
9. *Abécassis B., Tessier M. D., Davidson P., Dubertret B.* Self-assembly of CdSe nanoplatelets into giant micrometer-scale needles emitting polarized light // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 2. P. 710–715.
10. *Guzelturk B., Erdem O., Olutas M.* [et al.]. Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 12. P. 12524–12533.
11. *Antanovich A., Prudnikau A., Matsukovich A.* [et al.]. Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Stacks of Controlled Size Induced by Ligand Exchange // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 10. P. 5764–5775.
12. *Tanford C.* Micelle shape and size // *J. Phys. Chem.* 1972. Vol. 76, № 21. P. 3020–3024.
13. *Ulman A.* An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly. New York : Academic Press, Inc., 1991. P. 101–130.
14. *Scott R., Heckmann J., Prudnikau A. V.* [et al.]. Directed Emission of CdSe Nanoplatelets Originating from Strongly Anisotropic 2D Electronic Structure // *Nature Nanotechnol.* 2017. Vol. 12. P. 1155–1160.

15. *Prudnikau A., Chuvilin M., Artemyev M.* CdSe–CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 39. P. 14476–14479.
16. *Antanovich A. V., Prudnikau A. V., Melnikau D.* [et al.]. Colloidal synthesis and optical properties of type-II CdSe–CdTe and inverted CdTe–CdSe core–wing heteronano-platelets // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 17. P. 8084–8092.
17. *Dirksen A., Nieuwenhuizen P. J., Hoogenraad M.* [et al.]. New mechanism for the reaction of amines with zinc dithiocarbamates // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 79, № 6. P. 1074–1083.
18. *Jung Y. K., Kim J. I., Lee J.-K.* Thermal Decomposition Mechanism of Single-Molecule Precursors Forming Metal Sulfide Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 1. P. 178–184.
19. *Antanovich A., Prudnikau A., Grzhegorzhevskii K.* [et al.]. Colloidal branched CdSe/CdS “nanospiders” with 2D/1D heterostructure // *Nanotechnology*. 2018. Vol. 29, № 39. P. 395604.
20. *Milliron D. J., Hughes S. M., Cui Y.* [et al.]. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology // *Nature*. 2004. Vol. 430, № 6996. P. 190–195.

Поступила в редакцию 19.07.2021

УДК 541.138

А. С. БОКОВЕЦ^{1,2}, Е. Н. АНИСКЕВИЧ^{1,2}, Г. А. РАГОЙША¹,
Н. ЦЫНЦАРУ^{3,4}, Х. ЦЕСИУЛИС^{3,5}, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ²

ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ СО СВЕРХРЕШЕТОЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Вильнюсский университет, Вильнюс, Литва

⁴Институт прикладной физики, Кишинев, Молдова

⁵ЗАО “Elektronikos Perdirbimo Technologijos”, Вильнюс, Литва

Электрохимия предоставляет эффективный способ формирования адатомных слоев металлов на халькогенидах металлов при потенциале, большем равновесного потенциала $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. Слоистая структура кристаллов халькогенида в случае теллурида висмута дает дополнительную возможность объединения двух адатомных слоев висмута в бислой, внедряемый в ходе электроосаждения теллурида висмута по плоскостям Ван-дер-Ваальса слоистой структуры. В статье рассмотрен разработанный с учетом этой возможности метод импульсного электросинтеза сверхрешеточных структур $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, перспективных в качестве основы новых термоэлектрических материалов. Показаны также процессы электрохимического модифицирования этих сверхрешеточных материалов с использованием селективного анодного окисления в них бислоев висмута.

Electrochemistry provides an efficient method of metal adlayer electrochemical deposition onto metal chalcogenide above the reversible potential $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. The layered structure of chalcogenide crystals in the case of bismuth telluride provides the additional opportunity of joining the two bismuth adlayers in a bilayer which is introduced in van der Waals planes of bismuth telluride crystal structure during electrodeposition. The paper presents the results of experimental implementation of this opportunity in the method of pulsed electrodeposition of $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ superlattices which are attractive as a starting material in new thermoelectric materials design. Also, prospects of electrochemical modification of such superlattices are discussed based on results of selective anodic oxidation of bismuth bilayers in the superlattices.

Ключевые слова: теллурид висмута; висмут; адатомный слой; сверхрешетка; электроосаждение; анодное окисление.

Keywords: bismuth telluride; bismuth; adlayer; superlattice; electrodeposition; anodic oxidation.

Теллурид висмута является одним из наилучших термоэлектриков [1, 2], что в значительной мере обуславливает интерес к электрохимии самого теллурида висмута и материалов на его основе [3–6]. Эффективность материала

как термоэлектрика характеризуется безразмерной величиной термоэлектрической добротности ZT :

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa, \quad (1)$$

где α — коэффициент Зеебека; σ — удельная электрическая проводимость; T — абсолютная температура; κ — сумма электронной и решеточной составляющих теплопроводности.

Как видно из выражения (1), для достижения высокой эффективности термоэлектрика необходимо обеспечить высокую электропроводность при малой теплопроводности. Трудность решения этой задачи обусловлена взаимосвязью величин, входящих в уравнение (1): факторы, способствующие высокой электропроводности, как правило, обеспечивают и высокую теплопроводность. Преодолеть ограничение термоэлектрической добротности, обусловленное взаимосвязью электропроводности и теплопроводности, удастся, используя методы наноструктурирования [7–8]. С этим связан большой интерес к электрохимическому осаждению наночастиц теллурида висмута [9–19].

В ряду наноструктурированных материалов на основе теллурида висмута сверхрешеточные структуры с общей формулой $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ вызывают особый интерес в связи с преодолением в них компромисса между электропроводностью и теплопроводностью [20–23], характерного для объектов большого размера. Достижению малой величины κ и, следовательно, большой ZT (уравнение 1) в сверхрешеточных материалах на основе теллурида висмута и висмута может дополнительно способствовать контролируемое формирование дефектов в слоях висмута, внедряемых между слоями теллурида висмута [20, 23]. В настоящей работе рассмотрены результаты совместного исследования ее авторов, целью которого являлось как электрохимическое получение сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, так и их последующие электрохимически стимулируемые преобразования.

СТРУКТУРА СВЕРХРЕШЕТОК $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Сверхрешетки $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ имеют структуру, производную от слоистой структуры кристалла теллурида висмута (рис. 1). Между пятью чередующимися слоями атомов висмута и теллура, принадлежащих теллуриду висмута (будем далее обозначать фрагмент толщиной в пять атомов аббревиатурой Q_{BiTe} от принятого в англоязычной литературе названия *quintuple*), в плоскостях, разделяющих слабо связанные атомы теллура соседних Q_{BiTe} (плоскости Ван-дер-Ваальса в слоистой структуре теллурида висмута), размещаются два атомных слоя висмута (эти слои будем обозначать Bi_2). Данная структура подтверждена теоретически результатами квантово-химических расчетов, выполненных методом функционала плотности, и экспериментально анализом рентгенограмм электроосажденных пленок методом подбора параметров субъядер [3]. Структура и термоэлектрические свойства сверхрешеток ряда $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, полученных неэлектрохимическими методами, рассмотрены в работах [21–22].

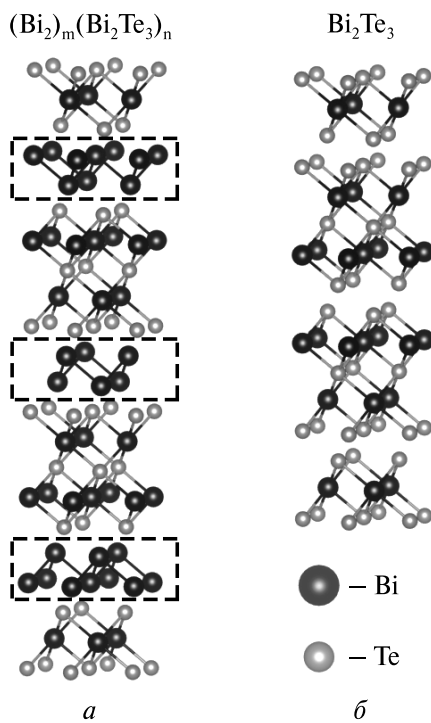


Рис. 1. Кристаллические структуры представителя сверхрешеток ряда $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (а), а также теллурида висмута Bi_2Te_3 (б). Штриховой рамкой выделены фрагменты бислоев висмута

Когда внедрение бислоев Bi_2 между Q_{BiTe} происходит случайным образом, структура не имеет периодического характера в направлении, перпендикулярном плоскостям Ван-дер-Ваальса. Максимальное содержание висмута в сверхрешетках, сформированных чередованием Bi_2 и Q_{BiTe} , соответствует формуле Bi_4Te_3 . Бислои Bi_2 в этом случае внедрены между всеми Q_{BiTe} исходной структуры теллурида висмута. Данная структура показана на рис. 1, а. При соотношении количества атомов висмута и теллура в системе $\text{Bi}-\text{Te}$, большем 4 : 3, может также образоваться структура, соответствующая формуле Bi_2Te , в последней бислои Bi_2 объединены в пары между Q_{BiTe} [3, 21].

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Бислои Bi_2 в сверхрешетке $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ фактически представляет собой два объединенных адатомных слоя висмута, связанных с разными слоями теллурида висмута [24]. Родство бислоя Bi_2 с адатомными слоями подсказывает путь к синтезу сверхрешеток через электроосаждение адатомного слоя висмута на теллуриде висмута. Электрохимия адатомных слоев металлов и их

электроосаждение на халькогениды металлов подробно рассмотрены нами в статьях [24–34].

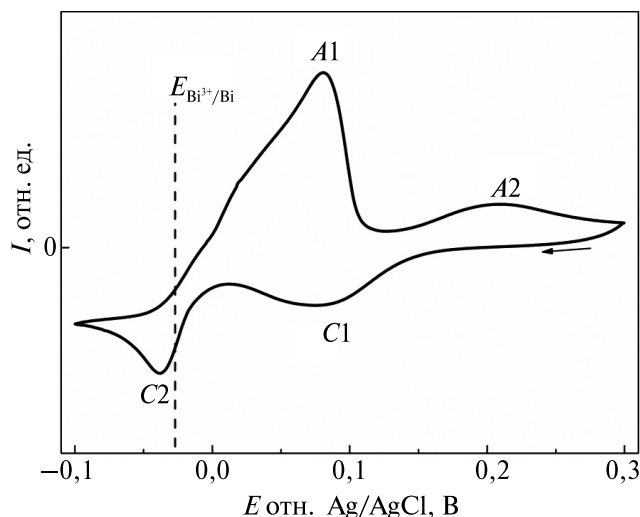


Рис. 2. Типичная циклическая вольтамперограмма Bi_2Te_3 -электрода в азотнокислом растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Катодные пики: C1 — осаждение адатомного слоя висмута, C2 — осаждение металлического висмута; анодные пики: A1 — металлический висмут, A2 — адатомный слой висмута

Суть явления заключается в электроосаждении одного атомного слоя металла на поверхность халькогенида металла при характерном потенциале (потенциале *upd*), значительно превышающем соответствующий равновесный потенциал $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. На циклической вольтамперограмме на рис. 2 показаны потенциалы электроосаждения (C1) и анодного окисления (A2) адатомного слоя висмута на теллуриде висмута вместе с потенциалами электроосаждения (C2) и анодного окисления (A1) металлического висмута, а также равновесный потенциал редокс-системы Bi^{3+}/Bi . Рисунок иллюстрирует важную для электросинтеза сверхрешеток особенность электроосаждения адатомного слоя висмута — данный процесс протекает при потенциале анодного окисления металлического висмута. Используя такую особенность, оказалось возможным селективно осаждать висмут в виде адатомного слоя с исключением электроосаждения металлического висмута. Потенциал анодного окисления бислоев Bi_2 в сверхрешеточных структурах $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, как и потенциал анодного окисления адатомных слоев висмута на теллуриде висмута, существенно превышает равновесный потенциал $E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$, поэтому селективность электроосаждения с защитой от формирования частиц металлического висмута возможна и при электрохимическом формировании бислоев Bi_2 .

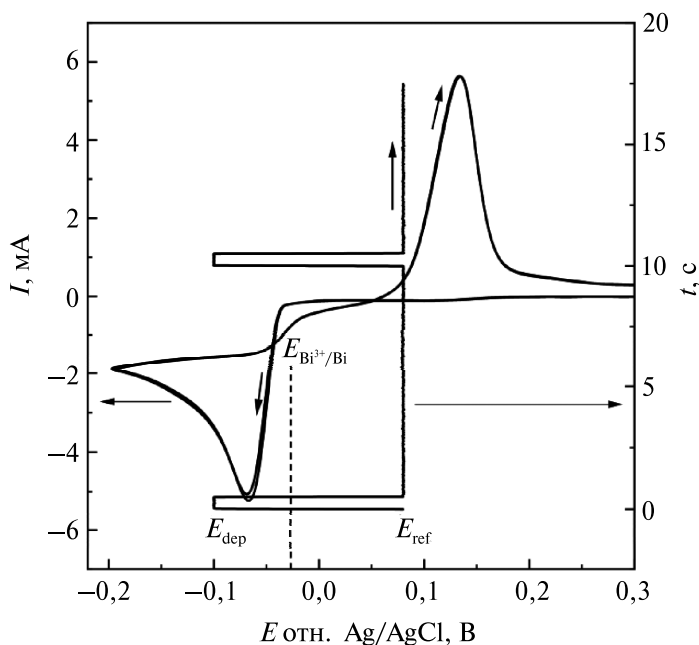


Рис. 3. Профиль импульсного потенциала осаждения
сверхрешетки $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, наложенный
на циклическую вольтамперограмму.
Состав раствора: $8,75 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3$, $1,25 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ TeO}_2$,
 $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$; $dE/dt = 10 \text{ мВ/с}$; стрелками показаны
направление сканирования потенциала, направление
временной шкалы импульса и соответствующие оси ординат

В виде примеси к теллуриду висмута $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ можно осаждать электрохимически даже в условиях обычного потенциостатического или потенциодинамического электроосаждения теллурида висмута из раствора, содержащего прекурсоры – растворимые соединения $\text{Bi}(\text{III})$, обычно нитрат висмута, и $\text{Te}(\text{IV})$. В качестве последнего используют азотнокислый раствор TeO_2 , причем концентрация $\text{Bi}(\text{III})$ для соосаждения сверхрешеточной структуры должна быть выше, чем при обычном электроосаждении Bi_2Te_3 .

Электроосаждение Bi_2Te_3 и его механизм рассмотрены в работе [4]. Для получения индивидуального $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ разработана специальная методика импульсного электроосаждения, рассмотренная в работе [3]. Суть данной методики заключается в потенциостатическом контроле и периодическом переключении двух потенциалов (рис. 3): E_{dep} – потенциала, при котором протекает собственно электроосаждение и потенциала E_{ref} (аббревиатура от англ. *refinement* – очистка, улучшение). Первый потенциал выбирают в области электроосаждения теллурида висмута. При этом потенциале может осаждаться

сразу несколько продуктов, поэтому для получения индивидуального продукта $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ после короткого импульса при E_{dep} потенциал переключают на E_{ref} , значение которого находится в области анодного окисления металлического висмута, $E_{\text{ref}} > E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$. E_{ref} выбирают, однако, не очень высоким для предотвращения анодного окисления адатомного слоя висмута, который также формируется на теллуриде висмута в условиях электроосаждения последнего. В зависимости от состава раствора и параметров импульсов в режиме периодического чередования импульсов электроосаждения и очистки происходит внедрение Bi_2 между слоями Q_{BiTe} с разной частотой в электроосаждаемом $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, вплоть до заполнения всех плоскостей Ван-дер-Ваальса бислоями. Это контролируют количественным анализом содержания теллура и висмута в продукте электроосаждения и параметрами субъязычки, определяемыми анализом рентгенограмм [3]. Импульсное электроосаждение используют довольно широко при получении различных материалов, в том числе пленок теллурида висмута [35]. Обычно импульсный режим обеспечивает оптимальные условия зарождения и роста осаждаемых частиц и является средством контроля структуры и морфологии получаемых пленок. При осаждении двухкомпонентных материалов важна возможность отдельного контроля варьированием величины потенциала на каждой из стадий импульсного изменения потенциала разных совместно протекающих реакций.

Висмут в бислоях Bi_2 находится в состоянии Bi^0 , что было установлено в работе [3] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов, осажженных в условиях, исключавших присутствие металлического висмута. При очень высоком соотношении концентраций Bi(III) и Te(IV) в процессе импульсного электроосаждения может получаться и продукт с атомным соотношением $\text{Bi} : \text{Te}$, превышающим $4 : 3$, т. е. содержащий двойные бислои висмута. В sdвоенных бислоях два внутренних атомных слоя не связаны непосредственно с теллуридом висмута. Тем не менее их потенциал анодного окисления также существенно превышает потенциал анодного окисления металлического висмута. Поэтому в случае импульсного электроосаждения сверхрешеток они могут быть сохранены при потенциале анодного окисления металлического висмута на стадии очистки.

Контроль морфологии электрохимически формируемой пленки $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ параметрами импульса рассмотрен в работе [36]. На рис. 4 показано влияние на характер электроосаждения основных параметров импульсов (частоты f , скважности γ , характеризующей часть времени в импульсе, приходящегося на активную фазу), а также влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) — додецилсульфата натрия.

Более длительное по сравнению с продолжительностью активной фазы электроосаждения выдерживание электрода при потенциале E_{ref} требуется не только для получения чистого продукта, как было установлено ранее [3], но и, как видно из рис. 4, для обеспечения равномерного осаждения при

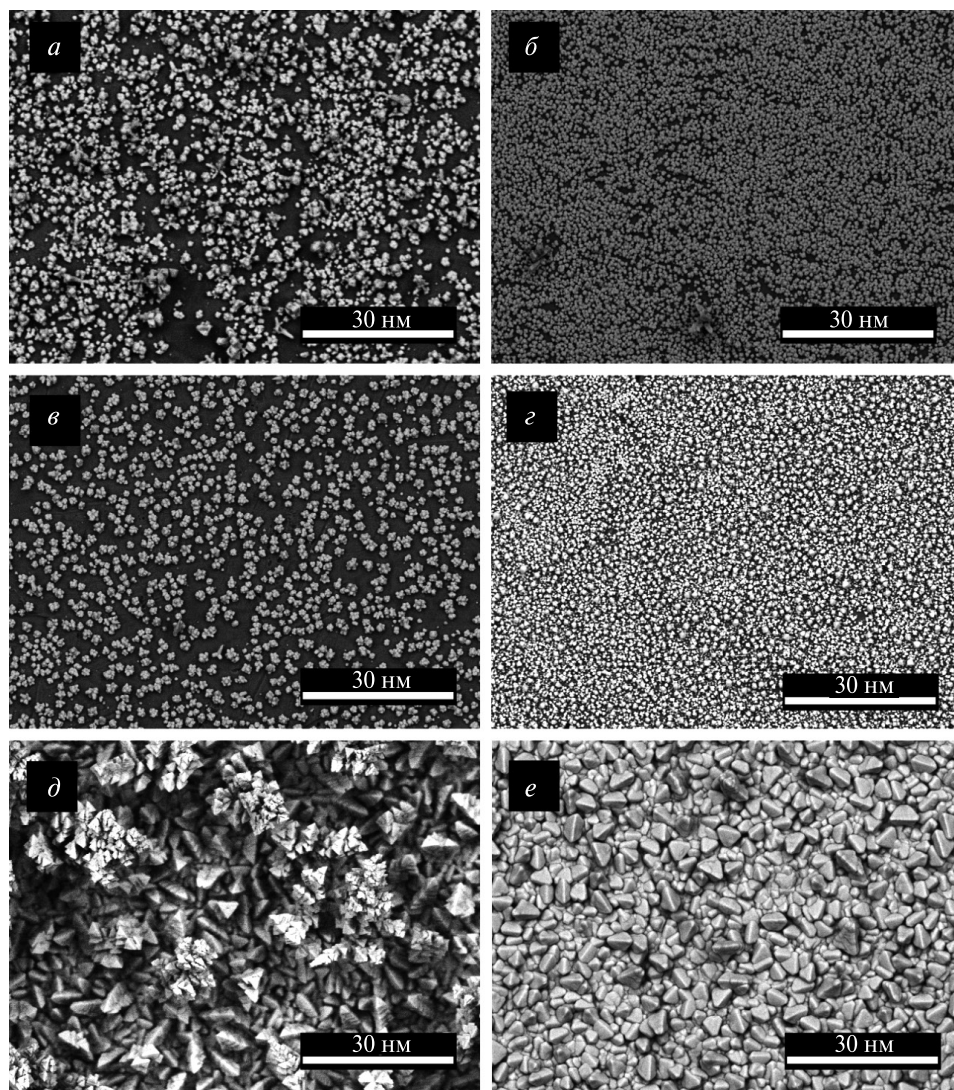


Рис. 4. СЭМ-изображения пленок $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, осажденных в течение разного времени t на подложку из нержавеющей стали, демонстрирующие влияние скважности импульсов γ (а, б), частоты f (в, г) без использования ПАВ (а–д) и эффект добавления додецилсульфата натрия (55 мг/дм^3) после осаждения на подложку первого слоя кристаллов (д, е):

а) $f = 1 \text{ Гц}$, $\gamma = 10 \%$, $t = 30 \text{ мин}$; б) $f = 1 \text{ Гц}$, $\gamma = 5 \%$, $t = 30 \text{ мин}$;

в) $f = 1 \text{ Гц}$, $\gamma = 10 \%$, $t = 30 \text{ мин}$; г) $f = 0,1 \text{ Гц}$, $\gamma = 10 \%$, $t = 30 \text{ мин}$;

д) $f = 1 \text{ Гц}$, $\gamma = 10 \%$, $t = 20 \text{ мин}$ (без ПАВ);

е) $f = 0,1 \text{ Гц}$, $\gamma = 5 \%$, $t = 120 \text{ мин}$ (с додецилсульфатом натрия).

Состав раствора: $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$, $8,75 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3$, $1,25 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ TeO}_2$, активация в течение 10 с при $-0,4 \text{ В}$; $E_{\text{dep}} = -100 \text{ мВ}$, $E_{\text{ref}} = 70 \text{ мВ}$

высокой концентрации растущих частиц. Равномерному электроосаждению способствует также кратковременная активация подложки при высоком перенапряжении электроосаждения теллурида висмута, обычно при -400 мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, перед импульсным электроосаждением $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$. Высокая концентрация и равномерность распределения центров электроосаждения в конечном счете обеспечивают получение компактного продукта.

Влияние ПАВ различается при его введении в раствор на разных стадиях электроосаждения. Присутствие ПАВ в растворе на начальной стадии роста частиц приводит к снижению их концентрации и получению пленки низкого качества. Добавление 55 мг/дм^3 додецилсульфата натрия после формирования первого слоя кристаллов способствует предотвращению формирования дендритов, которые в отсутствие ПАВ представляют проблему при низкой величине скважности импульсов, необходимой для оптимизации других параметров (рис. 4, д, е).

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Электрохимические методы не только позволяют получать сверхрешеточные структуры $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ заданного состава, но и предоставляют уникальную возможность проведения их дальнейших преобразований, за счет использования способности бислоев висмута к селективному анодному окислению и удалению из сверхрешетки в результате растворения продуктов анодного окисления.

На рис. 5 показаны потенциодинамические вольтамперограммы, характеризующие анодное окисление висмута в бислоях сверхрешеток в растворе сульфата натрия и растворе азотной кислоты. Как видно из рисунка, анодное окисление данного компонента сверхрешетки начинается при потенциале около $0,1$ В, значительно превышающем равновесный редокс-потенциал системы Bi^{3+}/Bi , причем процесс протекает с заметной скоростью только в сильно-кислой среде. Необходимость сильноокислой среды для селективного анодного окисления межслоевого висмута в сверхрешетках очевидно связана с необходимостью удаления продукта реакции в виде растворимого соединения.

Связь процесса анодного окисления висмута и его удаления из сверхрешеток была изучена путем мониторинга изменения массы электрода в реальном времени в ходе анодного окисления при сканировании потенциала электрода в области потенциодинамического анодного пика, показанного на рис. 5. С этой целью сверхрешетки осаждали электрохимически на золоченую поверхность кварцевого кристалла кварцево-кристаллических микровесов QCM-200 (производитель весов Stanford Research Systems, США) и величину тока в цикле сканирования потенциала регистрировали одновременно с изменением массы, как показано на рис. 6.

Рис. 5. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, характеризующие анодное окисление в сверхрешетках бислоев висмута в растворах разных электролитов:

1 – 1,0 моль/дм³ HNO_3 ;
2 – 1,0 моль/дм³ Na_2SO_4 ;
 $dE/dt = 1 \text{ мВ/с}$

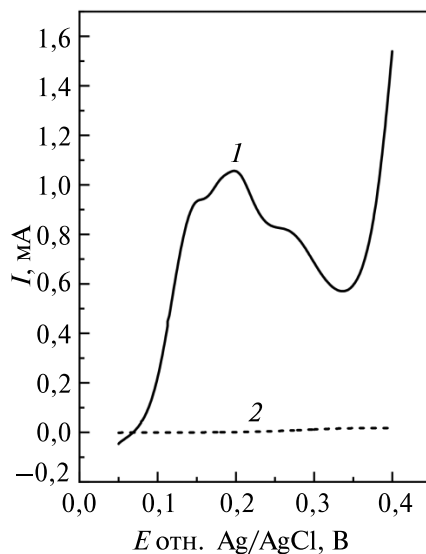
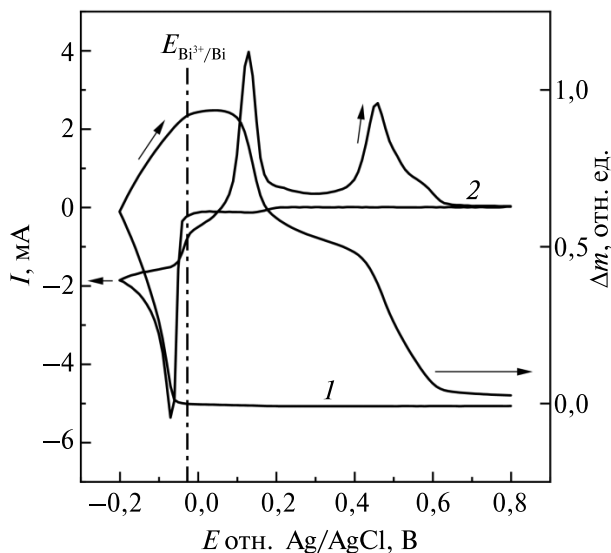


Рис. 6. Потенциодинамическая кривая изменения массы (I), полученная вместе с вольтамперограммой (2) сверхрешетки висмут-теллурид висмута на Au -электроде кварцево-кристаллических микровесов:

электролит содержит
8,33 ммоль/дм³ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$,
1,67 ммоль/дм³ TeO_2 ,
1 моль/дм³ HNO_3 ;
 $dE/dt = 10 \text{ мВ/с}$



Потенциодинамическая кривая изменения массы демонстрирует две области активного уменьшения массы сверхрешеточной структуры при анодном окислении. Первое уменьшение массы происходит при потенциале пика анодного окисления межслоевого висмута, второе — при потенциале второго пика (правее 0,4 В на рис. 6). Второе уменьшение массы соответствует потенциалу анодного окисления теллурида висмута. Проведенное нами сопоставление зарядов и изменений массы показало, что более половины висмута успевает удалиться из бислоев в раствор непосредственно в ходе сканирова-

ния потенциала в области первого анодного пика. Таким образом, анодное растворение межслоевого висмута при потенциале его селективного анодного окисления представляет собой весьма удобный инструмент для манипулирования этим компонентом сверхрешетки, например, для формирования дефектов, контролирующих решеточную составляющую теплоемкости материала. Возможно, селективное анодное окисление и удаление данного компонента сверхрешеточной структуры окажется полезным и для последующего замещения атомов висмута атомами других элементов в процессе создания новых типов наноструктурированных материалов на основе сверхрешеток теллурида висмута.

Для понимания перспектив электрохимического манипулирования сверхрешеточной структурой представляют интерес результаты мониторинга параметров субъядчейки, полученных анализом рентгенограмм образцов, полученных анодным окислением бислоев висмута в сверхрешетках разного количественного состава (рис. 7). Последний контролируется соотношением концентраций прекурсоров в растворе, используемом для импульсного электроосаждения (рис. 8). Как видно из рис. 7, 8, лишь при очень высоком содержании висмута его селективное анодное окисление приводит к изменению параметров субъядчейки сверхрешеточной структуры.

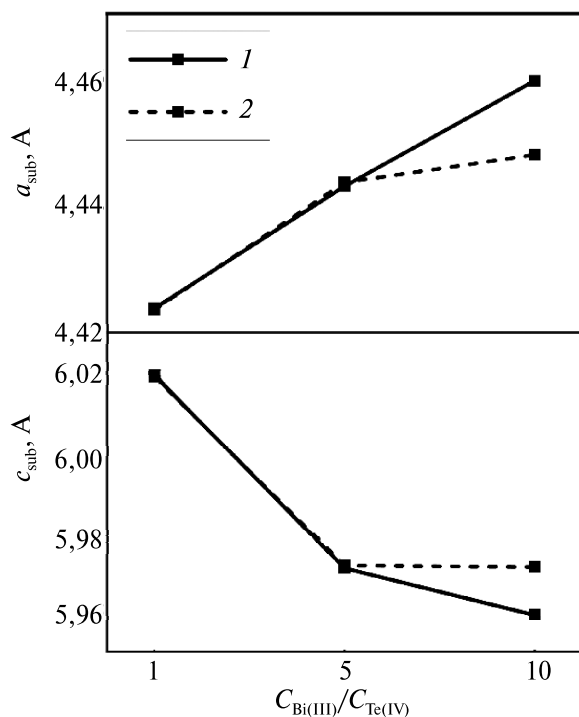
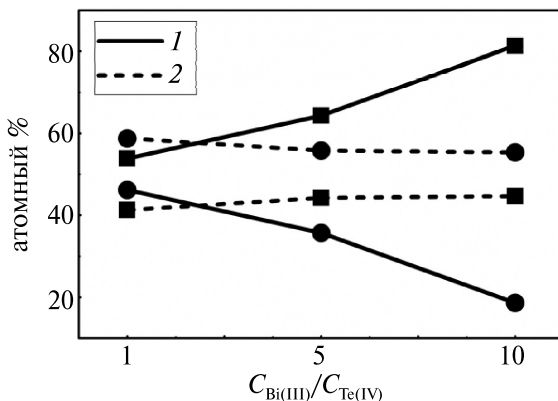


Рис. 7. Зависимость параметров субъядчейки a_{sub} и c_{sub} в электроосажденных сверхрешетках от мольного соотношения концентраций $C_{\text{Bi(III)}}$ и $C_{\text{Te(IV)}}$ в электролите электроосаждения: 1 – свежееосажденные сверхрешеточные структуры; 2 – после селективного анодного окисления межслоевого висмута

Рис. 8. Зависимость атомного состава пленок до и после селективного окисления межслоевого висмута от мольного соотношения концентраций $C_{\text{Bi(III)}}$ и $C_{\text{Te(IV)}}$ в электролите электроосаждения:
1 – свежеосажденные сверхрешеточные структуры;
2 – после селективного анодного окисления межслоевого висмута.
Квадратные символы точек – атомный процент висмута; круглые символы точек – атомный процент теллура



При умеренном содержании висмута в сверхрешетке, соответствующем формуле $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, даже при растворении почти всего окисленного межслоевого висмута и достижении атомного соотношения, близкого Bi_2Te_3 , сохраняются зазоры между Q_{BiTe} , вероятно, благодаря остающимся в незначительном количестве атомам висмута. Нам удалось даже зарегистрировать подпотенциальное осаждение висмута на обнаженных Q_{BiTe} внутри сверхрешеточной структуры после анодного растворения бислоя висмута (эти результаты будут рассмотрены в отдельной публикации). Когда содержание висмута превышает максимальное для чередования Bi_2 и Q_{BiTe} , избыточный висмут вызывает формирование структуры Bi_2Te с двойными бислоями висмута, которые представляют собой слишком большой фрагмент для анодного окисления без изменения сверхрешетки. Очевидно, по этой причине параметры субъединицы изменились при анодном окислении висмута в структурах, соответствующих крайним справа точкам на рис. 7, 8.

Количественный состав сверхрешеток, приведенный на рис. 8, определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии. Следует отметить, что хотя точность количественного анализа была высока, некоторую неопределенность вносил сам процесс вымывания продуктов анодного окисления, который для предотвращения гидролиза Bi(III) приходилось проводить в сильноокислой среде, несколько агрессивной для получаемой при анодном окислении нанопористой системы. Поэтому информацию о граничном составе устойчивой к изменению параметров сверхрешеточной структуры, показанную на рис. 8, вероятно, следует воспринимать как ориентировочную.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Импульсное электроосаждение сверхрешеточных структур $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ реализовано за счет чередования процессов, протекающих при разных значениях периодически изменяемой величины потенциала электрода. В коротком импульсе в меньшей части каждого периода обеспечиваются условия

электрохимического формирования фрагментов слоистой структуры теллурида висмута, совместно с электроосаждением висмута, причем $\text{Bi}(0)$ может осаждаться в разных формах. Затем при потенциале анодного окисления металлического висмута в более продолжительной стадии импульса происходит созревание и очистка от зародышей металлической фазы с сохранением бислоев Bi_2 и дорастиванием адатомного слоя висмута на поверхности Q_{BiTe} . Естественная склонность теллурида висмута к формированию слоистой структуры, совместно с селективной устойчивостью во второй части периода адатомных слоев висмута на поверхности Q_{BiTe} и бислоев Bi_2 , электрохимически сформированных между разными Q_{BiTe} , обеспечивают эффект электрохимической эпитаксии в процессе роста частиц со сверхрешеточной структурой. Поскольку устойчивой формой $\text{Bi}(0)$ на поверхности теллурида висмута является одноатомный слой, второй слой атомов висмута, очевидно, осаждается одновременно с осаждением следующего Q_{BiTe} . Такому течению процесса способствует особая устойчивость именно двухатомного слоя между двумя Q_{BiTe} , подтвержденная ранее расчетами устойчивых структур. Устойчивость бислоя Bi_2 обусловлена тем, что каждый из формирующих его атомных слоев является адатомным слоем на соответствующем Q_{BiTe} и адатомные слои дополнительно стабилизируются взаимодействием друг с другом.

Селективное анодное растворение межслоевого висмута из сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ представляет интерес как один из возможных путей создания в них дефектов, снижающих решеточную составляющую теплопроводности. Кроме того, формируемые при растворении межслоевого висмута зазоры могут быть в дальнейшем использованы для введения в состав сверхрешеток атомов других элементов в процессе формирования новых термоэлектрических материалов.

Данная работа также подтвердила эффективность использования электрохимически генерируемых адатомных слоев в качестве элементарных блоков при создании сложных наноструктурированных материалов. Полученные нами результаты электросинтеза и последующего электрохимического модифицирования сверхрешеточных структур $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ показывают, что в условиях импульсного электроосаждения появляются интересные возможности использования адатомных слоев в качестве строительных блоков больших частиц наноматериалов за счет объединения адатомных слоев в бислои и их чередования с фрагментами слоистой структуры соосаждаемого материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (2021–2025) и проекта MSCA-RISE-2017-778357-Horizon 2020.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Witting I. T., Chasapis T. C., Ricci F. [et al.]. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride // Adv. Electron. Mater. 2019. Vol. 5, № 6. P. 1800904.
2. Eibl O., Nielsch K., Peranio N., Völklein F. (Editors). Thermoelectric Bi_2Te_3 Nanomaterials. John Wiley & Sons. 2015.

3. *Bakavets A., Aniskevich Y., Yakimenko O.* [et al.]. Pulse electrodeposited bismuth-tellurium superlattices with controllable bismuth content // *J. Power Sources*. 2020. Vol. 450, № 29. P. 227605.
4. *Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.* Bismuth and lead underpotential deposition on bismuth telluride : new insights into the electrochemical synthesis of bismuth telluride and evaluation of real surface area // *J. Belarusian State Univ. Chem*. 2017. № 2. P. 3–13.
5. *Rostek R., Stein N., Boulanger C.* A review of electroplating for V-VI thermoelectric films: From synthesis to device integration // *J. Mater. Res*. 2015. Vol. 30, № 17. P. 2518–2543.
6. *Boulanger C.* Thermoelectric Material Electroplating: a Historical Review // *J. Electron. Mater*. 2010. Vol. 39, № 9. P. 1818–1827.
7. *Biswas K., He J., Blum I. D.* [et al.]. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures // *Nature* 2012. Vol. 489. P. 414–418.
8. *Koumoto K., Mori T.* (Editors). Thermoelectric Nanomaterials Materials Design and Applications. Springer, Berlin Heidelberg. 2013.
9. *Pinisetty D., Davis D., Podlaha-Murphy E. J.* [et al.]. Characterization of electrodeposited bismuth–tellurium nanowires and nanotubes // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59, № 6. P. 2455–2461.
10. *Menke E. J., Li Q., Penner R. M.* Bismuth Telluride (Bi_2Te_3) Nanowires Synthesized by Cyclic Electrodeposition / Stripping Coupled with Step Edge Decoration // *Nano Lett*. 2004. Vol. 4, № 10. P. 102009–102014.
11. *Jin C., Xiang X., Jia C.* [et al.]. Electrochemical Fabrication of Large-Area, Ordered Bi_2Te_3 Nanowire Arrays // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 6. P. 1844–1847.
12. *Frantz C., Stein N., Gravier L.* [et al.]. Electrodeposition and characterization of bismuth telluride nanowires // *J. Electron. Mater*. 2010. Vol. 39, № 10. P. 2043–2048.
13. *Frantz C., Stein N., Zhang Y.* [et al.]. C. Electrodeposition of bismuth telluride nanowires with controlled composition in polycarbonate membranes // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 69, № 1. P. 30–37.
14. *Marcilla R., Ochoteco E., Pomposo J. A., Mecerreyes D.* Electrodeposition of ordered Bi_2Te_3 nanowires array // *J. Am. Chem. Soc*. 2001. Vol. 123, № 29. P. 7160–7161.
15. *Sander M., Gronsky R., Sands T. D.* Structure of bismuth telluride nanowire arrays fabricated by electrodeposition into porous anodic alumina templates // *Chem. Mater*. 2002. Vol. 15, № 1. P. 335–339.
16. *Mavrokefalos A., Moore A. L., Pettes M. T.* [et al.]. Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires // *J. Appl. Phys*. 2009. Vol. 105. P. 104318.
17. *Bejenari I., Kantser V., Balandin A. A.* Thermoelectric properties of electrically gated bismuth telluride nanowires // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 075316.
18. *Zhou J., Jin C., Seol J. H.* [et al.]. Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires // *Appl. Phys. Lett*. 2005. Vol. 87. P. 133109.
19. *Lee J., Farhangfar S., Lee J.* [et al.]. Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi_2Te_3 nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition // *Nanotechnology*. 2008. Vol 19, № 36. P. 365701.
20. *Zhu H., Zhao C., Nan P.* [et al.]. Intrinsically low lattice thermal conductivity in natural superlattice $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ thermoelectric materials // *Chem. Mater*. 2021. Vol. 33, № 4. P. 1140–1148.

21. *Bos J. W. G., Zandbergen H. W., Lee M. H.* [et al.]. Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. P. 195203.
22. *Bos J. W. G., Faucheux F., Downie R. A., Marcinkova A.* Phase stability, structures and properties of the $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ natural superlattices // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 193. P. 13–18.
23. *Sharma P. A., Lima-Sharma A. L., Medlin D. L.* [et al.]. Low phonon thermal conductivity of layered $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ thermoelectric alloys // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 83. P. 235209.
24. *Ragoisha G. A., Aniskevich Y. M., Bakavets A. S., Streltsov E. A.* Electrochemistry of metal adlayers on metal chalcogenides // *J. Solid State Electrochem.* 2020. Vol. 24. P. 2585–2594.
25. *Рагойша Г. А., Анискевич Е. Н., Стрельцов Е. А.* Подпотенциальное осаждение (upd) металлов на халькогениды металлов // *Свиридовские чтения : сб. ст.* Минск, 2017. Вып. 13. С. 146–160.
26. *Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.* Underpotential deposition of lead onto $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ heterostructures // *Electrochem. Commun.* 2018. Vol. 94. P. 23–26.
27. *Aniskevich Y., Antanovich A., Prudnikau A.* [et al.]. Underpotential deposition of cadmium on colloidal CdSe quantum dots: effect of particle size and surface ligands // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 123, № 1. P. 931–939.
28. *Aniskevich Y. M., Malashchonak M. V., Bakavets A. S., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.* Determination of the electrochemically active surface area of PbSe and Bi_2Te_3 films using the deposition of lead atoms // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2019. Vol. 55, № 1. P. 64–71.
29. *Aniskevich Y. M., Malashchonak M. V., Chulkin P. V.* [et al.]. Cadmium underpotential deposition on CdSe and CdS quantum dot films: size dependent underpotential shift // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 220, № 1. P. 493–499.
30. *Ragoisha G. A., Streltsov E. A., Rabchynski S. M., Ivanou D. K.* Cadmium cathodic deposition on polycrystalline *p*-selenium: Dark and photoelectrochemical processes // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, № 10. P. 3562–3566.
31. *Chulkin P. V., Aniskevich Y. M., Streltsov E. A., Ragoisha G. A.* Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19, № 9. P. 2511–2516.
32. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry // *Solid State Phenomena*. 2003. Vol. 90. P. 103–108.
33. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P.* [et al.]. Multiparametric characterisation of metal-chalcogen atomic multilayer assembly by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53, № 11. P. 3879–3888.
34. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy: lead underpotential deposition on tellurium // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 565, № 2. P. 227–234.
35. *Richoux V., Diliberto S., Boulanger C., Lecuire J. M.* Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 3053–3060.
36. *Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G.* [et al.]. The optimized electrochemical deposition of bismuth-bismuth telluride layered crystal structures // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. Vol. 1140. P. 012016.

УДК 546.261; 669.018.4; 541.183

Е. А. ОВОДОК¹, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹, С. К. ПОЗНЯК¹,
И. И. АЗАРКО², М. МИЧУСИК³, А. Н. АНИСКЕВИЧ⁴

ПОЛУЧЕНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_3AlC_2 В ВАКУУМЕ, ЕЕ СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ИЗ НЕЕ ПЛЕНОК $Ti_3C_2T_x$ (MXene)

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Институт полимеров Словацкой Академии наук, Братислава, Словакия

⁴Латвийский университет, Рига, Латвия

Исследовано влияние температуры и длительности прогрева прекурсоров на формирование фазы Ti_3AlC_2 (МАХ-фаза) в вакууме. Установлено, что в вакууме оптимальной температурой синтеза с минимальным количеством примесных фаз является 1300 °С (0,5 ч). Фазовый состав, структура и состояние поверхности исследованы методами РФА, СЭМ, РФЭС, ЭПР, КР и ИК-спектроскопии. Выявлено, что в структуре Ti_3AlC_2 формируются углеродные вакансии и на поверхности кристаллитов Ti_3AlC_2 присутствуют атомы Ti, C, Al в окисленном состоянии. 2D-частицы $Ti_3C_2T_x$ (MXene) получены из синтезированной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Показано, что из коллоидного раствора $Ti_3C_2T_x$ возможно формирование тонких пленок, характеризующихся высокой удельной электропроводностью (0,3 МСм/м).

The effect of temperature and time of heating on the formation of Ti_3AlC_2 phase (MAX phase) under vacuum has been studied. It was found that the optimum synthesis temperature of Ti_3AlC_2 under vacuum was 1300 °C (0.5 h). The MAX phase with a minimum amount of impurities was obtained under such conditions. The phase composition, structure and state of the surface were studied by XRD, SEM, XPS, EPR, Raman and IR spectroscopy. It was found that carbon vacancies are formed in the Ti_3AlC_2 structure and Ti, C, Al atoms are present in oxidized state on the surface of Ti_3AlC_2 crystallites. 2D $Ti_3C_2T_x$ particles were prepared from the synthesized MAX phase. Thin films were prepared from the $Ti_3C_2T_x$ colloidal solution. The thin films were characterized by high electrical conductivity (0.3 MS/m).

Ключевые слова: Ti_3AlC_2 ; $Ti_3C_2T_x$; МАХ-фаза; MXene; тонкие пленки.

Keywords: Ti_3AlC_2 ; $Ti_3C_2T_x$; MAX phase; MXene; thin films.

Важнейшей особенностью карбида титана с кристаллической структурой типа NaCl является слоистое строение его кристаллов [1]. Имеет место чередование плотноупакованных атомов металла и углерода в плоскостях, параллельных (111). Такую структурную особенность имеет и двойной карбид

Ti_3AlC_2 с ГПУ-решеткой ($P6_3/mmc$) [2]. В кристаллитах Ti_3AlC_2 в направлении оси c чередуются плотноупакованные слои из атомов титана, углерода, алюминия в последовательности $\text{Ti}/\text{C}/\text{Ti}/\text{Al}/\text{Ti}/\text{C}/\text{Ti}$. Путем растворения алюминия в различных реагентах из Ti_3AlC_2 получают 2D-наноразмерный мультислойный продукт $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) [3, 4]. При этом на поверхности Ti_3C_2 закрепляются терминальные функциональные группы Т: $-\text{OH}$, $-\text{F}$. Тонкая слоистая структура $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ из пяти атомных слоев с химически модифицированной поверхностью определяет необычные свойства таких материалов и делает их перспективными для разных применений, включая производство элементов для хранения энергии, материалов для защиты от электромагнитных помех, армированных композитов, газо- и биосенсоров, смазок, фото-, электро- и химических катализаторов [5]. Для формирования частиц $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) важной задачей является синтез качественной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

При получении МАХ-фазы (Ti_3AlC_2) используют различные прекурсоры: TiC , Ti , Al , C . При этом требуется проведение прогрева прекурсоров при высокой температуре в инертной атмосфере или высоком вакууме. Присутствие кислорода даже в небольших количествах приводит к окислению реагентов и затрудняет формирование идеальной слоистой структуры с чередованием атомов титана, углерода и алюминия. Поэтому высокотемпературный синтез проводят в атмосфере аргона, азота или в вакууме [2, 6, 7]. Преимущество методики синтеза в вакууме в сравнении с инертной атмосферой состоит в том, что высокий вакуум позволяет удалить физически сорбированный кислород с поверхности исходных реагентов. Однако проблемой остается кислород, образующий хемосорбированный слой на поверхности прекурсоров — TiC , Ti , Al , C . Прекурсором для получения Ti_3AlC_2 может быть и Ti_2AlC , на поверхности которого также присутствует кислород [3, 8]. Учитывая, что удалить оксидные соединения с поверхности титана довольно затруднительно, важно установить, насколько присутствие кислорода может оказывать влияние на процессы формирования фазы Ti_3AlC_2 при высоких температурах в вакууме. Кроме того, при оптимизации условий синтеза фазы Ti_3AlC_2 необходимо учитывать возможность обратного разложения МАХ-фазы на карбиды при повышенной температуре в высоком вакууме [9].

Цель данной работы — определить условия синтеза в вакууме фазы состава Ti_3AlC_2 со слоистой структурой без примеси побочных продуктов, охарактеризовать ее структуру, состояние поверхности и установить возможность получения из нее 2D-материалов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и тонких пленок на их основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод получения. Образцы Ti_3AlC_2 готовили путем прокаливания прекурсоров (порошков Ti , Al и TiC) в вакууме в высокотемпературной муфельной печи ЛНТ4/18 (Nobertherm, Германия). Использовали порошки Ti (99,9 масс. %, средний размер частиц 44 мкм), Al (99,5 масс. %, средний размер частиц

150 мкм) и TiC (99,5 масс. %, средний размер частиц 2 мкм), их смешивали в молярном соотношении 1,0 : 1,1 : 2,0, тщательно измельчали в агатовой ступке и затем прессовали в таблетки. После этого таблетки нагревали в кварцевых реакторах в вакууме (давление ≈ 2 Па) со скоростью 20 °С/мин до конечных температур (1000–1400 °С), выдерживали в течение 30 мин и затем охлаждали до комнатной температуры без принудительного охлаждения. Спеченные таблетки керамики измельчали, анализировали структуру и подвергали дальнейшей обработке для получения 2D-частиц $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene). Критерий успешного синтеза Ti_3AlC_2 — возможность синтеза из них 2D-частиц $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) и получения высококонцентрированных устойчивых коллоидных растворов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, используемых для получения тонких пленок.

Для перевода Ti_3AlC_2 в $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ применяли модифицированную методику MILD обработки в растворе HCl + LiF, описанную авторами работы [10].

Методы исследования. Рентгенограммы записывали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MRD с использованием CuK_α излучения ($\lambda = 0,154184$). Морфологические особенности образцов исследовали на сканирующем LEO-1420 и просвечивающем LEO-906E электронных микроскопах. Спектры ЭПР записывали при 300 и 77 К на спектрометре VARIAN на частоте 9,35 ГГц (X-диапазон). РФЭ-спектры записывали на приборе KRATOS AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Manchester, United Kingdom) с использованием K_α излучения алюминиевого анода, при напряжении 15 кВ (225 Вт). Очистку поверхности образцов ионами аргона не проводили. КР-спектры были получены при комнатной температуре на конфокальном спектрометре Nanofinder HE (LOTISTII, Belarus — Japan). Для возбуждения образцов использовали твердотельный лазер с длиной волны 532 нм (интенсивность — 2 мВт). ИК-спектры таблеток записывали на просвет на спектрометре AVATAR-330 (Thermo Nicolet) с KBr. Количество порошков TiC и Ti_3AlC_2 подбирали эмпирически. Оно должно быть минимально достаточным для регистрации основных колебаний (но не избыточным, учитывая сложность изготовления прозрачных слоев и высокую поглощающую способность образцов). Наилучшее разрешение колебаний было достигнуто при 1,3–1,9 мг TiC или Ti_3AlC_2 /500 мг KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры прокаливания на образование МАХ-фазы (Ti_3AlC_2). Исследовали влияние температуры прогрева в вакууме на формирование МАХ-фазы (Ti_3AlC_2) и присутствие примесных фаз в интервале 1000–1400 °С. На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных образцов. Установлено, что температура 1000 °С является недостаточной для образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , на рентгенограмме продукта синтеза полностью отсутствуют рефлексы фазы Ti_3AlC_2 , а регистрируются рефлексы фазы Ti_2AlC . После прогрева при 1100 °С и выше фаза Ti_2AlC не регистрируется. Рефлексы, свидетельствующие

об образовании фазы Ti_3AlC_2 , начинают появляться на рентгенограммах после прогрева при 1100 °С. Интенсивность этих пиков возрастает при увеличении температуры прогрева. Помимо пиков Ti_3AlC_2 на рентгенограммах сохраняется очень слабый рефлекс TiC , свидетельствующий о неполном превращении слоистой кубической структуры карбида титана в гексагональную фазу Ti_3AlC_2 .

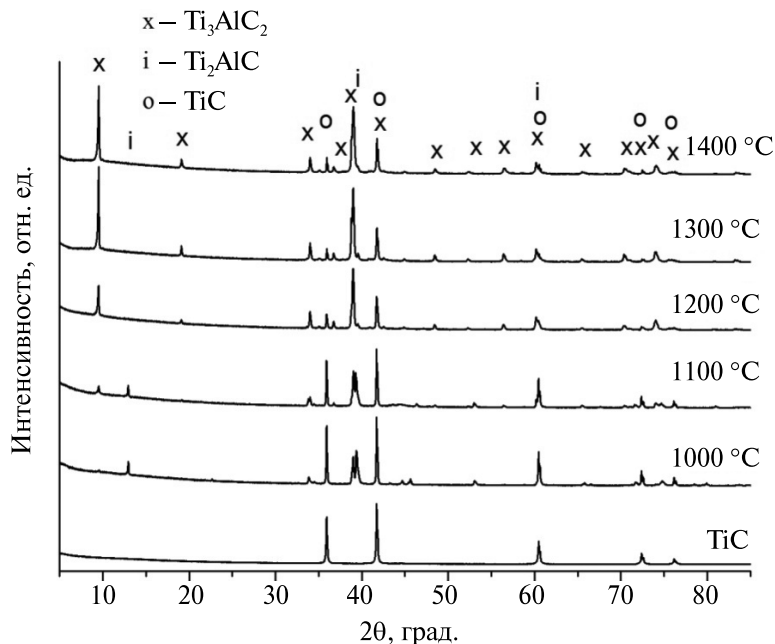


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных прогреванием прекурсоров (Ti, Al, TiC) при 1000–1400 °С в вакууме

Поскольку большинство пиков карбида титана перекрываются с пиками МАХ-фазы, наиболее целесообразно оценивать полноту превращения по рефлексу (111) фазы TiC ($2\theta = 36^\circ$). Из представленных данных следует, что наиболее полное превращение TiC в Ti_3AlC_2 имеет место при 1300 °С. Однако и в этом образце сохраняется примесь фазы TiC . Повышение температуры синтеза (до 1350–1400 °С) не способствует полноте превращения TiC с образованием Ti_3AlC_2 , а скорее, наоборот, способствует смещению равновесия реакции и появлению в большем количестве фазы TiC . Известно [9], что фаза Ti_3AlC_2 термически стабильна в вакууме до 1300 °С. Выше этой температуры происходят выделение TiC_x и сублимация Ti и Al.

Стоит отметить, что с повышением температуры прогрева соотношение интенсивности пиков МАХ-фазы на рентгенограммах изменяется, наблюдается возрастание интенсивности пиков (002) ($2\theta = 9,5^\circ$), (006) ($2\theta = 19^\circ$) относительно пиков от других плоскостей (рис. 2). Рост интенсивности этих пиков, обусловленных отражением рентгеновского излучения от семейства плоско-

стей атомов, расположенных в плоскости слоев слоистой структуры МАХ-фазы, свидетельствует о совершенствовании слоистой структуры и увеличении количества слоев в отдельном кристаллите МАХ-фазы.

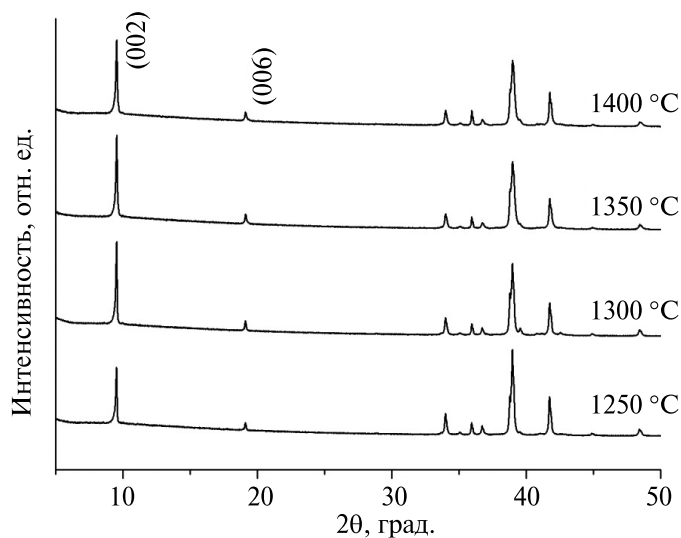


Рис. 2. Фрагмент рентгенограмм образцов, полученных прогреванием прекурсоров (Ti, Al, TiC) при 1250–1400 °C в вакууме

Полученные кристаллиты Ti_3AlC_2 имеют вид, представленный на рис. 3. Хорошо видна их блочная слоистая структура. Размеры частиц, полученной МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), соотносятся с размерами частиц прекурсора TiC (см. рис. 3.).

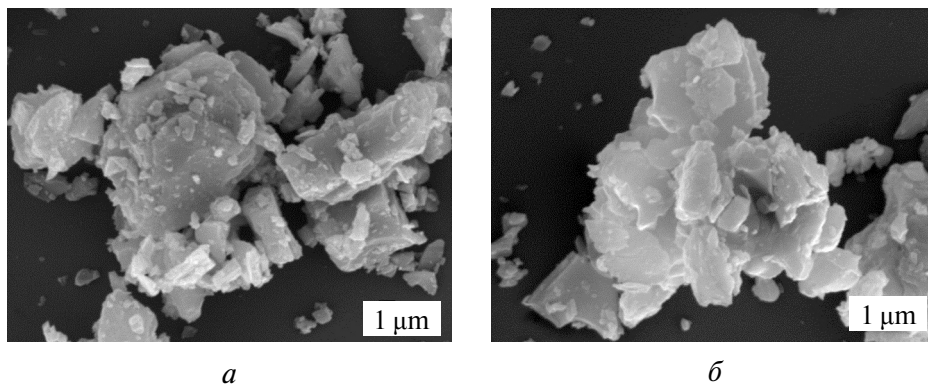


Рис. 3. СЭМ-снимки МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), полученной при 1300 °C (а), и порошка TiC (б)

Электронное состояние атомов на поверхности синтезированной МАХ-фазы (Ti_3AlC_2). Соотношение элементов на поверхности образца Ti_3AlC_2 , полученное из обзорных РФЭ-спектров, указано в табл. 1. Из представленных данных следует, что доля Ti, Al и C на поверхности образцов не соответствует ожидаемому химическому составу образца. Так, содержание углерода на поверхности превышает содержание титана и алюминия вместе взятое, хотя оно в Ti_3AlC_2 должно быть в 2 раза меньше, чем суммарное содержание алюминия и титана. Но если исключить углерод, содержащийся в адсорбированных парах масла в спектрометре, то содержание углерода на поверхности приближается к содержанию титана. Однако не все поверхностные атомы титана и углерода входят в состав карбида Ti_3AlC_2 , так как присутствуют атомы этих элементов в более окисленном состоянии.

Таблица 1

Данные о параметрах РФЭ-спектров и соотношении элементов на поверхности фазы Ti_3AlC_2 , полученной при 1300 °С

| Спектр | $E_{\text{ЭС}}$, макс., эВ | **ПШПВ, эВ | Ат. % |
|----------------|-----------------------------|------------|-------|
| O 1s | 531,0 | 3,8 | 41,3 |
| C 1s | 284,9 | 3,2 | 32,2 |
| Ti 2 $p_{3/2}$ | 458,3 | 6,8 | 13,8 |
| Al 2 $p_{3/2}$ | 74,1 | 3,4 | 9,7 |
| N 1s | 397,0 | 1,8 | 0,3 |

* $E_{\text{ЭС}}$ — энергия связи.

**ПШПВ — полная ширина на полувысоте.

Спектры Ti 2 p , C 1s, O 1s и Al 2 p имеют большую ширину (рис. 4), что свидетельствует о неоднородности состояний этих элементов на поверхности полученного образца Ti_3AlC_2 . Особенно широким является пик Ti 2 $p_{3/2}$. Разложение спектров на отдельные составляющие пики проведено после вычитания фона и нормировки по линии C 1s. Полученные результаты представлены в табл. 2. Из спектра Ti 2 $p_{3/2}$ следует наличие окисленных состояний атомов титана на поверхности. Из соотношения $\text{TiC} : \text{TiO} : \text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1,00 : 0,76 : 0,37 : 1,87$ следует, что на поверхности Ti_3AlC_2 содержание оксидов титана превышает содержание Ti—C. Можно отметить, что в работах [3, 11] при синтезе Ti_3AlC_2 в аргоне пики Ti 2 p Ti—O в спектре РФЭС по интенсивности также превышают пик Ti 2 p Ti—C.

Имеется большой избыток кислорода относительно состава TiO_2 . Оксидам титана соответствует кислород с энергией связи электрона 1s-уровня: $E_{\text{св}} \text{O } 1s = 530$ эВ. Его содержание составляет примерно половину всего кис-

лорода на поверхности, вторую половину можно отнести к кислородным соединениям углерода и алюминия. Учитывая, что синтез образца проводился в вакууме при высокой температуре, неожиданным является высокая концентрация окисленных состояний титана, углерода и алюминия на поверхности. При синтезе Ti_3AlC_2 формирование оксидного слоя может происходить с участием кислорода, имеющегося в поверхностном слое TiC . Кислород на поверхности Ti_3AlC_2 может появляться и в результате его адсорбции из окружающей среды при измельчении образца на воздухе.

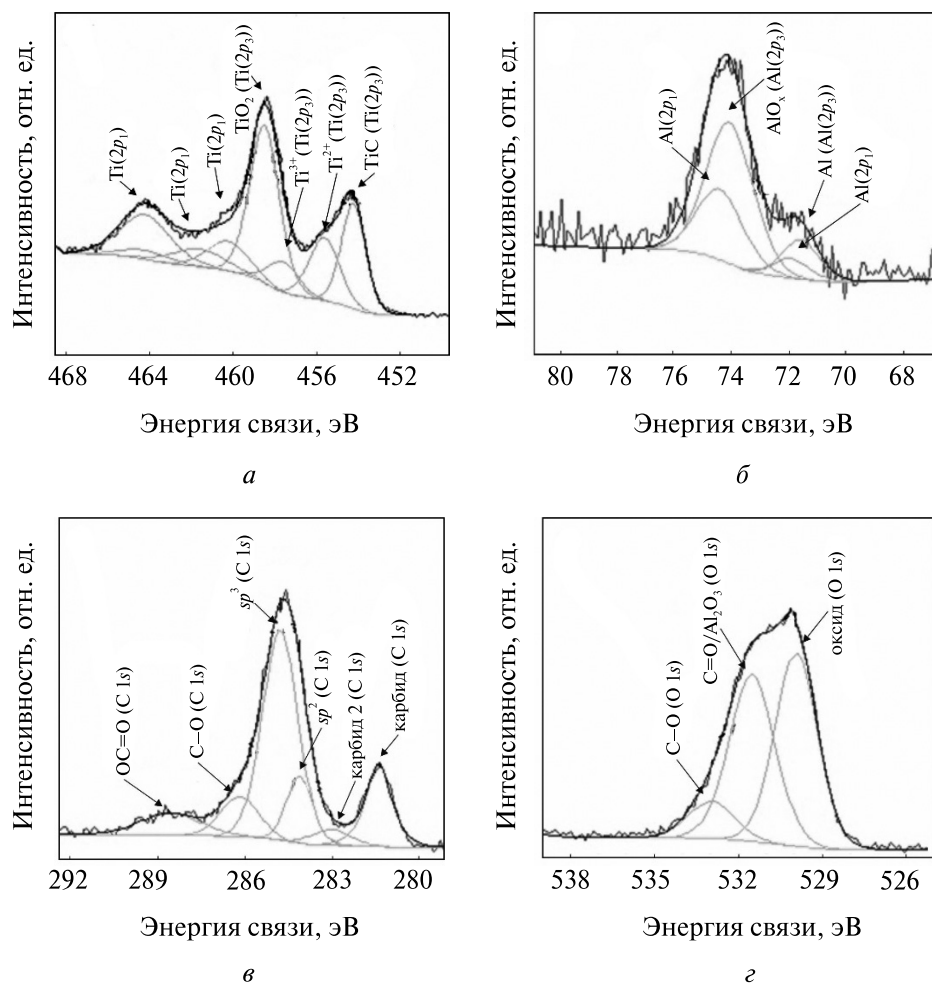


Рис. 4. Спектры МАХ-фазы (Ti_3AlC_2),
полученной при 1300°C :
 $\text{Ti } 2p$ (а), $\text{Al } 2p$ (б), $\text{C } 1s$ (в), $\text{O } 1s$ (з)

Таблица 2

Электронное состояние элементов на поверхности Ti_3AlC_2 , по данным РФЭС

| Спектр | Связь, состояние | $E_{\text{ЭС}}$, макс., эВ | ПШПВ, эВ | *Ат. % | **Ат. % |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|-----------|---------|
| Ti $2p_{3/2}$ | Ti–O (TiO_2) | 458,5 | 1,68 | 7,1 | 46,7 |
| | Ti–C (Ti–C–Ti) | 454,2 | 1,38 | 3,8 | 25,0 |
| | Ti ²⁺ –O, O–Ti–C, Al–Ti–C | 455,6 | 1,73 | 2,9 | 19,1 |
| | Ti ³⁺ –O (Ti_2O_3) | 457,6 | 1,69 | 1,4 | 9,2 |
| C 1s | C–Ti, карбид | 281,4 | 1,02 | 4,6 | 15,3 |
| | C=C, sp^2 | 284,1 | 1,05 | 3,5 | 11,6 |
| | C–C, C–H, sp^3 | 284,8 | 1,43 | 15,0 | 49,8 |
| | C–O | 286,2 | 1,54 | 3,1 | 10,3 |
| | OC=O, >C=O | 288,6 | 2,40 | 2,7 | 9,0 |
| | C–Ti(O), карбид поверх. | 283,0 | 1,54 | 1,2 | 4,0 |
| | | | | | |
| O 1s | O ^{2–} (TiO_2) | 529,9 | 1,78 | 19,8 | 46,6 |
| | O ^{2–} (Al_2O_3 , O [–] (TiO_2), CO | 531,5 | 1,92 | 18,6 | 43,8 |
| | –COO [–] | 533,0 | 1,92 | 4,1 | 9,6 |
| Al $2p_{3/2}$ | Al ⁰ | 71,6 | 1,54 | 1,8 | 17,8 |
| | AlO _x | 74,1 | 1,92 | 8,3 | 82,2 |
| N 1s | Ti–N | 397,0 | 1,8 | 0,3 следы | 100,0 |

*Доля состояния (%) относительно общей суммы всех зарегистрированных состояний элементов.

** Доля состояния элемента (%) относительно всех состояний данного элемента.

По данным РФЭС, поверхность кристаллитов Ti_3AlC_2 обогащена алюминием (Ti : Al = 1,4 : 1) относительно введенного соотношения Ti : Al = 3 : 1, причем преобладает на поверхности алюминий в окисленной форме [AlO_x]. Пик Al $2p$ с энергией связи 74,1 эВ значительно превосходит по интенсивности пик $E_{\text{св}}$ Al $2p$ = 71,6 эВ металла. Соотношение Al : AlO_x = 1 : 4. Аналогичное явление в случае высокой концентрации AlO_x относительно Al наблюдали и при синтезе Ti_3AlC_2 в аргоне из Ti_2AlC и TiC [11].

Поверхность Ti_3AlC_2 , по данным РФЭС, обогащена углеродом. Примерно равное количество составляет углерод, относящийся к Ti–C и к окисленным формам –CO и –COO[–]. После вычитания пика C 1s, относящегося к эталону, содержание углерода на поверхности приближается к содержанию титана, что тоже превышает введенное количество.

Из представленных данных РФЭС следует, что поверхность кристаллитов Ti_3AlC_2 содержит окисленные формы титана, алюминия и углерода. Соотношение различных форм этих элементов примерно такое же, как и в других работах, использовавших коммерческий образец Ti_3AlC_2 или проводивших его синтез из разных прекурсоров в аргоне [3, 11, 12].

КР-спектроскопическое исследование. КР-спектр синтезированного образца Ti_3AlC_2 показан на рис. 5. Согласно теоретическим представлениям в КР-спектрах Ti_3AlC_2 с кристаллической решеткой, относящейся к пространственной группе симметрии ($D_{6h}^4-P6_3/mmc$), активны шесть колебаний [13]. В табл. 3 сопоставлены величины колебаний, рассчитанные в [13] и экспериментально полученные нами в настоящей работе. Из представленных данных следует, что наблюдаемые в экспериментальном спектре КР-колебания близки по значениям к теоретически рассчитанным. Однако в экспериментальном спектре синтезированного образца Ti_3AlC_2 не проявляется колебание $\omega_3 E_{2g}$. Оно относится к колебаниям атомов титана и углерода в плоскости слоев. Кроме того, в экспериментальном спектре наблюдаются пики при 397 см^{-1} большой интенсивности и при 329 см^{-1} очень малой интенсивности, не относящиеся к активным КР-колебаниям в Ti_3AlC_2 .

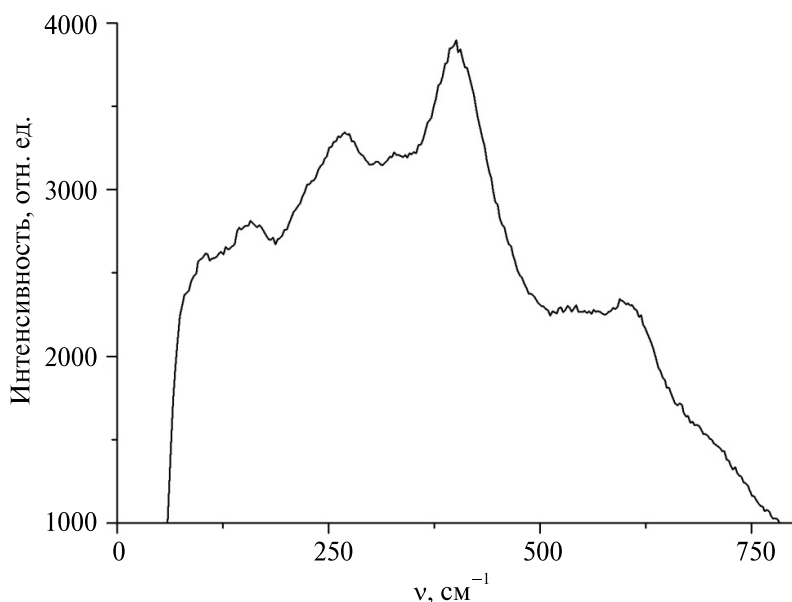


Рис. 5. КР-спектр МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), полученной при 1300°C

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные данные КР-колебаний (см^{-1}) МАХ-фазы Ti_3AlC_2

| $\omega_1 E_{2g}$ | $\omega_2 E_{1g}$ | $\omega_3 E_{2g}$ | $\omega_4 A_{1g}$ | | | $\omega_5 E_{1g} E_{2g}$ | $\omega_6 A_{1g}$ | Ti_3AlC_2 |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|--------------------------|-------------------|---------------------------|
| 110 | 163 | | 270 | 329 | 397 | 604 | 650 | Данная работа |
| 125 | 182 | 197 | 270 | | | 620, 621 | 655 | [20] |
| 126 | 181 | 197 | 268 | | | 615, 617 | 657 | [21] |

В спектре имеются очень малой интенсивности широкие пики при 1315 (A_{1g}) и 1565 см^{-1} (E_{2g}), которые характерны для углерода в sp^2 -состоянии (пики D и G аморфного углерода или графита) [8, 14]. Содержание несвязанного углерода в образце Ti_3AlC_2 , как следует из КР-спектра, очень низкое.

Согласно теоретическим расчетам активных колебаний в области ~ 400 см^{-1} в КР-спектрах Ti_3AlC_2 нет. Однако пик в этой области КР-спектра образцов Ti_3AlC_2 наблюдали ранее [3, 8, 11]. Отмечали, что его появление в КР-спектре Ti_3AlC_2 зависит от ориентации кристаллов.

Широкий пик в области 400 см^{-1} наблюдали в раман-спектрах $2D$ -материалов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($T = \text{O}, \text{OH}$), получаемых из Ti_3AlC_2 воздействием HF [3, 8, 11]. После обработки раствором HF , когда объемная фаза Ti_3AlC_2 переходит в $2D$ - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, возрастает роль поверхности терминальных групп. Эти группы могут оказывать влияние на колебания атомов углерода в блоке Ti_3C_2 [13]. Так, возникновение широкого пика при 380 см^{-1} в КР-спектре $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ связывают с наличием гетерогенных заместителей (O, OH) у атомов титана [13].

Как правило, отсутствие каких-то колебаний и появление новых вызывается сложением нескольких колебаний [15]. Такому сочетанию колебаний могут способствовать несовершенства структуры в виде углеродных вакансий и окисленных состояний титана и алюминия на поверхности, они могут индуцировать смешанное колебание, приводя к появлению пика при 393 см^{-1} , как комбинации ($\omega_2 E_{1g} + \omega_3 E_{2g}$), и отсутствию пика $\omega_3 E_{2g}$.

Так, появление пика в области около 400 см^{-1} наблюдали в КР-спектрах нестехиометрических карбидов титана $\text{TiC}_{0.67}$ и $\text{TiC}_{0.8-0.97}$ в работах [16, 17]. Его относили к комбинации колебаний $A_{1g} + E_g$ и связывали с наличием в решетке углеродных вакансий, которые оказывают сильное влияние на ковалентные связи $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ti}$. Наличие таких вакансий изменяет частоту колебаний атомов титана и углерода, что и проявляется в КР-спектрах.

Двойные карбиды, так же как и TiC_x , могут иметь значительный дефицит по C . Из данных РФА следует, что в образце Ti_3AlC_2 присутствует в качестве примеси TiC_x ($x < 1$). Рассмотренные ниже спектры ЭПР показывают наличие углеродных вакансий в Ti_3AlC_2 . Зависимость пика от ориентации кристаллов можно объяснить образованием цепочки углеродных вакансий, формирование которых свойственно карбидам [1]. Поэтому появление в КР-спектрах интенсивного пика при 397 см^{-1} может быть обусловлено наличием как примеси TiC_x , так и несовершенств структуры основной фазы Ti_3AlC_2 , наличием в ней вакансий углерода.

Интенсивный пик в области 385 см^{-1} характерен и для спектра фазы $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ ($R3m$) [18]. В этом же образце колебание 311 см^{-1} считают относящимся к комбинации ($\text{Ti}_2\text{AlC} + \text{Ti}_3\text{AlC}_2$). В [19, 20] пик при 387 см^{-1} относят к колебанию A_{1g} в фазе Ti_2AlC . Изменения в положении пиков отдельных колебаний также связывают с наличием углеродных вакансий. Этим можно объяснить появление слабого колебания при 329 см^{-1} .

Вклад в пик 397 см^{-1} может вносить и TiO_2 анатаз (колебание $\omega_4 B_{1g}$ [21]. Отсутствие других колебаний, особенно с большей интенсивностью (144 см^{-1}), не позволяет считать наблюдаемый пик 397 см^{-1} атрибутом только диоксида титана.

ИК-спектроскопическое исследование. В основе структуры TiC и Ti_3AlC_2 лежит октаэдр $[\text{CTi}_6]$. Связям $\text{Ti}-\text{C}$ в карбидах присуща незначительная ионность связи $\text{Ti}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ ($\delta \ll 1$) [1]. Пространственное расположение волновых функций электронов, образующих связь $\text{Ti}-\text{C}$, приводит к минимизации любого пространственного переноса заряда, поэтому состояния титана и углерода близки к нейтральным атомам. Вклад ионной составляющей в связь $\text{Ti}-\text{C}$ очень мал, поэтому регистрировать полосы поглощения колебаний $\text{Ti}-\text{C}$ в ИК-спектрах затруднительно. Наличие структурных дефектов в виде вакансий, кислорода и поверхностных слоев TiO_x могут вызывать изменение полярности связи $\text{Ti}-\text{C}$, тем самым способствовать регистрации колебаний в ИК-спектре. Теоретические данные имеются для ИК-спектра Ti_3SiC_2 [22]. Экспериментальный ИК-спектр в области $100-900\text{ см}^{-1}$ приведен только для Ti_3GeC_2 в [23]. Несомненно, в ИК-спектре будут регистрироваться колебания, обусловленные наличием примесных групп на поверхности как TiC , так и Ti_3AlC_2 . Поэтому ИК-спектры в большей степени отражают состояние поверхности образцов, чем внутреннюю структуру.

Фрагмент ИК-спектров TiC и Ti_3AlC_2 представлен на рис. 6. К колебаниям атомов углерода в ИК-спектре TiC может быть отнесена слабая линия при 531 см^{-1} . Широкая полоса с максимумом поглощения при 839 см^{-1} относится к колебанию $\text{Ti}-\text{O}$ (E_u) в поверхностной оксидной пленке TiO_x [33].

ИК-спектр Ti_3AlC_2 , как и следовало ожидать, имеет более сложный вид. В нем в области $470-900\text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям $\text{Me}-\text{C}$ и $\text{Me}-\text{O}$, регистрируются колебания $470, 505, 612, 640, 653, 683, 780, 836\text{ см}^{-1}$. При отсутствии упорядоченных структур оксидов титана и алюминия колебания связей $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{Al}-\text{O}$ проявляются в виде широкой бесструктурной полосы поглощения в области $400-900\text{ см}^{-1}$. И только слабо могут проявляться на фоне этой полосы отдельные наиболее интенсивные колебания. Так, поглощение при 836 см^{-1} можно отнести к колебанию

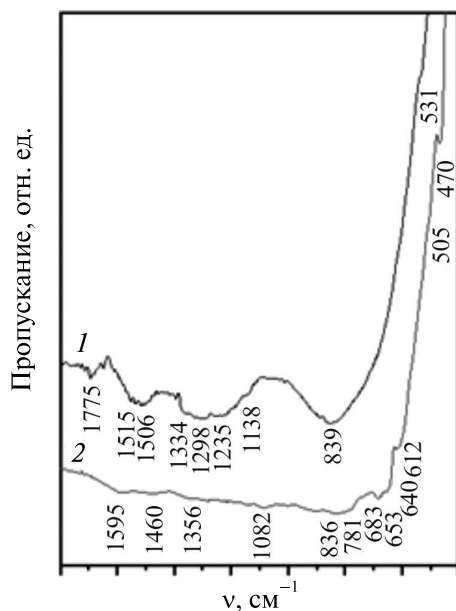


Рис. 6. ИК-спектры TiC (1) и МАХ-фазы (Ti_3AlC_2) (2), полученной при 1300°C

Ti—O (E_u). К этому же колебанию может быть отнесено и 780 см^{-1} [23]. Однако оно может относиться и к асимметричному колебанию Al—O в тетраэдрических фрагментах $[\text{AlO}_4]$ [24]. К такому же колебанию может быть отнесен и пик 653 см^{-1} . Колебаний, относящихся к октаэдрическому окружению $[\text{AlO}_6]$, в спектре не выявлено.

Отнесение остальных линий к тем или иным колебаниям требует обоснования и может рассматриваться только предположительно, поскольку расчетных данных нет. Для интерпретации спектра целесообразно привлечь имеющиеся данные для сходных по структуре титан-карбидных систем.

Основу структуры Ti_3AlC_2 , как известно [3, 4, 8, 19], составляет блок Ti_3C_2 . Есть расчетные данные КР- и ИК-колебаний для Ti_3C_2 и $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, в которых $T = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$ [13]. В случае Ti_3AlC_2 функцию такой терминальной группы выполняет алюминий. Хотя надо отметить, что характер связи Ti—Al, несомненно, иной, чем Ti—T (O, OH, F), поэтому в ИК-спектрах $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ проявляются колебания, связанные с функциональными группами. Наличие же алюминия не будет непосредственно находить отражение в ИК-спектрах. Оно может только опосредованно влиять на частоту колебаний атомов углерода и титана. Можно ожидать дифференциации колебаний C—Ti и C—Ti(Al), C—Ti(O).

Имеются данные о том, как известные терминальные группы влияют на колебания в блоке Ti_3C_2 , но как влияет алюминий — неизвестно. Нет ни экспериментальных, ни теоретических ИК-данных для Ti_3AlC_2 . Расчетные же — только для изоструктурной фазы Ti_3SiC_2 [22]. Однако в расчетах для систем Ti_3SiC_2 не учитывались особенности поверхностного состояния карбидов, наличие на их поверхности оксидных форм, которые, несомненно, оказывают влияние на характер колебаний атомов в блоке Ti_3C_2 .

Из работы [13] следует, что наиболее характеристичными для структуры Ti_3C_2 являются колебания ω_3 и ω_4 : это в КР-спектрах колебания (A_{1g}) и (E_g) и в ИК-спектрах (A_{2u}) и (E_u). Они отражают колебания углеродных атомов, наиболее подвижных в кристаллической решетке внутри слоев атомов титана. Именно на эти колебания, как наиболее характеристичные, необходимо обратить внимание при анализе ИК-спектра Ti_3AlC_2 . С учетом данных [13] установлено, что при появлении терминальных групп частоты этих колебаний в ИК-спектрах как увеличиваются, так и уменьшаются. Согласно расчетам [13] волновые числа (см^{-1}) колебания ω_3 (A_{2u}) возрастают в ряду $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$; соответственно $519 \rightarrow 577 \rightarrow 601 \rightarrow 675$. Волновые числа колебания ω_4 (E_u) в этом же ряду $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ изменяются иначе: $625 \rightarrow 637 \rightarrow 633 \rightarrow 473\text{ см}^{-1}$.

Можно заметить, что все величины волновых чисел перечисленных выше колебаний находятся в области, к которой относятся наблюдаемые нами в экспериментальном спектре Ti_3AlC_2 колебания: $470, 505, 612, 640, 653, 683\text{ см}^{-1}$. Для интерпретации этих линий целесообразно сопоставить их с имеющимися в литературе данными для колебаний (A_{2u}) и (E_u) в изоструктурных веществах, например, в Ti_3SiC_2 колебания ω_5 и ω_6 [19, 22]. В табл. 4 приведены такие

данные. С их учетом проведена интерпретация отдельных линий экспериментального ИК-спектра, соответствующих наиболее вероятным колебаниям в Ti_3AlC_2 . Следует отметить, что даже если будут сделаны теоретические расчеты для ИК-спектров Ti_3AlC_2 , они не учтут сложность состояния поверхности реальных образцов, наличие на их поверхности неоднородных по составу окисленных состояний Ti, Al, C и их влияние на колебания атомов в ядре Ti_3C_2 . В [25] сделан вывод, что различие в раман-колебаниях в экспериментальных и теоретических спектрах Ti_3SiC_2 составляет $\sim 10\%$, хотя рассматриваемые колебания в КР-спектрах в меньшей степени, чем в ИК-спектрах, должны зависеть от состояния поверхности.

В ИК-спектре Ti_3AlC_2 наблюдаются колебания, относящиеся к карболат-карбоксилатным группам: $\nu_1 COO^- = 1082\text{ см}^{-1}$; $\nu_s COO^- = 1356\text{ см}^{-1}$; $\nu_{as} COO^- = 1595\text{ см}^{-1}$.

$\nu_{as} CO_3^{2-} = 1460\text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными РФЭС. Интенсивность поглощений $\nu_{as} COO^-$ и $\nu_s COO^-$ низкая, их количество меньше, чем в спектре TiC. В ИК-спектре TiC наблюдается большее разнообразие колебаний этих групп (см. кривую 1, рис. 6). Это можно объяснить тем, что исследовали свежеприготовленный в вакууме образец Ti_3AlC_2 . В то же время образец TiC длительное время хранился на воздухе. Вакуумирование при комнатной температуре не позволяет удалить все адсорбированные поверхностные формы кислорода с поверхности TiC.

Таблица 4

Сравнение отдельных КР- и ИК-колебаний в разных веществах

| Вещество | Колебание* | Колебание* | Метод | Источник информ. |
|--------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------|
| $\alpha-Ti_3SiC_2$ | 566(A_{2u}) | 607(E_u) | ИК | [22] |
| $\beta-Ti_3SiC_2$ | 566(A_{2u}) | 610(E_u) | | |
| Ti_3AlC_2 | 620(A_{1g}) 615(A_{1g}) | 655(E_g) 657(E_g) | КР | [13] [25] |
| Ti_3AlC_2 | 620 (A_{1g}) | 650 (E_g) | КР | Эксп., данная работа |
| Ti_3C_2 | 519 (A_{2u}) 599(A_{1g}) | 625 (E_u) 621(E_g) | ИК КР | [13] |
| $Ti_3C_2O_2$ | 675 (A_{2u}) 730 (A_{1g}) | 473 (E_u) 523 (E_g) | ИК КР | [13] |
| Ti_3AlC_2 | 683 (A_{2u}) 505 (A_{2u}) 653 (A_{2u}) | 470(E_u) C–Ti(O) 640(E_u) C–Ti(Al) 612 (E_u) C–Ti(AlO _x) | ИК | Эксп., данная работа |

*Для МАХ-фаз приведены колебания ω_5 и ω_6 , для Ti_3C_2 и $Ti_3C_2O_2$ – колебания ω_3 и ω_4 .

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР синтезированных в разных условиях образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , записанные при 77 К, представлены на рис. 7. Параметры спектров указаны в табл. 5. Необходимо отметить, что при комнатной температуре интенсивность сигналов значительно ниже, поэтому при 300 К в спектрах большинства образцов резонансы не регистрируются.

В спектрах всех образцов наблюдается единичной формы сигнал при $g_{\text{ср}} = 2,001 \pm \pm 0,001$ ($g = 1,9997$ при 77 К и $g = 2,002$ при 300 К). Наблюдаемый небольшой сдвиг положения резонанса является следствием высокой электропроводности образцов. Интенсивность сигнала неодинакова и зависит от температуры синтеза и его длительности. Максимальную интенсивность сигнал имеет при температуре синтеза 1400 °С. Повышение длительности прогрева снижает концентрацию парамагнитных центров (ПЦ). Наблюдаемый сигнал при $g \sim g_e$ может быть отнесен к электрону, захваченному в вакансии углерода в кристаллитах Ti_3AlC_2 [25].

Кроме того, в спектре образца с наиболее высокой концентрацией ПЦ регистрируются малой интенсивности широкие сигналы при $g = 2,054$ и $g \sim 1,94$ [26, 27]. Эти сигналы относят к дырочным центрам типа O^- и ионам Ti^{3+} соответственно. Наличие этих центров в образце отражает несовершенство поверхностного слоя кристаллитов МАХ-фазы и формирование на ней пленки оксидов. Они относятся к поверхностным центрам, которые могут возникать на границе основной фазы Ti_3AlC_2 и поверхностной пленки TiO_{2n-1} . Данные РФЭС подтверждают наличие неупорядоченной пленки оксида титана с нестехиометрической структурой.

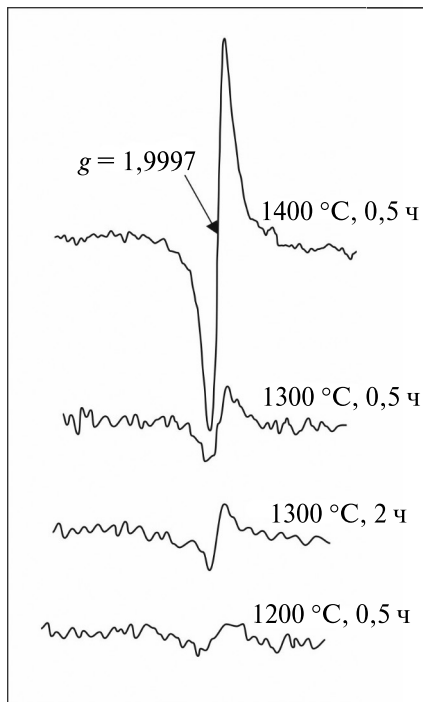


Рис. 7. ЭПР-спектры синтезированных в разных условиях образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Таблица 5

Параметры спектров ЭПР различных образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .
Запись спектров при 77 К

| Условия синтеза | Основной центр [e] | Концентрация | Другие центры |
|-----------------|-----------------------------------------|------------------------------------|---------------|
| 1200 °С, 0,5 ч | $G = 1,9997; \Delta B = 0,5 \text{ мТ}$ | $2,7 \cdot 10^{14} \text{ спин/г}$ | — |
| 1300 °С, 0,5 ч | $G = 1,9997; \Delta B = 0,5 \text{ мТ}$ | $6,6 \cdot 10^{14} \text{ спин/г}$ | — |

Окончание табл. 5

| Условия синтеза | Основной центр [e] | Концентрация | Другие центры |
|-----------------|-----------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1300 °C, 2 ч | $G = 1,9997; \Delta B = 0,5 \text{ мТ}$ | $4,0 \cdot 10^{14} \text{ спин/Г}$ | — |
| 1400 °C, 0,5 ч | $G = 1,9997; \Delta B = 0,5 \text{ мТ}$ | $2,6 \cdot 10^{15} \text{ спин/Г}$ | $G = 2,054;$ $\Delta B = 3,5 \text{ мТл}, O^-$ $G \sim 1,94;$ $\Delta B = 6,0 \text{ мТл}, Ti^{3+}$ |

Формирование коллоидного раствора $Ti_3C_2T_x$. Из образца Ti_3AlC_2 получили $Ti_3C_2T_x$ в виде коллоидного раствора. Для этого порошок Ti_3AlC_2 обрабатывали в растворе $HCl + LiF$, что приводило к удалению атомов Al из структуры. Исследование показало, что из полученной нами МАХ-фазы после проведения обработок, несмотря на наличие на поверхности окисленных состояний титана и алюминия, формируются 2D-частицы $Ti_3C_2T_x$ (рис. 8). Латеральный размер полученных частиц достигает 3 мкм. Полученные частицы образуют устойчивые коллоидные растворы.

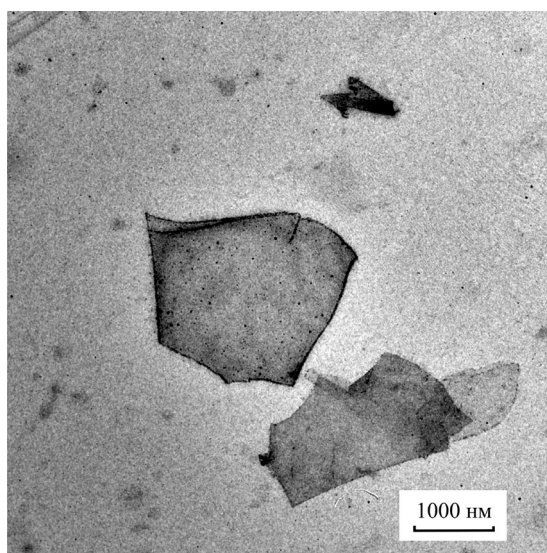


Рис. 8. СЭМ-снимки 2D-частиц $Ti_3C_2T_x$, полученных из синтезированной МАХ-фазы

Примесь фазы Ti_2AlC , на которую указывают данные РФА и КР-спектроскопии, не является помехой для получения 2D-слоев ($Ti_3C_2T_x$). В Ti_2AlC (тип 211) имеет место чередование атомных слоев подобное Ti_3AlC_2 (тип 312). Из Ti_2AlC после удаления алюминия получают более тонкие пластинки Ti_2C или $[T-Ti-C-Ti-T]$, чем из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 [6].

Из коллоидного раствора $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ получены тонкие пленки на подложках из стекла. Коллоидный раствор наносили на поверхность подложки с последующей сушкой в вакууме. На ЭМ-снимках показаны сформированные пленки (рис. 9).

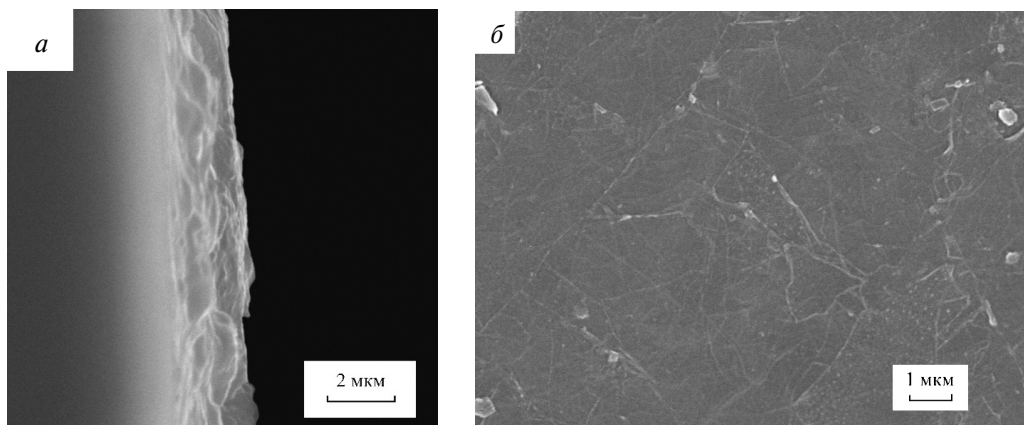


Рис. 9. СЭМ-снимки пленки MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$):
поперечный срез (а), поверхность (б)

СЭМ-фотографии поперечного среза и поверхности пленки толщиной ≈ 2 мкм, полученной на стекле, представлены на рис. 9. Удельная электропроводность пленок измерена двухточечным методом и составляет 0,3 МСм/м. Как видно на рис. 9, б, отдельные пластинки $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ укладываются друг на друга, образуя пленку, и обеспечивают высокую, приближающуюся к металлической, электропроводность материала [4]. Это свойство полученных пленок MXene обуславливает возможность их применения в качестве материалов, характеризующихся эффективным экранированием электромагнитного излучения в радиодиапазоне [10]. При использовании метода распыления коллоидного раствора возможно получение тонких пленок MXene на подложках различной природы с разной морфологией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В вакууме при температуре 1300 °С получена МАХ-фаза Ti_3AlC_2 с гексагональной плотноупакованной структурой, содержащая примеси Ti_2AlC и TiC . Методом ЭПР показано наличие в этой фазе углеродных вакансий. Методами РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что на поверхности кристаллитов присутствуют входящие в состав МАХ-фазы Ti_3AlC_2 атомы Ti, C, Al в окисленном состоянии. Химический состав поверхности, по данным РФЭС, не соответствует объемному составу. Однако наличие на поверхности атомов титана и алюминия в окисленном состоянии, а также примесей не является помехой

для получения 2D-частиц $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) хорошего качества, которые формируют стабильные коллоидные растворы. Из коллоидного раствора $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ сформированы тонкие пленки, достаточно однородные по толщине с хорошей адгезией к подложке и характеризующиеся высокой электропроводностью (0,3 МСм/м). Возможность получения устойчивых высококонцентрированных коллоидных растворов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene), имеющих пленкообразующие свойства, является главным критерием качества МАХ-фазы Ti_3AlC_2 как прекурсора получения MXene.

Работа выполнена в рамках совместного белорусско-словацкого проекта, финансируемого Фондом фундаментальных исследований РБ (грант № X20СЛКГ-004) (Беларусь); grant № APVVS-K-BY-RD-19-0011 (Slovakia)). This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement № 777810.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Toth L.* Transition metal carbides and nitrides. New York and London : Academic press. 1971.
2. *Barsoum M. W.* MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Wiley-VCH. Germany. 2013.
3. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V.* [et al.]. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 4248–4253.
4. *Naguib M., Mashtalir O., Carle J.* [et al.]. Two-dimensional transition metal carbides // ACS Nano. 2012. Vol. 6. P. 1322–1331.
5. *Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y.* 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // Nat. Rev. Mater. 2017. Vol. 2, № 2. P. 1–17.
6. *Zhou A., Wang C. A., Huang Y.* A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 // Mater. Sci. Eng. A. 2003. Vol. 352, № 1–2. P. 333–339.
7. *Zou Y., Sun Z. M., Hashimoto H., Tada S.* Synthesis of High-Purity Polycrystalline Ti_3AlC_2 through Pulse Discharge Sintering Ti/Al/TiC // Powders. Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 473. P. 90–95.
8. *Yoon Y., Le T. A., Tiwari A. P.* [et al.]. Low temperature solution synthesis of reduced two dimensional Ti_3C_2 MXenes with paramagnetic behavior // Nanoscale. 2018. Vol. 10. P. 22429–22438.
9. *Pang W. K., Low I. M., Sun Z. M.* In situ high-temperature diffraction study of the thermal dissociation of Ti_3AlC_2 in vacuum // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 93, № 9. P. 2871–2876.
10. *Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B.* [et al.]. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) // Science. 2016. Vol. 353, № 6304. P. 1137–1140.
11. *Li G., Tan L., Zhang Y.* [et al.]. Highly efficiently delaminated single-layered MXene nanosheets with large lateral size. Langmuir. 2017. Vol. 33, № 36. P. 9000–9006.
12. *Scheibe B., Tadyszak K., Jarek M.* [et al.]. Study on the magnetic properties of differently functionalized multilayered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes and Ti–Al–C carbides // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 479. P. 216–224.

13. *Hu T., Wang J., Zhang H.* [et al.]. Vibrational properties of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2T_x$ ($T = O, F, OH$) monosheets by first-principles calculations: a comparative study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 9997–10003.
14. *Ferrari A. C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 20. P. 14095–14107.
15. *Zhang C. J., Pinilla S., McEvoy N.* [et al.]. Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides (MXenes) // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 11. P. 4848–4856.
16. *Klein M. V., Holy J. A., Williams W. S.* Raman scattering induced by carbon vacancies in TiC_x // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 17, № 4. P. 1546.
17. *Amer M., Barsoum M. W., El-Raghy T.* [et al.]. The Raman spectrum of Ti_3SiC_2 // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, № 10. P. 5817–5819.
18. *Zhang H., Wang X. H., Xiang H. M.* [et al.]. Micro-Raman spectroscopic study of nanolaminated $Ti_5Al_2C_3$ // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 13. P. 131903.
19. *Presser V., Naguib M., Chaput L.* [et al.]. First-order Raman scattering of the MAX phases: Ti_2AlN , $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$, Ti_2AlC , $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$, V_2AlC , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 // *J. Raman Spectrosc.* 2012. Vol. 43, № 1. P. 168–172.
20. *Leaffer O. D., Gupta S., Barsoum M. W., Spanier J. E.* On Raman scattering from selected M_2AC compounds // *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22, № 10. P. 2651–2654.
21. *Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y.* Raman spectrum of anatase, TiO_2 // *J. Raman spectroscopy.* 1978. Vol. 8, № 6. P. 321–324.
22. *Wang J. Y. and Zhou Y. C.* Polymorphism of Ti_3SiC_2 ceramic: first-principles investigations // *Physical Review B.* 2004. Vol. 69, № 14. P. 144108.
23. *Busca G., Ramis G., Amores J. M. G.* [et al.]. Raman and FTIR Studies of Titanias and Metatitanate Powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. Vol. 90, № 20. P. 3181–3190.
24. *Chernyakova K. V., Vrublevsky I. A., Ivanovskaya M. I., Kotsikau D. A.* Impurity-defect structure of anodic aluminum oxide produced by two-sided anodizing in tartaric acid // *J. Appl. Spectroscopy.* 2012. Vol. 79, № 1. P. 76–82.
25. *Ivanovskaya M., Ovodok E., Kotsikau D.* [et al.]. Structural transformation and nature of defects in titanium carbide treated in different redox atmospheres // *RSC Advances.* 2020. Vol. 10, № 43. P. 25602–25608.
26. *Bolton J. R., Wertz J. E.* Electron spin resonance: elementary theory and practical applications. Second edition. Wiley-Interscience. 2008.
27. *Houlihan J. F., Mulay L. N.* Electron paramagnetic resonance spectra of oxides of titanium // *Inorganic Chem.* 1974. Vol. 13. P. 745–747.

Поступила в редакцию 18.05.2021

УДК 54.03; 54.16

Е. А. ОВОДОК¹, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹, С. К. ПОЗНЯК¹,
А. М. МАЛЫТАНОВА¹, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹, В. С. КУРИЛО²

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ГРАФЕНОМ

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Приготовлены эпоксидные композиты с равномерным распределением многостенных углеродных нанотрубок и частиц графена. Распределение добавок в полимерной матрице исследовано методом оптической микроскопии. Изучены электрические и механические свойства композитов, их эффективность экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне. Введение углеродных нанотрубок до 2 масс. % в эпоксидную матрицу приводит к возрастанию удельной электропроводности эпоксидных композитов до 4 См/м и повышению эффективности экранирования электромагнитного излучения до 14 дБ (9,25 ГГц). Перколяционный порог для эпоксидного композита, наполненного углеродными нанотрубками, составляет 0,013 масс. %. Введение частиц графена в эпоксидную матрицу незначительно влияет на электропроводность и механические свойства композитов. Добавление частиц графена к композитам, содержащим углеродные нанотрубки, повышает их эффективность экранирования электромагнитного излучения, не оказывая значительного влияния на прочность.

Epoxy composites with a uniform distribution of multi-wall carbon nanotubes and graphene particles have been prepared. The distribution of the additives in the polymer matrix was studied by optical microscopy. The electrical and mechanical properties of the composites, the efficiency of shielding electromagnetic radiation in the radio range have been investigated. The introduction of 2 wt. % of carbon nanotubes into the composites led to an increase in the electrical conductivity of epoxy composites up to 4 S/m and an increase in the efficiency of shielding electromagnetic radiation up to 14 dB (9.25 GHz). The percolation threshold for the epoxy composites filled with carbon nanotubes was 0.013 wt. %. The introduction of graphene particles into the composites did not significantly affect the conductivity and mechanical properties of the composites. The addition of graphene particles to composites containing carbon nanotubes increased the efficiency of electromagnetic radiation shielding but did not significantly affect the tensile strength.

Ключевые слова: полимерный композит; многостенные углеродные нанотрубки; графен; электропроводность; экранирование электромагнитного излучения.

Keywords: polymer composite; multilayer carbon nanotubes; graphene; electrical conductivity; shielding of electromagnetic radiation.

Полимерные композиционные материалы с включенными наночастицами разных веществ активно изучаются в связи с широким спектром их потенциального применения, что обусловлено не только их электрофизическими, фотохимическими, защитными свойствами, но и возможностью регулировать их механические и функциональные свойства путем подбора наполнителей, вводимых в полимерную матрицу [1, 2]. Одним из наиболее часто используемых полимерных материалов при получении композитов являются эпоксидные полимеры. Это связано со свойствами эпоксидных материалов, таких как высокая прочность, жесткость, химическая устойчивость, малый вес, низкое остаточное напряжение в эпоксидных изделиях из-за низкой степени усадки материалов при отверждении [3, 4]. Эпоксидные смолы широко используются при производстве покрытий, конструкционных композиционных изделий, текстильной отделке, литье, в качестве строительных материалов и во многих других областях [5, 6].

Эпоксидные полимерные материалы — изоляторы. Удельное сопротивление таких материалов $>10^9$ Ом · м [7]. Однако для применения в некоторых областях композиты на основе полимерных материалов должны обладать электрической проводимостью. Одной из важных областей применения полимерных композиционных материалов является создание покрытий, предотвращающих накопление электростатического заряда (антистатические покрытия). В соответствии с международным стандартом ИЕС 61340-5-1 покрытия подразделяются на проводящие — с сопротивлением $R < 10^6$ Ом · м; антистатические — рассеивающие статический заряд и характеризующиеся сопротивлением от 10^6 Ом · м до 10^9 Ом · м и изолирующие — с сопротивлением $>10^9$ Ом · м. Другая важная область применения полимерных композитов — защита от электромагнитного излучения [8]. Для повышения эффективности экранирования электромагнитного излучения необходимо достижение высокой проводимости защитного материала.

Для повышения электропроводности полимерных композитов используют добавки аморфного углерода, углеродных волокон, графита. Однако для того, чтобы добиться необходимого сопротивления покрытия, необходимо введение большого количества таких добавок (>10 масс. %) [9]. Использование наноразмерных добавок позволяет добиваться достижения требуемой проводимости полимерного композита при гораздо меньших количествах вводимой добавки. Для этих целей используют углеродные нанотрубки (многостенные [10] и одностенные [11]), а также графен [12]. В работах [13, 14] отмечается, что введение небольших количеств углеродных нанотрубок в композит приводит не только к изменению его электрических свойств, но и улучшает механические характеристики композита. Кроме того, добавки на основе углерода характеризуются хорошей совместимостью с полимерной матрицей, небольшим весом и приемлемыми электрическими параметрами [15].

Цель данной работы — приготовление на основе эпоксидной смолы проводящих композитов, равномерно наполненных многостенными углеродны-

ми нанотрубками (MCNT), частицами графена (GNP), смесями MCNT/GNP в различном количестве, изучение их электрических, механических свойств и эффективности экранирования электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод получения. Композиты получали на основе эпоксидной смолы Biresin CR122 и отвердителя CH122-5. Их модифицировали добавками многостенных углеродных нанотрубок (MCNT) NC7000™, которые имеют средний диаметр 9,5 нм и среднюю длину 1,5 мкм, и частицами графена (GNP) Elicarb®. MCNT диспергировали в эпоксидной смоле с использованием двух методик. Согласно методике 1MCNT механически диспергировали непосредственно в эпоксидной смоле без какой-либо предварительной обработки. По методике 2MCNT предварительно диспергировали в гексане обработкой ультразвуком. Затем полученную дисперсию смешивали с эпоксидной смолой. Остаточный гексан удаляли вакуумированием образцов при нагревании. Таким же образом, с использованием предварительного диспергирования в гексане, получали композиты, наполненные GNP и MCNT/GNP. Затем при механическом перемешивании к эпоксидной дисперсии добавляли отвердитель, заливали в силиконовые формы, отверждали композит при комнатной температуре в течение 12 ч и прогревали при 80 °С в течение 2 ч.

Методы исследования. Качество диспергирования углеродных добавок в композите оценивали с помощью оптического микроскопа Olympus BX51. Для этого фотографировали поверхность композита. Морфологические особенности образцов исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп LEO-1420.

Для исследования электропроводности композитов готовили в формах цилиндрические образцы, которые имели высоту 1,0 см и диаметр 1,8 см. На концы цилиндра наносили контакты из серебряной пасты. Сопротивление измеряли мультиметром KEITHLEY 2000 стандартным двухточечным методом.

Для определения эффективности экранирования электромагнитного излучения были приготовлены образцы толщиной 1,5 мм. Измерения проводили с помощью анализатора Agilent 8722 ET в диапазоне частот от 9 до 11 ГГц.

Измерения деформации образцов под воздействием нагрузки проводили с помощью машины Tinius Olsen H25KT, оснащенной видеоэкстензометром РоЕ1. Для этого образцы помещали в зажимы разрывной машины и затем растягивали до разрушения. Геометрия исследуемой области образцов: длина – 3,5 см, ширина – 0,5 см и толщина – 0,15 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая микроскопия. Качество диспергирования углеродных добавок в композите оценивали методом оптической микроскопии. Было установлено, что композиты на основе эпоксидного полимера с равномерным распределе-

нием частиц по объему получаются при условии предварительного диспергирования углеродных добавок в гексане ультразвуком. На рис. 1 представлены фотографии полученных по методике 2 пленочных образцов композитов, содержащих 0,05 масс. % MCNT и 1 масс. % GNP. Данные свидетельствуют, что MCNT равномерно распределяются в полимерной матрице, формируя при этом проводящую сеть. Небольшие концентрации углеродных нанотрубок (до 0,1 масс. %) позволяют заполнить весь объем композита, значительно повышая его электропроводность. При введении GNP в композит частицы графена образуют агломераты, которые равномерно заполняют полимерную матрицу, но остаются разделенными друг от друга слоем полимера (рис. 1, б). Введение углеродных нанотрубок непосредственно в эпоксидную смолу не позволяет их тщательно диспергировать и равномерно распределить в слое полимера, крупные агломераты остаются нерасщепленными.

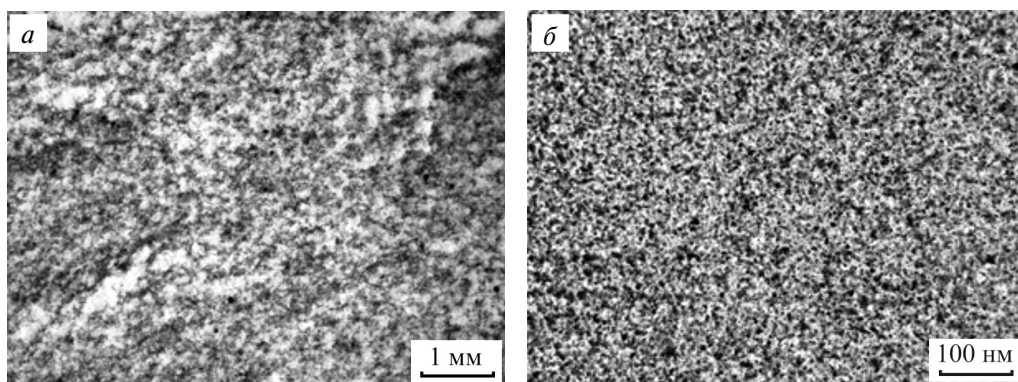


Рис. 1. Фотографии пленочных образцов эпоксидных композитов, наполненных 0,05 масс. % MCNT (а) и 1 масс. % GNP (б)

Электропроводность композитов. Удельная электропроводность эпоксидного полимера (σ) в отсутствие добавок очень низкая, менее 10^{-9} См/м. Добавление MCNT в эпоксидную матрицу приводит к значительному увеличению σ композита (рис. 2, а), которая составляет до 4 См/м при содержании MCNT в нем 2 масс. %. Для композита, полученного по методике 2, значительный рост электропроводности композита наблюдается в диапазоне концентраций MCNT от 0,06 до 0,1 масс. %. Для такого композита перколяционный порог составляет 0,013 масс. % (рис. 2, б). Следует отметить, что электропроводность композита с увеличением концентрации MCNT изменяется в меньшей степени при диспергировании углеродных нанотрубок по методике 1 (см. рис. 2, а). В этом случае наблюдается менее эффективное диспергирование агломератов нанотрубок и формируется менее упорядоченная проводящая сеть в композите. В отличие от MCNT введение GNP в полимер до 10 масс. % не повышает проводимость композита. Электропроводность композитов, наполненных

обеими добавками (MCNT и GNP), близка к проводимости композитов с таким же количеством углеродных нанотрубок. Отсюда следует, что частицы графена не создают дополнительных путей в проводящей сети.

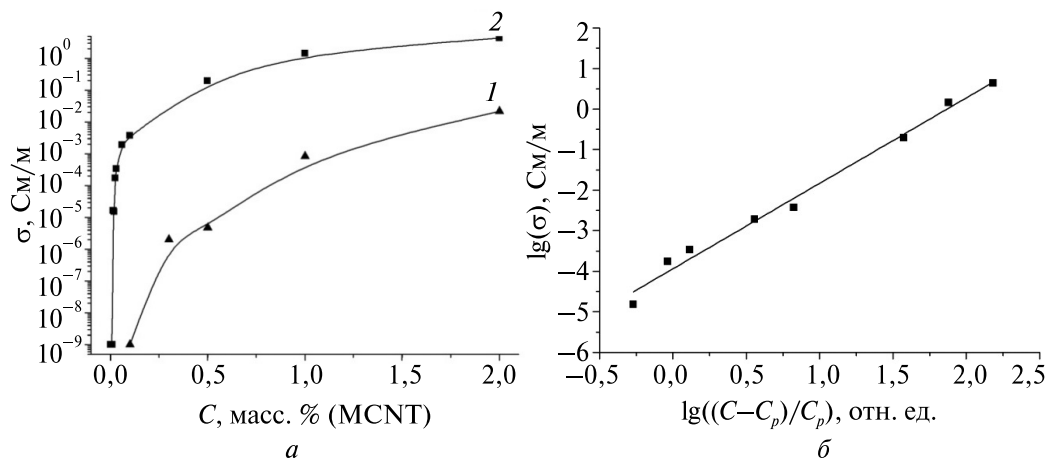


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности композитов, полученных по методикам 1 (1) и 2 (2), от концентрации (C) MCNT в них (а); логарифмическая зависимость σ от $(C - C_p)/C_p$ для композита, полученного по методике 2 (б) (C_p – перколяционный порог проводимости)

Эффективность формирования проводящей сети углеродными нано-трубками обусловлена формой их частиц (рис. 3, а). Они имеют средний диаметр 9,5 нм и среднюю длину 1,5 мкм. Для частиц графена плоской округлой формы формирование проводящей сети в полимерной матрице затруднительно (рис. 3, б). Как было показано выше, агломераты частиц графена остаются разделенными между собой слоем полимера.

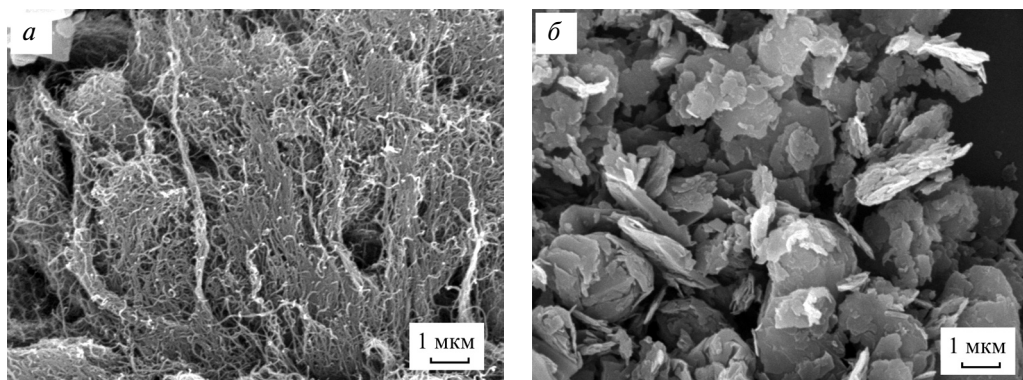


Рис. 3. СЭМ-снимки порошков MCNT (а) и GNP (б)

Экранирование электромагнитного излучения. Электромагнитное излучение (ЭИ) в радиодиапазоне при взаимодействии с электропроводящими сетями может вызывать в них возмущения, обусловленные появлением наведенного напряжения и тока, тем самым оказывать влияние на качество работы точного электронного оборудования [16]. Для качественной работы такого оборудования используют защитные материалы, экранирующие электромагнитные помехи. Это достигается за счет ослабления падающего ЭИ посредством отражения и/или поглощения, которое происходит за счет взаимодействия ЭИ со свободными подвижными носителями заряда и электрическими, магнитными диполями внутри материала [17]. Электромагнитная (ЭМ) волна, падающая на экранирующий материал, разделяется на волну, отраженную, поглощенную, внутреннюю отраженную, и волну, прошедшую через материал (схема представлена на рис. 4). Эффективность материала, используемого для защиты от ЭИ, оценивается по величине эффективности экранирования от электромагнитных помех ($EMI SE$):

$$EMI SE (dB) = SE_R + SE_A + SE_M, \quad (1)$$

где SE_R – эффективность экранирования в результате потерь на отражение; SE_A – эффективность экранирования в результате потерь на поглощение; SE_M – эффективность экранирования в результате потерь на внутреннее отражение (вторичное отражение).

Для большинства экранирующих сред SE_M имеет очень низкое значение по сравнению с двумя другими членами формулы (1), поэтому $EMI SE$ можно оценить как сумму потерь, связанных с отражением и поглощением:

$$EMI SE (dB) \approx SE_R + SE_A. \quad (2)$$

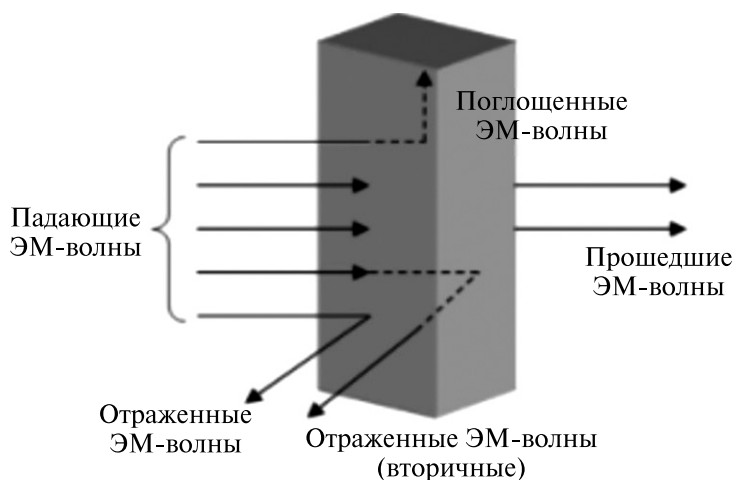


Рис. 4. Схема взаимодействия ЭМ-волн с экранирующим материалом

В работе эффективность экранирования электромагнитных помех полученных материалов оценивали в диапазоне от 9 до 11 ГГц на образцах малой толщины — 1,5 мм. На рис. 5 представлены зависимости EMI_{SE} от содержания добавок для композитов, наполненных углеродными нано-трубками в отсутствие и совместно с GNP. Композиты, наполненные только MCNT, начинают экранировать радиоизлучение, когда количество нанотрубок в них превышает 0,05 масс. %. Величина EMI_{SE} значительно возрастает с увеличением содержания MCNT до 1 масс. %. При дальнейшем увеличении количества MCNT рост величины EMI_{SE} замедляется. При наполнении композита до 2 масс. % MCNT величина EMI_{SE} составляет ≈ 14 дБ на частоте 9,25 ГГц (см. рис. 5). Следует отметить, что приготовление качественных образцов с большим содержанием углеродных нанотрубок затруднительно из-за значительно возрастающей вязкости эпоксидной дисперсии. Поэтому при необходимости повышения эффективности экранирования ЭИ следует увеличивать толщину композитного слоя.

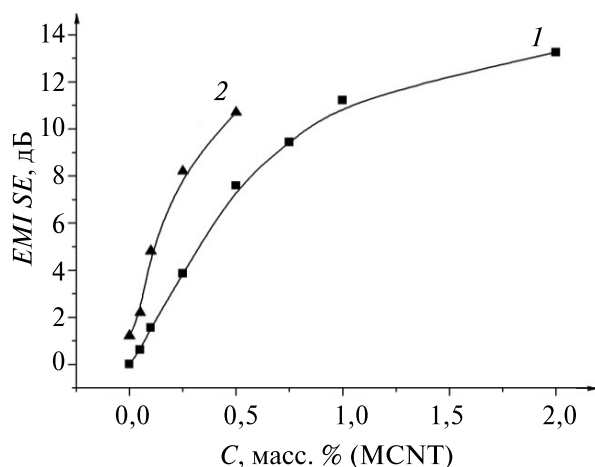


Рис. 5. Зависимость EMI_{SE} от концентрации MCNT в композитах в отсутствие GNP (1) и совместно с 5 масс. % GNP (2) при 9,25 ГГц

Введение частиц графена (5 масс. %) в композит вызывает лишь небольшое увеличение EMI_{SE} относительно ненаполненного образца (см. рис. 5). В то же время добавление GNP совместно с MCNT в композит приводит к возрастанию величины EMI_{SE} относительно величины, достигаемой в случае композитов, наполненных этими добавками по отдельности. Как было показано ранее, добавление GNP в композит с MCNT не повышает его электропроводности. Это может быть связано с тем, что наночастицы графена не участвуют в формировании проводящей сетки в полимерной матрице, но при этом образуют вместе с MCNT локальные кластеры, которые улучшают эффективность защиты композитов от электромагнитных помех.

Механические свойства композитов. Зависимость предела прочности на разрыв композитов, наполненных MCNT и GNP, от количества введенных добавок представлена на рис. 6. Для ненаполненного эпоксидного образца предел прочности на разрыв составляет 70 МПа. Это значение заметно уменьшается с увеличением количества вводимых MCNT. Углеродные нанотрубки, формируя проводящую сеть в эпоксидной матрице, создают локальные микронапряжения, которые вызывают механическое разрушение композита под действием приложенной силы. Величина локальных микронапряжений растет с увеличением содержания MCNT. Введение наночастиц графена до 1 масс. % не оказывает заметного влияния на предел прочности композитов на основе эпоксидной смолы. Предел прочности композитов, включающих MCNT и GNP, отличается незначительно от свойств композитов, наполненных MCNT без GNP (см. рис. 6).

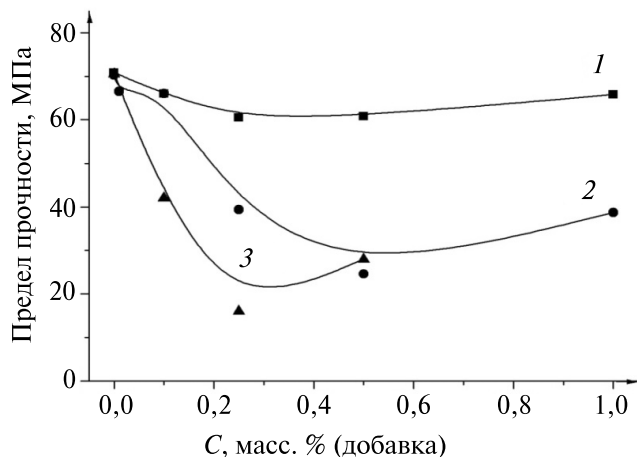


Рис. 6. Зависимость предела прочности композитов от концентрации индивидуальных добавок GNP (1), MCNT (2) и композита с 5 масс. % GNP от концентрации MCNT (3)

Таким образом, варьируя содержание добавок MCNT и GNP, возможно получение композитов, характеризующихся различным электрическим сопротивлением и эффективностью экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне, и сохранение прочности композитов, требуемой для конкретных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены эпоксидные композиты, наполненные многостенными углеродными нанотрубками и частицами графена. Разработанная методика введения углеродсодержащих добавок, включающая их предварительное диспергирование в гексане с последующим межфазным переводом в эпоксидную смолу,

позволяет равномерно распределять добавки в эпоксидной матрице. Установлено, что введение 2 масс. % углеродных нанотрубок в эпоксидную матрицу повышает электропроводность композита до 4 См/м. Перколяционный порог для такого композита составляет 0,013 масс. % MCNT. При возрастании электропроводности композита пропорционально повышается эффективность экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне, достигая 14 дБ (9,25 ГГц) при введении 2 масс. % MCNT.

Введение частиц графена в композиты эпоксидная матрица — углеродные нанотрубки незначительно влияет на их проводимость и механические свойства. При добавлении частиц графена к композитам, содержащим углеродные нанотрубки, эффективность экранирования электромагнитного излучения повышается, не оказывая значительного влияния на предел прочности композита.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025. This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement № 777810.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Lubineau G., Rahaman A.* A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements // *Carbon*. 2012. Vol. 50, № 7. P. 2377–2395.
2. *Bauhofer W., Kovacs J. Z.* A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* 2009. Vol. 69, № 10. P. 1486–1498.
3. *Banerjee P., Bhattacharjee Y., Bose S.* Lightweight epoxy-based composites for EMI Shielding Applications // *J. Electron. Mater.* 2020. Vol. 49, № 3. P. 1702–1720.
4. *Sprenger S.* Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 130. P. 1421–1428.
5. *Gantayat S., Rout D., Swain S. K.* Carbon nanomaterial-reinforced epoxy composites: a review // *Polymer. Plast. Tech. Eng.* 2018. Vol. 57, № 1. P. 1–16.
6. *Saba N., Jawaid M., Alothman O. Y.* [et al.]. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2016. Vol. 35, № 6. P. 447–470.
7. *Yuen S. M., Ma C. C. M., Wu H. H.* [et al.]. Preparation and thermal, electrical and morphological properties of multiwalled carbon nanotube and epoxy composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 103, № 2. P. 1272–1278.
8. *Liang J., Wang Y., Huang Y.* [et al.]. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites // *Carbon*. 2009. Vol. 47, № 3. P. 922–925.
9. *Reis J. M. L., Martins S. A., da Costa Mattos H. S.* Combination of temperature and electrical conductivity on semiconductor graphite/epoxy composites // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2020. Vol. 42, № 8. P. 1–5.
10. *Lisunova M. O., Mamunya Y. P., Lebovka N. I., Melezhyk A. V.* Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene / multi-walled carbon nanotubes composites // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43, № 3. P. 949–958.

11. *Moisala A., Li Q., Kinloch I. A., Windle A. H.* Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites // *Compos. Sci. Technol.* 2006. Vol. 66, № 10. P. 1285–1288.
12. *Wang F., Drzal L. T., Qin Y., Huang Z.* Processing and characterization of high content multilayer graphene / epoxy composites with high electrical conductivity // *Polym. Compos.* 2016. Vol. 37, № 9. P. 2897–2906.
13. *Allaoui A., Bai S., Cheng H. M., Bai J. B.* Mechanical and electrical properties of a MWNT / epoxy composite // *Compos. Sci. Technol.* 2002. Vol. 62, № 15. P. 1993–1998.
14. *Montazeri A., Khavandi A., Javadpour J., Tcharkhtchi A.* Viscoelastic properties of MWNT / epoxy composites using two different using cycles // *Mater. Des.* 2010. Vol. 31, № 7. P. 3383–3388.
15. *Zhang W., Dehghani-Sanij A. A., Blackburn R. S.* Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, № 10. P. 3408–3418.
16. *Nayak L., Khastgir D., Chaki T. K.* A mechanistic study on electromagnetic shielding effectiveness of polysulfone / carbon nanofibers nanocomposites // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, № 4. P. 1492–1502.
17. *Theilmann P., Yun D. J., Asbeck P., Park S. H.* Superior electromagnetic interference shielding and dielectric properties of carbon nanotube composites through the use of high aspect ratio CNTs and three-roll milling // *Org. Electron.* 2013. Vol. 14, № 6. P. 1531–1537.

Поступила в редакцию 19.07.2021

УДК 541.148

Л. Ю. САДОВСКАЯ, В. Б. ЩЕРБАКОВА,
Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ

НОВЫЙ ТИП НАНОКОНТЕЙНЕРНЫХ СИСТЕМ С ВНЕШНИМ УПРАВЛЕНИЕМ: ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИ ВЫРАЩЕННЫХ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Предложен новый тип фотоуправляемой контейнерной структуры, построенной по схеме «ядро—оболочка» и представляющей собой частицы слоистого триоксида молибдена, интеркалированного 2-аминотриазолом (2АТ), на поверхность которых нанесены наночастицы фотоактивного TiO_2 . Показано, что в условиях УФ-облучения наблюдается выделение интеркалированного 2АТ с высокой антисептической активностью, обусловленное локальным изменением pH при протекании фотокаталитической реакции на поверхности диоксида титана. Это открывает возможность создания широкого круга фотоуправляемых биоцидных систем.

A novel type of photocontrollable nanocontainer system with core—shell structure based on the particles of layered molybdenum oxide intercalated with 2-aminotriazole (2AT) modified with nanophase of photoactive titania has been proposed. It is shown that under UV irradiation the release of the intercalated 2AT with high antiseptic activity occurs that is the result of the changes in local pH values accompanying the photocatalytic reactions at the titania particles. These nanocontainers open new avenues in the development of photocontrollable biocide systems of different type.

Ключевые слова: наноконтейнеры; фотоуправление; интеркалированные оксиды.

Keywords: nanocontainers; photocontrolled release; intercalated oxides.

Высокая окислительная способность активных форм кислорода — гидроксильных радикалов и супероксид-ионов, образующихся на поверхности широкозонных оксидных полупроводников в условиях УФ-облучения, открывает возможность создания широкого круга биоцидных систем с *in situ* генерацией дезинфицирующих агентов [1—4]. Особенностью систем такого рода, базирующихся преимущественно на использовании диоксида титана анатазной модификации как наиболее активного и высокостабильного фотокатализатора, является то, что они, по сути, выполняют роль химических сенситизаторов окислительных процессов, способных обеспечить инактивацию патогенных микроорганизмов.

В то же время для обеспечения режима стерильности в помещениях медицинского назначения важно иметь возможность реализации альтернативного варианта фотоиндуцированной стерилизации рабочих поверхностей, предполагающего мгновенное создание при облучении критической концентрации биоцидного соединения и сохранение ее в течение продолжительного времени уже в отсутствие облучения. Ранее нами было показано, что достижение указанной цели можно обеспечить за счет использования гетерогенных фотокатализаторов « TiO_2 – редокс-активный оксид (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5)», в которых генерированные в TiO_2 неравновесные носители заряда захватываются во второй оксидной составляющей и накапливаются в результате протекания в ней редокс-превращений; одноэлектронное окисление образующихся водородных бронз кислородом воздуха обеспечивает в дальнейшем долговременную генерацию пероксидных соединений, выполняющих биоцидную функцию [5–8].

Эффективное функционирование подобных систем возможно при использовании в качестве «аккумулирующей» составляющей оксидов переходных металлов слоистого либо слоисто-канального строения (прежде всего, гексагонального MoO_3 , получаемого сольвотермическим методом в водной среде [9]), которые способны обеспечить эффективный транспорт протонов в межламельном объеме. Между тем наличие свободного внутреннего объема в кристаллитах h - MoO_3 открывает возможность интеркаляции в решетку оксида органических молекул, в том числе способных выступать в качестве биоцидного агента [10, 11]. Это позволяет кристаллитам такого рода выполнять контейнерную функцию. Поскольку протекание фотокаталитических процессов на поверхности TiO_2 сопровождается локальными изменениями pH среды [12], то можно ожидать, что частицы TiO_2 , иммобилизованные на поверхности такого контейнера, оказываются в состоянии обеспечить фотоуправление истечением интеркалированного соединения. Последнее эквивалентно созданию фотоуправляемого носителя, выделяющего содержимое «по требованию».

В настоящей статье рассмотрен один из возможных подходов к созданию фотобиоцидных контейнерных систем, способных обеспечить мгновенную и устойчивую самостерилизацию поверхности после облучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве модельного биоцидного (антисептического) соединения азольного ряда был использован 2-аминотриазол (2АТ). Гексагональный триоксид молибдена, содержащий интеркалированный 2АТ, был получен в соответствии с предложенным ранее сольвотермическим методом синтеза [11] путем инкубирования при 100 °С водного раствора молибденовой кислоты (0,2 М раствор), содержащего 10 г/дм³ 2АТ. Спектроскопическое исследование продуктов растворения полученного интеркалированного оксида MoO_3 –2АТ свидетельствует о том, что содержание захваченного 2АТ составляет 55 мол. %.

Для получения нанодисперсного диоксида титана был использован разработанный ранее вариант метода гидролитического синтеза [13], в основе которого лежит гидролиз титаната натрия (насыщенный раствор) в контакте с катионообменником, что обеспечивает протекание синтеза оксидной фазы при контролируемо низкой концентрации прекурсора синтеза — олигомеров титановой кислоты. В результате синтеза образуются частицы TiO_2 со средним размером ~ 10 нм, обладающие высокой фотокаталитической активностью и имеющие большое значение дзета-потенциала (-35 мВ), что предупреждает их дальнейшую агрегацию. Дисперсный диоксид титана из коллоидного раствора самопроизвольно осаждается на поверхность частиц MoO_3-2AT ; при этом потери 2АТ вследствие выхода в раствор на начальной стадии осаждения по данным спектроскопических измерений не превышают 5 %.

Открытие контейнерных структур в результате УФ-облучения (линия 253 нм ртутной лампы) контролировали спектрофотометрически. Методики исследования полученных структур методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии описаны авторами ранее в работах [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 1) частицы интеркалированного 2АТ триоксида молибдена представляют собой пластинчатые кристаллы с частично расщепленными ламелями. При этом выращенные на поверхности интеркалированных тиазолом оксидных ядер слои диоксида титана являются дискретными (островковыми). Частицы TiO_2 , декорирующие ядра MoO_3-2AT , не проявляют тенденции к агрегации.

В структуре ИК-спектра фазы « MoO_3-2AT (ядро) / TiO_2 (оболочка)» (рис. 2) отчетливо прослеживаются пики, относящиеся к колебаниям связей в кристаллическом триоксиде молибдена. Так, пик в области 995 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{Mo}=\text{O}$. При частотах 854 и 832 см^{-1} проявляются валентные колебания мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Характерные для фазы диоксида титана валентные колебания связей $\text{Ti}-\text{O}$ проявляются при $\sim 1130\text{ см}^{-1}$. В то же время в спектре не проявляются колебания мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$, что свидетельствует об отсутствии дополнительного поликонденсационного связывания с участием гидроксильных групп на поверхности высокоактивных частиц TiO_2 и MoO_3 на стадии синтеза.

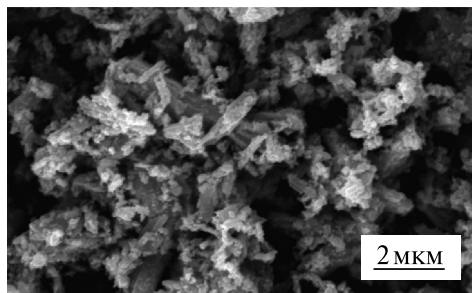


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение контейнерных структур $\text{MoO}_3-2\text{AT}/\text{TiO}_2$

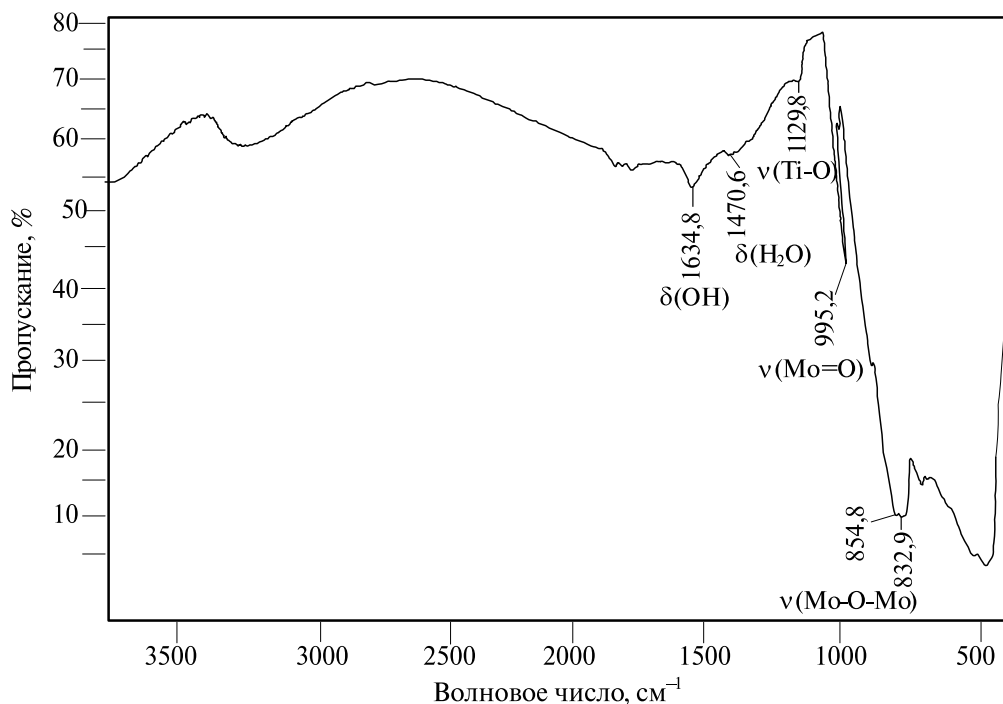


Рис. 2. Инфракрасный спектр контейнерных структур
 $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}/\text{TiO}_2$

В работе [10] авторами было показано, что интеркаляция молекул 2АТ, сопровождающаяся их частичной координацией, приводит к трансформации гексагональной решетки оксидного носителя с образованием тригональной фазы при общем сохранении слоистого строения оксидных частиц, причем большая часть интеркалированных азольных молекул удерживается в межслоевом объеме за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Принимая во внимание эти ранее полученные данные, можно рассматривать частицы $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT} / \text{TiO}_2$ как классические контейнерные структуры, способность которых к удерживанию инкапсулированного содержимого связана с блокированием выходов внутренних каналов частицами TiO_2 , а также продуктами частичной деполимеризации оксидной структуры ядра $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}$.

Высокие удерживающие свойства частиц $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}$ подтверждают результаты спектрофотометрических измерений. Как видно из рис. 3, частицы $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}$ не выделяют молекулы 2АТ в контакте с водной средой, причем как в темновых условиях, так и под действием УФ-излучения. В то же время УФ-облучение частиц $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT} / \text{TiO}_2$ приводит к открытию капсул и выделению содержимого в окружающую среду.

Механизм фотоуправляемого открытия контейнерных структур $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT} / \text{TiO}_2$ можно представить следующим образом. Возбуждение фотокатали-

тических реакций на поверхности частиц TiO_2 сопровождается локальным изменением кислотности среды [12]. Как показывает выполненное исследование, этого изменения достаточно, чтобы стимулировать либо растворение олигомеров молибденовой кислоты на поверхности частиц $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}$, либо их конформационные превращения (по аналогии с органическими полиэлектролитами [13]), обеспечивающие открытие каналов в кристаллической структуре интеркалированного MoO_3 . В таких условиях эффекты травления ядра, вызванные изменением pH в результате протекания фотокаталитических реакций, могут обеспечить экстракцию диоксид-титановых частиц, чему способствует отсутствие химического связывания с ядром $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}$. Это также может рассматриваться в качестве фактора, ответственного за открытие каналов в интеркалированном оксиде MoO_3 . Кроме того, определенную роль в конформационных превращениях поверхностных олигомеров молибденовой кислоты может играть их дополнительная поликонденсация [14] в результате захвата неравновесных основных носителей заряда, генерированных в TiO_2 .

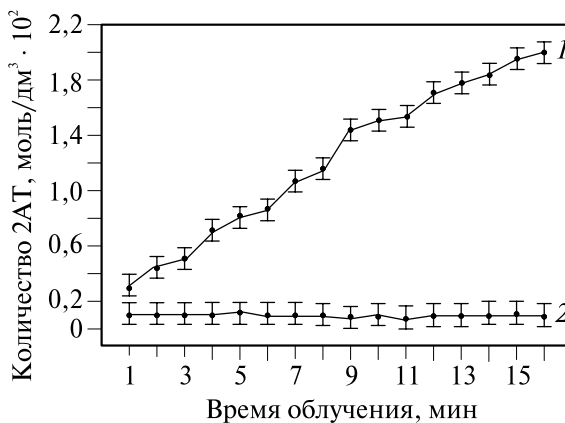


Рис. 3. Выход инкапсулированного 2AT в зависимости от времени облучения для частиц $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT} / \text{TiO}_2$ (1); $\text{MoO}_3\text{--}2\text{AT}$ (2) в контакте с водной средой (pH 6,1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование процессов сольвотермического синтеза для получения оксидных фаз (в том числе, интеркалированных, обеспечивающих капсулирование биоцидных соединений), а также их комбинирования с формированием гетерооксидного фотокатализатора, выполняющего роль фотоуправляемой контейнерной структуры, открывает возможность создания дозирующих систем, способных приобретать патофизиологическую активность в результате кратковременного УФ-облучения. Последнее обстоятельство принципиальным образом отличает фотобиоцидные системы такого рода от традиционных фотокаталитических самостерилизующихся покрытий, способных функционировать исключительно в условиях актиничного облучения. Разработанные подходы открывают новые возможности по нанокапсулированию химических агентов (в том числе, биоцидов, фунгицидов, ингибиторов коррозии и др.) и созданию нового класса контейнерных систем с внешним фотоуправлением, базирующихся на использовании неорганических материа-

лов и сформированных за счет ряда последовательных операций химического осаждения.

Работа выполнена в рамках задания 3.11.4 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Fujishima A., Rao T. N., Truk D. A.* Titanium dioxide photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2000. Vol. 1. P. 1–21.
2. *Huang Z., Maness P.-C., Blake D. M.* [et al.]. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2000. Vol. 130. P. 163–170.
3. *Sunada K., Watanabe T., Hashimoto K.* Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2003. Vol. 156. P. 227–233.
4. *Skorb E. V., Antonouskaj L. I., Belyasova N. A.* [et al.]. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-loaded TiO_2 and TiO_2 : In_2O_3 nanocomposite // *Appl. Catal. Env.* 2008. Vol. 53. P. 222–226.
5. *Sviridova T. V., Sadovskaya L. Yu., Shchukina E. M.* [et al.]. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/\text{h-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2016. Vol. 327. P. 44–50.
6. *Sviridova T. V., Sadovskaya L. Yu., Konstantinova E. A.* [et al.]. Photoaccumulating $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ and $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ heterostructures for self-sterilizing systems with the prolonged bactericidal activity // *Catalysis Letters.* 2019. Vol. 149. P. 1147–1153.
7. *Tatsuma T., Takeda S., Saitoh S.* [et al.]. Bactericidal effect of an energy storage $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ photocatalyst in dark // *Electrochem. Comm.* 2003. Vol. 5. P. 793–796.
8. *Kokorin A. I., Sviridova T. V., Konstantinova E. A.* [et al.]. Dynamics of photogenerated charge carriers in $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, TiO_2/WO_3 and $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalysts with mosaic structure // *Catalysts.* 2020. Vol. 10. P. 1022.
9. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis, in: M. Ortiz, T. Herrera (Eds.), *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*, Nova Sci. Publishers, New York, 2012. P. 147–179.
10. *Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Konstantinova E. A.* [et al.]. Solvothermally-derived MoO_3 -benzotriazole hybrid structures for nanocontainer depot systems // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 11131–11136.
11. *Konstantinova E. A., Kokorin A. I., Logvinovich A. S.* [et al.]. EPR study on the intercalation of azoles into transition metal oxides // *Appl. Magn. Res.* 2020. Vol. 51. P. 1079–1092.
12. *Ulasevich S. A., Möhwald H., Fratzl P.* [et al.]. Switching the stiffness of polyelectrolyte assembly by light to control behavior of supported cells // *Macromol. Biosci.* 2016. Vol. 16. P. 143–155.
13. *Skorb E. V., Shchukin D. G., Möhwald H., Sviridov D. V.* Photocatalytically-active and photocontrollable coatings based on titania-loaded hybrid sol-gel films // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 4931–4937.
14. *Свиридова Т. В., Садовская Л. Ю., Кокорин А. И.* [и др.]. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида V_2O_5 : MoO_3 // *Химическая физика.* 2016. Т. 35. С. 3–8.

II

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



УДК 541.64:547.796.1

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ

РАЗВИТИЕ ХИМИИ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В НИИ ФХП БГУ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Обобщены результаты исследований, проведенных в НИИ ФХП БГУ в области химии тетразолсодержащих полимеров за последние 10 лет. Разработаны методы синтеза поли-5-винилтетразолов Cu(II), Ni(II) и Pd(II), которые имеют универсальный характер и могут быть использованы для получения широкого круга металлсодержащих солей поли-5-винилтетразола. Результаты изучения процессов термического разложения поли-5-винилтетразолов меди, никеля и палладия позволили предложить новый метод получения гетерогенных нанодисперсных металлсодержащих катализаторов, перспективных для органического синтеза. Установлена их высокая эффективность в реакциях получения замещенных 1,2,3-триазолов, 1,4-диарилбута-1,3-диенов, диариллов и ариламинов. Показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров для сорбции, в том числе селективной, ионов многовалентных металлов из водных растворов.

The review summarizes the results of research carried out in the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University in the field of the chemistry of tetrazole-containing polymers over the past 10 years. Methods for the synthesis of Cu(II), Ni(II) and Pd(II) poly-5-vinyltetrazolates have been developed. These methods have a general character and can be used for synthesis of a wide range of metal salts of poly-5-vinyltetrazole. The results of studying the processes of copper, nickel and palladium poly-5-vinyltetrazolates thermal decomposition allowed us to propose a new method for preparation of heterogeneous nanodispersed metal-containing catalysts, which are promising for the use in organic synthesis. High efficiency of these catalysts was found in the reactions of formation of substituted 1,2,3-triazoles, 1,4-diarylbuta-1,3-dienes, diaryls and arylamines. The possibility of using tetrazole-containing polymers for sorption, including selective sorption, of multivalent metal ions from aqueous solutions has been shown.

Ключевые слова: тетразолсодержащие полимеры; синтез; термоллиз; сорбционная активность.

Keywords: tetrazole-containing polymers; synthesis; thermolysis; sorption capacity.

Впервые тетразолсодержащие полимеры получены около 60 лет назад [1], и на протяжении нескольких десятилетий развитие химии этих соединений было связано с перспективами их использования в технике в качестве связующих компонентов ракетных топлив, порохов, газогенерирующих и взрывчатых композиций, зажигательных составов и т. п. Последнее обусловлено уникальными свойствами тетразольного цикла – высокой энергоемкостью, сочетающейся с термостабильностью и максимальным в ряду азолов содержанием азота. В последние десятилетия в ряде научных публикаций показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров различного строения и в «мирных» целях: для селективного извлечения переходных и благородных металлов из различных систем, изготовления pH-термочувствительных материалов, протонпроводящих мембран для топливных элементов, мембран для разделения газов, хемосенсоров, супервдоадсорбентов, микрокапсулированных монослоевых материалов с высокой механической прочностью и др. [2].

Систематические исследования в области методов синтеза тетразолсодержащих полимеров и выявление их новых практически значимых свойств начались в НИИ физико-химических проблем БГУ (НИИ ФХП БГУ) в 1980-х гг. Основные результаты проведенных исследований, полученные до 2012 г. и отражающие вклад коллектива сотрудников БГУ в развитие химии тетразолсодержащих полимеров, опубликованы в обзорных работах [2–6].

Данная работа посвящена систематизации и обобщению результатов исследований в области химии тетразолсодержащих полимеров, полученных в НИИ ФХП БГУ в последнее десятилетие.

СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Известно, что удобным и безопасным методом получения поли-5-винилтетразола (ПВТ) является полимераналогичное превращение, основанное на реакции [2+3]-циклоприсоединения нитрильных групп макромолекул к соединениям, содержащим азидогруппу, и эта реакция достаточно хорошо изучена для гомополимера акрилонитрила [7]. Поскольку гомополимер акрилонитрила не производится в промышленных масштабах и, как следствие, его доступность ограничена, нами изучена возможность применения этого подхода для получения тетразолсодержащих сополимеров путем азидирования промышленно доступного сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), используемого для производства полиакрилонитрильного волокна Нитрон Д-5 [8]. Процесс протекает в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

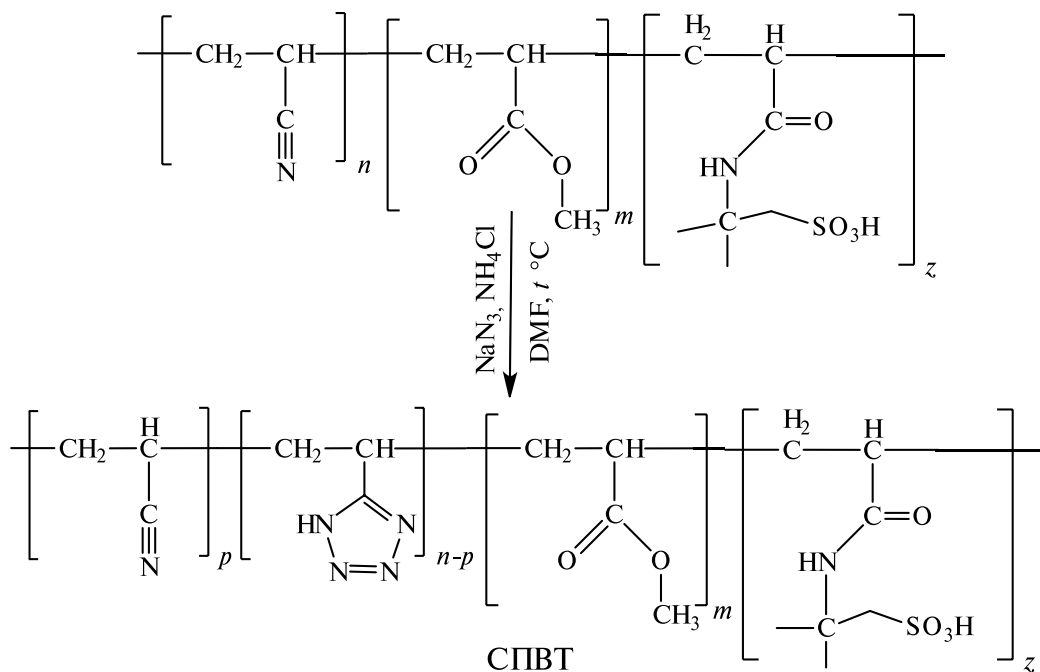


Рис. 1. Схема азидирования сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфоукислоты

В результате установлено, что наличие в исходном полимере звеньев метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфоукислоты не препятствует превращению нитрильных группировок в тетразольные и процесс гладко протекает при использовании азидирующей системы $\text{NaN}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ в диметилформамиде. Степень превращения нитрильных групп может эффективно регулироваться количеством азидирующей смеси, что позволяет целенаправленно получать полимеры с заданной степенью тетразолирования. Максимальная степень конверсии нитрильных групп в тетразольные достигается при использовании 15 %-ного мольного избытка азидирующей смеси и проведении реакции при 115–120 °С в течение 20 ч. В изученных условиях проведения процесса превращение «нитрил—тетразол» происходит на 90–95 %.

Получаемые сополимеры поливинилтетразола (СПВТ), выделяемые из реакционного раствора осаждением в разбавленный раствор HCl , представляют собой, как и ПВТ, липкую резиноподобную массу, которая после высушивания превращается в твердый стеклообразный продукт. Порошкообразный СПВТ может быть получен в результате осаждения реакционной массы в трифторуксусную кислоту или в избыток уксусной кислоты. Получаемые СПВТ, так же как и исходный сополимер, нерастворимы, за исключением диметилформамида и диметилсульфоукислота, в органических растворителях, однако становятся рас-

творимыми в водных растворах оснований при достижении степени тетразолирования более 30 %. Термическое разложение полученных СПВТ, независимо от степени тетразолирования, начинается при температуре около 200 °С и протекает экзотермично с максимумом при 275–280 °С, что обусловлено раскрытием тетразольного цикла с последующим элиминированием азота.

Как и низкомолекулярные NH-незамещенные тетразолы, ПВТ и СПВТ могут быть модифицированы путем алкилирования моно- и бифункциональными реагентами [8]. При этом могут целенаправленно регулироваться такие важные физико-химические характеристики поли-5-винилтетразолов, как растворимость, пластичность, температура стеклования и др.

Известно, что удобным способом селективной функционализации N-незамещенных тетразолов является алкилирование третичными спиртами в кислотных средах [9]. Именно этот подход применен нами для получения частично *трет*-бутилированного СПВТ (рис. 2). В качестве растворителя в процессе *трет*-бутирования использовали концентрированную серную кислоту, в качестве алкилирующего агента – *трет*-бутиловый спирт. Показано, что введение *трет*-бутильных группировок в СПВТ приводит к получению полимера с большей пластичностью в сравнении с исходным СПВТ [8].

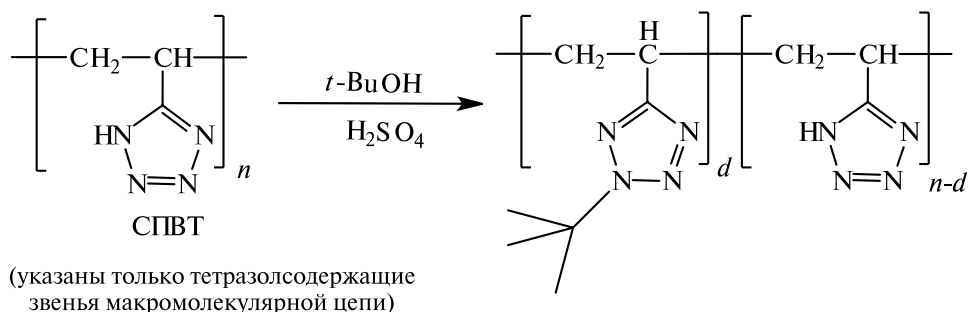


Рис. 2. Схема получения частично *трет*-бутилированного СПВТ

Алкилирование СПВТ бифункциональными галоген- и гидроксилсодержащими соединениями, в частности дийодметаном и 2,5-диметилгексан-2,5-диолом, приводит к получению сетчатых полимеров (рис. 3), степень сшивки которых регулируется изменением соотношения исходный полимер – сшивающий агент [8].

Ранее нами разработан двухстадийный способ получения метилированного поли-5-винилтетразола (МПВТ) [10], заключающийся в азидировании полиакрилонитрила (ПАН) и последующем метилировании образующегося поли-5-винилтетразола (ПВТ) диметилсульфатом в присутствии карбоната калия (рис. 4).

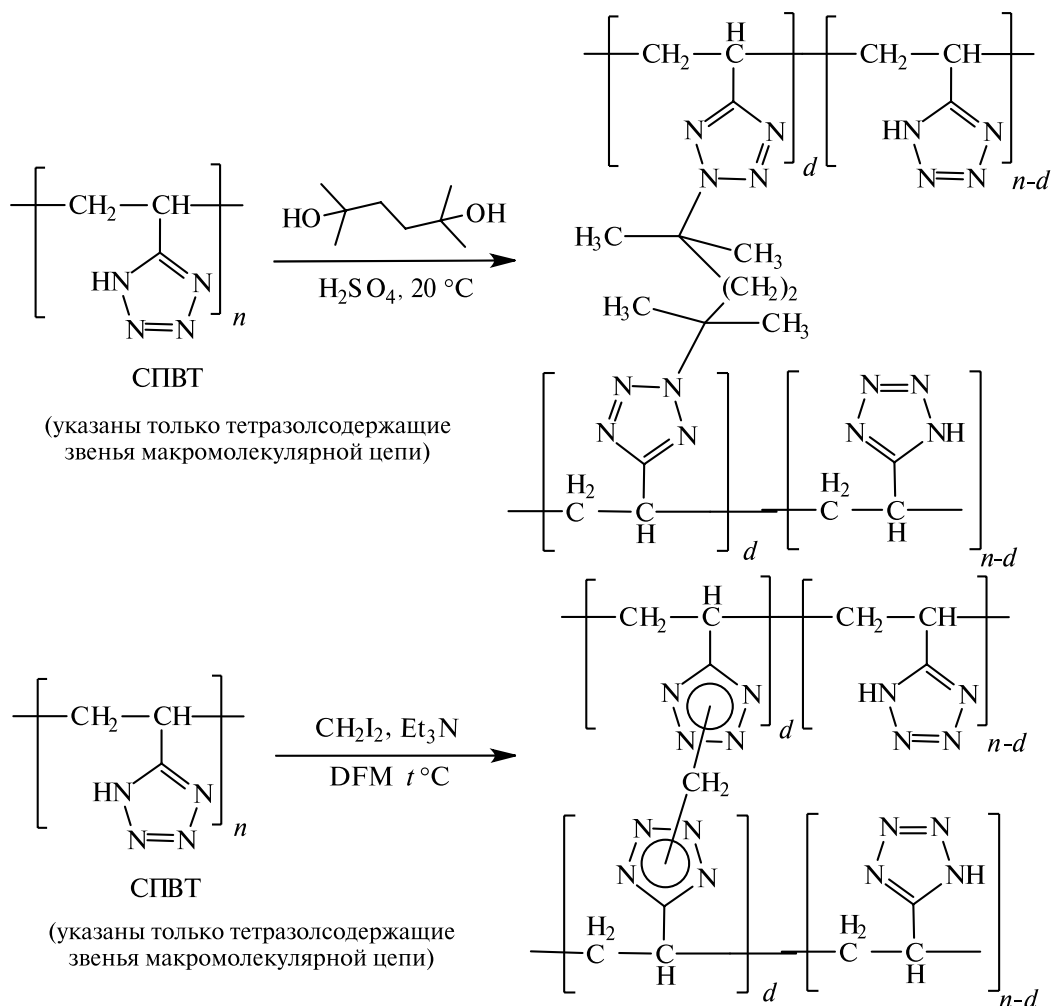


Рис. 3. Схема реакций алкилирования СПВТ бифункциональными алкилирующими агентами

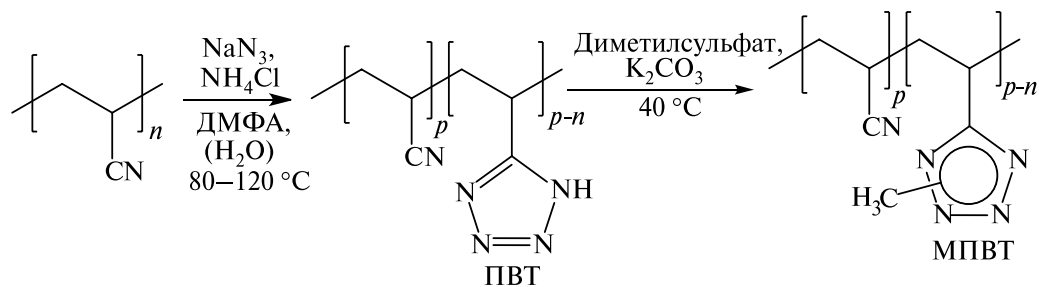


Рис. 4. Схема двухстадийного процесса получения метилированного поли-5-винилтетразола

Способ предполагает обязательное выделение промежуточного ПВТ и его сушку. В связи с трудоемкостью этой стадии, а также необходимостью большого количества растворителей на стадии промежуточного выделения ПВТ нами была исследована возможность осуществления аппаратурно одностадийного получения МПВТ путем непосредственного метилирования диметилсульфатом в присутствии K_2CO_3 в качестве конденсирующего агента реакционной смеси, образующейся при азидировании ПАН, т. е. без промежуточного выделения поли-5-винилтетразола [11].

Проведенные исследования показали, что процесс получения МПВТ как при использовании в качестве исходного сырья гомополимера акрилонитрила, так и промышленно выпускаемого его сополимера с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислотой может быть осуществлен без промежуточного выделения ПВТ при замене азидирующей смеси NaN_3-NH_4Cl предварительно приготовленным раствором азиды аммония. При этом получаемый продукт по составу, структуре и свойствам практически идентичен таковому, полученному в две стадии. Возможность отказа от промежуточного выделения ПВТ позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для получения МПВТ диметилформамида, исключить из процесса использование раствора HCl , а также существенно уменьшить временные и энергетические затраты на проведение процесса.

ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛ КАК ИОНООБМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И СТАБИЛИЗАТОР ЗОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В последние десятилетия одной из глобальных экологических проблем современного общества является загрязнение воды. При этом токсичность сточных вод часто определяется наличием в них ионов тяжелых и переходных металлов [12, 13]. Так, например, концентрация меди в сточных водах свыше $1,9 \text{ мг/дм}^3$ тормозит сбраживание осадков на очистных сооружениях, при $1,0 \text{ мг/дм}^3$ снижается эффективность очистки на 5 %, а 75 мг/дм^3 — залповый выброс металла и представляет опасность для оборудования очистных сооружений [14]. Для очистки сточных вод, содержащих тяжелые и переходные металлы, наиболее перспективными считаются сорбционные методы, отличающиеся высокой эффективностью, отсутствием вторичных загрязнений и возможностью извлечения металлов практически до любых остаточных концентраций [14]. В связи с этим весьма актуальной задачей является расширение ассортимента сорбционных материалов, пригодных для извлечения переходных и тяжелых металлов из водных растворов.

Нами изучена возможность применения СПВТ для извлечения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из их разбавленных водных растворов [15]. В результате установлено, что сорбционная емкость СПВТ в отношении катионов вышеуказанных металлов увеличивается с повышением степени тетразолирования используемого полимера, что свидетельствует об участии в ионообменной сорбции именно тетразолильных фрагментов, входящих в состав СПВТ. Существенная

зависимость сорбционной емкости СПВТ от площади поверхности образца свидетельствует о том, что для СПВТ наблюдается преимущественно поверхностная, а не объемная ионообменная сорбция. Интересно, что при изучении совместной сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} из их водного раствора обнаружено, что в начале процесса СПВТ одновременно сорбирует ионы Cu^{2+} и Co^{2+} , однако со временем ионы Cu^{2+} практически полностью вытесняют ионы Co^{2+} , что позволяет говорить о селективной сорбции ионов Cu^{2+} из растворов, одновременно содержащих Cu^{2+} и Co^{2+} . Регенерация сорбента по окончании ионообменной сорбции может быть проведена путем его обработки разбавленными растворами HCl .

На примере восстановления солей $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ водным раствором гидразина показана возможность получения стабильных золей меди, кобальта, никеля в присутствии ПВТ. Получаемые золи стабильны при длительном (более 12 месяцев) хранении без доступа воздуха.

Подтверждением участия именно молекул ПВТ в процессах стабилизации золей металлов являются результаты холостых опытов, проведенных в аналогичных условиях, но в отсутствие ПВТ. В этих условиях получали мелкодисперсные осадки меди, кобальта, никеля. Вероятнее всего, стабилизация металлических наночастиц в водной среде происходит за счет взаимодействия их поверхности с тетразолильными фрагментами ПВТ (рис. 5).

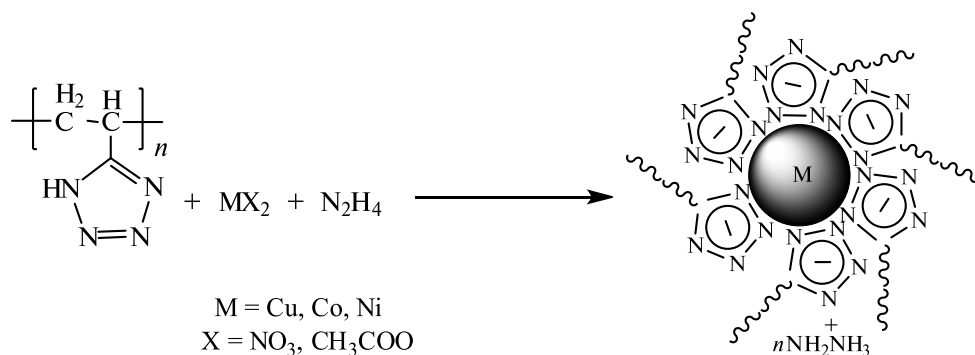


Рис. 5. Схема получения стабильных золей меди, кобальта, никеля в присутствии ПВТ

Согласно проведенным измерениям диаметр синтезированных наночастиц составляет преимущественно 20–100 нм для Cu и 10–40 нм для Co и Ni .

СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известно, что NH -незамещенные тетразолы проявляют слабые кислотные свойства [16] и взаимодействуют с солями металлов с образованием соответствующих тетразолатов. Наиболее удобным в экспериментальном плане путем проведения таких реакций является смешивание водных растворов соли

металла и NH-незамещенного тетразола. Как показали проведенные нами исследования, в случае ПВТ этот подход к получению поли-5-винилтетразолатов многовалентных металлов неприемлем, поскольку исходный полимер нерастворим в воде.

В результате изучения процессов взаимодействия ПВТ с солями Cu^{2+} нами установлено, что поли-5-винилтетразолат меди (Cu-ПВТ) с содержанием меди, близким к теоретически возможному, может быть получен в соответствии со схемой, представленной на рис. 6, путем взаимодействия раствора натриевой соли поли-5-винилтетразола, получаемого *in situ* при растворении ПВТ в водном растворе NaOH, с водными растворами CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или NO_3) [17, 18]. При этом максимальный выход поли-5-винилтетразолат меди, составляющий 95 % от теоретического, достигается при использовании мольного соотношения ПВТ и CuX_2 , равного 1 : 2. Следует отметить, что на основании данных исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии предпочтительно для получения Cu-ПВТ использовать $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а не другие соли меди, поскольку только в этом случае в продукте не обнаруживается примесей исходного нитрата меди(II). При использовании хлорида или бромид меди(II) полностью очистить получаемый Cu-ПВТ от примесей галогенид-ионов не удается.

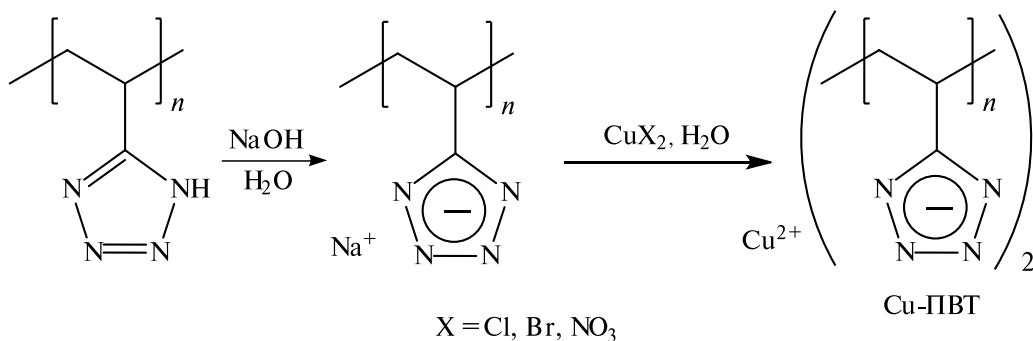


Рис. 6. Схема получения поли-5-винилтетразолат меди

Подход, разработанный для синтеза Cu-ПВТ, оказался оптимальным также для получения никелевой и палладиевой солей ПВТ с максимальным содержанием металла в их составе. При этом закономерности процессов, протекающих при синтезе Ni-ПВТ и Pd-ПВТ, аналогичны обнаруженным при синтезе Cu-ПВТ [18].

Методом ИК-спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами установлена наиболее вероятная структура Cu-ПВТ, в которой координация Cu^{2+} осуществляется за счет циклических атомов азота N(1), N(2) и N(3) тетразольного цикла [19] (рис. 7).

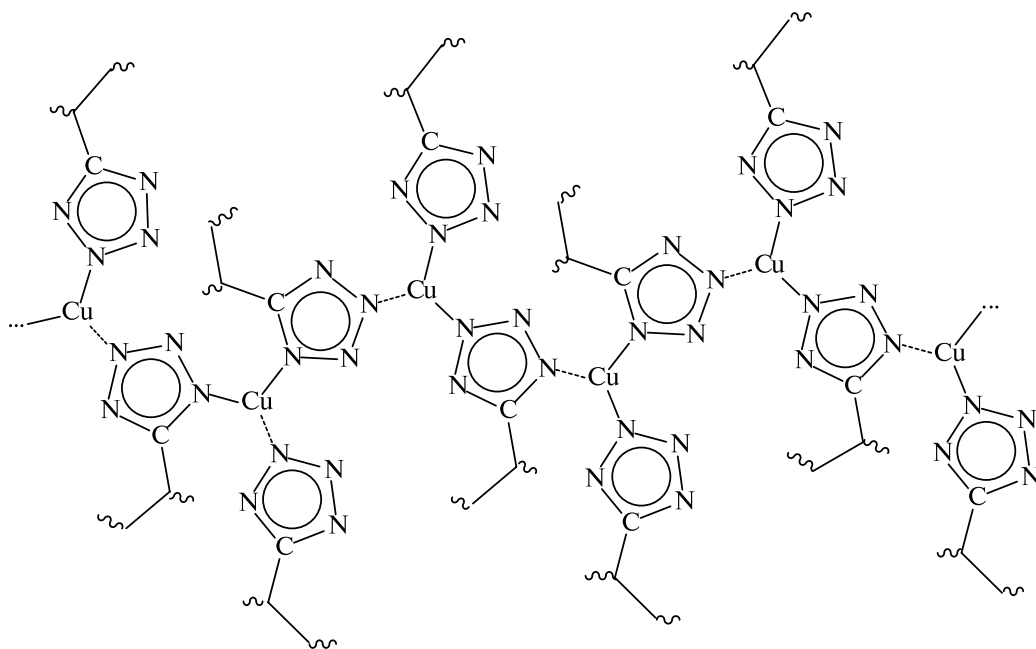


Рис. 7. Наиболее вероятная предполагаемая структура Cu-ПВТ

Термическое разложение Cu-ПВТ, Ni-ПВТ и Pd-ПВТ протекает однотипно: экзотермично в две стадии с максимумами в температурных интервалах 225–234 и 359–372 °С для Cu-ПВТ, 240–280 и 320–370 °С для Ni-ПВТ и 275–308 и 320–390 °С для Pd-ПВТ. При этом энергетические параметры каждой стадии термического разложения изученных солей ПВТ существенно зависят от условий их получения, что может быть связано только с особенностями строения их вторичной структуры и, как следствие, с различиями механизмов термического распада тетразольных циклов, входящих в их состав [18].

В результате термолиза поли-5-винилтетразолатов меди, никеля и палладия формируется пористая, судя по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полимерная матрица (рис. 8). В нее инкорпорированы однородные по размеру частицы нульвалентного металла, представляющие собой в случае Cu-ПВТ нанокристаллы меди с размером около 30 нм, а в случае Ni-ПВТ и Pd-ПВТ – нанокристаллы Ni и Pd, имеющие средний размер около

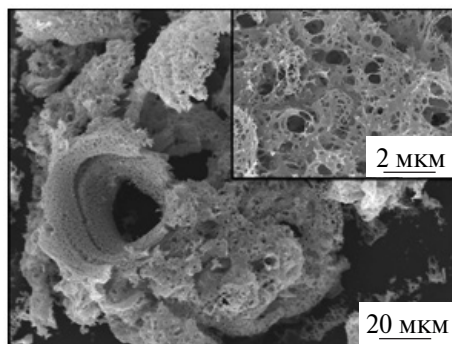


Рис. 8. СЭМ-фотографии продукта термолиза поли-5-винилтетразолата Cu(II)

20 нм [18–20]. Путем сопоставления результатов квантово-химических расчетов и экспериментально полученных ИК-спектров установлено, что основной составляющей пористой полимерной матрицы, образующейся в результате термоллиза поли-5-винилтетразолатов меди(II), никеля(II) и палладия(II), является полицианоацетилен.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТОВ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ

Известно, что 1,2,3-триазолы являются важными в практическом плане пятичленными азотсодержащими гетероциклическими соединениями, которые находят широкое применение в синтезе новых лекарственных соединений, производных природных веществ, супрамолекулярных структур, высокомолекулярных соединений и др. [21–24]. В настоящее время синтез 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов чаще всего проводят с использованием гомогенного металлокомплексного катализа соединениями меди и палладия при повышенных температурах [25–28]. Несмотря на то что гомогенный металлокомплексный катализ является высокоэффективным, стоит отметить, что металлокомплексные катализаторы все же обладают рядом недостатков, а именно: они нерециклируемые и, как правило, труднодоступные и дорогостоящие. Таким образом, несмотря на огромное количество известных каталитических систем, успешно применяющихся в синтезе 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов, поиск альтернативных, более простых в получении и менее дорогостоящих, катализаторов — актуальная задача.

Принимая во внимание данные обстоятельства, мы исследовали возможность применения продукта термоллиза поли-5-винилтетразолатата Cu(II) в качестве гетерогенного катализатора (Cu-Кат) в синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов [29, 30]. Исследование проводили как в системе с непосредственным использованием соответствующего органического азида, так и в мультикомпонентной системе, в которой органический азид получали *in situ*. В результате показано, что продукт термоллиза Cu-ПВТ — эффективный катализатор реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения арилазидов к терминальным ацетиленовым углеводородам (рис. 9). При этом он выгодно отличается от традиционных катализаторов данных реакций возможностью многократного применения, высокой каталитической активностью, низкой каталитической нагрузкой, простотой в использовании и устойчивостью к действию воды и окислению кислородом воздуха.

Продукт термоллиза Cu-ПВТ проявил также высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания терминальных арилацетиленов. Процесс был подробно изучен на примере наиболее доступного фенилацетилена [20, 31] (рис. 10), и после оптимизации условий синтеза 1,4-дифенилбутадиина-1,3 в аналогичных условиях был проведен каталитический синтез ряда других 1,4-диарилбута-1,3-диинов.

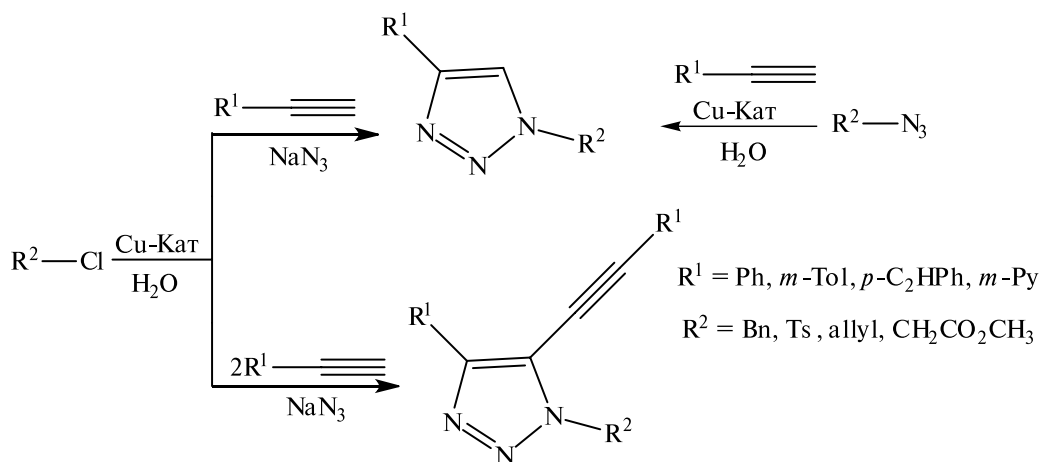


Рис. 9. Схема каталитического синтеза 1,4- и 1,4,5-замещенных 1Н-1,2,3-триазолов

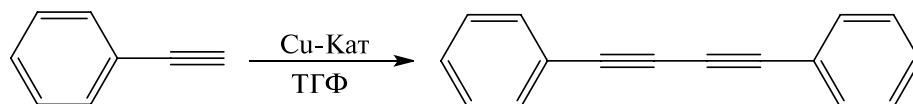


Рис. 10. Схема каталитического кросс-сочетания фенилацетилена

Следует отметить, что 1,4-дифенилбутадиин-1,3 представляет собой мономер для синтеза парамагнитного полифенилбутадиина, находящего применение в качестве компонента фотопроводящих материалов и электрофотографических слоев, а также широко используемого в термореактивных композициях и в качестве прекурсора в синтезе природных и биологически активных соединений.

В последнее десятилетие, ввиду уникальной каталитической активности палладия в различных процессах органического синтеза, внимание большинства исследователей сосредоточено на получении оптимальных вариантов гетерогенных катализаторов с наночастицами металлического палладия на их поверхности [32–34]. Наночастицы палладия наносят на поверхность различных неорганических, органических и гибридных пористых систем, в частности таких, как полимеры, цеолиты и различные металлоорганические каркасы [35–37]. Безусловно, такие катализаторы являются эффективными, однако их получение зачастую сопряжено с рядом трудностей, к основным из которых можно отнести следующие: дороговизна и трудоемкость проведения синтеза как самих наночастиц заданного размера и определенной формы, так и необходимых для них подложек. В связи с этим поиск альтернативных палладий-содержащих гетерогенных катализаторов, менее дорогих и более удобных для производства, остается актуальной задачей.

Проведенное нами исследование каталитической активности продукта термоллиза Pd-ПВТ показало, что этот продукт (Pd-Кат) проявляет высокую каталитическую активность в реакции C—C кросс-сочетания Сузуки—Мияура, представляющей собой сочетание арилгалогенидов с арилборными кислотами, и в процессах восстановления нитрогруппы до аминогруппы по Мотт—Шоттки [18] (рис. 11).

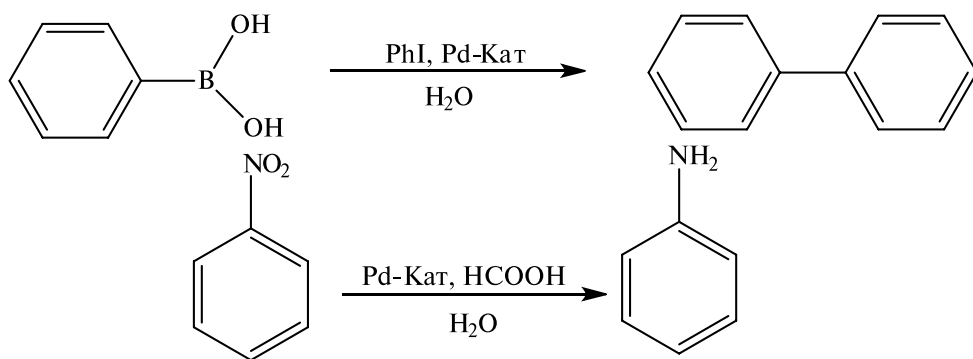


Рис. 11. Схема, демонстрирующая каталитическую активность продукта термоллиза Pd-ПВТ

Использование 5 и более мол. % Pd-Кат в реакции кросс-сочетания фенилборной кислоты с фенилиодидом позволяет получать целевой бифенил при комнатной температуре и проведении процесса в воде. Катализатор сохраняет высокую каталитическую активность, обеспечивая выход целевого продукта более 90 %, на протяжении шести реакционных циклов.

Реакция восстановления нитробензола до анилина практически полностью проходит за 3 ч в присутствии 1 и более мол. % Pd-Кат с выходом целевого продукта более 90 % на протяжении восьми реакционных циклов. Наиболее эффективным, доступным, дешевым и безопасным для окружающей среды растворителем для проведения реакции является вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в последнее десятилетие в лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ исследования внесли существенный вклад в развитие синтетической химии тетразолсодержащих полимеров, включая их металлсодержащие производные. Разработанные методы синтеза поли-5-винилтетразолов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) имеют универсальный характер и могут быть использованы для получения широкого круга металлсодержащих солей поли-5-винилтетразола. Результаты изучения процессов термического разложения поли-5-винилтетразолов меди, никеля и палладия позволили предложить новый метод получения гетерогенных нанодисперсных металлсо-

держащих катализаторов, перспективных для использования в органическом синтезе. В частности, установлена их высокая эффективность в реакциях получения замещенных 1,2,3-триазолов путем циклоприсоединения арилазидов к терминальным ацетиленовым углеводородам; 1,4-диарилбута-1,3-дионов путем окислительного кросс-сочетания арилацетиленов; диариллов путем сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами; ариламинов путем восстановления соответствующих нитропроизводных. Показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров для сорбции, в том числе селективной, ионов металлов из водных растворов.

Результаты получены в рамках выполнения ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» на 2011–2015 годы, задание 2.70, ГПНИ «Химические технологии и материалы» на 2016–2020 годы, задание 1.39, ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 годы, задание 2.1.01.01.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Finnegan W. G., Henry R. A., Skolnik S.* Polymers of Substituted Tetrazoles // Pat. 3004959. USA. (1961).
2. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2013. № 1. С. 3–28.
3. *Гапоник П. Н.* Синтез и свойства N-замещенных тетразолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 185–214.
4. *Ивашкевич О. А.* Особенности термического разложения и горения производных тетразола // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 215–236.
5. *Gaponik P. N., Ivashkevich O. A.* Tetrazoles: Synthesis, Structures, Physico-Chemical Properties and Application // Chemical problems of the development of new materials and technologies : сб. ст. Вып. 1 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск : БГУ, 2003. С. 193–233.
6. *Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Тетразолсодержащие полимеры: некоторые достижения и перспективы // Двадцать конкурсных лет (БРФФИ:1991–2011) : сб. ст. / под общ. ред. В. А. Орловича. Минск : Беларус. навука. 2012. С. 465–474.
7. *Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P.* [et al.]. Polymers and Copolymers Based on Vinyltetrazoles. 1. Synthesis of Poly(5-vinyltetrazole) by Polymeranalogous Conversion of Polyacrylonitrile // Angew. Makromol. Chem. 1994. Vol. 219. P. 77–88.
8. *Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Ивашкевич О. А.* Синтез тетразолсодержащих полимеров на основе промышленно выпускаемого сополимера полиакрилонитрила // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 6. С. 67–72.
9. *Корень А. О., Гапоник П. Н.* Селективное N(2)-алкилирование 5-R-тетразолов спиртами // Химия гетероциклических соединений. 1990. № 12. С. 1643–1647.
10. *Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P.* [et al.]. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole) // Angew. Makromol. Chem. 1994. Vol. 219. P. 89–99.

11. Щербакова О. С., Григорьев Ю. В., Зураев А. В. [и др.]. Оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2019. № 1. С. 45–50.
12. Боковицова Т. Н., Марченко Л. А., Шабанов А. С. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод // Успехи современного естествознания. 2001. № 9. С. 88–89.
13. Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Маслий А. И. [и др.]. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод // Цветные металлы. 2008. № 1. С. 19–22.
14. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск : УлГТУ. 2011.
15. Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Войтехович С. В. [и др.]. Сорбционное извлечение Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила // Докл. НАН Беларуси. 2016. Т. 60, № 6. С. 59–63.
16. Ostrovskii V. A., Koldobskii G. I., Trifonov R. E. Tetrazoles // Compr. Heterocyclic. Chem. III. 2008. Vol. 6. P. 257–423.
17. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М. [и др.]. Синтез и термоллиз поли-5-винилтетразолат меди // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 67–75.
18. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Поли-5-винилтетразолаты меди, никеля и палладия: синтез и свойства // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2018. Вып. 14. С. 64–71.
19. Матулис Вит. Э., Рагойжа Е. Г., Зураев А. В. [и др.]. Исследование строения поли-5-винилтетразолат меди(II) и продукта его термоллиза методами DFT и ИК-спектроскопии // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2018. Вып. 14. С. 104–112.
20. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S. [et al.]. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3 // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643, № 19. P. 1215–1219.
21. Nandivada H., Jiang X. W., Lahann J. Click Chemistry: Versatility and Control in the Hands of Materials Scientists // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 2197–2208.
22. Tron G. C., Pirali T., Billington R. A. [et al.]. Click chemistry reactions in medicinal chemistry: applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes // Med. Res. Rev. 2008. Vol. 28, № 2. P. 278–308.
23. Ye C., Gard G. L., Winter R. W. [et al.]. Synthesis of Pentafluorosulfanylpyrazole and Pentafluorosulfanyl-1,2,3-triazole and Their Derivatives as Energetic Materials by Click Chemistry // J. M. Org. Lett. 2007. Vol. 9, № 19. P. 3841–3844.
24. Aher N. G., Pore V. S., Mishr N. N. [et al.]. Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009. Vol. 19, № 3. P. 759–763.
25. Rostovtsev V. V., Green L. G., Foki V. V. [et al.]. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41, № 14. P. 2596–2599.
26. Camp C., Dorbes S., Picard C. [et al.]. Efficient and tunable synthesis of new polydentate bifunctional chelating agents using click chemistry // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49, № 12. 1979–1983.
27. Pathigoolla A., Pola R. P., Sureshan K. M. A versatile solvent-free azide–alkyne click reaction catalyzed by in situ generated copper nanoparticles // Appl. Catal. A: Gen. 2013. Vol. 453. P. 151–158.

28. Kumar A., Datta K. K. R., Rao T. S. [et al.]. Aminoclay-Supported Copper Nanoparticles for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azides with Alkynes via Click Chemistry // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13, № 4. P. 3136–3141.
29. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A. [et al.]. Copper-polymer nanocomposite: An efficient catalyst for green Huisgen click synthesis // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59, № 16. P. 1583–1586.
30. Зураев А. В., Лушай А. В., Григорьев Ю. В. [и др.]. Синтез и антибактериальная активность некоторых 1,4- и 1,4,5-замещенных-1Н-1,2,3-триазолов по отношению к штамму *Staphylococcus aureus* // Докл. НАН Беларуси. 2018. Т. 62, № 3. С. 293–297.
31. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М. [и др.]. Способ получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания // Пат. 031533 ЕА (2019).
32. Barbalò P., Liguori F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 2. P. 515–529.
33. Chartorje A., Nolan S. P. Advances in C–C and C–X Coupling Using Palladium–N-Heterocyclic Carbene (Pd–NHC) Complexes // *New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications* / Th. J. Colacot (eds.) [et al.]. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014. P. 139–227.
34. Jakab A., Dalicsek Z., Holczbauer T. [et al.]. Superstable Palladium(0) Complex as an Air- and Thermostable Catalyst for Suzuki Coupling Reactions // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 1. P. 60–66.
35. Cantillo D., Kappe C. O. Immobilized Transition Metals as Catalysts for Cross-Couplings in Continuous Flow – A Critical Assessment of the Reaction Mechanism and Metal Leaching // *Chem. Cat. Chem.* 2014. Vol. 6, № 12. P. 3286–3305.
36. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. P. 3933–3949.
37. Kalidindi S. B., Nayak S., Briggs M. E. [et al.]. Chemical and Structural Stability of Zirconium-based Metal-Organic Frameworks with Large Three-Dimensional Pores by Linker Engineering // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. Vol. 54, № 1. P. 221–226.

Поступила в редакцию 14.05.2021

УДК 543.554.2

**В. В. ЕГОРОВ^{1,2}, А. В. СЕМЕНОВ^{1,2},
Е. Б. ОКАЕВ²****Н⁺-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
НА ОСНОВЕ ИОНОФОРОВ АМИННОГО ХАРАКТЕРА:
ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ
И АПРИОРНАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ**¹*НИИ физико-химических проблем**Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Приведен критический анализ известных теорий функционирования Н⁺-селективных электродов (Н⁺-СЭ) на основе нейтральных переносчиков аминного характера. Показано, что существующие теории, верно отражая влияние ключевых факторов – основности ионофора, а также липофильности и концентрации ионов фонового электролита – на пределы функционирования Н⁺-СЭ, не обладают реальной прогностической способностью, поскольку оперируют экспериментально недоступными величинами стандартных химических потенциалов отдельных ионов в фазах мембраны и раствора. Кроме того, известные теории прогнозируют наличие существенной зависимости верхнего предела обнаружения от концентрации ионообменника и ионофора, которая в реальности отсутствует. Предложено описание верхнего и нижнего пределов обнаружения Н⁺-СЭ такого типа в терминах потенциометрических коэффициентов селективности относительно анионов и катионов солевого фона. Эти величины экспериментально легко определяются и могут быть использованы для оценки пределов функционирования Н⁺-СЭ с мембранами произвольного состава.

The critical analysis of the known theories which describe the functioning of Н⁺-selective electrodes (Н⁺-SEs) based on amine-type neutral carriers is given. It is shown that the existing theories correctly account for the influence of key factors, such as the basicity of the ionophore, the lipophilicity and concentration of the ions of background electrolyte, on the response range of Н⁺-SEs, but they do not have real prognostic ability, since they operate with experimentally inaccessible values of standard chemical potentials of individual ions in the membrane and solution phases. In addition, the known theories predict the existence of a significant upper detection limit dependence on the ion exchanger and ionophore concentration that is actually absent. A description of the upper and lower detection limits of such Н⁺-SEs in terms of potentiometric selectivity coefficients with respect to anions and cations in the background electrolyte is proposed. These magnitudes are easily determined experimentally and can be used to estimate the functioning limits of Н⁺-SEs with membranes of arbitrary composition.

Ключевые слова: потенциометрия; pH; ионоселективный электрод; пределы обнаружения; ионофор аминного характера; коэффициенты селективности.

Keywords: potentiometry; pH; ion-selective electrode; detection limits; ionophore of amine type; selectivity coefficients.

Ионоселективные электроды на основе ионофоров, чувствительные к ионам H⁺, обладают рядом преимуществ по сравнению со стеклянными: на 2–3 порядка более низкое сопротивление, безопасность при проведении измерений *in vivo*, работоспособность в растворах плавиковой кислоты, возможность миниатюризации [1, 2], что обуславливает их широкое применение в биомедицинских исследованиях [3], изучении процессов коррозии [4, 5] и мониторинге биологических процессов [6, 7].

В то же время pH-диапазон функционирования таких электродов в целом несколько уже, чем у стеклянных, и сильно зависит от состава электролитного фона исследуемого раствора. Поэтому исследование факторов, ответственных за пределы функционирования H⁺-СЭ, и разработка электродов с заданным диапазоном функционирования представляют существенный практический интерес. В качестве ионофоров для H⁺-СЭ исследовали соединения различных классов: алифатические третичные амины [1, 8, 9–12], диамины [13, 14], производные пиридина [1, 15, 16], производные феноксазина [17], азосоединения [18], азолы [19], каликсарены [2, 20–22], амиды [23, 24]. Хотя подавляющее большинство исследований носило прикладной характер, тем не менее накопленный экспериментальный материал позволил установить общие закономерности влияния природы ионофора, пластификатора и электролита солевого фона на функционирование H⁺-СЭ. Впервые взаимосвязь между структурой ионофора и диапазоном функционирования электрода исследовали в [1]. Было показано, что наиболее важный параметр, оказывающий определяющее влияние на значения нижнего и верхнего пределов обнаружения H⁺-СЭ, – константа основности ионофора. Согласно [1, 25] условием достижения оптимальных характеристик электрода является отсутствие у компонентов мембраны – ионофора, ионообменника, пластификатора и полимера – функциональных групп, способных к эффективному взаимодействию с посторонними ионами. Рассмотрение количественных аспектов функционирования H⁺-СЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера проводили в рамках двух подходов: сильно упрощенной модели полной диссоциации ионогенных компонентов в мембране [15] и модели сильной ионной ассоциации, предполагающей образование прочных ионных пар [25–27]. Указанные подходы приводят к несколько различным, но в целом согласующимся результатам, объясняя потерю электродной функции в сильноокислой среде экстракцией кислот амином по механизму нейтрализации, а в сильнощелочной среде – вытеснением амина из соли с ионообменником катионом более сильного основания. Однако ни одна из моделей не является в доста-

точной степени обоснованной, и общий их недостаток — отсутствие реальной прогностической способности, поскольку пределы функционирования H^+ -СЭ выражаются в терминах гипотетических констант экстракции ионов — экспериментально недоступных величин.

Цель работы — описание отклика H^+ -СЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера в кислой и щелочной областях в терминах потенциометрических коэффициентов селективности — величин, легко определяемых экспериментально, и обоснование возможностей априорного прогнозирования верхнего и нижнего пределов обнаружения для мембран произвольного состава с использованием минимального количества экспериментальных данных.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы. Все исследования проводили с поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами, пластифицированными *орто*-нитрофенилоктиловым эфиром (о-НФОЭ); в качестве ионофоров H^+ -селективных электродов использовали третичные амины: тридодециламин (H^+ -I), 4-нонадецилпиридин (H^+ -II) — Selectophore[®], Fluka, а также N-бензил-N-[(3,4,5-трис-додecilоксифенил)метил]этанамин (H^+ -C-1), синтезированный и очищенный на кафедре аналитической химии БГУ. Для изготовления анионообменных мембран использовали жидкие анионообменники: хлорид тридодecilметиламмония (ТДДМА) — Selectophore[®], Fluka, а также бромид тринонилоктадecilламмония (ТНОДА) и нитрат тетрадecilламмония (ТДА), синтезированные и очищенные на кафедре аналитической химии БГУ. Содержание основного вещества в H^+ -C-1, определенное методом потенциометрического титрования растворов образца амина в тетрагидрофуране раствором хлорной кислоты в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, составляло не менее 99 %, содержание примесей аминного характера в жидких анионообменниках, определенное методом экстракционной фотометрии [28], не превышало 0,5 %. В качестве растворителя использовали свежеперегнанный тетрагидрофуран (ТГФ) марки «ч. д. а.» (НП ООО Реахим).

Для приготовления водных растворов с регулируемыми значениями pH и различными составами солевого фона использовали неорганические соли (хлориды, бромиды, нитраты перхлораты щелочных металлов, сульфат натрия), соляную, бромную, азотную, хлорную, борную, уксусную и ортофосфорную кислоты, бромид тетраэтиламмония (Et_4NBr) — все не ниже «ч. д. а.», а также стандартные буферные растворы 2-го класса точности и фиксажы соляной кислоты и гидроксидов натрия и калия (НТПК «Анализ X»).

Изготовление ионоселективных электродов. Мембраны, приготовленные по обычной методике [29] и содержащие ПВХ (84 мг или 33 масс. %) в качестве связующего, электроактивные вещества: ионофору, ионообменники (от 0,3 до 18,9 мг) и пластификатор о-НФОЭ (до 100 %), приклеивали к торцу по-

лиметилметакрилатного корпуса клеевой композицией (раствор ПВХ в ТГФ 1 : 10). Исследовали три типа электродов: 1) H⁺-селективные электроды на основе композиций ионофоров: H⁺-I, H⁺-II или H⁺-C-1 с КТХФБ (для изучения влияния состава мембраны и солевого фона на вид электродных функций потенциал — рН); 2) катионоселективные электроды на основе КТХФБ (для определения коэффициентов селективности по отношению к различным катионам); 3) анионоселективные электроды на основе жидких анионообменников: ТДДМА, ТНОДА и ТДА, а также на основе солевых форм ионофоров H⁺-I, H⁺-II и H⁺-C-1 в отсутствие КТХФБ (для определения коэффициентов селективности по отношению к различным анионам).

Непосредственно перед измерениями заполняли корпус электрода внутренним раствором сравнения: для электродов первого типа — фосфатным буфером с рН 6,86 на фоне 0,1 М раствора NaCl; для электродов второго типа — 1 М раствором LiCl; для электродов третьего типа — 1 М раствором NaCl (анионообменник — четвертичная аммониевая соль (ЧАС)) либо 0,1–1 М раствором NaCl на фоне 0,01–0,1 М раствора HCl (анионообменник — соль амина).

Приготовление растворов. Растворы для изучения зависимостей E — рН в диапазоне рН 2,0–13,0 готовили на основе универсальной буферной смеси Бриттона—Робинсона [30]. Для поддержания постоянной концентрации ионов натрия (0,1 М) в щелочной области и хлорид-ионов (0,1 М) в кислой области в растворы добавляли необходимое количество хлорида натрия.

Для проведения измерений в сильноокислой области, с целью элиминирования диффузионного потенциала, готовили серии равнопереносящих растворов смешанного электролита, состоящего из кислоты и ее натриевой соли при соотношении кислота : соль, равном 1 : 11,2, 1 : 10,0, 1 : 14,2 и 1 : 17,3 для хлорида, бромида, нитрата и перхлората соответственно. Для проведения измерений в сильнощелочной области готовили смеси растворов гидроксида натрия с хлоридами натрия, цезия, бромида тетраэтиламмония и гидроксида калия с хлоридом калия. Электродные функции получали методом двукратного разбавления исходных растворов. Для определения коэффициентов селективности ионообменных мембран по отношению к катионам и анионам готовили растворы соответствующих солей различной концентрации. В случае мембран на основе солей аминов растворы подкисляли соляной кислотой.

Выполнение потенциометрических измерений. Значения потенциала регистрировали с помощью восьмиканального рН-метра-иономера Экотест-120, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, заполненный 3,5 М раствором KCl. При проведении измерений в растворах перхлората, во избежание образования осадка KClO₄ в капилляре электрода сравнения, электрод заполняли равнопереносящей смесью 1 М растворов NaCl и Na₂SO₄. Определение точных значений рН растворов проводили с помощью стеклянного H⁺-селективного электрода ЭСЛ-43-01, предварительно откалиброванного по тетраоксалатному (рН 1,65), фосфатному

(рН 6,86), боратному (рН 9,18) буферным растворам и 0,1 М раствору соляной кислоты.

Коэффициенты селективности электродов с ионообменными мембранами (на основе КТХФБ, ТДДМА, ТНОДА, ТДА и солей аминов) относительно катионов и анионов определяли модифицированным методом отдельных растворов [31]. В каждом случае проверяли наличие нернстовского наклона по постороннему иону. Все измерения проводили при постоянном перемешивании и температуре 293 ± 2 К.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Верхний предел обнаружения (рН_{ВПО}). Для случая полной диссоциации [15] значение рН_{ВПО} H⁺-селективных электродов описывают уравнением

$$\text{pH}_{\text{ВПО}} = \overline{\text{pK}}_a + \lg \frac{K_{\text{HX}} a_{\text{X}^-}}{C_{\text{R}}^{\text{tot}}}, \quad (1)$$

где $\overline{\text{pK}}_a$ — показатель константы диссоциации катионной кислоты AmH^+ в мембранной фазе; a_{X^-} — активность в исследуемом растворе наиболее экстрагируемого аниона; $C_{\text{R}}^{\text{tot}}$ — общая концентрация катионообменника в мембране; K_{HX} — гипотетическая константа экстракции полностью диссоциированной кислоты в отсутствие амина (функция стандартных химических потенциалов иона водорода и аниона X^-) в воде и мембране:

$$K_{\text{HX}} = \exp \frac{\mu_{\text{H}^+}^0 - \overline{\mu}_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{X}^-}^0 - \overline{\mu}_{\text{X}^-}^0}{RT}. \quad (2)$$

В приближении сильной ассоциации ионов в мембране [27] уравнение, описывающее значение рН_{ВПО}, имеет вид

$$\text{pH}_{\text{ВПО}} = \overline{\text{pK}}_a + \lg \left[K_{\text{HX}} \cdot a_{\text{X}^-} \cdot (k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-} \cdot \sqrt{1 + \frac{(k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-}}{(k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-}} \left(\frac{C_{\text{Am}}^{\text{tot}} - C_{\text{R}}^{\text{tot}}}{C_{\text{R}}^{\text{tot}}} \right)} \right], \quad (3)$$

где $C_{\text{Am}}^{\text{tot}}$ — общая концентрация амина в мембране; $(k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-}$, $(k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-}$ — константы равновесия процессов ионной ассоциации, приводящих к образованию соответствующих ионных пар в мембранной фазе

$$(k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-} = \frac{\overline{C}_{\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-}}{C_{\text{AmH}^+} \cdot C_{\text{X}^-}}, \quad (4)$$

$$(k_{\text{as}})_{\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-} = \frac{\overline{C}_{\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-}}{C_{\text{AmH}^+} \cdot C_{\text{R}^-}}. \quad (5)$$

Из уравнений (1), (3) следует, что обе модели предсказывают аддитивную зависимость значения $pH_{ВПО}$ от величины pK_a амина, логарифма константы экстракции кислоты и логарифма активности аниона кислоты. При этом согласно модели полной диссоциации эффективным путем смещения $pH_{ВПО}$ в кислую область является уменьшение концентрации ионообменника в мембране. Данное положение легко поддается экспериментальной проверке.

Согласно же модели сильной ассоциации ионов в мембране $pH_{ВПО}$, помимо перечисленных выше факторов, напрямую зависит от логарифма константы ионной ассоциации протонированной формы амина с анионом кислоты, а также является функцией отношения констант ионной ассоциации протонированной формы амина с анионами ионообменника и кислоты. Кроме того, в отличие от модели полной диссоциации значение $pH_{ВПО}$ определяется не абсолютной концентрацией ионообменника, а соотношением электроактивных компонентов мембраны: уменьшение отношения избыточной концентрации амина к общей концентрации ионообменника должно приводить к снижению $pH_{ВПО}$. Последнее положение также легко верифицируется постановкой соответствующего эксперимента.

Нижний предел обнаружения ($pH_{НПО}$). Для случая полной диссоциации [15] значение $pH_{НПО}$ H⁺-селективных электродов описывают уравнением

$$pH_{НПО} = pK_a + \lg \frac{\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}}{K_H^{Kat} \cdot a_{Kat^+}}, \quad (6)$$

где K_H^{Kat} — гипотетическая константа ионного обмена протона на катион фонового электролита в отсутствие амина в мембране, определяемая как функция разности стандартных энергий Гиббса переноса иона водорода и катиона Kat^+ из воды в мембрану

$$K_H^{Kat} = \exp \frac{\overline{\mu_{H^+}^0} - \mu_{H^+}^0 + \mu_{Kat^+}^0 - \overline{\mu_{Kat^+}^0}}{RT}. \quad (7)$$

В приближении модели сильной ассоциации ионов в мембране [27] соответствующее уравнение имеет вид

$$pH_{НПО} = pK_a + \lg \frac{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}) \sqrt{(k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}}}{K_H^{Kat} \cdot a_{Kat^+} \sqrt{(k_{as})_{Kat^+ \dots R^-}}}, \quad (8)$$

где $(k_{as})_{Kat^+ \dots R^-}$ — константа равновесия процесса ионной ассоциации катиона металла Kat^+ с анионом R^- :

$$(k_{as})_{Kat^+ \dots R^-} = \frac{\overline{C_{Kat^+ \dots R^-}}}{C_{Kat^+} \cdot C_{R^-}}. \quad (9)$$

Таким образом, обе модели предсказывают практически одинаковую зависимость $pH_{НПО}$ от качественных и количественных параметров мембраны

и раствора, а именно: увеличение $pH_{НПО}$ с ростом $\overline{pK_a}$ амина, снижением константы обмена ионов водорода на посторонний катион, снижением активности постороннего иона в исследуемом растворе и с увеличением избыточной концентрации амина в мембране. Единственным отличием между двумя моделями является то, что в модели сильной ассоциации присутствует еще один фактор влияния — отношение констант ионной ассоциации аниона ионообменника с протонированным амином и посторонним катионом.

Динамический диапазон функционирования H^+ -селективных электродов определяют как разность значений pH , соответствующих нижнему и верхнему пределам обнаружения: $\Delta pH = pH_{НПО} - pH_{ВПО}$.

В приближении модели полной диссоциации динамический диапазон функционирования описывают уравнением

$$\Delta pH = \lg \frac{\overline{C_R^{tot}} (\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}})}{K_{KatX} \cdot a_{Kat^+} a_{X^-}}, \quad (10)$$

где K_{KatX} — гипотетическая константа экстракции соли металла в полностью диссоциированной системе (определяется как функция суммы стандартных энергий Гиббса переноса катиона Kat^+ и аниона X^- из раствора в мембрану):

$$K_{KatX} = \exp \frac{\mu_{Kat^+}^0 - \overline{\mu_{Kat^+}^0} + \mu_{X^-}^0 - \overline{\mu_{X^-}^0}}{RT}. \quad (11)$$

В приближении модели сильной ионной ассоциации уравнение, описывающее ширину динамического диапазона, имеет вид

$$\Delta pH = \lg \frac{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}})}{K_{KatX} \cdot a_{Kat^+} a_{X^-}} - \frac{1}{2} \left[\lg(k_{as})_{AmH^+R^-} + \lg(k_{as})_{Kat^+R^-} + \lg \left(\frac{\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}}{\overline{C_R^{tot}}} + \frac{(k_{as})_{AmH^+X^-}}{(k_{as})_{AmH^+R^-}} \right) \right]. \quad (12)$$

Из сопоставления (10) и (12) следует, что оба уравнения одинаково учитывают такие факторы, как активность ионов постороннего электролита и его способность экстрагироваться в мембрану, однако предсказывают различную зависимость ΔpH от концентрации электроактивных компонентов мембраны. Уравнение (10) легко поддается анализу [15], из которого следует, что при прочих равных условиях максимальная ширина динамического диапазона ΔpH достигается при отношении общей концентрации амина в мембране к концентрации ионообменника, равной 2 : 1. Анализ уравнения (12) в общем виде не позволяет получить простую зависимость ΔpH от концентрации компонентов мембраны, но при допущении равенства всех констант ассоциации при-

водит к оптимальному соотношению концентраций амина и ионообменника, равному 3 : 1 [27]. Указанные положения легко проверяются экспериментально. Из анализа обоих уравнений также следует, что увеличение концентрации электроактивных компонентов мембраны в пределах, когда изменением pK_a и K_{KatX} можно пренебречь, должно сопровождаться расширением ΔpH .

При этом из модели полной диссоциации следует отсутствие зависимости ширины рабочего диапазона от природы амина и ионообменника. Модель же сильной ионной ассоциации предполагает, в неявном виде, наличие такой зависимости, поскольку константы ионной ассоциации, присутствующие в уравнениях для расчета $pH_{\text{ВПО}}$ и $pH_{\text{НПО}}$, зависят от индивидуальных свойств каждого из партнеров ионного ассоциата.

Общая характеристика рассмотренных моделей. Необходимо отметить, что за время, прошедшее с момента разработки рассматриваемых моделей, появились немногочисленные, но достаточно надежные экспериментальные данные по константам ионной ассоциации в мембранах ИСЭ, полученные методом сэндвичевых мембран [32, 33], из которых следует, что в целом модель сильной ассоциации ионов в мембране является более обоснованной. Так, согласно [32] константа ионной ассоциации иона калия с анионом ТХФБ в пластифицированной о-НФОЭ ПВХ мембране составляет $1,6 \cdot 10^3$, поэтому при типичной концентрации ионообменника в мембране порядка $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ доля ионных ассоциатов должна составлять около 90 % и их образованием нельзя пренебречь. Еще в большей мере сказанное относится к образованию ионных ассоциатов катионов аминов с гидрофильными анионами. Согласно [33] константы ионной ассоциации катионов аминов с анионами очень сильно зависят от природы анионов. В частности, константы ионной ассоциации димедрола (третичный амин) с анионами тетрафенилбората и трис-(2,3,4-октилокси)бензолсульфокислоты (ТОБС) составляют $6 \cdot 10^1$ и $6 \cdot 10^3$, т. е. различаются на два порядка. Обнаруженный эффект логично объясняется упрочнением ионных ассоциатов димедрола с анионом ТОБС за счет образования водородной связи с участием водорода протонированной аминогруппы и атома кислорода сульфогруппы, а также согласуется с обнаруженной еще Фуоссом повышенной склонностью катионов третичных аминов к образованию ионных пар по сравнению с четвертичными аммониевыми катионами, у которых возможность образования водородной связи с анионами отсутствует [34]. Согласно [33] константы ионной ассоциации триметил-замещенных четвертичных аммониевых катионов с минеральными анионами варьируются в пределах $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$, закономерно увеличиваясь от перхлората к хлориду, по мере уменьшения ионного радиуса аниона. Логично предположить, что абсолютные значения констант ассоциации катиона третичного амина с минеральными анионами будут, по крайней мере, не меньше, а прочность образующихся ионных ассоциатов должна зависеть от природы как аниона, так и амина. Поэтому допущение о равенстве всех констант ассоциации является неправомерным, и в этом плане модель требует корректировки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы и концентрации электроактивных компонентов мембраны и солевого фона на пределы функционирования H^+ -СЭ. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что значение $pH_{ВПО}$ в пределах погрешности эксперимента не зависит от количественного состава электроактивных компонентов мембраны, что не согласуется с положениями рассмотренных теорий. В то же время значение $pH_{НПО}$ закономерно возрастает с ростом соотношения ионофор : ионообменник, а также с увеличением их абсолютной концентрации, что согласуется с положениями обеих теорий, предсказывающими возрастание $pH_{НПО}$ при увеличении избыточной концентрации ионофора в мембране.

Таблица 1

Влияние абсолютной концентрации ионофора и соотношения концентраций ионофор : ионообменник на пределы функционирования H^+ -СЭ на основе H^+ -С-1 на фоне 0,1 М хлорида натрия

| Содержание ионофора, w , масс. % | Соотношение концентраций ионофор : ионообменник | $pH_{НПО}$ | $pH_{ВПО}$ |
|------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|------------|
| 5,0 | 5 : 1 | 12,5 | 2,0 |
| 5,0 | 3 : 1 | 12,4 | 1,9 |
| 5,0 | 2 : 1 | 12,2 | 2,0 |
| 1,0 | 5 : 1 | 11,7 | 2,1 |
| 1,0 | 3 : 1 | 11,7 | 2,1 |
| 1,0 | 2 : 1 | 11,5 | 2,1 |

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что значения $pH_{НПО}$ изменяются в соответствии со значениями pK_a аминов в водной фазе. Значения pK_a аминов в фазе мембраны отсутствуют, но поскольку константы диссоциации катионных кислот сравнительно мало зависят от природы растворителя [35], можно считать, что различие значений pK_a в мембране будет, в первом приближении, таким же, как и в воде, чем и объясняется наблюдаемое соответствие. В то же время значение $pH_{ВПО}$ для ионофора H^+ -II существенно выше, чем этого можно было бы ожидать в соответствии с уравнениями (1) и (3), исходя из значения pK_a этого амина. При этом динамический диапазон функционирования ИСЭ на основе ионофора H^+ -II значительно уже, чем в случае ИСЭ на основе ионофоров H^+ -I и H^+ -С-1, что противоречит выводу теории полной диссоциации о независимости динамического диапазона функционирования (ДДФ) от природы ионофора.

Таблица 2

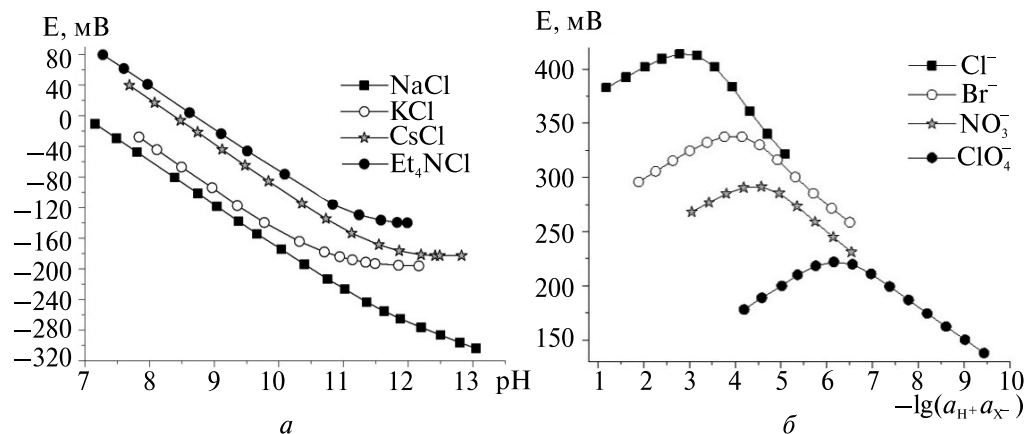
**Влияние природы ионофора на пределы функционирования и ширину ДДФ
H⁺-СЭ (5 масс. % ионофора, соотношение ионофор : ионообменник равно 3 : 1)
на фоне 0,1 М хлорида натрия**

| Ионофор | pK _a [36, 37] | pH _{НПО} | pH _{ВПО} | ДДФ |
|---------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|------|
| H ⁺ -I | 10,6 ^(a) | 14,7* | 4,2 | 10,5 |
| H ⁺ -II | 6,1 ^(a) | 10,8 | 1,7 | 9,1 |
| H ⁺ -C-1 | 7,9 ^(б) | 12,4 | 1,9 | 10,5 |

*Рассчитано из значения коэффициента селективности.

Значения pK_a взяты из [36] (a) и рассчитаны согласно [37] (б)

Приведенные на рисунке данные иллюстрируют влияние липофильности ионов солевого фона на функционирование H⁺-СЭ в щелочной и кислой областях: возрастание липофильности в рядах: Na⁺ < K⁺ < Cs⁺ < Et₄N⁺ и Cl⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ приводит к закономерному смещению pH_{НПО} в область более низких, а pH_{ВПО} в область более высоких значений, что в целом согласуется с положениями рассмотренных теорий.



Влияние природы солевого фона на верхний (a) и нижний (б) пределы функционирования H⁺-СЭ на основе H⁺-C-1 ионофора (5 масс. %, соотношение ионофор : ионообменник 3 : 1) при постоянной фоновой концентрации катиона (a), равной 0,1 М для Na⁺, K⁺, Cs⁺; 10⁻³ М для Et₄N⁺, и переменной фоновой концентрации аниона (б).
Кривые искусственно разнесены

Описание pH_{НПО} H⁺-СЭ в терминах потенциометрических коэффициентов селективности. В соответствии с классическим уравнением Никольского значение НПО для H⁺-СЭ, определенное согласно рекомендациям ИЮПАК как

активность основного иона, соответствующая точке пересечения двух экстраполированных линейных участков электродной функции, один из которых отвечает нернстовской зависимости относительно основного иона, а второй — постороннего [38], удовлетворяет условию

$$(a_{H^+})_{НПО} = K_{H, Kat}^{Pot} \cdot a_{Kat^+} \quad (13)$$

или

$$pH_{НПО} = -\lg K_{H, Kat}^{Pot} - \lg a_{Kat^+}, \quad (13')$$

где $K_{H, Kat}^{Pot}$ — потенциометрический коэффициент селективности.

Функциональная зависимость коэффициента селективности от фундаментальных термодинамических характеристик ионов и количественного состава мембраны может быть получена из следующих соотношений. Согласно [27] потенциал H^+ -СЭ в области умеренных значений pH , когда влиянием посторонних катионов можно пренебречь, описывается уравнением

$$E = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot \left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}} \right) \cdot \sqrt{(k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}}}{K_a \cdot \sqrt{\overline{C_R^{tot}}}}. \quad (14)$$

Из уравнений (14), (20), полученных в работе [27], следует, что в сильно-щелочной области, когда вкладом ионов водорода можно пренебречь, потенциал определяется активностью посторонних катионов:

$$E = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Kat^+} \cdot K_H^{Kat} \cdot \sqrt{(k_{as})_{Kat^+ \dots R^-}}}{\sqrt{\overline{C_R^{tot}}}}. \quad (15)$$

Приравнявая значения потенциалов, описываемых уравнениями (14) и (15), получаем:

$$a_{H^+} = a_{Kat^+} \cdot \frac{\overline{K_a} \cdot K_H^{Kat}}{\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}} \right)} \cdot \frac{\sqrt{(k_{as})_{Kat^+ \dots R^-}}}{\sqrt{(k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}}} \cdot K_{H, Kat}^{Pot} \cdot a_{Kat^+}. \quad (16)$$

Уравнение (16) удобно представить в логарифмической форме

$$\begin{aligned} \lg K_{H, Kat}^{Pot} = \lg K_H^{Kat} + \frac{1}{2} \lg (k_{as})_{Kat^+ \dots R^-} - p\overline{K_a} - \\ - \lg (k_{as})_{AmH^+ \dots R^-} - \lg \left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Важно то, что значения коэффициентов селективности могут быть легко определены экспериментально. Более того, из уравнения (17) следует, что имеется простая возможность надежного прогнозирования коэффициентов селективности. Логарифм коэффициента селективности является суммой трех составляющих, зависящих от: а) природы постороннего катиона (первое и второе

слагаемые); б) природы ионофора (третье и четвертое слагаемые); в) разности концентраций ионофора и ионообменника в мембране

$$\lg K_{H, Kat}^{Pot} = f(Kat) + f(Am) + f\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}\right). \quad (18)$$

Первое слагаемое уравнения (18) определяется значениями гипотетических констант обмена K_H^{Kat} и констант ионной ассоциации посторонних катионов с ионообменником $(k_{as})_{Kat^+ \dots R^-}$. Гипотетические константы обмена обусловлены энергиями пересольватации ионов водорода и фонового катиона и в принципе зависят от природы и количественного соотношения всех компонентов мембраны. Однако, поскольку используемые ионофоры аминного характера не способны к каким-либо специфическим взаимодействиям с катионами (за исключением катиона водорода, специфика которых учитывается константой кислотной диссоциации протонированной формы амина K_a), а концентрация ионофора на 1–2 порядка ниже концентрации пластификатора, есть основания считать, что значения гипотетических констант обмена, в первом приближении, не должны зависеть ни от природы ионофора, ни от его концентрации.

Поэтому если известен коэффициент селективности хотя бы к одному «стандартному» катиону, то значение коэффициента селективности этой мембраны к любому другому катиону может быть рассчитано по уравнению (19) с учетом поправки $\Delta f(Kat)$:

$$\lg K_{H, Kat_i}^{Pot} = \lg K_{H, Kat_{st}}^{Pot} + \Delta f(Kat), \quad (19)$$

где величина $\Delta f(Kat)$ представляет собой сумму разностей логарифмов гипотетических констант обмена исследуемого и стандартного катионов на ионы водорода и логарифмов их констант ионной ассоциации с ионообменником.

Значения $\Delta f(Kat)$ определяются исключительно природой исследуемого и стандартного катионов, не зависят от природы ионофора и количественного соотношения электроактивных компонентов мембраны и могут быть табулированы. Настоящие соображения полностью подтверждаются данными, приведенными в табл. 3, из которых следует, что значения $\Delta f(Kat)$ исследованных H⁺-СЭ действительно не зависят от природы ионофора и количественного состава компонентов мембраны и соответствуют значениям, определенным для чисто ионообменных мембран в отсутствие нейтрального переносчика.

Таблица 3

Влияние природы ионофора на коэффициенты селективности H⁺-СЭ к посторонним катионам, содержание амина 5 масс. %, молярное соотношение амина к ионообменнику 3 : 1

| Состав мембраны | $-\lg K_{Na, Li}^{Pot}$ | $-\lg K_{Na, K}^{Pot}$ | $-\lg K_{Na, Cs}^{Pot}$ | $-\lg K_{Na, Et_4N}^{Pot}$ |
|---------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| КТХФБ 0,01 М | –0,80 | 1,70 | 2,90 | 7,00 |
| КТХФБ + H ⁺ -I | — | 1,6 | 2,6 | 6,8 |

Окончание табл. 3

| Состав мембраны | $-\lg K_{\text{Na, Li}}^{\text{Pot}}$ | $-\lg K_{\text{Na, K}}^{\text{Pot}}$ | $-\lg K_{\text{Na, Cs}}^{\text{Pot}}$ | $-\lg K_{\text{Na, Et}_4\text{N}}^{\text{Pot}}$ |
|---------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|
| КТХФБ + H^+ -С-1 | -0,6 | 1,7 | 2,8 | 6,9 |
| КТХФБ + H^+ -II | -0,7 | 1,5 | 2,7 | 6,8 |

Примечание. $\Delta f(\text{Li}) = -0,7 \pm 0,1$; $\Delta f(\text{K}) = 1,6 \pm 0,1$; $\Delta f(\text{Cs}) = 2,75 \pm 0,15$; $\Delta f(\text{Et}_4\text{N}) = 6,9 \pm 0,1$.

Далее, если концентрации ионофора и ионообменника в исследуемой мембране отличаются от концентраций, при которых был определен коэффициент селективности к стандартному иону, вводится соответствующая поправка $\Delta f(\overline{C}_{\text{Am}}^{\text{tot}} - \overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})$:

$$\lg K_{\text{H, Kat}_i}^{\text{Pot}} = \lg K_{\text{H, Kat}_{st}}^{\text{Pot}} + \Delta f(\text{Kat}) + \lg \frac{(\overline{C}_{\text{Am}}^{\text{tot}} - \overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})_{st}}{(\overline{C}_{\text{Am}}^{\text{tot}} - \overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})_i}. \quad (20)$$

Обоснованность введения такой поправки также подтверждается экспериментальными данными: увеличение избыточной концентрации амина ведет к соответствующему уменьшению коэффициентов селективности во всех изученных случаях (табл. 4).

Таблица 4

Влияние концентрации и соотношения компонентов мембраны H^+ -СЭ на основе H^+ -С-1 ионофора на коэффициенты селективности к иону натрия относительно иона водорода

| Состав мембраны | | $\lg(\overline{C}_{\text{Am}}^{\text{tot}} - \overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})$ | $\Delta \lg(\overline{C}_{\text{Am}}^{\text{tot}} - \overline{C}_{\text{R}}^{\text{tot}})$ | $-\lg K_{\text{H, Na}}^{\text{Pot}}$ | $\Delta \lg K_{\text{H, Na}}^{\text{Pot}}$ |
|-----------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|
| w, % | соотношение | | | | |
| 5 | 3 : 1 | -1,35 | $\equiv 0$ | 11,3 | $\equiv 0$ |
| 5 | 2 : 1 | -1,47 | 0,12 | 11,2 | 0,1 |
| 5 | 5 : 1 | -1,27 | -0,08 | 11,4 | -0,1 |
| 1 | 3 : 1 | -2,05 | 0,7 | 10,6 | 0,7 |
| 1 | 2 : 1 | -2,17 | 0,82 | 10,5 | 0,8 |
| 1 | 5 : 1 | -1,97 | 0,62 | 10,7 | 0,6 |

Данные, приведенные в табл. 5, иллюстрируют влияние природы ионофора на величину коэффициента селективности при фиксированных концентрации и соотношении электроактивных компонентов в мембране. Поскольку нет оснований ожидать существенной зависимости констант ассоциации протонированных форм третичных аминов с производными тетрафенилбората от природы амина, то согласно уравнению (17) влияние природы ионофора должно

быть обусловлено прежде всего величиной $\overline{pK_a}$. Справедливость этих соображений подтверждается тем, что различие экспериментально определенных коэффициентов селективности для мембран на основе ионофоров H⁺-I и H⁺-II соответствует разности значений pK_a этих ионофоров, приведенных в табл. 3.

Таблица 5

Рассчитанные и экспериментально определенные коэффициенты селективности H⁺-СЭ к посторонним катионам относительно иона водорода, содержание амина 5 масс. %, молярное соотношение амина к ионообменнику 3 : 1

| Ионофор | Фоновый катион | $-\lg K_{H, Kat}^{Pot}$ | |
|---------------------|-------------------|-------------------------|---------|
| | | (теор.) | (эксп.) |
| H ⁺ -I | Li | 14,7 | — |
| | Na | 14,0 | 13,7 |
| | K | 12,4 | 12,4 |
| | Cs | 11,3 | 11,4 |
| | Et ₄ N | 7,1 | 7,2 |
| H ⁺ -C-1 | Li | 12,0 | 11,7 |
| | Na | ≅ 11,3* | 11,3 |
| | K | 9,7 | 9,6 |
| | Cs | 8,5 | 8,5 |
| | Et ₄ N | 4,4 | 4,4 |
| H ⁺ -II | Na | 9,9 | 9,7 |
| | K | 8,1 | 8,2 |

*Стандартное значение, принятое равным экспериментально определенному.

Поэтому если известен коэффициент селективности хотя бы к одному катиону для некоторой стандартной мембраны, а составы стандартной и исследуемой мембран различаются как качественно, так и количественно, то коэффициент селективности для мембраны произвольного (но известного) состава к любому катиону может быть рассчитан с учетом изменения всех трех параметров: ΔpK_a , $\Delta f(Kat)$ и $\Delta f\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}\right)$:

$$\lg K_{H, Kat_i}^{Pot} = \lg K_{H, Kat_{st}}^{Pot} + \Delta f(Kat) + (pK_a)_{Am_{st}} - (pK_a)_{Am_i} + \lg \frac{\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}\right)_{st}}{\left(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}\right)_i}, \quad (21)$$

где индексом *i* обозначены произвольные катион, амин и состав мембраны, а индексом *st* — выбранные в качестве стандартных (см. табл. 5).

Описание $pH_{ВПО}$ H⁺-СЭ в терминах потенциометрических коэффициентов селективности. Известно, что растворы солей высших третичных аминов в ор-

ганических растворителях обладают анионообменными свойствами в кислой среде и мембраны на их основе дают анионные функции. Поэтому верхний предел обнаружения, проявляющийся в отклонении потенциала от нернстовской зависимости в кислых средах, можно описать по аналогии с $pH_{НПО}$, используя коэффициенты селективности по отношению к анионам. Из уравнений (25), (30), полученных в работе [27], с учетом $(k_{as})_{AmH^+ \dots X^-} \gg (k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}$ следует, что в сильнокислой среде, когда практически весь амин находится в солевой форме, потенциал описывается уравнением

$$E = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}) \cdot \sqrt{(k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}}}{K_{HX} \cdot a_X \cdot (k_{as})_{AmH^+ \dots X^-} \cdot \sqrt{\overline{C_R^{tot}}}}. \quad (22)$$

Поскольку активность ионов водорода в растворе связана с активностью гидроксид-ионов через ионное произведение воды, уравнения (14) и (22) могут быть представлены в следующем виде

$$E = E_{OH}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-} \cdot K_a \cdot \sqrt{\overline{C_R^{tot}}}}{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}) \cdot \sqrt{(k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}}}, \quad (23)$$

$$E = E_{OH}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_X \cdot K_w \cdot K_{HX} \cdot (k_{as})_{AmH^+ \dots X^-} \cdot \sqrt{\overline{C_R^{tot}}}}{(\overline{C_{Am}^{tot}} - \overline{C_R^{tot}}) \cdot \sqrt{(k_{as})_{AmH^+ \dots R^-}}}, \quad (24)$$

где E_{OH}^0 описывается уравнением

$$E_{OH}^0 = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln K_w. \quad (25)$$

Приравнявая значения потенциалов, описываемых уравнениями (23) и (24) и рассматривая гидроксид-ион в качестве основного иона, а анион X^- в качестве мешающего, получаем следующее выражение для коэффициента селективности

$$\lg K_{OH, X}^{Pot} = p\overline{K_a} + \lg K_{HX} + \lg (k_{as})_{AmH^+ \dots X^-} + \lg K_w. \quad (26)$$

Значение $pH_{ВПО}$ в данном случае можно описать уравнением

$$pH_{ВПО} = \lg K_{OH, X}^{Pot} + \lg a_X. \quad (27)$$

С учетом (26) получаем:

$$pH_{ВПО} = p\overline{K_a} + \lg K_{HX} + \lg (k_{as})_{AmH^+ \dots X^-} + \lg a_X. \quad (28)$$

Из уравнения (28) следует, что значения $pH_{ВПО}$ определяются только природой ионофора, фонового аниона и его активностью и не зависят от абсолютной концентрации и соотношения ионофора и ионообменника в мембране. Этот вывод, противоречащий результатам выполненных ранее теоретических

исследований [15, 27], полностью согласуется с результатами эксперимента (см. табл. 1).

Из уравнения (26) следует, что величина коэффициента селективности в данном случае зависит от трех факторов: липофильности аниона, основности амина и константы ионной ассоциации катиона амина с анионом:

$$\lg K_{\text{OH}, X}^{\text{Pot}} = f(X) + f(\text{Am}) + f(k_{as}). \quad (29)$$

Соответственно, если известен коэффициент селективности хотя бы к одному аниону для некоторой стандартной мембраны, то коэффициент селективности для мембраны произвольного состава к любому аниону может быть рассчитан с учетом изменения всех трех параметров: $\Delta f(X)$, ΔpK_a и $\Delta f(k_{as})$:

$$\lg K_{\text{OH}, X_i}^{\text{Pot}} = \lg K_{\text{OH}, X_{st}}^{\text{Pot}} + \Delta f(X) + (pK_a)_{\text{Am}_i} - (pK_a)_{\text{Am}_{st}} + \Delta f(k_{as})_{\text{Cl}, X_i}. \quad (30)$$

Значения $\Delta f(X)$ могут быть рассчитаны из коэффициентов селективности ионоселективных электродов на основе высших ЧАС к соответствующим анионам, для которых фактором ионной ассоциации можно пренебречь. Далее из сопоставления коэффициентов селективности для ИСЭ на основе ЧАС и ИСЭ на основе аминов можно оценить значения $\Delta f(k_{as})$. Соответствующие данные приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значения коэффициентов селективности и факторов ионной ассоциации для мембран на основе ЧАС и третичных аминов по отношению к различным анионам

| Анионо-обменник | $\lg K_{\text{Cl}, \text{Br}}^{\text{Pot}}$ | $f(k_{as})_{\text{Cl}, \text{Br}}$ | $\lg K_{\text{Cl}, \text{NO}_3}^{\text{Pot}}$ | $f(k_{as})_{\text{Cl}, \text{NO}_3}$ | $\lg K_{\text{Cl}, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}}$ | $f(k_{as})_{\text{Cl}, \text{ClO}_4}$ |
|---------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| ТДДА | 1,49 | $\equiv 0$ | 2,42 | $\equiv 0$ | 5,67 | $\equiv 0$ |
| ТНОДА | 1,39 | | 2,29 | | 5,48 | |
| ТДА | 1,42 | | 2,37 | | 5,62 | |
| H ⁺ -I | 1,19 | -0,24 | 1,94 | -0,42 | 4,12 | -1,47 |
| H ⁺ -C-1 | 1,20 | -0,23 | 1,91 | -0,45 | 4,13 | -1,46 |
| H ⁺ -II | 1,01 | -0,42 | 1,74 | -0,62 | 3,47 | -2,12 |

Видно, что для мембран на основе третичных аминов коэффициенты селективности в ряду изученных анионов (Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^-) заметно нивелированы по сравнению с коэффициентами селективности для мембран на основе ЧАС, в особенности по отношению к перхлорат-иону. Отмеченный эффект объясняется тем, что в отличие от мембран на основе ЧАС, когда ионной ассоциацией можно пренебречь, соли третичных аминов образуют с анионами ионные пары, прочность которых изменяется в ряду: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Таким образом, различие в липофильности анионов частично компенсируется разной прочностью образуемых ионных пар.

Из приведенных данных видно, что вклад фактора ионной ассоциации зависит не только от природы аниона, но и от природы ионофора, существенно увеличиваясь в случае H^+ -II ионофора по сравнению с H^+ -I и H^+ -C-1 ионофорами. Это свидетельствует о более сильной дифференциации прочности ионных пар, образуемых H^+ -II ионофором с анионами различного размера, что в соответствии с теорией Фуосса может быть объяснено высокой стерической доступностью пиридинового атома азота. Определенную роль, по-видимому, играет также большая способность H^+ -II ионофора к образованию водородных связей в силу значительно более высокой кислотности его протонированной формы по сравнению с ионофорами H^+ -I и H^+ -C-1. В то же время значения $f(k_{as})$ для ионофоров H^+ -I и H^+ -C-1, характеризующихся близкой стерической доступностью атома азота (в обоих случаях ближайшее окружение составляют три метиленовые группы), различаются незначительно. Следовательно, прогнозирование пределов функционирования H^+ -СЭ с использованием табулированных значений $\Delta f(k_{as})$ возможно только для H^+ -СЭ на основе ионофоров с одинаковым ближним окружением атома азота.

Возможности прогнозирования $\text{pH}_{\text{ВПО}}$ на основе уравнений (27) и (30) в рамках рассмотренного подхода иллюстрируются данными, приведенными в табл. 7. В качестве «стандартного» значения использовали $\text{pH}_{\text{ВПО}}$, равное 1,9, экспериментально определенное для мембраны на основе H^+ -C-1 ионофора (5 масс. %, соотношение ионофор : ионообменник равно 3 : 1) на фоне 0,1 М концентрации хлорид-ионов.

Таблица 7

Рассчитанные и экспериментальные верхние пределы функционирования H^+ -СЭ

| Ионофор | Состав мембраны | | Фооновый анион | $\text{pH}_{\text{ВПО}}$ | |
|-------------------|-----------------|-------------|------------------|--------------------------|---------|
| | масс. % | соотношение | | (теор.) | (эксп.) |
| H^+ -I | 5 | 3 : 1 | Cl^- | 4,2 | 4,2 |
| | | | Br^- | 5,4 | 5,2 |
| | | | NO_3^- | 6,1 | 6,1 |
| | | | ClO_4^- | 8,3 | — |
| H^+ -C-1 | 5 | 3 : 1 | Cl^- | 1,9 | 1,9 |
| | | | Br^- | 3,1 | 3,1 |
| | | | NO_3^- | 3,8 | 3,7 |
| | | | ClO_4^- | 6,0 | — |
| | 5 | 5 : 1 | Cl^- | 1,9 | 2,0 |
| | 5 | 2 : 1 | Cl^- | 1,9 | 2,0 |
| | 1 | 3 : 1 | Cl^- | 1,9 | 2,1 |
| | 1 | 2 : 1 | Cl^- | 1,9 | 2,1 |
| | 1 | 5 : 1 | Cl^- | 1,9 | 2,1 |

Окончание табл. 7

| Ионофор | Состав мембраны | | Фооновый анион | pH _{ВПО} | |
|--------------------|-----------------|-------------|-------------------------------|-------------------|---------|
| | масс. % | соотношение | | (теор.) | (эксп.) |
| H ⁺ -II | 5 | 3 : 1 | Cl ⁻ | -0,2 | 1,5 |
| | | | Br ⁻ | 1,1 | 2,7 |
| | | | NO ₃ ⁻ | 1,8 | 3,4 |
| | | | ClO ₄ ⁻ | 3,9 | 4,8 |

Видно, что для H⁺-СЭ на основе H⁺-С-I и H⁺-I, характеризующихся одинаковым окружением атома азота, экспериментальные и теоретические значения pH_{ВПО} хорошо согласуются друг с другом. В то же время для H⁺-СЭ на основе ионофора H⁺-II экспериментальные значения pH_{ВПО} сильно превышают расчетные, что объясняется повышенной склонностью H⁺-II к образованию ассоциатов с анионами. При этом максимальное различие наблюдается для хлорид-иона, образующего наиболее прочные ассоциаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате критического рассмотрения существующих теорий функционирования H⁺-СЭ на основе нейтральных переносчиков аминного характера, выполненного с привлечением экспериментальных данных по константам ионной ассоциации в фазе мембраны, подтверждена справедливость основных положений обеих теорий, согласно которым ключевыми факторами, обуславливающими пределы функционирования H⁺-СЭ, являются основность ионофора, а также липофильность и концентрация ионов солевого фона. При этом теория, предполагающая сильную ассоциацию ионных компонентов в фазе мембраны, представляется более обоснованной по сравнению с теорией полной диссоциации. На основании экспериментально обоснованного допущения о гораздо более сильной ассоциации катиона ионофора с посторонним анионом, чем с анионом ионообменника, показана независимость pH_{ВПО} от концентрации и количественного соотношения электроактивных компонентов мембраны, а также наличие зависимости ДДФ от природы ионофора, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Впервые предложено описание верхнего и нижнего пределов обнаружения H⁺-СЭ такого типа в терминах потенциометрических коэффициентов селективности относительно анионов и катионов солевого фона. Получены количественные описания коэффициентов селективности как функций фундаментальных термодинамических характеристик соответствующих ионов, основности ионофора и его избыточной по отношению к ионообменнику концентрации в мембране. Показана возможность априорного прогнозирования нижнего и верхнего пределов обнаружения H⁺-СЭ с мембранами произвольного состава в зависимости от природы и концентрации солевого фона, исходя из коэффициента селективности к произвольному иону.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oesch U., Brzózka Z., Xu A. [et al.]. Design of neutral hydrogen ion carriers for solvent polymeric membrane electrodes of selected pH range // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. P. 2285–2289.
2. Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97, № 8. P. 3083–3132.
3. Mir M., Lugo R., Tahirbegi I. B. [et al.]. Miniaturizable ion-selective arrays based on highly stable polymer membranes for biomedical applications // *Sensors*. 2014. Vol. 14. P. 11844–11854.
4. Ogle K., Baudu K., Garrigues L., Phillipe X. Localized electrochemical methods applied to cut edge corrosion // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 10. P. 22852289.
5. Zdrachek E. A., Karotkaya A. G., Nazarov V. A. [et al.]. H^+ -selective microelectrodes with optimized measuring range for corrosion studies // *Sens. and Act. B.* 2015. Vol. 207. P. 967–975.
6. Kreitzer M. A., Swygart D., Osborn M. [et al.]. Extracellular H^+ fluxes from tiger salamander Müller (glial) cells measured using self-referencing H^+ -selective microelectrodes // *J. NeuroPhys.* 2007. Vol. 118, Iss. 6. P. 3132–3143.
7. Shabala L., Ross T., McMeekin T., Shabala S. Non-invasive microelectrode ion flux measurements to study adaptive responses of microorganisms to the environment // *FEMS Microbiol. Rev.* 2006. Vol. 30. P. 472–486.
8. Егоров В. В., Лущик Я. Ф., Новави В. А. Новые H^+ -селективные электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера // *Журн. аналит. химии*. 1994. Т. 49, № 6. С. 620–622.
9. Schulthess P., Shijo Y., Pham H. V. A hydrogen ion-selective liquid-membrane electrode based on tri-*n*-dodecylamine as neutral carrier // *Anal. Chim. Acta.* 1981. Vol. 131. P. 111–116.
10. Han W. S., Chung K. C., Kim M. H. [et al.]. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions // *Anal. Sci.* 2004. Vol. 20. P. 1419–1422.
11. Boswell P. G., Szijjártó C., Jurisch M. [et al.]. Fluorophilic ionophores for potentiometric pH determinations with fluorous membranes of exceptional selectivity // *J. Anal. Chem.* 2008. Vol. 80. P. 2084–2090.
12. Chen X., Mousavi M., Bühlmann P. Fluorous-phase ion-selective pH electrodes: electrode body and ionophore optimization for measurements in the physiological pH range // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, Iss. 23. P. 13621–13629.
13. Arvand M., Ghaiuri K. Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0]hex-3-ene as an H^+ -selective ionophore // *Talanta*. 2009. Vol. 79. P. 863–870.
14. Ansari R., Arvand M., Heydari L. The behavior of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media // *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69, № 9. P. 875–882.
15. Bakker E., Xu A., Pretsch E. Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes // *Anal. Chim. Acta.* 1994. Vol. 295, № 3. P. 253–262.

16. *Chao P., Ammann D., Oesch U., Simon W.* [et al.]. Extra- and intracellular hydrogen ion-selective microelectrode based on neutral carriers with extended pH response range in acid media // *Pflügers Arch.* 1988. Vol. 411. P. 216–219.
17. *Cosofret V. V., Nahir T. M., Lindner E., Buck R. P.* New neutral-carrier based H⁺ selective membrane electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 327. P. 137–146.
18. *Yuan R., Chai Y. Q., Yu R. Q.* Poly(vinyl chloride) matrix membrane pH electrode based on 4,4'-Bis[(N,N-dialkylamino)methyl]azobenzene with a wide linear pH response range // *Analyst.* 1992. Vol. 117. P. 1891–1893.
19. *Chojnacki J., Biernat J. F.* Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1990. Vol. 217. P. 159–164.
20. *Egorov V. V., Sin'kevich Yu. V.* pH-ISEs with an expanded measuring range based on calix[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response // *Talanta.* 1999. Vol. 48. P. 23–38.
21. *Liu X. J., Peng B., Fang L., Qin Y.* Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns // *Sensors and Actuators B.* 2007. Vol. 125. P. 656–663.
22. *Егоров В. В., Луцук Я. Ф., Овсянникова Т. А.* [и др.]. Пленочные OH⁻-селективные электроды на основе каликс[4] аренов // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52, № 3. С. 292–296.
23. *Fouskaki M., Gimisis T., Chaniotakis N. A.* Picolinamide residue-based hydrogen-selective ISEs for the potentiometric measurement of subzero pH values // *Electroanalysis.* 2002. Vol. 14, № 9. P. 593–598.
24. *Lutov V. M., Mikhelson K. N.* A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects // *Sensors and Actuators B.* 1994. Vol. 18–19. P. 400–403.
25. *Egorov V. V., Lushchik Ya. F.* H⁺-selective electrodes based on neutral carriers: specific features in behavior and quantitative description of the electrode response // *Talanta.* 1990. Vol. 37, № 5. P. 461–469.
26. *Егоров В. В., Луцук Я. Ф.* О причинах нарушения в щелочных средах водородной функции H⁺-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков // *Электрохимия.* 1988. Т. 24, № 7. С. 983–987.
27. *Егоров В. В., Луцук Я. Ф., Синькевич Ю. В.* Ионоселективные электроды по ионам H⁺ на основе нейтральных переносчиков аминного характера: простое количественное описание пределов функционирования // *Электрохимия.* 1998. Т. 34, № 12. С. 1476–1484.
28. *Лещев С. М., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л.* Определение микропримесей высших аминов в высших четвертичных аммониевых солях // *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34, № 11. С. 2244–2247.
29. *Никольский Б. П.* Теория стеклянного электрода // *Журн. физ. химии.* 1937. Т. 10, № 1/3. С. 495–503.
30. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии : 2-е изд. М. : Химия, 1965.
31. *Bakker E.* Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes // *Analytical Chemistry.* 1997. Vol. 69, № 6. P. 1061–1069.
32. *Peshkova M. A., Korobeynikov A. I., Mikhelson K. N.* Estimation of ion-site association constants in ion-selective electrode membranes by modified segmented sandwich membrane method // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53, № 19. P. 5819–5826.

33. Egorov V. V., Lyaskovski P. L., Il'inchik I. V. [et al.]. Estimation of ion-pairing constants in plasticized poly(vinylchloride) membranes using segmented sandwich membrane technique // *Electroanalysis*. 2009. Vol. 21, № 17–18. P. 2061–2070.
34. Witschonke C. K., Kraus C. A. Properties of electrolytic solutions. XXIX. The conductance of some electrolytes in nitrobenzene at 25° // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69, № 10. P. 2472–2481.
35. Альберт А., Сержант Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. : Химия, 1964.
36. In: FlukaChemica. Selectophore®. Ionophores. Membranes. Mini-ISE. Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland, 1996.
37. Perrin D. D., Dempsey B., Serjeant E. P. pKa prediction for organic acids and bases // Springer Science + Business Media B. V. 1981.
38. Buck R. P., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes // *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66. P. 2527–2536.

Поступила в редакцию 20.05.2021

УДК 541.49:[547.565.2+547.564.4]:[54.04+54.05+54.06]

N. V. LOGINOVA^{1,2}, G. A. KSENDZOVA², N. P. OSIPOVICH²,
T. V. KOVALCHUK-RABCHINSKAYA¹, Y. V. FALETROV^{1,2},
M. Y. GVOZDEV^{1,2}, R. A. ZHELDAKOVA¹

**METAL COMPLEXES WITH FUNCTIONALIZED
PHENOLIC DERIVATIVES:
NOVEL ANTIMYCOBACTERIAL
AND ANTICANDIDAL AGENTS**

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

Синтезированы редокс-активные комплексы функционализированных фенольных производных с ионами Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II) и определен уровень их антимикобактериальной (в отношении *Mycobacterium smegmatis*) и противогрибковой (в отношении *Candida spp.*) активности в сравнении с некоторыми стандартными антибиотиками (тетрацилин, стрептомицин, хлорамфеникол, нистатин, амфотерицин В, тербинафин). Восстановительные свойства лигандов и их металлокомплексов изучали методом циклической вольтамперометрии. Бицидный эффект хит-соединений ($MIC = 0,003 \div 0,012 \text{ мкмоль} \cdot \text{мл}^{-1}$), сравнимый с таковыми для стандартных антибиотиков, обеспечивался путем структурного модифицирования органических лигандов и комплексообразования с металлами, что целенаправленно изменяет гидрофильно-липофильный баланс и редокс-свойства фенольных производных. Широкий спектр биологической активности и восстановительная способность обеспечивают основу для поиска путей создания новых агентов против оппортунистических инфекций в рамках рассматриваемого класса соединений.

Redox-active complexes of functionalized phenolic derivatives with Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) and Mn(II) ions have been synthesized and the level of their antimycobacterial (against *Mycobacterium smegmatis*) and antifungal (against *Candida spp.*) activity as compared to some standard antibiotics (tetracycline, streptomycin, chloramphenicol, nystatin, amphotericin B, terbinafine) have been estimated. The reductive properties of the ligands and their metal complexes were examined by cyclic voltammetry. The biocidal effect of the hit-compounds ($MIC = 0.003 \div 0.012 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) comparable to those of standard antibiotics was achieved by structural modification of the organic ligands and metal complexation which purposefully changed the hydrophilic-lipophilic balance and redox properties of phenolic derivatives. A broad spectrum of biological and redox activities provides a basis for searching new anti-opportunistic infection agents in the framework of the class of compounds under consideration.

Ключевые слова: фенольные производные; комплексы металлов; антимикобактериальная активность; антикандидозная активность; липофильность; редокс-активность.

Keywords: phenolic derivatives; metal complexes; antimycobacterial activity; anticandidal activity; lipophilicity; redox activity.

The new medical technologies introduced into clinical practice (transplantation of organs and tissues, immunosuppressive therapy), and HIV-infection pandemic resulted in an increasing number of immunocompromised patients with a high risk of developing opportunistic infections refractory to the standard therapy: candidiasis, tuberculosis as well as nontuberculous mycobacterial infections caused by both slowly and rapidly growing mycobacteria. Because anti-opportunistic infection treatment requires a cocktail of multiple drugs over prolonged periods of time and carries with it the possibility of drug side-effects, research ought to be directed towards the development of novel chemotherapeutic agents with a broad spectrum of activities (antimycobacterial, antifungal and etc.). A perspective group for searching therefor can comprise sterically hindered diphenols, aminophenols, thiophenols, and their metal complexes.

For many years we have been involved in synthesis, structural and physicochemical characterization, investigation of antioxidant properties and biological evaluation of metal complexes with functionalized phenolic derivatives. Our investigations *in vitro* of these compounds allowed to find out some important types of biological activities like antibacterial, antifungal and antiviral [1–6]. At the same time toxicological study displayed a low toxicity of most of the compounds; this can be a consequence of specific chemical structures supplying protection of metabolically susceptible groups by spatial and chemically stable *tert*-butyl groups. Unlike many antibiotics, metal complexes with organic ligands are able to realize several mechanisms of biocidal action (caused mainly by the metal ions) involving such targets as functional groups (specifically sulfhydryl ones) in cellular walls of microorganisms and in various enzymes, nucleoproteins, nucleic acids and others [7, 8]. To form a strain highly tolerant to metal complexes, mutations should occur in genes of all their principal targets, but the probability of such multiple mutations is negligibly small in comparison to that of individual ones. Besides, bioactive metal complexes have also other advantages over antibiotics: a low induction of resistance in many pathogenic microorganisms against ions of transition metals, a broad spectrum of actions (antibacterial, antifungal and antiviral), and safety in therapeutic doses (due to oligodynamic effect of transition metal ions) [8]. It should also be emphasized that in clinical practice there are no antibiotics active both against bacteria and fungi [9]. When it is considered that some antimicrobials act *in vivo* as electron transfer agents in the production of radical species or disruption of normal electron transport [10], it may be suggested that the redox-active metal complexes which are able to affect the electron transport system of cellular respiration can possess a potential for anti-infective activity. In the earlier investigations, using the method of cyclic voltammetry, we have shown some mono- and di-substituted derivatives of sterically hindered phenolic derivatives as well as their metal complexes to be also of a pronounced reducing ability correlating with antimicrobial activity and the rate of the reduction

of bovine heart cytochrome *c* in a limited series of these compounds [3–5, 11]. These results allowed us to suggest that redox processes could play an important part in biotransformation and pharmacological activity of the named compounds, and one of the possible types of their biological macromolecular targets can be oxidoreductases (for instance, components of electron transport chains). Thus redox-active metal complexes with functionalized phenolic derivatives may become a promising direction of a search for novel hit-compounds to produce chemotherapeutic agents, in particular antimycobacterial and anticandidal ones, for prevention and treatment of some opportunistic infections.

The practicality of using *Mycobacterium smegmatis* as an antitubercular drug discovery model was shown [12]. From these results, *Mycobacterium smegmatis* is useful for quick estimation of bioactive compounds as potential drugs against pathogenic mycobacteria (*Mycobacterium tuberculosis*, *Mycobacterium leprae* etc.) [13]. This motivated our interest to screen *in vitro* various redox-active metal complexes with functionalized phenolic derivatives for an effect against *Mycobacterium smegmatis*.

In this paper an overview of our recent research, specifically the development of redox-active metal complexes with sterically hindered diphenol derivatives promising for medical application is presented. The results obtained are discussed in the context of presumed interconnection of their antimycobacterial and anticandidal activities, redox properties and lipophilicity.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Synthesis, structural and physicochemical characterization of functionalized phenolic derivatives (Fig. 1) and their transition metal complexes (Fig. 2–6) were described in our previous publications [1, 14–19]. Their redox properties were determined electrochemically using cyclic voltammetry method. The latter is the most widely used technique for acquiring qualitative information about electrochemical reactions; it offers a rapid location of redox potentials of the electroactive species [20]. There are several reasons for carrying out an investigation of redox properties of sterically hindered phenols and their transition metal complexes: i) in connection with the fact that depending on conditions the phenolic ligands in metal complexes can be in different redox states: diamagnetic single- or double-charged anions, neutral *ortho*-benzoquinones or paramagnetic *ortho*-benzosemiquinone anion-radicals [21, 22]; ii) on the basis of our previous data it is safe to assume that redox properties of functionalized phenolic derivatives and their metal complexes can affect their biological activity [1, 2, 4, 18, 19]. The redox properties of the ligands and their metal complexes were investigated in de-aerated acetonitrile solution of these compounds by cyclic voltammetry in the potential range from -2.2 to $+2.2$ V (for full experimental details see [1, 2, 18, 19]. Since the ability of bioactive compounds to penetrate the lipid layer of the membranes and bind to target proteins depends on their lipophilicity, the lipophilicity test was made by determining the *n*-octanol/water partition coefficient (P_{ow}) [23]. According to Meyer-Overton concept, a neutral metal complex can be more lipophilic than its components in individual state [24].

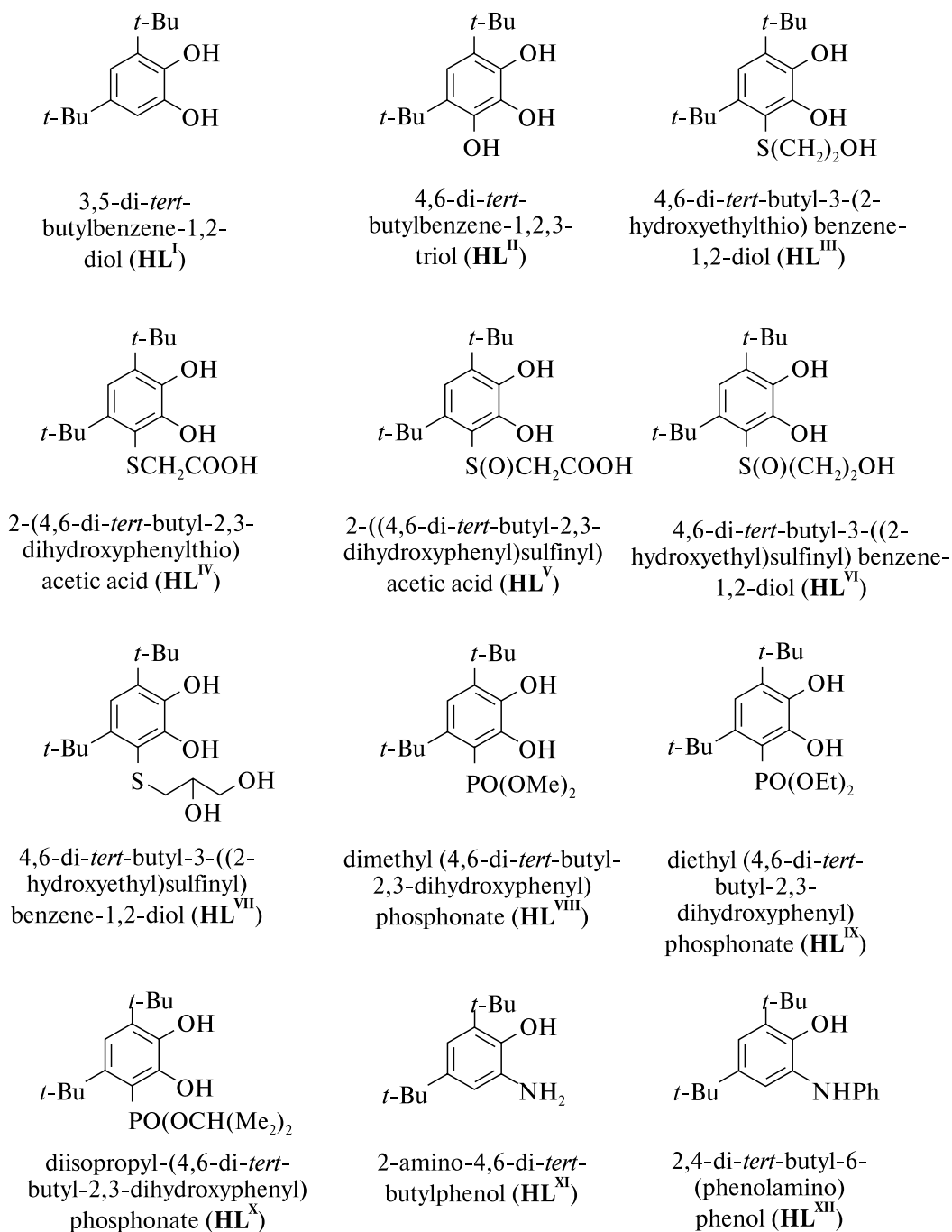


Fig. 1. Sterically hindered derivatives of *ortho*-diphenols **HL^I**–**HL^X** and *ortho*-aminophenols **HL^{XI}**, **HL^{XII}**

Pharmacological screening of functionalized phenolic derivatives and their transition metal complexes was carried out in order to assess their antimicrobial activity against test cultures – *Mycobacterium smegmatis* and *Candida albicans* (the collection of Department of Microbiology, Belarusian State University). The antimicrobial activity of the compounds under study was tested *in vitro* using the method of twofold serial dilutions in a liquid nutrient medium described elsewhere [25]. It was determined as the lowest concentration of a compound which inhibits the visible microbial growth, i.e., the minimum inhibitory concentration (MIC, $\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$). MIC values are given in $\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$ to reveal a correlation between the antimicrobial activity and reducing ability of the compounds (the precision of this method is considered to be plus or minus one twofold concentration, in large part because of the practice of manually preparing serial twofold dilutions of the antibiotics). Commonly used antibacterial (streptomycin, tetracycline, chloramphenicol, isoniazid), antifungal (terbinafine, nystatin, amphotericin B) and silver-containing (silver nitrate, silver sulfadiazine) drugs were tested as positive controls.

MICs for sterically hindered *ortho*-diphenols and *ortho*-aminophenols and metal complexes are listed in Tables 1–4.

Electron-donating atoms of oxygen, nitrogen, sulfur and phosphorus present in the molecules of sterically hindered *ortho*-diphenols and *ortho*-aminophenols give rise to a broad spectrum of coordination sites (differing in their nucleophilic reactivity) for transition metal ions (see Fig. 1–6).

Owing to this, ligands can form various complexes of different composition and structure depending on the nature of the complexing metals; in so doing they can coordinate in different monoanionic and dianionic species as well as in the form of redox isomers [26]. Besides, these organic compounds are polydentate ligands characterized by chelate formation which plays an important part in stabilization of complexes and realization of biological activity of compounds [7]. The following modes of coordination were noted depending on the nature of the ligand and central atom: monodentate (in these cases the inner sphere of the complex is supplemented by water molecules), bidentate with chelate formation (it is the most typical one for most of the ligands investigated) and tridentate. The derivatives of sterically hindered *ortho*-diphenols and *ortho*-aminophenols may be regarded as strong-field ligands with inherent coordinating flexibility, which results in the possibility of providing different coordination polyhedrons.

METAL COMPLEXES OF *ORTHO*-DIPHENOLS

According to the results of our study, ligands are particularly prone to forming four-coordinating square planar complexes when steric hinderances interfere with the realization of high coordination numbers [27]. In deciding Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) and Mn(II) complexes to be the subjects of the study we considered the role of these biometals in homeostasis as constituents of many enzymes and metalloproteins and as pharmacologically active agents with antimicrobial activity

[7, 8] as well as their ability to participate in redox processes, thus affecting the properties of phenolic ligands [26].

Redox processes involving the compounds under study can be reversible or irreversible. That is why the potential value for the first oxidation peak (E_{pa}^1 , V) was taken as a criterion to compare the reducing ability of these compounds of the same type, and the more cathodic is this value, the more active is the compound as a reductant [20].

The compounds HL^I and HL^{II} (see Fig. 1) were found to be of a low activity ($MIC > 0.10 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) against *Mycobacterium smegmatis*, while their Cu(II) , Mn(II) and Fe(II) complexes (see Fig. 2) exert the inhibiting action at much lower concentrations ($MIC < 0.05 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) (Table 1).

The results obtained can be explained considering that *Mycobacterium smegmatis* is a Gram-positive bacterium characterized by an inner cell membrane and a thick cell wall [28].

Table 1

MICs ($\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) and physicochemical characteristics of sterically hindered *ortho*-diphenols HL^I , HL^{II} and their metal complexes

| Compound | <i>M. smegmatis</i> | <i>C. albicans</i> | $\log P_{ow}^*$ | E_{pa}^1, V^{**} |
|---------------------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| HL^I | 0.113 | 0.113 | 2.6 | 1.24 |
| $\text{Cu}(L^I)_2$ | 0.012 | 0.012 | 6.0 | 0.01 |
| $\text{Fe}(L^I)_2$ | 0.025 | 0.025 | 5.9 | 0.79 |
| $\text{Mn}(L^I)_2$ | 0.050 | 0.025 | 5.7 | 0.94 |
| HL^{II} | 0.209 | 0.209 | 0.9 | NT*** |
| $\text{Cu}(L^{II})_2$ | 0.046 | 0.046 | 3.0 | NT |
| $\text{Fe}(L^{II})_2$ | 0.094 | 0.094 | 2.8 | NT |
| $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(L^{II})_2$ | 0.088 | 0.088 | 2.2 | NT |
| Streptomycin | 0.011 | NT | NT | NT |
| Tetracycline | 0.014 | NT | NT | NT |
| Chloramphenicol | 0.005 | NT | NT | NT |
| Isoniazid | 0.009 | NT | NT | NT |
| Nystatin | NT | 0.007 | NT | NT |
| Amphotericin | NT | 0.003 | NT | NT |
| Terbinafine | NT | 0.043 | NT | NT |

* P_{ow} – the octanol/water partition coefficient.

** E_{pa}^1 – the potential value for the first oxidation peak.

***NT – not tested.

An increase in antimicrobial activity of metal complexes as compared to the ligands HL^I and HL^{II} can be explained by the lipophilicity increasing by several orders of magnitude as a result of complexation (see Table 1), thus promoting transmembrane transport of the metal compounds, their accumulation in the cell, and the action on the cell processes [29]. It were the complexes $Cu(L^I)_2$, $Fe(L^I)_2$ and $Mn(L^I)_2$ that proved to be most active against *Mycobacterium smegmatis* ($MIC = 0.012 \div 0.025 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$), the activity of these compounds decreasing in the series $Cu(L^I)_2 > Fe(L^I)_2 \geq Mn(L^I)_2 > HL^I$. It is worthy of notice that their lipophilicity and reducing ability decrease in the same sequence, the reducing ability being much higher for the complex $Cu(L^I)_2$ as compared to other compounds in this series (see Table 1). Noteworthy are the screening results, according to which the antimycobacterial activity of the complex $Cu(L^I)_2$ is comparable to the inhibiting action of the commonly used antibiotics – streptomycin and tetracycline, but it is significantly lower than that of chloramphenicol [9]. It should be noted that the ligand HL^{II} as well as its complexes $Cu(L^{II})_2$, $Fe(L^{II})_2$ and $Mn(H_2O)_2(L^{II})_2$ proved to be of little activity against *Mycobacterium smegmatis*.

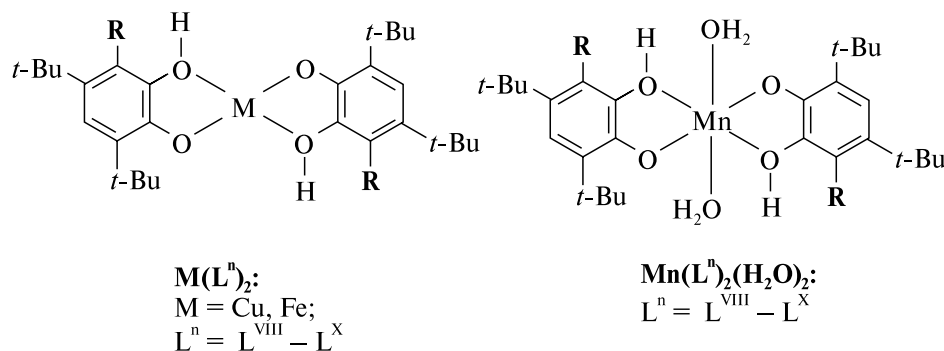


Fig. 2. Coordination modes of sterically hindered *ortho*-diphenols HL^I , HL^{II} in their metal complexes

The inhibiting action of the ligands HL^I and HL^{II} against *Candida albicans* was weak and comparable to the level of their antimycobacterial activity (see Table 1). $Cu(L^I)_2$, $Fe(L^I)_2$ and $Mn(L^I)_2$ complexes were found to be of a moderate anticandidal activity comparable to antifungal effect of the widely used antifungal drug terbinafine, and their MICs were an order of magnitude higher than this concentration for nystatin and amphotericin B. $Cu(L^{II})_2$, $Fe(L^{II})_2$ and $Mn(H_2O)_2(L^{II})_2$ complexes demonstrated lower activity against *Candida albicans* as compared to the metal complexes of the HL^I ligand. Nevertheless, the anticandidal activity found for $Cu(L^{II})_2$ complex was comparable to that of terbinafine (see Table 1).

METAL COMPLEXES OF SULFUR-CONTAINING DERIVATIVES OF *ORTHO*-DIPHENOLS

Previously we have found that sulfur-containing derivatives of sterically hindered *ortho*-diphenols HL^{III}–HL^{VII} (see Fig. 1) selectively form stable complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II), so that the solid complexes with all the above metal ions were synthesized only for HL^{IV} and HL^V ligands [1, 18, 19], while Cu(II), Fe(II) and Mn(II) complexes were produced for all the sulfur-containing HL^{III}–HL^{VII} *ortho*-diphenols under study (see Table 2, Fig. 3, 4) [1, 14, 16, 18, 19].

To interpret the results of their pharmacological screening, it is important to take into account that the metal complexes with these ligands are characterized by a high lipophilicity ($\log P_{ow} = 2.7 \div 6.0$) [1, 2]. The octanol/water partition coefficients of the metal complexes are decreased by 2–3 order of magnitude, if water molecules participate in the formation of coordination cores of Mn(H₂O)₂(L^{III})₂, Co(H₂O)₂L^{IV}, Mn(H₂O)₂(L^V)₂, Cu(H₂O)L^{VI}, Mn(H₂O)₂(L^{VI})₂ and Mn(H₂O)₂(L^{VII})₂ complexes as well as in the case when metal ions form complexes with HL^{IV} and HL^V ligands containing carboxylic or sulfoxide groups (see Table 2).

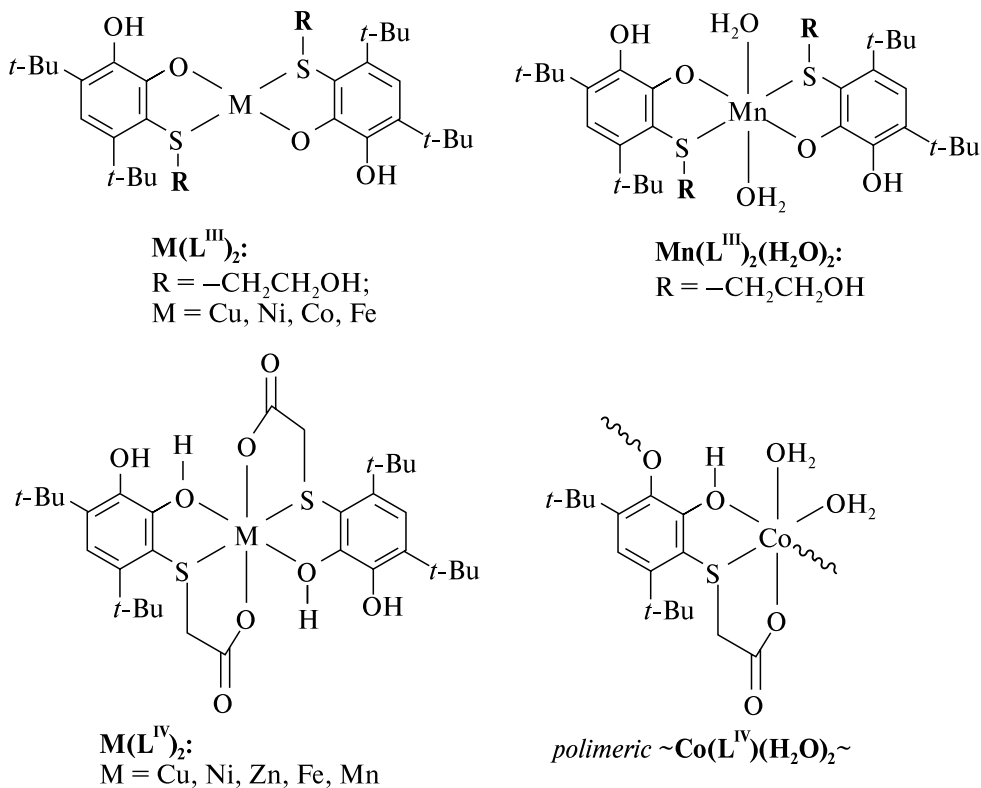
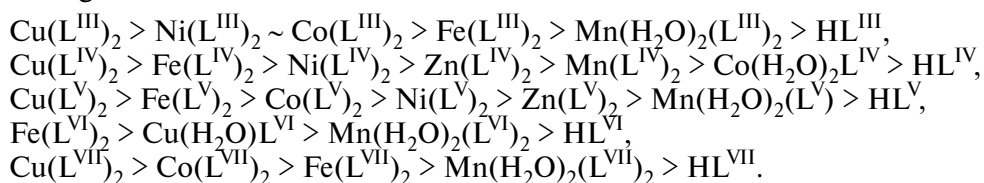


Fig. 3. Coordination modes of sulfur-containing derivatives of sterically hindered *ortho*-diphenols HL^{III}, HL^{IV} in their metal complexes

In the series of metal complexes with $HL^{III}-HL^{VII}$ ligands the lipophilicity is decreasing as follows:



The choice of the subjects for electrochemical investigation among the sulfur-containing derivatives of *ortho*-diphenols and their metal complexes was determined by the results of pharmacological screening according to which the redox properties were evaluated in the series of the most active compounds HL^{III} , HL^{IV} and HL^V and their Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), and Mn(II) complexes (see Table 2).

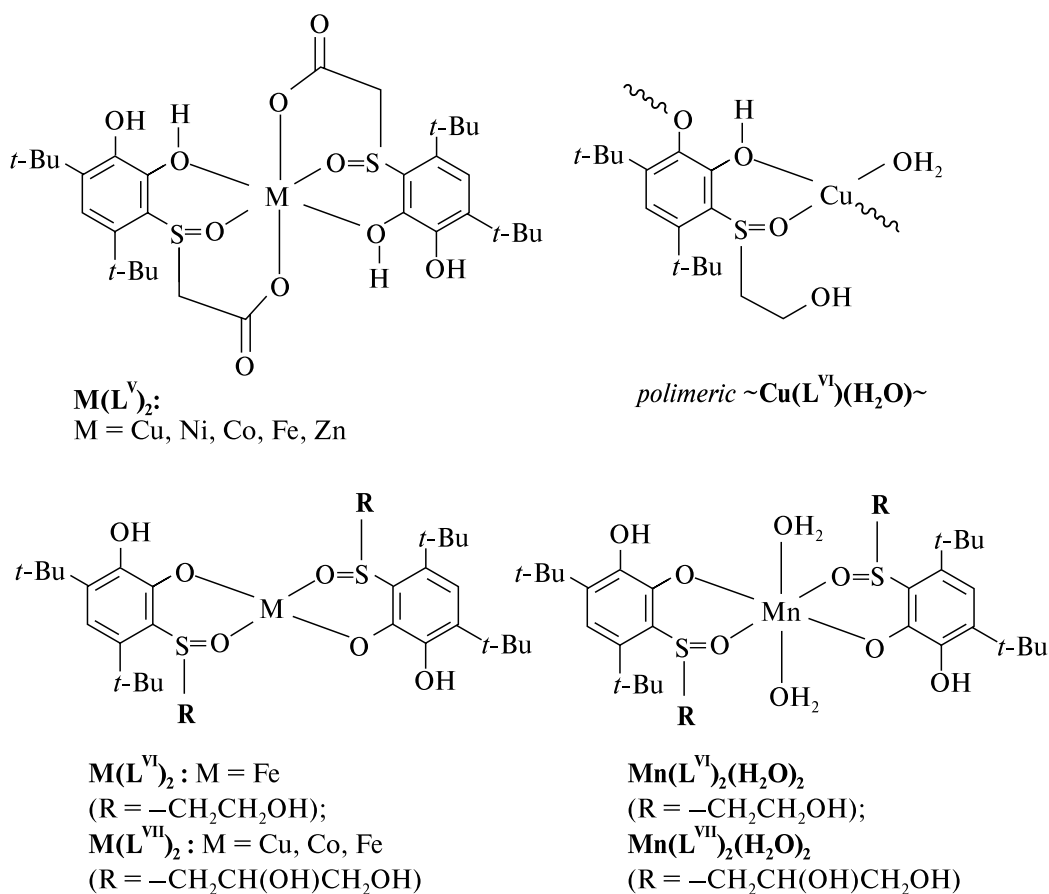


Fig. 4. Coordination modes of sulfur-containing derivatives of sterically hindered *ortho*-diphenols HL^V-HL^{VII} in their metal complexes

Table 2

MICs ($\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) and physicochemical characteristics of sulfur-containing derivatives of *ortho*-diphenols HL^{III}–HL^{VII} and their metal(II) complexes

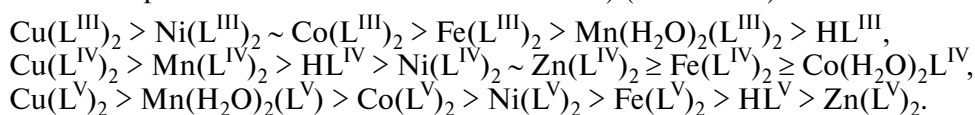
| Compound | <i>M. smegmatis</i> | <i>C. albicans</i> | $\log P_{\text{ow}}$ | E_{pa}^1 , V |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| HL ^{III} | 0.335 | 0.335 | 2.5 | 1.20 |
| Cu(L ^{III}) ₂ | 0.009 | 0.019 | 6.0 | 0.23 |
| Co(L ^{III}) ₂ | 0.019 | 0.019 | 5.9 | 0.87 |
| Ni(L ^{III}) ₂ | 0.019 | 0.019 | 5.9 | 0.87 |
| Fe(L ^{III}) ₂ | 0.040 | 0.040 | 5.7 | 1.05 |
| Mn(H ₂ O) ₂ (L ^{III}) ₂ | 0.072 | 0.072 | 2.9 | 1.17 |
| HL ^{IV} | 0.321 | 0.160 | 2.3 | 1.26 |
| Cu(L ^{IV}) ₂ | 0.009 | 0.009 | 5.2 | 0.41 |
| Co(H ₂ O) ₂ L ^{IV} | 0.122 | 0.122 | 2.9 | 1.77 |
| Ni(L ^{IV}) ₂ | 0.073 | 0.036 | 4.0 | 1.40 |
| Zn(L ^{IV}) ₂ | 0.146 | 0.036 | 3.8 | 1.40 |
| Fe(L ^{IV}) ₂ | 0.148 | 0.074 | 5.0 | 1.55 |
| Mn(L ^{IV}) ₂ | 0.018 | 0.018 | 3.0 | 0.79 |
| HL ^V | 0.305 | 0.305 | −2.1 | 1.33 |
| Cu(L ^V) ₂ | 0.009 | 0.009 | 4.8 | 0.68 |
| Co(L ^V) ₂ | 0.017 | 0.017 | 4.3 | 0.94 |
| Ni(L ^V) ₂ | 0.035 | 0.017 | 4.1 | 1.02 |
| Zn(L ^V) ₂ | 0.139 | 0.070 | 3.8 | 1.80 |
| Fe(L ^V) ₂ | 0.070 | 0.035 | 4.6 | 1.06 |
| Mn(H ₂ O) ₂ (L ^V) ₂ | 0.017 | 0.017 | 3.1 | 0.80 |
| HL ^{VI} | 0.318 | 0.318 | −2.1 | NT |
| Cu(H ₂ O)L ^{VI} | 0.063 | 0.063 | 3.5 | NT |
| Fe(L ^{VI}) ₂ | 0.037 | 0.018 | 5.8 | NT |
| Mn(H ₂ O) ₂ (L ^{VI}) ₂ | 0.070 | 0.070 | 3.1 | NT |
| HL ^{VII} | 0.304 | 0.304 | −1.1 | NT |
| Cu(L ^{VII}) ₂ | 0.034 | 0.017 | 5.7 | NT |
| Co(L ^{VII}) ₂ | 0.070 | 0.035 | 5.5 | NT |
| Fe(L ^{VII}) ₂ | 0.141 | 0.067 | 5.2 | NT |
| Mn(H ₂ O) ₂ (L ^{VII}) ₂ | 0.067 | 0.034 | 3.4 | NT |
| Streptomycin | 0.011 | NT | NT | NT |

End of Table 2

| Compound | <i>M. smegmatis</i> | <i>C. albicans</i> | log P_{ow} | E_{pa}^I , V |
|-----------------|---------------------|--------------------|--------------|----------------|
| Tetracycline | 0.014 | NT | NT | NT |
| Chloramphenicol | 0.005 | NT | NT | NT |
| Isoniazid | 0.009 | NT | NT | NT |
| Nystatin | NT | 0.007 | NT | NT |
| Amphotericin | NT | 0.003 | NT | NT |
| Terbinafine | NT | 0.043 | NT | NT |

It was taken into consideration that *ortho*-diphenol derivatives readily undergo electrochemical oxidation to give respective semiquinones and benzoquinones [22]; besides, there is a possibility of oxidation of sulfur atom in the side chain of sulfur-containing derivatives of HL^{III} , HL^{IV} and HL^V diphenols. The close values of potentials of two consecutive oxidation peaks in the ranges of 1.40–1.55 V, 1.77–1.80 V for HL^{III} and HL^{IV} compounds suggest that similar oxidation processes are running at these potentials (presumably involving the sulfur atom in the side chain of *ortho*-diphenols and/or the carboxylic group).

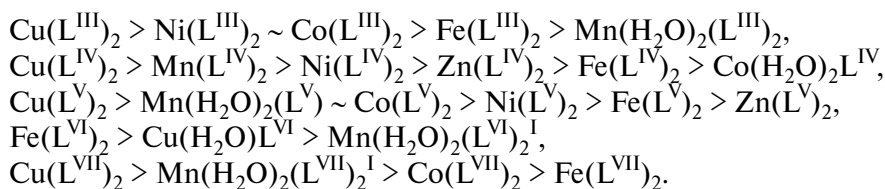
The possibility of redox processes involving this sulfur atom is a peculiarity of electrochemical behaviour of these compounds in comparison with the *ortho*-diphenols. Unlike HL^{III} and HL^{IV} , HL^V compound has a lateral sulfoxide substituent, and a redox process involving the sulfur atom of this group is not realized any more in the range under study. This results in just one redox process involving hydroxyl groups of the *ortho*-diphenol derivative being observed for HL^V [19]. The investigation showed that HL^{III} , HL^{IV} , HL^V ligands and their metal complexes can be arranged into sequences according to their reducing ability (the potential of oxidation peak for the most cathodic process was used as a criterion thereof) (see Table 2):



In the series of the compounds under study it is Cu(II) complexes that are most readily electrochemically oxidized, and HL^{III} , HL^V ligands and $Mn(H_2O)_2(L^{III})_2$, $Fe(L^{IV})_2$, $Co(H_2O)_2L^{IV}$, $Zn(L^V)_2$ complexes are more stable to oxidation than the rest of the compounds. The electrochemical studies were used to assess the results of the biological evaluation of the compounds synthesized. The antibacterial activity of metal complexes of sulfur-containing derivatives of sterically hindered HL^{III} – HL^{VII} *ortho*-diphenols against *Mycobacterium smegmatis* is about an order of magnitude lower than that of their metal Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II) complexes (see Table 2).

Thus, $Cu(L^{III})_2$, $Co(L^{III})_2$, $Ni(L^{III})_2$, $Cu(L^{IV})_2$, $Mn(L^{IV})_2$, $Cu(L^V)_2$, $Co(L^V)_2$ and $Mn(H_2O)_2(L^V)_2$ complexes demonstrated the best inhibiting effect ($MIC = 0.009 \div 0.018 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) which is comparable with that of such commonly used antibiotics as tetracycline, streptomycin and chloramphenicol [9]. It was found

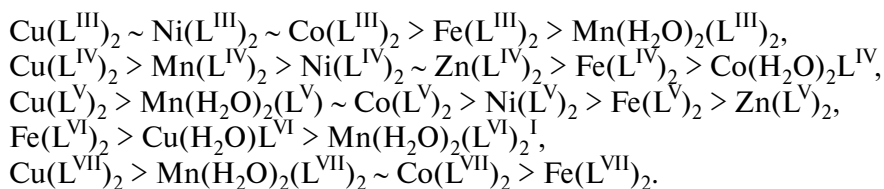
that in the series of transition metal complexes with the ligands $HL^{III}-HL^{VII}$ their activity against *Mycobacterium smegmatis* is decreased as follows:



As indicated above, the lipophilicity and reducing ability for the great majority of these metal complexes decrease in a similar sequence (see Table 2). But it should be noted that the correlation between antimycobacterial activity and redox properties manifests itself more distinctly and completely. Thus, Cu(II) complexes characterized by the maximal antimycobacterial action demonstrate also a much higher reducing ability as compared to those of $HL^{III}-HL^{VII}$ ligands and their Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II) complexes. It is significant that the bioactivity levels of the redox-active Mn(II) complexes with relatively low $\log P_{ow}$ values are for the most part as good as those of more lipophilic complexes but with a lower reducing ability, in particular the Fe(II) complexes.

$HL^{III}-HL^{VII}$ compounds and their Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II) complexes exhibit their activity against *Candida albicans* (see Table 2). But the antifungal activities of all the sulfur-containing derivatives of sterically hindered $HL^{III}-HL^{VII}$ *ortho*-diphenols are very low: $MIC = 0.16 \div 0.35 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$. By contrast, the complexes $Cu(L^{IV})_2$ and $Cu(L^V)_2$ effectively inhibit the growth of yeasts at very low concentrations ($MIC = 0.009 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$), their activities exceeding not only the inhibiting action of the parent ligands, but that of all the rest compounds under study. Their activities are mainly comparable with those of such effective and common antifungal drugs as nystatin and amphotericin B (see Table 2). Note that a major part of the complexes – $Cu(L^{III})_2$, $Co(L^{III})_2$, $Ni(L^{III})_2$, $Mn(L^{IV})_2$, $Co(L^V)_2$, $Ni(L^V)_2$, $Mn(H_2O)_2(L^V)$, $Fe(L^V)_2$ and $Cu(L^{VII})_2$ – effectively inhibit the growth of the culture *Candida albicans* at moderate concentrations $MIC = 0.017 \div 0.019 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$, which are twice as low as the MIC values for terbinafine.

Analysis of the results of the pharmacological screening of the ligands $HL^{III}-HL^{VII}$ and their Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II) complexes showed that their anticandidal activity is decreased in the following series essentially in the same sequence as the antimycobacterial activity and also corresponds to their reducing ability:



For the inhibiting action of sulfur-containing derivatives of sterically hindered *ortho*-diphenols and their metal complexes against the test cultures of yeasts the above-mentioned correlation between their activity and lipophilicity manifests itself only in part (see Table 2), that is, for the most and the least active compounds.

METAL COMPLEXES OF PHOSPHONATE DERIVATIVES OF *ORTHO*-DIPHENOLS

To evaluate the effect of complexation on biocide properties of sterically hindered *ortho*-diphenols, their $\text{HL}^{\text{VIII}}-\text{HL}^{\text{X}}$ phosphonate derivatives (see Fig. 1) were investigated along with the sulfur-containing ones. In our early work we have ascertained that $\text{HL}^{\text{III}}-\text{HL}^{\text{VII}}$ compounds form stable complexes in the solid state only with Cu(II), Fe(II) and Mn(II) ions (see Fig. 5) [2].

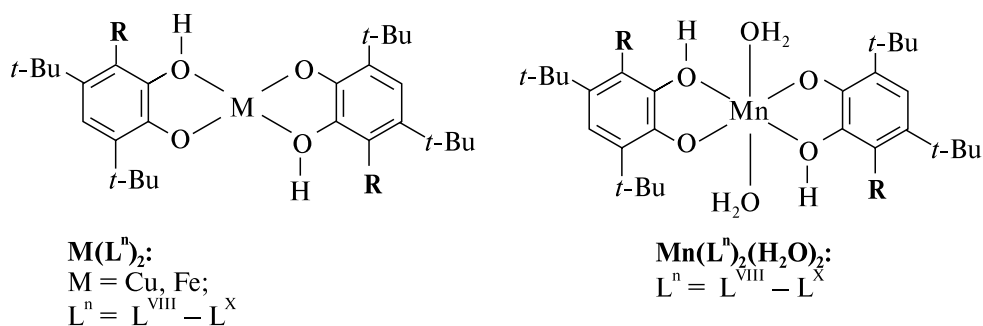


Fig. 5. Coordination modes of phosphonate derivatives of sterically hindered $\text{HL}^{\text{VIII}}-\text{HL}^{\text{X}}$ *ortho*-diphenols in their metal complexes

When analyzing the data of the pharmacological screening thereof, one should take into account that the values of the octanol/water partition coefficients P_{ow} for $\text{HL}^{\text{VIII}}-\text{HL}^{\text{X}}$ phosphonate derivatives are 1–2 order of magnitude lower than the corresponding values for the sterically hindered *ortho*-diphenols discussed above (Table 3). The main reason can be that phosphonate groups uncoordinated to the metal ion are present in their molecules.

A voltammetric investigation of the redox properties of $\text{HL}^{\text{VIII}}-\text{HL}^{\text{X}}$ compounds demonstrated that they are virtually the same as the corresponding characteristics of the sterically hindered HL^{I} *ortho*-diphenol (see Table 3). Voltammograms of the ligands demonstrate one redox process (a peak at 1.31 V), which is realized involving phenolic hydroxyl groups. Redox properties of Cu(II), Fe(II) and Mn(II) complexes vary more slightly as compared to the characteristics of their parent ligands. It should be noted that the reducing activity of these compounds is very low. Considering that the structure of the sites of metal ion coordination in $\text{HL}^{\text{VIII}}-\text{HL}^{\text{X}}$ phosphonate derivatives is virtually the same, no electrochemical investigation of redox properties for other compounds was performed.

Table 3

MICs ($\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) and physicochemical characteristics of phosphonate derivatives of sterically hindered HL^{VIII} – HL^{X} *ortho*-diphenols and their metal(II) complexes

| Compound | <i>M. smegmatis</i> | <i>C. albicans</i> | $\log P_{\text{ow}}$ | E_{pa}^1 , V |
|-------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| HL^{VIII} | 0.303 | 0.303 | –2.2 | 1.32 |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{VIII}})_2$ | 0.138 | 0.138 | 2.4 | NT |
| $\text{Fe}(\text{L}^{\text{VIII}})_2$ | 0.140 | 0.140 | 2.6 | NT |
| $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{VIII}})_2$ | 0.133 | 0.133 | 3.3 | NT |
| HL^{IX} | 0.279 | 0.279 | –1.6 | NT |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IX}})_2$ | 0.128 | 0.128 | 2.8 | 1.38 |
| $\text{Fe}(\text{L}^{\text{IX}})_2$ | 0.129 | 0.129 | 3.7 | 1.17 |
| $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{IX}})_2$ | 0.124 | 0.124 | 2.2 | 1.09 |
| HL^{X} | 0.259 | 0.259 | –0.9 | 1.33 |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{X}})_2$ | 0.119 | 0.119 | 2.3 | NT |
| $\text{Fe}(\text{L}^{\text{X}})_2$ | 0.121 | 0.121 | 3.9 | NT |
| $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{X}})_2$ | 0.116 | 0.116 | 2.7 | NT |
| Streptomycin | 0.011 | NT | NT | NT |
| Tetracycline | 0.014 | NT | NT | NT |
| Chloramphenicol | 0.005 | NT | NT | NT |
| Isoniazid | 0.009 | NT | NT | NT |
| Nystatin | NT | 0.007 | NT | NT |
| Amphotericin | NT | 0.003 | NT | NT |
| Terbinafine | NT | 0.043 | NT | NT |

Pharmacological screening resulted in finding out that HL^{VIII} – HL^{X} ligands and their metal complexes lack antimicrobial activity (see Table 3).

METAL COMPLEXES OF *ORTHO*-AMINOPHENOLS

Similarly to the sterically hindered HL^{XI} and HL^{XII} *ortho*-diphenols, *ortho*-aminophenols (see Fig. 1) selectively form stable complexes with transition metal ions. Thus, Cu(II), Co(II) and Mn(II) complexes with HL^{XI} , HL^{XII} ligands and Fe(II) complex with HL^{XI} ligand were produced in the solid state and characterized (Fig. 6) [1, 2, 15, 17].

The octanol/water partition coefficients (P_{ow}) of *ortho*-aminophenols and their Cu(II), Co(II), Mn(II) complexes are presented in Table 4; they are indicative of a high lipophilicity of these compounds. Like sterically hindered *ortho*-diphenols, HL^{XI} and HL^{XII} *ortho*-aminophenols are non-innocent ligands and readily undergo chemical and electrochemical oxidation and reduction [2, 17].

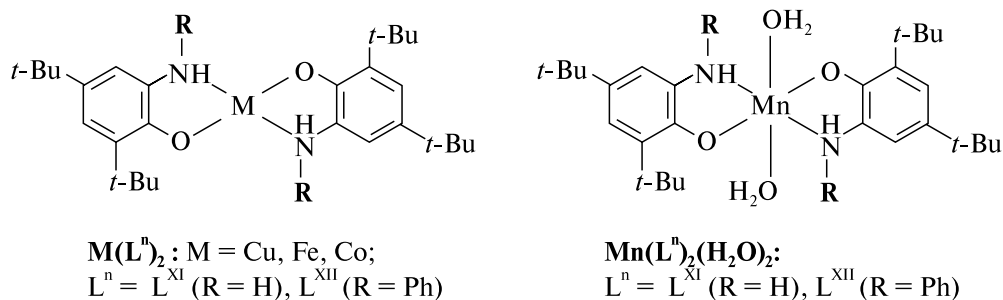
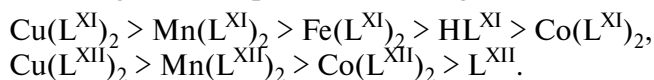


Fig. 6. Coordination modes of sterically hindered HL^{XI} , HL^{XII} *ortho*-aminophenols in their metal complexes

According to [30], it may be suggested that HL^{XI} and HL^{XII} compounds are oxidized successively to form *ortho*-iminosemiquinone and *ortho*-iminobenzoquinone. The peaks characterizing the reducing ability of HL^{XI} and HL^{XII} *ortho*-aminophenols and their metal complexes are given in Table 4. It is found that the electrochemical behaviour of $\text{Cu}(L^{XI})_2$, $\text{Cu}(L^{XII})_2$, $\text{Co}(L^{XI})_2$, $\text{Co}(L^{XII})_2$ and $\text{Mn}(L^{XI})_2$ complexes is distinctly different from that of their HL^{XI} and HL^{XII} ligands. In contrast to them, electrochemical behavior of $\text{Fe}(L^{XI})_2$ complex is the same as that of the parent HL^{XI} ligand, because the processes involving the metal do not take place, while $\text{Mn}(L^{XII})_2$ complex is typified by redox processes involving both the ligand and the metal centre ($\text{Mn}^{II} \leftrightarrow \text{Mn}^{III}$) [2].

The investigation showed that HL^{XI} and HL^{XII} ligands and their metal complexes can be arranged into sequences according to their reducing ability (Table 4):



The electrochemical findings were used in interpreting the results of the pharmacological screening of the compounds synthesized (see Table 4).

The highest activity against *Mycobacterium smegmatis* in the series of HL^{XI} and HL^{XII} *ortho*-aminophenols and their metal complexes is revealed for the complex $\text{Cu}(L^{XI})_2$ ($\text{MIC} = 0.006 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$), and it is higher than that of such commonly used antibiotics as streptomycin, tetracycline, chloramphenicol.

$\text{Mn}(L^{XI})_2$, $\text{Fe}(L^{XI})_2$, $\text{Cu}(L^{XII})_2$, $\text{Mn}(L^{XII})_2$ complexes belong to the group of moderately active antimycobacterial agents ($\text{MIC} = 0.025 \div 0.050 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$), while the rest exhibited low activities characterized by $\text{MIC} > 0.050 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$.

An indicator of antifungal activity of HL^{XI} and HL^{XII} *ortho*-aminophenols under study and their metal complexes is their inhibiting action revealed in testing against *Candida albicans* (see Table 4). Thus $\text{Cu}(L^{XI})_2$ complex is characterized by the highest activity ($\text{MIC} = 0.006 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$), exceeding or comparable with the antifungal activity of terbinafine, nystatin and amphotericin B widely used in antifungal therapy.

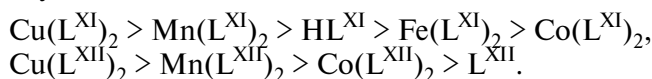
Table 4

MICs ($\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) and physicochemical characteristics of sterically hindered HL^{XI}, HL^{XII} *ortho*-aminophenols and their metal(II) complexes

| Compound | <i>M. smegmatis</i> | <i>C. albicans</i> | $\log P_{\text{ow}}$ | E_{pa}^1 , V |
|------------------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| HL ^{XI} | 0.056 | 0.056 | 3.3 | 0.59 |
| Cu(L ^{XI}) ₂ | 0.006 | 0.006 | 6.0 | 0.27 |
| Co(L ^{XI}) ₂ | 0.062 | 0.062 | 5.6 | 0.95 |
| Fe(L ^{XI}) ₂ | 0.050 | 0.050 | 5.8 | 0.65 |
| Mn(L ^{XI}) ₂ | 0.025 | 0.025 | 5.5 | 0.56 |
| HL ^{XII} | 0.336 | 0.336 | 2.6 | 0.85 |
| Cu(L ^{XII}) ₂ | 0.025 | 0.025 | 6.3 | 0.40 |
| Co(L ^{XII}) ₂ | 0.153 | 0.153 | 6.2 | 0.72 |
| Mn(L ^{XII}) ₂ | 0.039 | 0.039 | 5.4 | 0.69 |
| Streptomycin | 0.011 | NT | NT | NT |
| Tetracycline | 0.014 | NT | NT | NT |
| Chloramphenicol | 0.005 | NT | NT | NT |
| Isoniazid | 0.009 | NT | NT | NT |
| Nystatin | NT | 0.007 | NT | NT |
| Amphotericin B | NT | 0.003 | NT | NT |
| Terbinafine | NT | 0.043 | NT | NT |

It should be noted that HL^{XII} compound and its metal complexes as a whole are low active against the test cultures at hand, and it is only complexation with Cu(II) and Mn(II) ions that somewhat increases the inhibiting effect of this *ortho*-aminophenol (see Table 4). The noticeable distinctions between antimicrobial activities of HL^{XI} and HL^{XII} and their metal complexes can result from the nature of substituents at the nitrogen atom of the amino group in the side chain of this *ortho*-aminophenols.

A comparison of MIC values shows that their antimycobacterial and anticandidal activity is decreased in the series:



A similar sequence can also be traced in the change of the reducing ability of the above-mentioned compounds, while no distinct correlation between their antibacterial activity and the degree of lipophilicity was found, although one of the most lipophilic compounds in the series of metal complexes, Cu(L^{XI})₂, demonstrates the highest activity (see Table 4). Thus, similarly to the behavior of metal complexes of the *ortho*-diphenols derivatives, it is the redox properties of metal complexes with *ortho*-aminophenols that exert primary effect on their antimicrobial activity.

CONCLUSIONS

The results of our investigation reviewed in this paper show that structural modification of the phenolic ligands and complexation with Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II) ions play an important role in the antimicrobial activity of functionalized phenolic derivatives, because the hydrophilic-lipophilic balance and redox properties of the organic ligands are thereby purposefully changed. The phenolic compounds were found to have a low activity against *Mycobacterium smegmatis* and *Candida albicans*, while these cultures *in vitro* are more sensitive to their metal complexes. Of the 58 antimicrobial agents analyzed, 4 metal complexes are characterized by MIC values which are lower or equivalent to that of isoniazid, one of the most effective and widely used of all antitubercular drugs since 1952 [31]. The MIC values of $0.006 \div 0.012 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$ against *Mycobacterium smegmatis* and *Candida albicans* are characteristic of the $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IV}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{V}})_2$ and $\text{Cu}(\text{L}^{\text{XI}})_2$ complexes.

Thus, the complexes exhibit a relationship between the antimicrobial activity and the nature of a metal ion and a parent ligand. The data reported in this paper point out clearly that in the cases mentioned above a synergistic effect is present: the metal complexes demonstrate higher antimycobacterial and anticandidal activities than the phenolic ligands and starting inorganic salts of transition metals [1]. This provides reason to believe that antimicrobial activity of the metal complexes synthesized does not correlate with the toxicity of the metal ions towards mycobacteria and yeasts. Particularly promising compounds for medical applications are those which provide an inhibiting effect matching or exceeding those of commonly used antimicrobials (tetracycline, streptomycin, chloramphenicol, isoniazid, nystatin, terbinafine, amphotericin B). The above-mentioned Cu(II) complexes are primarily promising.

All the metal complexes under study are more lipophilic and more active against the test microorganisms than the derivatives of sterically hindered phenols forming them. It should be noted that the degree of lipophilicity of the above-mentioned hit-compounds corresponds to the optimal range of drug-like properties ($\log P_{\text{ow}} = 1.5\text{--}3.5$) [32].

Unfortunately, when evaluating the effect of complexation with transition metal ions on antimicrobial properties of sterically hindered phenolic ligands, one is forced to accept the fact that thus far the results obtained give no way of distinctly relating structure to function in antimicrobial action exerted by the ligands and metal complexes. However it is worthy of note that we have linked antimicrobial properties to the reducing ability of the ligands and their metal complexes. In this paper the level of the activity against *Mycobacterium smegmatis* (or *Candida albicans*) in the series of the ligands and metal complexes was shown to depend on their reducing ability (determined electrochemically).

According to our previous publications [4, 5], the correlation between the antimicrobial activity and reducing ability of the compounds under study deserves particular attention, specifically regarding the potential biotarget of their antimicrobial

action – ferricytochrome *c*, namely: both sterically hindered diphenol and aminophenol derivatives and their transition metal complexes exhibited the capability for the ferricytochrome *c* reduction. Ferricytochrome *c* is known as a suitable tool in studying electron-donating properties of redox-active drugs as well as in characterizing their reducing ability quantitatively [3]. It was the compounds under study with the highest reducing ability (determined electrochemically) that exhibited the highest ferricytochrome *c* reduction rate [3–5]. This allowed us to suggest that redox processes could play an important role in realizing the mechanisms of biological activity of the said compounds. As can be seen from the results obtained (see Tables 1–4), the superior reducing ability of diphenols, aminophenols and their metal complexes is mainly associated with the *ortho*-position of hydroxyl (or amino) groups in the benzene ring, while the compounds with these functional groups in the *meta*-position exhibit no like properties. However further studies are required to determine the exact pharmacological mechanism of the effects observed. In particular, no “one-to-one” correspondence between their antimicrobial activities and lipophilicity was determined. The mechanism of action of bioactive compounds on yeast cells is known to be different from that of their action on bacterial ones [9, 33]. In this connection it should be noted that commonly used antifungal drugs nystatin, terbinafine and amphotericin B lack an activity against *Mycobacterium spp.* in contrast to the sterically hindered phenol derivatives and their metal complexes in hand. The combination of antimycobacterial and anticandidal activities gives a base to find a way to new pharmaceuticals for prevention and treatment of opportunistic infections in the framework of the mentioned class of compounds.

This work was carried out as part of the task 2.2.01.05 SRP “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry”.

REFERENCES

1. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Polozov G. I. [et al.]. Redox-active antimicrobial metal complexes with sterically hindered *o*-diphenol and *o*-aminophenol derivatives // Bio-metals: molecular structures, binding properties. New York : Nova Science Publisher's, 2010. P. 59–90.
2. Loginova N. V., Polozov G. I., Koval'chuk T. V. [et al.]. Pharmacologically active benzene derivatives: synthesis, complexation with biometals, and biological evaluation of sterically hindered 1,2-dihydroxybenzene and *o*-aminophenol derivatives // Benzene and its derivatives: new uses and impacts on environment and human health. New York : Nova Science Publisher's, 2012. P. 23–68.
3. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P. [et al.]. Redox-active silver(I) complexes with sterically hindered 1,2-dihydroxybenzene derivatives: reduction of cytochrome *c* and antimicrobial activity // Cytochromes *b* and *c*: biochemical properties, biological functions and electrochemical analysis. New York : Nova Science Publisher's, 2013. P. 121–171.
4. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Harbatsevich H. I. [et al.]. Redox-active metal complexes with cycloaminomethyl derivatives of diphenols: antibacterial and SOD-like activity, reduction of cytochrome *c* // Antibacterials: synthesis, properties and biological activities. New York : Nova Science Publisher's, 2017. P. 143–180.

5. Loginova N. V., Harbatsevich H. I., Koval'chuk T. V. [et al.]. Antimicrobial and SOD-like activities of novel zinc(II) complexes with redox-active sterically hindered diphenols // Curr. Bioact. Comp. 2018. Vol. 14, № 4. P. 397–411.
6. Loginova N. V., Koval'chuk-Rabchinckaya T. V., Ksendzova G. A. [et al.]. Redox-active metal complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde as novel antimicrobials for medicinal uses // Hydrazones: uses and reactions. New York : Nova Science Publisher's, 2020. P. 57–114.
7. Gielen M., Tiekink E. R. T. Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2005.
8. Lansdown A. B. G. Silver in health care: antimicrobial effects and safety in use. Cambridge : RCS, 2010.
9. Lancini G., Parenti F. Antibiotics. An integrated view. New York : Springer-Verlag, 1982.
10. Barry C., Kinsella P., McCann M. [et al.]. Induction of apoptosis in yeast and mammalian cells by exposure to 1,10-phenanthroline metal complexes // Toxicol. in Vitro. 2004. Vol. 18, № 1. P. 63–70.
11. Loginova N. V., Harbatsevich H. I., Ksendzova G. A. [et al.]. Interaction of cytochrome *c* with redox-active dihydroxybenzene-containing antimicrobials: application to antioxidant characterization // Cytochrome *c*: roles and therapeutic implications. New York : Nova Science Publisher's, 2019. P. 51–86.
12. Mudassar A., Miller C. H., Bellows D. S., O'Toole R. Evaluation of the *Mycobacterium smegmatis* and BCG models for the discovery of *Mycobacterium tuberculosis* inhibitors // Tuberculosis. 2010. Vol. 90, № 60. P. 333–337.
13. Dipti S., Newton G. L., Fahey R. C., Buchmeier N. A. Mycothiol is essential for growth of *Mycobacterium tuberculosis* Erdman // J. Bacteriol. 2003. Vol. 185, № 22. P. 6736–6740.
14. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Polozov G. I. [et al.]. Synthesis, characterization and antifungal activity of copper(II) complexes of sterically hindered *o*-diphenol derivatives // Polyhedron. 2006. Vol. 25, № 18. P. 3603–3610.
15. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. [et al.]. Synthesis and biological evaluation of copper(II) complexes of sterically hindered *o*-aminophenol derivatives as antimicrobial agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. Vol. 16, № 20. P. 5403–5407.
16. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Polozov G. I. [et al.]. Synthesis, characterization, antifungal and anti-HIV activities of metal(II) complexes of 4,6-di-*tert*-butyl-3-[(2-hydroxyethyl)thio]benzene-1,2-diol // Eur. J. Med. Chem. 2008. Vol. 43, № 7. P. 1536–1542.
17. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P. [et al.]. Redox-active antifungal cobalt(II) and copper(II) complexes with sterically hindered *o*-aminophenol derivatives // Polyhedron. 2008. Vol. 27, № 3. P. 985–991.
18. Loginova N. V., Faletrov Y. V., Koval'chuk T. V. [et al.]. Redox-active metal(II) complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome *c* // Polyhedron. 2010. Vol. 29, № 6. P. 1646–1652.
19. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Faletrov Y. V. [et al.]. Redox-active metal(II) complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome *c*. Part II. Metal(II) complexes of *o*-diphenol derivatives of thioglycolic acid // Polyhedron. 2011. Vol. 30, № 15. P. 2581–2591.
20. Scholz F. Electroanalytical methods: guide to experiments and applications. Berlin : Springer-Verlag, 2002.
21. Berberova N. T., Smolyaninov I. V., Okhlobystin A. O. [et al.]. Structural features and electrochemical characteristics of transition metal complexes (Pt, Pd, Ni, Co) with non-innocent ligands // Mendelev Chem. J. 2005. Vol. 59, № 5. P. 67–74.

22. *Wheeler D. E., Rodriguez J. H., McCusker J. K.* Density functional theory analysis of electronic structure variations across the orthoquinone/semiquinone/cathecol redox series // *J. Phys. Chem.* 1999. Vol. 103, № 20. P. 4101–4112.
23. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* Partition coefficients and their uses // *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71, № 6. P. 525–616.
24. *Kleinzeller A.* Charles Ernest Overton's concept of a cell membrane // *Membrane permeability: 100 years since Ernest Overton.* San Diego London : Academic Press, 1999. P. 1–22.
25. *Amsterdam D.* Antibiotics in laboratory medicine. Philadelphia: Lippincott Williams Wilkins, 2005.
26. *Chaudhuri P., Verani C. N., Bill E.* [et al.]. Electronic structure of bis(*o*-iminobenzosemiquinonato) metal complexes (Cu, Ni, Pd). The art of establishing physical oxidation states in transition-metal complexes containing radical ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 10. P. 2213–2233.
27. *Lever A. B. P.* Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984.
28. *Arthur P. K., Amarh V., Cramer P.* [et al.]. Characterization of two new multidrug-resistant strains of *Mycobacterium smegmatis*: tools for routine *in vitro* screening of novel antimycobacterial agents // *Antibiotics.* 2019. Vol. 8, № 1. P. 4–18.
29. *Albert A.* Selective toxicity: the physico-chemical basis of therapy. London : Chapman & Hall, 1985.
30. *Verani C. N., Gallert S., Bill E.* [et al.]. [Tris(*o*-iminosemiquinone)cobalt(III)] – a radical complex with an $S(t) = 3/2$ ground state // *Chem. Commun.* 1999. № 17. P. 1747–1748.
31. *Arguou A., Vetting M. W., Blanchard J. S.* New insight into the mechanism of action of and resistance to isoniazid // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 31. P. 9582–9583.
32. *Waring M. J.* Lipophilicity in drug discovery // *Expert Opin. Drug Discov.* 2010. Vol. 5, № 3. P. 235–248.
33. *Balibar C. J., Roemer T.* Yeast: a microbe with macro-implications to antimicrobial drug discovery // *Brief. Funct. Genom.* 2016. Vol. 15, № 2. P. 147–154.

Поступила в редакцию 06.05.2021

УДК 577.152.133:152.123 + 579.222.4:577.175.53

Я. В. ФАЛЕТРОВ^{1,2}, М. С. ХОРЕЦКИЙ^{1,2},
Я. В. ПАНАДА^{1,2}, В. М. ШКУМАТОВ^{1,2}

ФЛЮОРЕСЦИРУЮЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СТЕРОИДОВ И ЛИПОФИЛЬНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ БЕЛКОВ И КЛЕТОК

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Проведен анализ научной литературы за последние 15 лет, включающий собственные исследования авторов, об использовании флуоресцирующих производных стероидов и липофильных нестероидных красителей для изучения биохимических свойств клеток и отдельных белков, обусловленных взаимодействием со стероидами. В связи с огромным химическим разнообразием флуорофоров молекул в обзоре рассмотрены лишь производные 7-нитробензоксадиазола (NBD), бордифтордипиromетена (BODIPY) и индола. Продемонстрирован подход авторов к выбору направления использования ряда коммерчески доступных и оригинальных флуоресцентных соединений, широко применяющихся для исследования белков и клеток млекопитающих в целях изучения микроорганизмов.

The analysis of scientific literature over the last 15 years has been carried out including the authors publications about using fluorescent steroid derivatives and lipophilic non-steroidal dyes for investigation of biochemical properties of cells and some proteins related to interactions with steroids. Due to huge variability of fluorescent molecules only the derivatives of 7-nitrobenzoxadiazole (NBD), difluoro-boron-dipyrromethene (BODIPY) and indole are considered in the review. The authors' approach to choosing the direction of the usage of commercially-available and original fluorescent compounds, which are widely applied for testing mammalian cells and proteins, for purposes of the research of microorganism is demonstrated.

Ключевые слова: стероиды; флуоресцирующие производные; красители; молекулярные пробы; белки; микроорганизмы.

Keywords: steroids; fluorescent derivatives; dyes; molecular probes; proteins; microorganisms.

Стероиды играют важную роль в регуляции жизненно важных функций млекопитающих. Холестерин — основной стероидный липид млекопитающих — является важным компонентом клеточных мембран, а также биосинтетическим предшественником полифункциональных биорегуляторов: оксистероинов, желчных кислот и стероидных гормонов (СГ) — прогестинов,

глюкокортикоидов, минералокортикоидов, андрогенов и эстрогенов. Биосинтетические предшественники холестерина, например ланостерин, 7-дегидрохолестерин и продукт его фотоиндуцированного превращения холекальциферол (витамин Д₃), также выполняют собственные уникальные биологические функции. В процессы метаболизма, внутриклеточного распределения (компарментализации) и рецепции у млекопитающих вовлечено большое число белков, примеры которых даны в табл. 1.

Таблица 1

**Примеры стероидов, синтезируемых клетками млекопитающих,
и их биологических мишеней среди белков этих организмов**

| Стероид | Белок-фермент | Белок-рецептор или белок-транспортер |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Прогестерон | CYP17, 20 α -HSD [1, 2] | PR [3], MR [4] |
| Андростендион | CYP19 [1, 5], 17 β -HSD [6], 5 α -SR [7] | AR [3] |
| Эстрон, эстрадиол | 17 β -HSD [6], CYP1B1 [2], SULT [8] | ER [3] |
| Кортизон | CYP11B1 (биосинтез) [1] | GR [9] |
| Альдостерон | CYP11B2 (биосинтез) [1] | MR [9] |
| Холестерин | CYP11A1, CYP7A1, CYP27A1, CYP24A1, CYP46A1 [1, 2, 10] | Smoothened [11], STARD1 [12], NPC1 [13] |
| 20-Гидроксистерин | CYP11A1 [1] | Smoothened, LXR, ROR γ t [14] |
| Ланостерин | CYP51 | FXR [15] |
| Витамин Д ₃ | CYP27B1, CYP24A1 [16] | VDR [16] |
| Холевая кислота | Данные не приведены | CAR, PXR, FXR [17], STARD5 [12] |
| 5 α -Прегнан-3 α -ол-20-он (аллопрегнаноолон) | Данные не приведены | GABA-A |

П р и м е ч а н и е. ER, AR, PR, GR и MR — рецепторы стероидных гормонов класса эстрогенов, 3-кето-4-еновых стероидов андрогенов, прогестинов, глюкокортикоидов и минералокортикоидов соответственно; FXR, PXR, LXR — X-рецепторы фарнезоидов, прегнана и печеночные соответственно; ROR γ t, VDR, CAR — подобные рецепторам ретиноидов «сиротские» рецепторы, рецепторы витамина Д и конститутивные андростановые рецепторы; GABA-A — рецепторы гамма-аминомасляной кислоты типа А.

Представленные в табл. 1 и другие эндогенные стероиды млекопитающих и соответствующие белки рецепции образуют сложную систему стероидной сигнализации, контролирующей множество жизненно важных биологических

процессов как на уровне единичной клетки, так и организма в целом, включая процессы развития раковых заболеваний, половые функции и работу мозга. Стоит отметить способность стероидов встраиваться в фосфолипидные мембраны клеток, тем самым также влияя на их функции. Следовательно, изучение молекулярных механизмов взаимодействия соответствующих белков и низкомолекулярных соединений, их внутриклеточного транспорта и компартментализации важно для выявления основ стероид-зависимых патологий и последующей разработки новых лекарственных средств для сохранения и улучшения качества жизни людей.

Большие успехи в данном направлении связаны с разработкой и внедрением в практику таких лекарств, как дутастерид и финастерид (ингибиторы 5α -SR для терапии доброкачественной гиперплазии простаты), анастрозол и летрозол (ингибиторы CYP19A1 для терапии рака молочной железы), абиратерон (ингибитор CYP17A1 для терапии рака простаты) [1].

Кроме того, важно отметить, что некоторые микроорганизмы также содержат либо систему ферментов для биосинтеза собственных стероидов (как, например, все дрожжи синтезируют эргостерин), либо лишь ферменты их биотрансформации. Примеры представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Примеры стероидов, синтезируемых клетками млекопитающих,
и их биологических мишеней среди белков этих организмов**

| Микроорганизм | Белок (функция*, белок человека со схожими функциями) | Лиганд |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <i>Trypanosomacruzy</i> | CYP51 (E, CYP51) [18] | Ланостерин |
| <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | CYP51 (E, CYP51) [18] | Ланостерин |
| <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | Gcy1, Ypr1 (E, 20α -HSD) [1] | 17α -НО-ПРОГ [#] |
| <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | Lam1p (T, STARD) [12] | Эргостерин |
| <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | NCR1 (T, NPC1) [19] | Стероиды |
| <i>Helicobacter pylori</i> | Холестерин- α -гликозилаза (E) [20] | Холестерин |
| <i>Mycobacterium tuberculosis</i> | Rv1106c (E, 3β -HSD) CYP125 (E) [21] | Холестерин, ПРЕГ [#] Холестерин |

*E и T – фермент и белок-транспортёр соответственно.

ПРОГ[#] и ПРЕГ[#] – прогестерон и прегненолон соответственно.

Исследования взаимодействий стероидов с микроорганизмами позволяют лучше понимать молекулярные механизмы взаимодействия типа «хозяин – патоген» для целей разработки новых лекарств, а также использовать их в фармакологических тестах и биотехнологическом синтезе.

Способность соединения флуоресцировать представляет дополнительные опции для его селективной и чувствительной детекции, оценки свойств

его микроокружения и способности молекул вращаться. Поэтому флуоресцирующие производные стероидов и некоторые схожие по размерам и гидрофобности нестероидные флуоресцирующие соединения широко используют как молекулярные пробы для исследований внутриклеточного распределения (компарментализации) и метаболизма стероидных биорегуляторов, их взаимодействия с белками. В связи с огромным химическим разнообразием флуорофоров в обзоре рассмотрены лишь производные 7-нитробензоксадиазола (NBD), бордифтордипирометена (BODIPY) и индола, изученные на химическом факультете БГУ и в лаборатории биохимии лекарственных препаратов НИИ ФХП БГУ, возглавляемой членом-корреспондентом НАН Беларуси, профессором, доктором биологических наук В. М. Шкуматовым.

NBD-ПРОИЗВОДНЫЕ

Флуорофор на основе 4-аминопроизводных 7-нитробензоксадиазола (7-нитробензофуразана, NBD) обладает умеренной полярностью, гидрофобностью и размерами молекул. Для 4-амино-NBD, $C_6N_4O_3H_4$, 17 атомов, теоретически рассчитанных в программе Hyperchem (LogP), липофильность и молекулярный объем составили 0,84 и 0,47 нм³ соответственно [12]. Максимумы возбуждения и флуоресценции при 460 и 530 нм, зависимость величины сдвига Стокса и квантового выхода от микроокружения, а также относительная легкость получения NBD-аминопроизводных с использованием коммерчески доступного NBD-хлорида способствуют его широкому применению. Коммерчески доступны 22-NBD-холестерин (Molecular Probes), 25-NBD-холестерин (Avanti Polar Lipids), а также эфир холестерина с 6-(NBD)-гексановой кислотой (Cayman Chemical или Santa Cruz Biotechnology) (рис. 1, структуры N1, N2 и N10).

Эти производные использовали для изучения параметров превращения и компарментализации стероидов в различных клетках, особенностей строения искусственных фосфолипидных мембран, а также для исследования различных белков [12, 22, 23]. Были получены альтернативные NBD-производные стероидов, которые можно рассматривать как производные стероидов или оксистероидов, а также производные других классов стероидных биорегуляторов. Примеры процессов поглощения и превращения NBD-стероидов приведены в табл. 3 и 4.

Данные свидетельствуют о довольно широком применении флуоресцирующих NBD-производных стероидов для исследования взаимодействий с белками, вовлеченными в метаболизм, транспорт и рецепцию этих низкомолекулярных биорегуляторов. Видны также и пробелы, касающиеся возможностей применения указанных производных для изучения других типов клеток млекопитающих, насекомых, трипаносомы, малярии, бактерий, (гипотетически) способных взаимодействовать со стероидами. Применение технологий биоинформатики позволяет по сравнительному анализу первичных и третичных

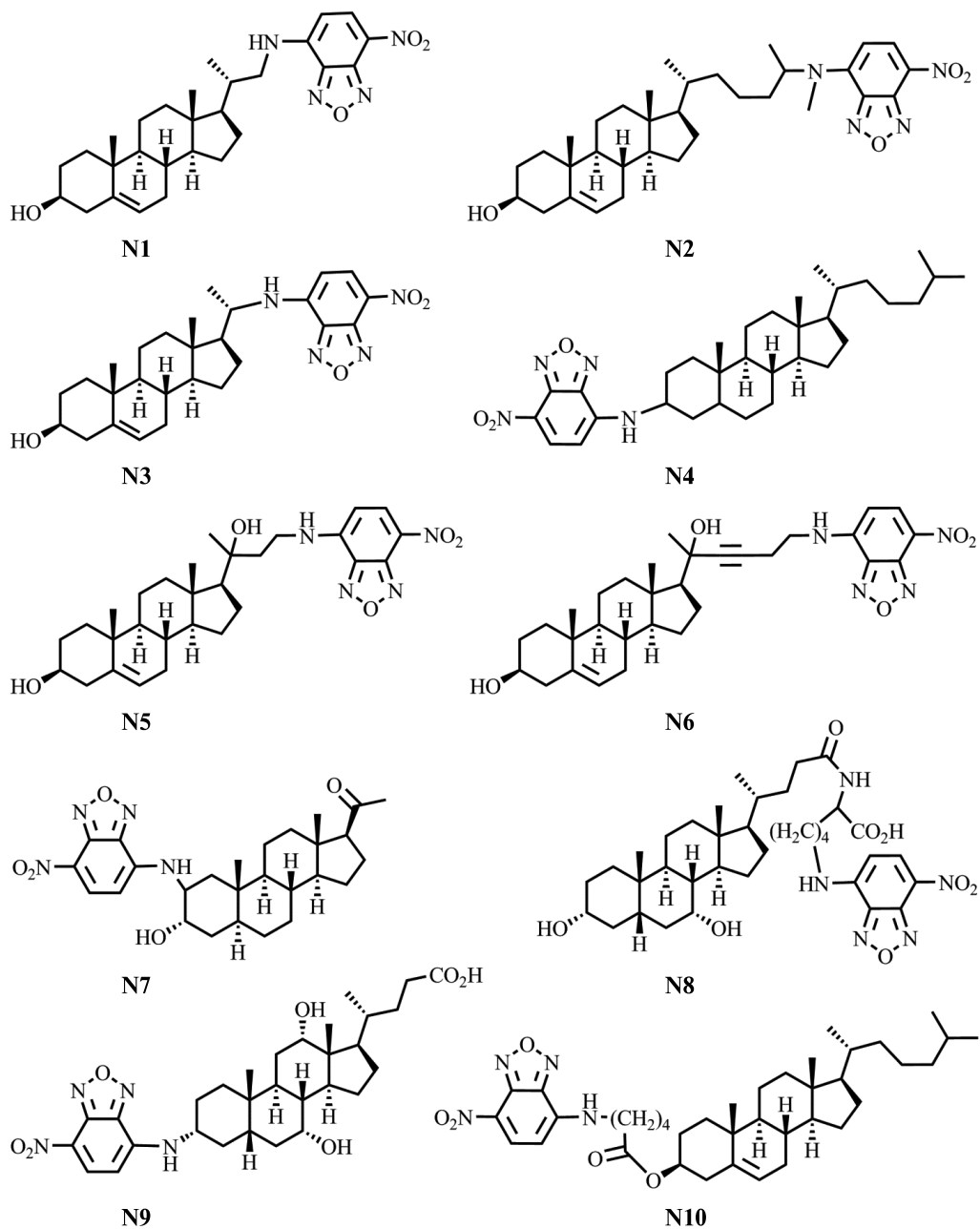


Рис. 1. Структуры NBD-производных стероидов [20–36]

Таблица 3

Применение NBD-производных стероидов в биологических исследованиях клеток

| NBD-производное согласно рис. 1 | Объект исследования (клетки) | Поглощение (компарат-ментализация); метаболизм |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| N1 | <i>Helicobacter pylori</i> [20] | +; 3-О-гликозилирование |
| N1, N2, N3 | <i>Mycobacterium</i> [22] | + (ВМ, ЛК); окисление |
| N4 | <i>Mycobacterium</i> [22] | + (ВМ); стабилан |
| N1 | ТНР-1 [23] | + |
| N2 | <i>Torulaspora delbreueckii</i> , <i>Metschnikowia pulcherrima</i> [24] | + |
| N5 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> [25] | +; 3-О-ацетилирование |
| N6 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> [25] | +; 3-О-ацетилирование |
| N7, N8 | Гепатоциты НерG2 (ОАТР1В1, ОАТР1В3) [26, 27] | + |
| N9 | Нейроны (GABA-A) [28] | + |
| N10 | Эритроциты, ТНР-1 [29] | + |

Примечание. ВМ, ЛК – внешняя мембрана и липидные капли соответственно.

Таблица 4

Применение NBD-производных стероидов в биологических исследованиях белков

| NBD-производное согласно рис. 1 | Объект исследования (белок или клетки) | Тип взаимодействия |
|---------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
| N1 | Ацетил-КоА: холестеринацилтрансфераза [30] | Субстрат |
| N1 | Белок лизосом NPC1 [31] | Лиганд |
| N1–N4 | Белок митохондрий STARD1 [12, 32, 33] | Лиганд |
| N1, N2 | Холестерин дегидрогеназа <i>Nocardia</i> [34, 35] | Субстрат |
| N1 | Холестерин оксидаза бактерий [34] | Субстрат |
| N1 | Цитохром Р450 СYP11А1 быка [34] | Субстрат |
| N1 | Белок млекопитающих SCP-2 [36] | Лиганд |

структур белков выявить схожесть участка первичной структуры (гомологию) и пространственного строения у белков с неизвестной функцией, на основании чего функция может быть предложена и проверена на практике. Например, методом сравнения первичных структур (BLAST) было предсказано и подтверждено отсутствие наблюдаемой для *S. cerevisiae* реакции образования 3-О-ацетиловых эфиров NBD-содержащих 20-гидроксипрегн-5-ен-3-олов (см. рис. 1, N5 и N6) в дрожжах *Yarrowia lipolytica* [25]. Информация о геномах человека, растений, насекомых, множества дрожжей, бактерий и других одноклеточных микроорганизмов открывает широкие возможности по применению имеющегося арсенала флуоресцентных производных стероидов для выяснения биохимических механизмов взаимодействия их белков со стероидами, а также для дизайна и синтеза новых молекулярных проб, лекарств и других биорегуляторов с улучшенными свойствами.

ВODIPY-ПРОИЗВОДНЫЕ

Для флуоресцентного мечения биологически активных соединений частым является использование производных 4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диазо-S-индацена (бордифтордипирометена, BODIPY). Совместно с приемлемой толерантностью к биологическим условиям производные данного флуорофора, как правило, обладают высокими значениями квантовых выходов флуоресценции, малыми молекулярными размерами и высокой фотостабильностью, что выгодно отличает их от других флуорофоров. В частности, в современной литературе описаны способы получения, физико-химические и биохимические свойства многих флуоресцентных стероидов и стероидных гормонов на основе BODIPY флуорофоров [37–44]. Данные производные используются для изучения метаболизма, распределения и транспорта стероидных структур в живых клетках. Получение ярких (параметр яркость определяется как произведение коэффициента молярной экстинкции на квантовый выход флуоресценции), фотостабильных флуоресцентных производных, схожих по структуре и свойствам с природными немодифицированными стероидами, позволяет использовать детекцию флуоресценции как аналитический сигнал и значительно упрощает биохимические исследования. Примерами получения флуоресцентных BODIPY-производных стероидов и стероидных гормонов могут служить модифицированные холестерин, дегидроэпиандростерон, нандролон, эстрадиол млекопитающих (рис. 2, B1–B4) и брассиностероиды растений (рис. 2, B5).

Одним из примеров подобного флуоресцентного мечения является коммерчески доступный BODIPY-холестерин (Top Fluor[®], Avanti Polar Lipids), в котором боковая цепь холестерина содержит остаток 1,3,5,7-тетраметил BODIPY. Данное соединение близко воспроизводит поведение холестерина и широко применяется для изучения структурной организации липидов и мембранной проницаемости клеток. Такое использование позволяет получать информацию для изучения механизмов физиологических и патогенных процес-

сов, связанных с превращением и распределением холестерина [37]. Показана возможность применения BODIPY-холестерина для визуализации и мониторинга выброса холестерина из сперматозоидов млекопитающих с помощью проточной цитометрии, что является одной из основных стадий оплодотворения [38]. Известны и биологические превращения BODIPY-холестерина. Так, клетки *M. smegmatis* и *Rhodococcus* способны метаболизировать данное соединение с образованием его 4-ен-3-он производного [22, 39]. Получены флуоресцентные BODIPY-производные дегидроэпиандростерона, обладающие биологической активностью. Производные непосредственно проявляют афинность к α - и β -эстроновым рецепторам гепатоцеллюлярной карциномы человека, а также метаболизируются клетками нейробластомы человека SK-ER α [40].

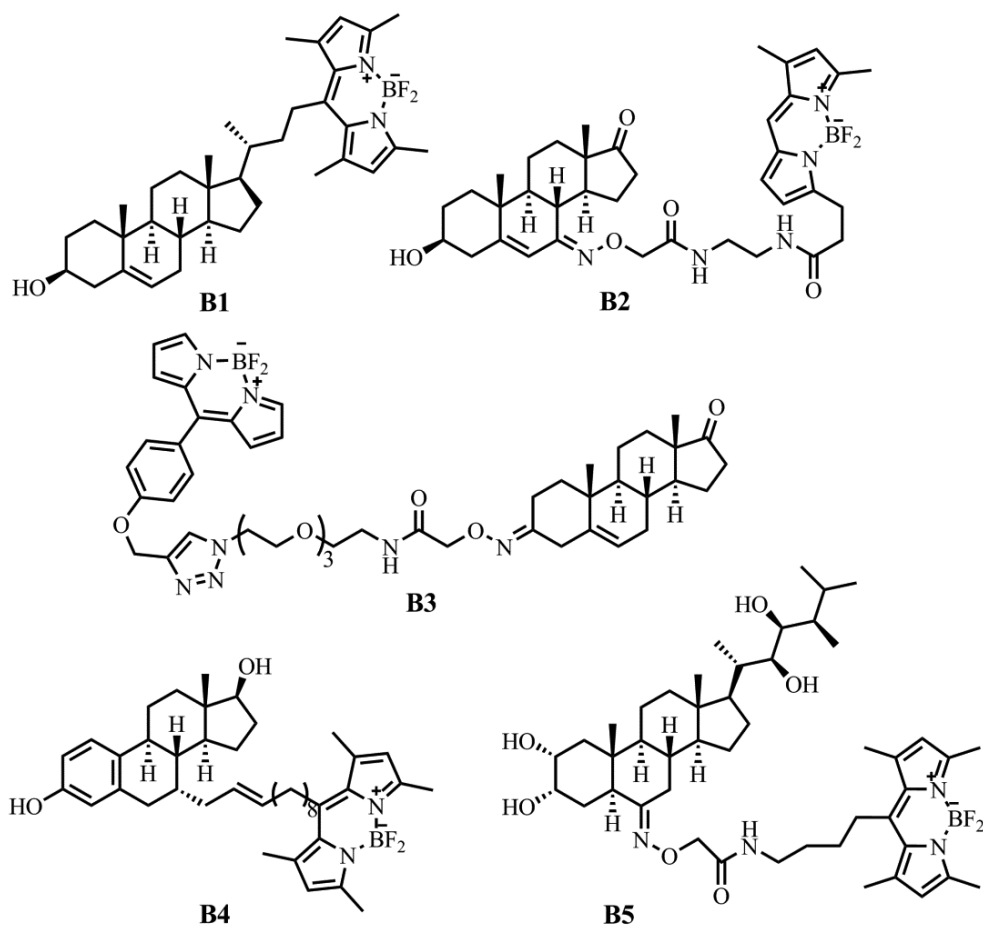


Рис. 2. Структурные формулы BODIPY-меченых производных холестерина (B1, Top Fluor), дегидроэпиандростерона (B2), нандролонa (B3), эстрадиола (B4) и эпикастестерона (B5) [37–44]

Описаны некоторые BODIPY-меченые норстероиды и ксенобиотики, обладающие ярко выраженными андрогенными и анаболическими свойствами. Такие соединения широко используются в медицине для лечения гипонадизма, хронического истощения и кахексии, почечной недостаточности и т. д. Получены и использованы для селективного флуоресцентного крашения клеток рака простаты человека и MCF-7 клеток производные нандролона, в которых BODIPY-флуорофор связан с остатком стероида через фрагменты полиэтилен-гликоля различной длины. Для производных такой структуры показана возможность локализации соединений в эндоплазматическом ретикулеуме и клеточной мембране указанных типов клеток. Флуоресцентные производные нандролона в отличие от исходного стероида также проявили цитотоксичность по отношению к указанным выше типам клеток [41]. Описаны и некоторые BODIPY-производные эстрогенов. На примере мышей до и после овариэктомии показано, что конъюгаты BODIPY и эстрадиола вызывают рост клеток матки подобно действию немодифицированного эстрадиола. Методом флуоресцентной микроскопии установлено, что данный флуоресцентный BODIPY-эстрадиол локализуется в ядре клеток эпителия матки [42].

Другой важной группой стероидных гормонов являются brassinosterоиды. Данные соединения крайне важны для нормального функционирования растений. Показано, что меченые BODIPY-эпикастастерон и эпибрассинолид сохраняют все функциональные группы, необходимые для проявления биологической активности. Иммуноферментный анализ взаимодействия таких производных с антителами против данных гормонов показал, что они сохраняют высокую биологическую активность и воспроизводят свойства своих природных аналогов [43].

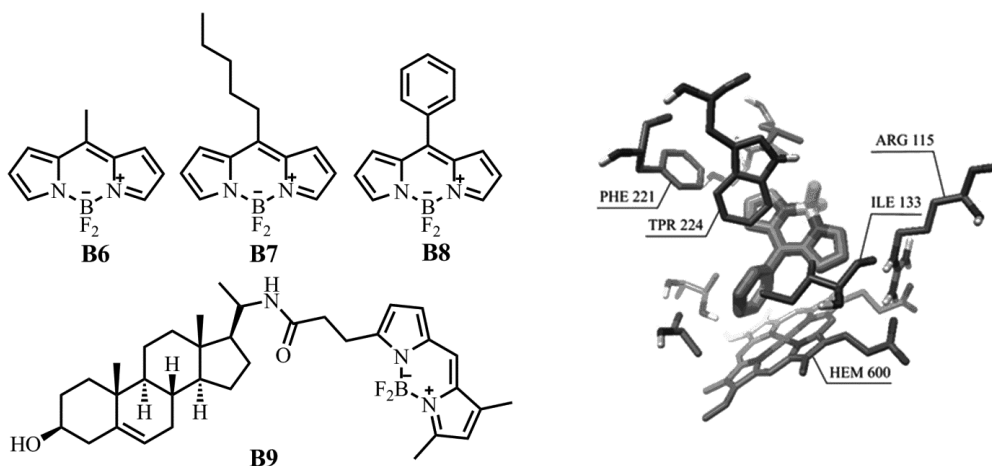


Рис. 3. Структурные формулы потенциальных лигандов, вовлеченных в стероидогенез цитохромов, и предсказанная локализация соединения 8 в активном центре CYP19A1 (–10,2 ккал/моль), код структуры по базе PDB 5jkw

Методом молекулярного докинга оценена возможность высокоаффинного связывания синтезированных в лаборатории биохимии лекарственных препаратов (рис. 3, B6–B8) BODIPY-содержащих флуорофоров и BODIPY-стероида (рис. 3, B9) в активных центрах цитохромов P450CYP11A1, CYP17A1, CYP19A1 CYP7A1 и стероидогенного транспортного белка STARD1; рассчитанные энергии связывания с белками составили от -8 до -12 ккал/моль [44] (рис. 3).

ИНДОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Фрагмент индола лежит в основе ряда биологически активных веществ, в том числе триптофана и его кинурениновых катаболитов, регулирующих функционирование нервной и иммунной систем, нейромедиаторов серотонина и мелатонина, а также других соединений, выполняющих важные биологические функции. Индол сам по себе обладает способностью флуоресцировать, но из-за принадлежности длины волны максимумов возбуждения (~ 280 нм) и эмиссии (~ 320 нм) ультрафиолетовому диапазону его функции как флуорофора-метки сильно ограничены, однако могут быть использованы для хроматографии с флуориметрическим детектором [45, 46]. Ввиду разнообразия внутриклеточных мишеней производные индолов активно исследуют в качестве новых препаратов, обладающих несколькими механизмами противоопухолевой активности. В ряде публикаций описано значительное повышение активности при сочетании стероидных и индольных компонентов, в частности по отношению к клеткам меланомы и опухолевым клеткам печени, глиобластоме, а также глиомы крыс C6, представляющей собой модель для изучения опухолей мозга человека [45–47]. Для лучшего понимания природы и механизма действия индолостероидов интерес представляют флуоресцентные зонды на основе индолов. В данном разделе приведен обзор работ за последние 15 лет, посвященных данной проблеме.

Ведется активное исследование альтернативных флуоресцентных проб, не вносящих существенных изменений в конфигурацию молекулы холестерина. В частности, исследуют производные липидного маркера N,N-диметил-6-пропионил-2-нафтиламина (Prodan) и его гомолога N,N-диметил-6-лауроил-2-нафтиламина (Laurdan). Данные флуорофоры получают как маркеры, обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции и чувствительные к полярности среды. В зависимости от состава липидной фазы в спектрах эмиссии Prodan и Laurdan наблюдаются батохромные сдвиги в диапазоне 30–50 нм. В работе Lopez и Abelt описано исследование производных PRODAN в качестве потенциальных аналогов холестерина [48]. Для большего сходства со строением стероида были синтезированы два планарных дигидроиндольных производных, где кето- и диалкиламиногруппа входят в состав цикла, как показано на рис. 4.

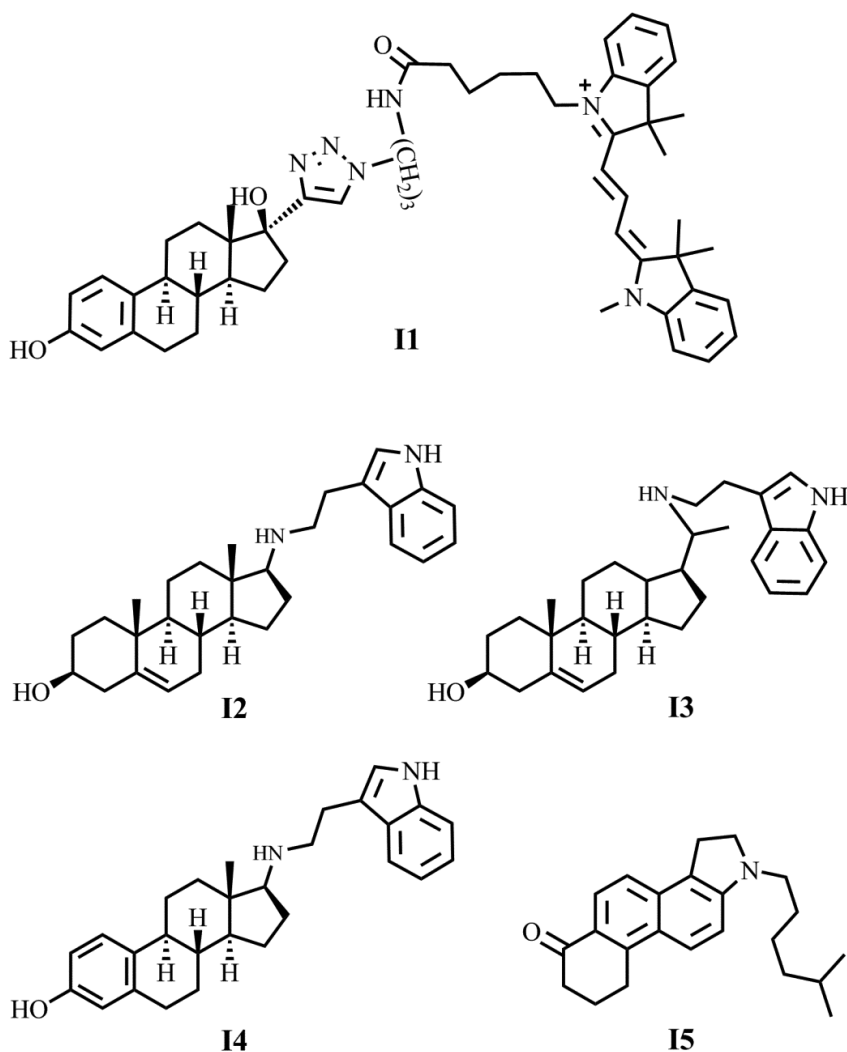


Рис. 4. Структурные формулы стероидных (I1–I4) и стероидоподобных (I5) производных индола [45–48, 54]

Производные индолов были использованы как лиганды белков, участвующих в процессах стероидогенеза, в том числе транслокаторного белка TSPO, регулирующего перенос холестерина в митохондрии в некоторых стероидогенных клетках. В частности, эффективными лигандами данного белка являются индолацетамиды и разработанные на их основе 2-арилиндо-3-глиоксиамиды (PIGA) [49]. В свою очередь, на основе индо-3-глиоксиамидов были получены NBD-содержащие флуоресцентные лиганды, способные к ковалентной модификации TSPO – белка, участвующего в транспорте холестерина

на в митохондрии [50]. Данный метод был реализован и для визуализации TSPO-экспрессирующих митохондрий *in vitro*; было обнаружено, что O-NBD-производные PIGA селективно модифицируют аминокислотную группу лизина в транспортном белке, сопряженном с TSPO [51]. Производные индолов также были исследованы в качестве флуоресцентных лигандов для эстрогенового рецептора. В работе Kasiotis и других описаны получение и исследование производных 2,3-диариллиндолов в качестве аналогов эстрогенов [52]. Было обнаружено, что аффинность синтетических эстрогенов увеличивается с размером заместителей в индольном кольце и достигает 14 % относительно [^3H]-эстрадиола для наиболее объемных заместителей. Было выявлено, что соединения сохраняют оптические свойства, характерные для арилиндолов, в частности более высокий квантовый выход флуоресценции и батохромный сдвиг эмиссии. Поскольку поглощение и эмиссия простых индолов сосредоточены в УФ-диапазоне, что невозможно использовать для визуализации в живых клетках, интерес представляют цианиновые красители на основе индолов, обладающие интенсивной эмиссией в видимом диапазоне [53, 54]. Конъюгат Cu_3 с 17α -этинилэстрадиолом был использован для визуализации рецепторов эстрогенов в линии клеток MCF-7; при этом наблюдали значительное окрашивание не только ядра, но и прочих органелл, а также сравнительно медленное проникновение маркера в ядро, что указывает на существенное изменение свойств эстрадиола при сочетании с индоцианиновым флуорофором [55].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены данные научной литературы за последние 15 лет о структурах и использовании флуоресцирующих производных стероидов и липофильных нестероидных красителей — производных NBD, BODIPY и индола — для исследования биохимических свойств клеток и отдельных белков, обусловленных взаимодействием со стероидами. Продемонстрированы примеры использования ряда коммерчески доступных и оригинальных флуоресцентных соединений, изначально применявшихся для изучения белков и клеток млекопитающих, а также микроорганизмов. Авторами синтезировано более десятка оригинальных производных стероидов и флуоресцирующих BODIPY, перспективных для исследования биопроцессов, связанных со стероидами. Показано, что информация о геномах человека, растений, насекомых, множества дрожжей, бактерий и других одноклеточных микроорганизмов открывает широкие возможности по применению имеющегося арсенала флуоресцентных производных стероидов для выяснения биохимических механизмов взаимодействия их белков со стероидами, а также для дизайна и синтеза новых молекулярных проб, лекарств и других биорегуляторов с улучшенными свойствами. Приведены примеры вовлечения в целях решения таких задач средств

биоинформатики, позволяющих сравнивать структуры белков и прогнозировать параметры белок-лигандных взаимодействий.

Исследования поддержаны рядом грантов ГПНИ (номера госрегистрации 20210560, 20190221 и 20161380) и БРФФИ (номера госрегистрации 20192062, 20201271).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Новикова Л. А., Фалетров Я. В., Ковалева И. Е., Мауерсбергер Ш., Лузиков В. Н., Шкуматов В. М. От структуры и функции ферментов биосинтеза стероидов к новым генно-инженерным технологиям // Успехи биол. химии. 2009. Т. 49. С. 159–210.
2. Niwa T., Murayama N., Imagawa Y., Yamazaki H. Regioselective hydroxylation of steroid hormones by human cytochromes P450 // Drug Metab. Rev. 2015. Vol. 17, № 2. P. 89–110.
3. Saha S., Dey S., Nath S. Steroid Hormone Receptors: Links With Cell Cycle Machinery and Breast Cancer Progression // Front Oncol. 2021. Vol. 11. P. 620214.
4. Baker M. E., Katsu Y. Progesterone: An enigmatic ligand for the mineralocorticoid receptor // Biochem. Pharmacol. 2020. Vol. 117. P. 113976.
5. Brito V., Alves G., Almeida P., Silvestre S. Highlights on Steroidal Arylidene Derivatives as a Source of Pharmacologically Active Compounds: A Review // Molecules. 2021. Vol. 26, № 7. P. 2032.
6. Tsachaki M., Odermatt A. Subcellular localization and membrane topology of 17 β -hydroxysteroid dehydrogenases // Mol. Cell. Endocrinol. 2019. Vol. 489. P. 98–106.
7. Salvador J. A., Pinto R. M., Silvestre S. M. Steroidal 5 α -reductase and 17 α -hydroxylase/17,20-lyase (CYP17) inhibitors useful in the treatment of prostatic diseases // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 2013. Vol. 137. P. 199–222.
8. Rižner T. L. The Important Roles of Steroid Sulfatase and Sulfotransferases in Gynecological Diseases // Front Pharmacol. 2013. Vol. 7. P. 30.
9. Baker M. E., Funder J. W., Kattoula S. R. Evolution of hormone selectivity in glucocorticoid and mineralocorticoid receptors // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 2013. Vol. 137. P. 57–70.
10. Lorbek G., Lewinska M., Rozman D. Cytochrome P450s in the synthesis of cholesterol and bile acids – from mouse models to human diseases // FEBS J. 2012. Vol. 279, № 9. P. 1516–1533.
11. Nachtergaele S., Mydock L. K., Krishnan K. Oxysterols are allosteric activators of the oncoprotein Smoothened // Nat. Chem. Biol. 2012. Vol. 8, № 8. P. 211–220.
12. Tugaeva K. V., Sluchanko N. N. Steroidogenic Acute Regulatory Protein: Structure, Functioning, and Regulation // Biochemistry (Mosc). 2019. Vol. 84, Suppl. 1. P. 233–253.
13. Pfeiffer S. R. NPC intracellular cholesterol transporter 1 (NPC1)-mediated cholesterol export from lysosomes // J. Biol. Chem. 2019. Vol. 294, № 5. P. 1706–1709.
14. Jetten A. M., Takeda Y., Slominski A., Kang H. S. Retinoic acid-related Orphan Receptor gamma (RORgamma): connecting sterol metabolism to regulation of the immune system and autoimmune disease // Curr Opin Toxicol. 2018. Vol. 8. P. 66–80.
15. Otte K., Kranz H., Kober I. [et al.]. Identification of farnesoid X receptor beta as a novel mammalian nuclear receptor sensing lanosterol // Mol. Cell Biol. 2003. Vol. 23, № 3. P. 864–872.

16. Christakos S., Dhawan P., Verstuyf A. [et al.]. Vitamin D: Metabolism, Molecular Mechanism of Action, and Pleiotropic Effects // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 1. 2013. Vol. 137. P. 57–70.
17. Chiang J. Y. L. Bile acid metabolism and signaling // *Compr. Physiol.* 2013. Vol. 3, № 3. P. 1191–1212.
18. Otilie S., Goldgof G. M., Calvet C. M. Rapid Chagas Disease Drug Target Discovery Using Directed Evolution in Drug-Sensitive Yeast // *ACS Chem. Biol.* 2017. Vol. 12, № 2. P. 422–443.
19. Moesgaard L., Petersen D., Szomek M. [et al.]. Mechanistic Insight into Lipid Binding to Yeast Niemann Pick Type C2 Protein // *Biochemistry.* 2020. Vol. 59, № 45. P. 4407–4420.
20. Qaria M. A., Kumar S., Sepe L. P., Ahmed N. Cholesterol glucosylation-based survival strategy in *Helicobacter pylori* // *Helicobacter.* 2021. Vol. 26, № 2. P. 12777.
21. Bonds A. C., Sampson N. S. More than cholesterol catabolism: regulatory vulnerabilities in *Mycobacterium tuberculosis* // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2018. Vol. 44. P. 39–46.
22. Faletrov Y., Brzostek A., Plocinska R. [et al.]. Uptake and metabolism of fluorescent steroids by mycobacterial cells // *Steroids.* 2017. Vol. 117. P. 29–37.
23. Song W., Wang W., Wang Y. [et al.]. Characterization of fluorescent NBD-cholesterol efflux in THP-1-derived macrophages // *Mol. Med. Rep.* 2015. Vol. 12. P. 5989–5996.
24. Tesnière C., Pradal M., Legras J.-L. Sterol uptake analysis in *Saccharomyces* and non-*Saccharomyces* wine yeast species // *FEMS Yeast Res.* 2021. Vol. 21, № 3. foab020.
25. Faletrov Y. V., Efimova V. S., Horetski M. S. [et al.]. New 20-hydroxycholesterol-like compounds with fluorescent NBD or alkyne labels: Synthesis, *in silico* interactions with proteins and uptake by yeast cells // *Chem. Phys. Lipids.* 2020. Vol. 227. P. 104850.
26. Yamaguchi H., Okada M., Akitaya S. [et al.]. Transport of fluorescent chenodeoxycholic acid via the human organic anion transporters OATP1B1 and OATP1B3 // *J. Lipid Res.* 2006. Vol. 17. P. 1196–1202.
27. Rohacova J., Marin M. L., Martinez-Romero A. [et al.]. Fluorescent benzofurazan-cholesterol conjugates for in vitro assessment of bile acid uptake and its modulation by drugs // *ChemMedChem.* 2009. Vol. 4. P. 466–472.
28. Eisenman L. N., Shu H., Akk G. [et al.]. Anticonvulsant and anesthetic effects of a fluorescent neurosteroid analog activated by visible light // *Nat. Neurosci.* 2007. Vol. 10. P. 523–530.
29. Hu S. S., Morrin H., Wynne S., Meaney S. 3-Hexanoyl-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-yl-cholesterol (3-NBD-cholesterol) is a versatile cholesterol tracer // *Steroids.* 2021. Vol. 171. P. 108840.
30. Cao X. Z., Mi T. Y., Li L. [et al.]. HPLC-FLD determination of NBD-cholesterol, its ester and other metabolites in cellular lipid extracts // *Biomed Chromatogr.* 2013. Vol. 27. P. 910–915.
31. Liu R., Lu P., Chu J.W., Sharom F.J. Characterization of fluorescent sterol binding to purified human NPC1 // *J. Biol. Chem.* 2009. Vol. 284. P. 1840–1852.
32. Tugaeva K. V., Faletrov Y. V., Allakhverdiev E. S. [et al.]. Effect of the NBD-group position on interaction of fluorescently-labeled cholesterol analogues with human steroidogenic acute regulatory protein STARD1 // *BiochemBiophys Res Commun.* 2018. Vol. 497. P. 58–64.
33. Sluchanko N. N., Tugaeva K. V., Faletrov Y. V., Levitsky D. I. High-yield soluble expression, purification and characterization of human steroidogenic acute regulatory protein

(StAR) fused to a cleavable Maltose-Binding Protein (MBP) // *Protein Expr Purif.* 2016. Vol. 119. P. 27–35.

34. *Faletrov Y. V., Bialevich K. I., Edimecheva I. P.* [et al.]. 22-NBD-cholesterol as a novel fluorescent substrate for cholesterol-converting oxidoreductases // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 2013. Vol. 134. P. 59–66.

35. *Faletrov Y. V., Frolova N. S., Hlushko H. V.* [et al.]. Evaluation of the fluorescent probes Nile Red and 25-NBD-cholesterol as substrates for steroid-converting oxidoreductases using pure enzymes and microorganisms // *FEBS J.* 2013. Vol. 280. P. 3109–3119.

36. *Li N. C., Fan J., Papadopoulos V.* Sterol Carrier Protein-2, a Nonspecific Lipid-Transfer Protein, in Intracellular Cholesterol Trafficking in Testicular Leydig Cells // *PLoS One.* 2016. Vol. 11. e0149728.

37. *Hölttä-Vuori M., Uronen R. L., Repakova J.* [et al.]. BODIPY-cholesterol: a new tool to visualize sterol trafficking in living cells and organisms // *Traffic.* 2008. Vol. 9, № 11. P. 1839–1849.

38. *Bernecic N. C., Zhang M., Gadella B. M.* [et al.]. BODIPY-cholesterol can be reliably used to monitor cholesterol efflux from capacitating mammalian spermatozoa // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 9604.

39. *Faletrov Y. V., Panada J. V., Plocinska R.* [et al.]. Microbial oxidation of artificial 3 β -hydroxysteroids: in vitro and in silico studies // *Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты: тез. докл. X Междунар. науч. конф., Минск, 5–9 июня 2017 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]. Минск: Беларус. навука, 2017. С. 99–100.*

40. *Lemcke S., Hönnscheidt C., Waschatko G.* [et al.]. DHEA-Bodipy – a functional fluorescent DHEA analog for live cell imaging // *Mol. Cell. Endocrinol.* 2010. Vol. 314, № 1. P. 31–40.

41. *Jurášek M., Rimpelová S., Pavlíčková V.* [et al.]. Synthesis and biological evaluation of nandrolone-bodipy conjugates // *Steroids.* 2015. Vol. 97. P. 62–66.

42. *Okamoto M., Kobayashi S., Ikeuchi H.* [et al.]. Synthesis and bioassay of a boron-dipyrromethene derivative of estradiol for fluorescence imaging in vivo // *Steroid.* 2012. Vol. 77. P. 845–849.

43. *Malachowska-Ugarte M., Sperduto C., Ermolovich Y. V.* [et al.]. Brassinosteroid-BODIPY conjugates: Design, synthesis, and properties // *Steroids.* 2015. Vol. 102. P. 53–59.

44. *Horetski M. S., Faletrov Y. V., Rudaya E. V., Shkumatov V. M.* Fluorescent BODIPY dyes as ligands for major steroidogenic proteins: *in silico* evaluation // *Journal of the Belarusian State University.* 2018. № 1. P. 22–27.

45. *Ke S., Zhang Z., Liu M.* [et al.]. Synthesis and bioevaluation of novel steroidal isatin conjugates derived from epiandrosterone /and rosterone // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2019. Vol. 34, № 1. P. 1607–1614.

46. *Fan H., Geng L., Yang F.* [et al.]. Ursolic acid derivative induces apoptosis in glioma cells through down-regulation of cAMP // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. Vol. 176. P. 61–67.

47. *Panada J., Klopava V., Kulahava T.* [et al.]. New 3 β -hydroxysteroid-indolamine conjugates: Design, synthesis and inhibition of C6 glioma cell proliferation // *Steroids.* 2020. Vol. 164. № 108728.

48. *Lopez N. A., Abelt C. J.* Synthesis and Properties of Two PRODAN-based Fluorescent Models of Cholesterol // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2012. Vol. 238. P. 35–40.

49. *Bruno A., Barresi E., Simola N.* [et al.]. Unbinding of Translocator Protein 18 kDa (TSPO) Ligands: From in Vitro Residence Time to in Vivo Efficacy *via in Silico* Simulations // *ACS Chem. Neurosci.* 2019. Vol. 10. P. 3805–3814.

50. *Taliani S., Da Pozzo E., Bellandi M.* [et al.]. Novel Irreversible Fluorescent Probes Targeting the 18 kDa Translocator Protein: Synthesis and Biological Characterization // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53. P. 4085–4093.
51. *Yamaguchi T., Asanuma M., Nakanishi S.* [et al.]. Turn-ON fluorescent affinity labeling using a small bifunctional O-nitrobenzoxadiazole unit // *Chem. Sci.* 2014. Vol. 5. P. 1021–1029.
52. *Kasiotis K. M., Haroutonian S. A.* 2-Pyridin-2-yl-1H-indole derivatives: Synthesis, estrogen receptor binding affinity, and photophysical properties // *Bioorg. Chem.* 2006. Vol. 34. P. 1–14.
53. *Gajadeera N., Hanson R. N.* Review of fluorescent steroidal ligands for the estrogen receptor 1995–2018 // *Steroids*. 2019. Vol. 144. P. 30–46.
54. *Ballestas-Barrientos A. R., Woodward A. W., Moreshead W. V.* [et al.]. Synthesis and Linear and Nonlinear Photophysical Characterization of Two Symmetrical Pyrene-Terminated Squaraine Derivatives // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. P. 7829–7838.
55. *Tsai C.-Y., Li C.-W., Li J.-R.* [et al.]. Steroid Probes Conjugated with Protein-Protected Gold Nanocluster: Specific and Rapid Fluorescence Imaging of Steroid Receptors in Target Cells // *J. Fluoresc.* 2016. Vol. 26. P. 1239–1248.

Поступила в редакцию 12.05.2021

УДК 577.112.34+577.334+544.431.15

И. Л. ЮРКОВА

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДОВ: РОЛЬ ДИПЕПТИДОВ В РЕГУЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Изучено влияние гистидин- и цистеинсодержащих дипептидов и входящих в их состав аминокислот на протекание Fe^{2+} (Cu^{2+})-опосредованной фрагментации гидроксилсодержащих глицерофосфолипидов и соединений, включающих их структурные фрагменты. Данный процесс реализуется в полярной части глицерофосфолипидов через стадию образования углеродцентрированных радикалов $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}^{\cdot}(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$, которые распадаются с разрывом фосфоэфирной связи и элиминированием фосфатидной кислоты, вторичного мессенджера в биосистемах. Действие дипептидов на фрагментацию в зависимости от условий инициирования может быть нейтральным, про- или антиоксидантным. Из всех исследованных дипептидов β -аланил-L-гистидин и γ -L-глутамил-L-цистеин являются наиболее универсальными в антиоксидантном действии. Полученные результаты важны для понимания молекулярных механизмов действия биологически активных дипептидов в регуляции свободнорадикальных процессов в бислойной мембране.

The effect of histidine and cysteine containing dipeptides and their constituent amino acids on Fe^{2+} (Cu^{2+}) mediated fragmentation of hydroxyl containing glycerophospholipids and compounds including their structural fragments was studied. This process is realized in the polar part of glycerophospholipids through the stage of formation of carbon centered $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}^{\cdot}(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$ radicals; they decompose with the rupture of the phosphoester bond and the elimination of phosphatidic acid, which is a secondary messenger in biosystems. The effect of dipeptides on the fragmentation, depending on initiation conditions, can be neutral, pro- or antioxidant. Of all the studied dipeptides, β -alaninyl-L-histidine and γ -L-glutamyl-L-cysteine are the most versatile in the antioxidant action. The results obtained are important for understanding the molecular mechanisms of action of biologically active dipeptides in the regulation of free radical processes in the bilayer membrane.

Ключевые слова: глицерофосфолипиды; свободнорадикальная фрагментация; гистидин; цистеин; дипептиды; глицерофосфат; гидроксильный радикал; про- или антиоксидант; реакция Фентона; ион Cu^{2+} (Fe^{2+}).

Keywords: glycerophospholipids; free radical fragmentation; histidine; cysteine; dipeptides; glycerophosphate; hydroxyl radical; pro- or antioxidant; Fenton reaction; Cu^{2+} (Fe^{2+}) ion.

Роль свободнорадикальных реакций, опосредованных активными формами кислорода (АФК) и азота (АФА) ($O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , $HClO$, HO^{\cdot} , $^{\cdot}NO$, $^{\cdot}NO_2$, $ONOO^-$), убедительно доказана в патогенезе большинства заболеваний, включая инфекционные [1–3]. Свободнорадикальная теория старения, выдвинутая впервые Д. Харманом в 1956 г. [4], продолжает оставаться ведущей в геронтологии. Процессы с участием АФК/АФА контролируются защитной антиоксидантной системой [1, 5, 6]. Однако при нарушении баланса оксиданты – антиоксиданты, что может быть обусловлено как внутренними биохимическими процессами, так и внешними факторами (УФ- и ионизирующее излучения, действие ксенобиотиков и т. д.), развивается окислительный стресс, характеризующийся чрезмерным накоплением АФК [1, 2]. В целом установление механизмов развития и путей регулирования свободнорадикальных процессов в клетках остается фундаментальной проблемой.

Среди АФК гидроксильный радикал (HO^{\cdot}) – самая реакционноспособная и токсичная частица, известная в настоящее время. Радикалы HO^{\cdot} инициируют процессы деструкции биомолекул с высокой скоростью (10^9 – 10^{10} моль $^{-1}$ с $^{-1}$) и играют решающую роль в развитии патологий [1, 2]. Сегодня нет никакой известной ферментативной реакции, способной детоксифицировать HO^{\cdot} *in vivo*.

К важнейшим биомолекулам относятся липиды. Они являются объектами многочисленных исследований, ранее основная доля внимания отводилась нуклеиновым кислотам и белкам. Если раньше глицеро- и сфинголипиды рассматривали преимущественно как структурные компоненты биомембран (25–80 % от общего состава), то теперь выяснено [7–9], что они являются биоэффе́кторами, регулирующими внутриклеточные реакции и межклеточные процессы. При взаимодействии радикалов HO^{\cdot} с амфифильными молекулами липидов в бислоевой мембране (рис. 1) свободнорадикальные процессы могут протекать как в их гидрофобных (пероксидное окисление липидов, ПОЛ), так и полярных (свободнорадикальная фрагментация липидов, СРФЛ) частях [10].

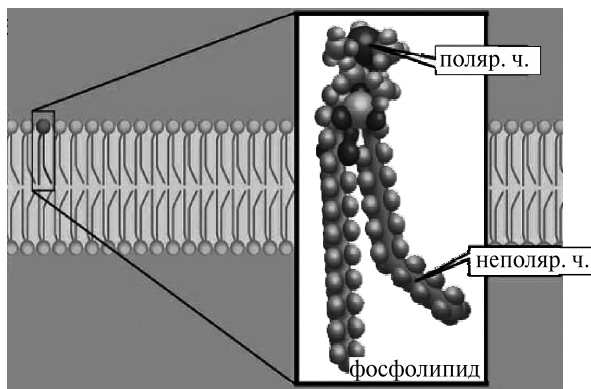


Рис. 1. Схема бислоя, образованная глицерофосфолипидами, состоящими из полярной и неполярной частей

Пероксидное окисление в основном затрагивает мембранные глицеролипиды, содержащие остатки полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), и приводит к модификации их гидрофобных фрагментов, но при этом не происходит расщепления эфирных связей и не изменяется гидрофильная часть. Однако липиды, например галактоцереброзиды миелина, содержащие мононенасыщенные ацильные остатки, достаточно устойчивы к окислению [11–13]. Процесс свободнорадикальной фрагментации характерен для глицеро- и сфинголипидов, содержащих ОН-группу в β -положении к сложноэфирной, О-гликозидной или амидной связи. В результате фрагментации происходит разрыв указанных связей и образование соединений, являющихся в биосистемах вторичными мессенджерами [10]. С уменьшением концентрации кислорода в системе развитие процесса ПОЛ снижается, а выход продуктов СРФЛ увеличивается, что в биосистемах может иметь значение в условиях гипоксии [14, 15].

Основную долю мембранных липидов составляют глицерофосфолипиды, из которых фосфатидилинозит, фосфатидилглицерин, лизофосфатидилглицерин, дифосфатидилглицерин (кардиолипин) могут подвергаться свободнорадикальной фрагментации. При взаимодействии радикалов HO^\cdot с гидрофильной частью глицерофосфолипидов образуются α -гидроксилсодержащие углеродцентрированные радикалы с неспаренным электроном в β -положении к фосфоэфирной связи. Радикалы распадаются с разрывом фосфоэфирной связи и элиминированием молекулярного продукта — фосфатидной кислоты (ФК) [14–16]. ФК является вторичным мессенджером, ее клеточный уровень быстро изменяется в условиях стресса вследствие реализации различных механизмов, и в настоящее время известны только ферментативные пути ее образования [17]. Глицерофосфолипид, содержащий остатки ПНЖК, подвергается как пероксидному окислению, так и фрагментации, как показано на примере фосфатидилглицерина (ФГ) (рис. 2) [14, 18].

ФГ, обнаруженный в различных организмах (растения, бактерии, млекопитающие), играет фундаментальную роль в их жизнедеятельности. ФГ является вторым основным липидом легочного сурфактанта (состоит на 90 % из липидов) и важен для функционирования легких [19].

Свободнорадикальная фрагментация глицерофосфолипидов реализуется *in vitro* и *in vivo* в условиях металл-опосредованного генерирования активных частиц [20–22]. При этом реализация фрагментации в полярной части липидного бислоя может влиять на процесс ПОЛ в гидрофобном фрагменте [23].

При установлении механизмов развития окислительного стресса в биосистемах и определении вклада липидов в механизмы свободнорадикального повреждения биомембран необходимо учитывать возможность протекания как ПОЛ, так и СРФЛ. При этом надо отметить, что многие объекты, выбираемые в качестве модельных при исследовании фундаментальных жизненных процессов, могут содержать большое количество гидроксилсодержащих

глицерофосфолипидов. К таким объектам, например, относятся широко используемые прокариоты *Escherichia coli*, мембраны которых могут включать до ~33 % гидроксилсодержащих глицерофосфолипидов (фосфатидилглицерин, кардиолипин) [24, 25].

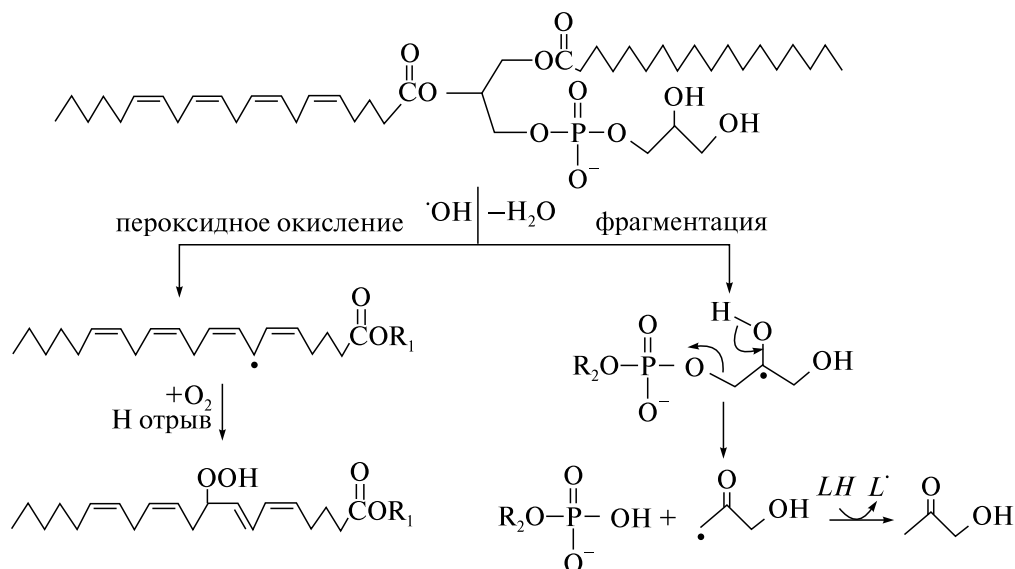
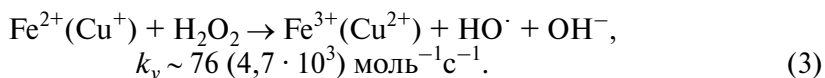
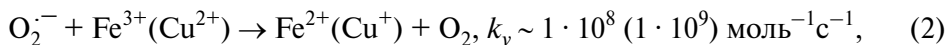
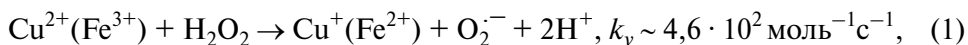


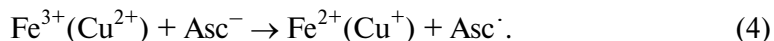
Рис. 2. Схема пероксидного окисления и свободнорадикальной фрагментации фосфатидилглицерина

Однако при изучении способности веществ регулировать $\text{HO}\cdot$ -инициированные повреждения глицерофосфолипидов внимание исследователей, как правило, направлено на протекание ПОЛ, и свободнорадикальные процессы в полярной части не рассматриваются. Надо отметить, что развитие некоторых патологий (атопический дерматит, болезнь Альцгеймера), сопряженных с интенсификацией АФК, нельзя объяснить протеканием ПОЛ или действием ферментов, а некоторые антиоксиданты, направленные на подавление ПОЛ, часто не обладают ожидаемой клинической эффективностью [26, 27].

Один из путей образования $\text{HO}\cdot$ в организме — это разложение H_2O_2 , катализируемое ионами переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^+ и др.), как показано на схемах, приведенных ниже (реакции типа Фентона) [1, 28].



Присутствие такого агента, как аскорбиновая кислота, способствует восстановлению окисленных ионов металлов, увеличивая тем самым выход окислительных частиц [3]:



Увеличение «свободных» (не связанных с белками или слабо связанных с аминокислотами) ионов меди и железа вследствие нарушения гомеостаза коррелирует с развитием заболеваний (сердечно-сосудистые, нейродегенеративные, рак и др.), патогенез которых сопряжен с образованием АФК [28]. Каталитическая активность ионов железа в реакции Фентона может возрастать при образовании комплексов с некоторыми лигандами [29]. Диета, богатая ионами железа, может также способствовать генерированию HO^{\cdot} в организме.

Важная роль в антиоксидантной системе и регулировании окислительно-го стресса отводится аминокислотам и их производным — ди- и трипептидам [1, 30]. Эти соединения водорастворимые и проявляют свое действие в водной среде (например, цитоплазме клетки или плазме крови). Следовательно, они могут интенсивно вовлекаться в регулирование СРФЛ в гидрофильной части мембраны, которая в клетке обращена в водную фазу, где и образуются радикалы HO^{\cdot} .

Роль аминокислот (АА) и их производных в регулировании АФК/АФА-опосредованных процессов в биосистемах интенсивно изучается [30–32]. Однако, несмотря на большой накопленный материал, детальный механизм вовлечения АА и их производных в регулирование свободнорадикальных реакций, в частности в условиях $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ -опосредованного генерирования HO^{\cdot} , остается открытым. В присутствии ионов переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и др.) АА самостоятельно или в сочетании с другими веществами способны как ингибировать, так и интенсифицировать процессы окисления в клетках [33–35].

Антиоксидантные эффекты биоактивных пептидов также интенсивно исследуются [36–40], но молекулярные механизмы их действия до конца неясны. Выявлено [40], что наличие остатков редокс-активных аминокислот (Тир, Три, Мет, Цис, Гис) является важным структурным дескриптором антиоксидантных пептидов. Изучение общей антиоксидантной активности смесей пептидов, полученных в результате гидролиза белков, указывает, что именно короткие молекулы пептидов (2–10 аминокислотных остатков) могут обладать большей эффективностью [38–40]. Природные или синтетические дипептиды могут быть более действенными антиоксидантами, чем свободные аминокислоты, но также способны выступать промоторами окислительного стресса [39–42].

Выяснение роли аминокислот и дипептидов в регулировании СРФЛ в условиях $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ -опосредованного генерирования HO^{\cdot} необходимо для понимания молекулярных механизмов действия аминокислот и пептидов в биосистемах и разработки обоснованной стратегии создания перспективных препаратов на их основе.

ВЛИЯНИЕ ГИСТИДИНСОДЕРЖАЩИХ ДИПЕПТИДОВ НА Fe^{2+} (Cu^{2+})-ОПОСРЕДОВАННУЮ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНУЮ ФРАГМЕНТАЦИЮ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФОСФОПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦЕРИНА

К группе нативных веществ, вовлекаемых в регулирование свободнорадикальных процессов, относятся пептиды, содержащие в своем составе остатки гистидина. Одним из таких уникальных соединений является дипептид карнозин (Кар) (β -аланил-L-гистидин). Кар содержится в организме человека во многих органах, в высоких концентрациях представлен в скелетных мышцах (2–20 ммоль) и обонятельных луковицах мозга (0,3–5 ммоль) [40, 43]. У Кар существует несколько природных производных, в том числе ансерин (Анс) (β -аланил-1-метил-L-гистидин). Ансерин не содержится в теле человека, но есть в мышцах позвоночных животных (например, до 40 ммоль в мышцах птиц) [40, 43]. Глицил-гистидин (Гли-Гис) в организме является метаболитом.

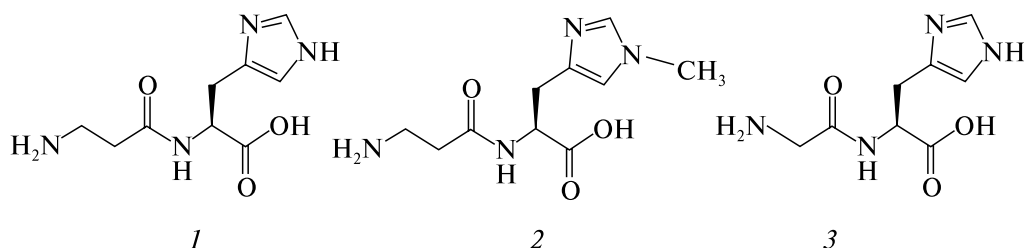


Рис. 3. Структурные формулы β -аланил-L-гистидина (1),
 β -аланил-1-метил-L-гистидина (2) и глицил-гистидина (3)

В работах [44–49] изучено влияние указанных гистидинсодержащих дипептидов (ГСД) (рис. 3) на фрагментацию насыщенного фосфатидил-глицерина с разрывом фосфоэфирной связи, протекающую через стадию образования радикалов $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}^\bullet(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$ (где $\text{R}_1 = \text{H}$, R_2 – остаток молекулы) (см. рис. 2). При этом исследованиям в липосомальных мембранах предшествовал фотометрический мониторинг способности ГСД (в широком диапазоне концентраций и присутствии различных БАВ) регулировать фрагментацию радикалов $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}^\bullet(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$ и $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{HC}(\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-)-\text{C}^\bullet\text{H}(\text{OH})$ { $\text{HC}^\bullet(\text{OH})-\text{HC}(\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-)-\text{CH}_2(\text{OH})$ } (где $\text{R}_2 = \text{H}$), образующихся при действии источников HO^\bullet на водные растворы α - и β -глицерофосфатов (рис. 4), используемых в качестве модельных соединений.

При исследовании влияния ГСД на свободнорадикальную фрагментацию биологически активных фосфопроизводных глицерина, индуцированную редокс-системами Fe^{2+} (Cu^{2+})- H_2O_2 -аскорбат, установлено [44–47, 49], что действие дипептидов может быть анти- или прооксидантным.

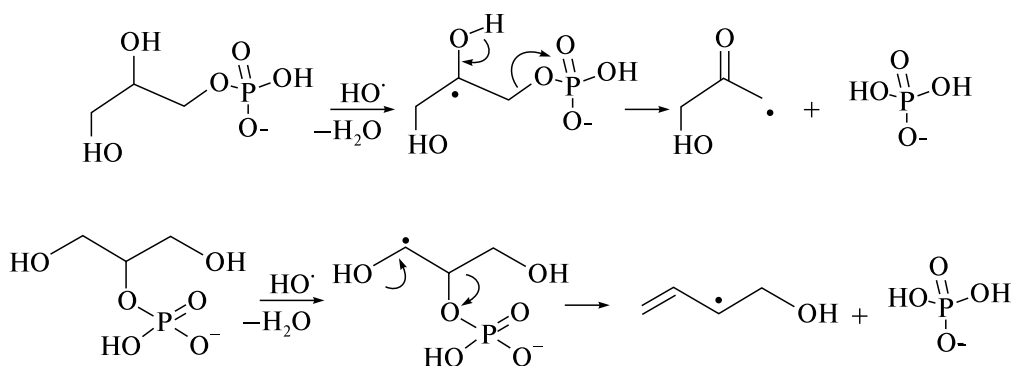


Рис. 4. Схема свободнорадикальной фрагментации
глицеро-1-фосфата и глицеро-2-фосфата

ГСД неоднозначным образом влияют на Fe^{2+} -опосредованную фрагментацию [44, 47, 49]. Кар при увеличении его количества (1–10 ммоль) в системе проявляет устойчивый ингибирующий эффект. Введение 10 ммоль Кар снижает уровень молекулярных продуктов фрагментации в 1,4 раза. В то же время при данной концентрации Анс не влияет на процесс, а Гли-Гис активирует его в 3 раза.

Аминокислоты или их производные могут регулировать свободнорадикальную фрагментацию по нескольким путям: эффективно акцептировать АФК и тем самым препятствовать их реакции с молекулами-мишенями; взаимодействовать с ионами Fe^{2+} (Cu^{2+}), снижая или повышая потенциал редокс-систем Fe^{2+} (Cu^{2+})– H_2O_2 генерировать $\text{HO}\cdot$; взаимодействовать с $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OR}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2$ и препятствовать их фрагментации с разрывом фосфоэфирной связи.

Все ГСД эффективно реагируют с радикалами $\text{HO}\cdot$, но не могут быть эффективными акцепторами частиц H_2O_2 и $\text{O}_2^{\cdot-}$, так как слабо с ними взаимодействуют [43, 50]. Константа скорости реакции Анс с радикалами $\text{HO}\cdot$ составляет $5,2 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, для Кар – $4,0 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [50]. Гли-Гис также эффективно акцептирует $\text{HO}\cdot$ и при этом обладает большей активностью, чем Кар [51]. Остаток гистидина в молекулах ГСД способствует формированию радикальных интермедиатов дипептидов с $\text{HO}\cdot$: либо образуется радикал с радикальным центром на имидазольном кольце, либо остаток гистидина стабилизирует радикал с радикальным центром в боковой цепи [51].

Эффективность ГСД как акцепторов $\text{HO}\cdot$ подтверждается их влиянием на фрагментацию фосфопроизводных глицерина в деаэрированных средах, индуцированную физическим источником $\text{HO}\cdot$ (γ -излучение) [47]. При этих условиях все исследованные ГСД снижают выход молекулярных продуктов фрагментации одинаково (~1,7 раза).

Различие в действии ГСД на Me^{n+} -опосредованную фрагментацию, вероятно, обусловлено балансом их радикал-акцепторных и комплексообразующих свойств, а также присутствием других БАВ (аскорбат, этилендиаминетрауксусная кислота и др.). С одной стороны, ГСД в комплексе с ионами Fe^{2+} могут усиливать (прооксидантный эффект) или ослаблять (антиоксидантный) каталитическую активность металла (реакции 1–3). С другой стороны, ГСД могут восстанавливать ионы Fe^{3+} , способствуя их возвращению в каталитический цикл.

При этом в присутствии ионов Fe^{2+} (Cu^{2+}) возможно осуществление «сайт-специфического» механизма свободнорадикального повреждения биомолекул [1]. Ионы Me^{n+} могут связываться с фосфатидилглицеринами и в таком виде катализировать разложение H_2O_2 , при этом радикалы HO^\cdot будут образовываться в непосредственной близости к целевым молекулам и мгновенно их атаковать. В таком случае будут иметь место более сложные механизмы протекания фрагментации и ее регулирования дипептидами и аминокислотами в присутствии Fe^{2+} (Cu^{2+}).

Результаты по влиянию свободных аминокислот на Fe^{2+} -опосредованную фрагментацию указывают на важную роль состава и наличия пептидной связи в антиоксидантном действии ГСД [47, 49, 52]. При индуцировании фрагментации системой $Fe^{2+}-H_2O_2$ –аскорбат β -аланин и глицин не оказывают значимого про/антиоксидантного эффекта, а гистидин активирует процесс. β -Аланин и глицин в отличие от гистидина обладают слабой способностью хелатировать ионы Fe^{2+} [53, 54] и реагируют с HO^\cdot с константой скорости в ~ 100 раз меньше, чем ГСД и гистидин [48, 55, 56].

В случае Cu^{2+} -опосредованной фрагментации установлено протекторное действие всех исследованных ГСД [45–47]. При одинаковых концентрациях Анс и Гли-Гис действуют немного эффективнее, чем Кар. Различие в действии ГСД может быть обусловлено структурой и свойствами их комплексов с ионами Cu^{2+} . Сравнение действия ГСД и свободных аминокислот также подтверждает важность состава и пептидной связи в действии дипептидов. β -Аланин и глицин активируют Cu^{2+} -опосредованную фрагментацию, а гистидин проявляет значительное протекторное действие. Прооксидантный эффект АА, вероятно, обусловлен их способностью хелатировать ионы Cu^{2+} таким образом, что это способствует их восстановлению до Cu^+ , что, в свою очередь, содействует протеканию реакции (3) и повышению уровня HO^\cdot . Протекторный эффект обусловлен HO^\cdot -акцепторной активностью соединений.

Кар оказывается более эффективным в случае Cu^{2+} -индуцированного процесса, уровень продуктов фрагментации снижается в 2,5 раза, и его протекторное действие наблюдается во всем исследованном диапазоне концентраций (1–10 ммоль). В Fe^{2+} -содержащих системах этот эффект Кар проявляется, начиная с концентрации 5 ммоль. Мембранозащитное действие Кар связыва-

ют с его способностью регулировать ПОЛ в неполярной части мембраны [43], причем его гидрофобные аналоги более эффективны, чем сам гидрофильный дипептид [57]. Результаты работ [44, 47, 49] указывают на то, что Кар может контролировать HO^\cdot -опосредованные процессы и в гидрофильном слое мембраны.

ВЛИЯНИЕ ЦИСТЕИНСОДЕРЖАЩИХ ДИПЕПТИДОВ НА Fe^{2+} (Cu^{2+})-ОПОСРЕДОВАННУЮ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНУЮ ФРАГМЕНТАЦИЮ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФОСФОПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦЕРИНА

Серосодержащие аминокислоты и пептиды (например, цистеин, метионин, глутатион) составляют значительную долю антиоксидантной системы организма. Влияние цистеинсодержащих пептидов, цистеинил-глицина (Цис-Гли), глутамил-цистеина (Глу-Цис), глутатиона (γ -L-глутамил-L-цистеинил-глицин) восстановленного и окисленного (рис. 5) на Fe^{2+} (Cu^{2+})-опосредованную фрагментацию фосфатидилглицерина и его моделирующих соединений (α - и β -глицерофосфатов) исследовали в работах [49, 58–61].

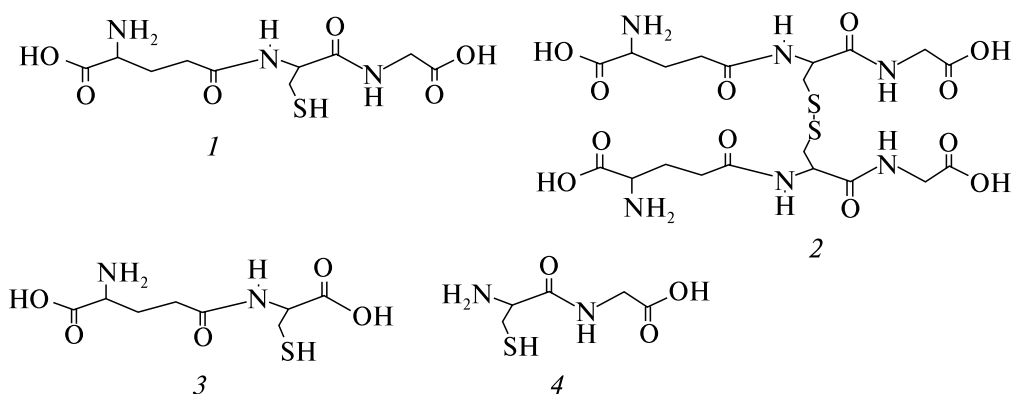


Рис. 5. Структурные формулы L-глутатиона восстановленного (1) и окисленного (2), γ -L-глутамил-цистеина (3), цистеинил-глицина (4)

Глутатион (GSH) играет особую роль в поддержании клеточного редокс-статуса за счет участия в тиол/дисульфидном обмене, синтезируется почти во всех эукариотических клетках и содержится в высокой концентрации (2–17 ммоль) [1]. Дипептиды Глу-Цис и Цис-Гли, представляющие собой фрагменты глутатиона, являются клеточными метаболитами. Глу-Цис – главный тиол в галобактериях, а также является фрагментом фитохелатинов, пептидов с общей формулой (γ -Глу-Цис) n -глицин (где $n = 2–11$).

Исследования показали [49, 60], что GSH активирует фрагментацию (в $\sim 1,5–2$ раза), индуцированную системой $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}-\text{H}_2\text{O}_2$, при этом

в окисленной форме GSSG оказывает защитный эффект. Фрагментация, индуцированная системой $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ –аскорбат, усиливается в присутствии GSH и Цис-Гли, при этом Глу-Цис обнаруживает незначительный протекторный эффект. Свободные аминокислоты, глутаминовая кислота и глицин, действуют нейтрально, Цис повышает уровень молекулярных продуктов фрагментации (в $\sim 1,7$).

Действие исследованных соединений на Me^{n+} -опосредованную фрагментацию может сопровождаться протеканием сложных химических процессов и зависит от присутствия других комплексообразователей и восстановителей. Активирующее действие биотиолов в присутствии аскорбата может быть обусловлено не столько их влиянием на соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, благодаря нуклеофильными свойствами SH-группы, сколько усилением потенциала системы $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ –аскорбат вследствие регенерации семидегидроаскорбата. При этом реакции низкомолекулярных тиолов с H_2O_2 без участия ферментов при нейтральных значениях pH протекают крайне медленно (для GSH и Цис $k_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim 1-15$ и $1-4$ $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ соответственно) [62].

Цистеин и цистеинсодержащие пептиды эффективно взаимодействуют с HO^\cdot с образованием радикалов RS^\cdot , способных димеризоваться в RSSR [1]. Данные биотиолы имеют очень высокие величины констант скоростей реакций с HO^\cdot . Для Цис и GSH они составляют соответственно $3,4 \cdot 10^{10}$ (pH 5,8–7,0) и $1,3 \cdot 10^{10}$ $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$, GSSG – $9,6 \cdot 10^9$ $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ (pH 5,5–7,0) [1]. Следствием такого взаимодействия является снижение доли HO^\cdot , атакующих молекулы фосфатидилглицеринов. Этим объясняется протекторное действие цистеинсодержащих дипептидов на радиационно-инициированную фрагментацию в модельных мембранах [60]. В отсутствие ионов переходных металлов более однозначно проявляются эффективные HO^\cdot -акцепторные свойства цистеинсодержащих пептидов. Все исследованные пептиды и Цис в концентрационно-зависимой манере эффективно снижают выход молекулярных продуктов фрагментации в деаэрированных средах. Выход фосфатидной кислоты в присутствии Глу-Цис и Цис-Гли уменьшается в ~ 2 раза [60]. При этом глицин не оказывает какого-либо существенного эффекта на фрагментацию, что согласуется с его низкой HO^\cdot -акцептирующей способностью. В кислородсодержащих системах биотиолы также оказывают протекторное действие на процесс свободнорадикальной фрагментации, хотя этот эффект гораздо слабее в сравнении с деаэрированными средами. Это указывает на то, что ингибирующий эффект биотиолов может быть обусловлен не только их HO^\cdot -акцепторными свойствами, но и способностью взаимодействовать с радикалами $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}^\cdot(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$. Тиольные SH-группы служат донорами атомов H и могут восстанавливать первичные α -гидроксилсодержащие углеродцентрированные радикалы, препятствуя таким образом их фрагментации.

Исследование кинетики Cu^{2+} – H_2O_2 –аскорбат-опосредованной фрагментации в присутствии S-содержащих соединений показало, что все они обладают ингибиторным действием [58, 60, 61]. Протекторный эффект возрастает в ряду: Цис-Гли, Цис, GSSG, GSH, Глю-Цис (в 1,5; 2,3; 3,1; 3,2; 3,8 раза соответственно). При данных условиях в механизм регулирования фрагментации, помимо HO^\cdot -акцепторной способности исследованных биотиллов, могут включаться различные реакции. Аскорбат может восстанавливать образующиеся радикалы RS^\cdot , и в таком случае его меньшая доля будет участвовать в восстановлении ионов Cu^{2+} . Константа скорости взаимодействия радикала глутатиона GS^\cdot с аскорбатом составляет $5,4 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ [1]. Кроме того, S-содержащие соединения могут координировать ионы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ таким образом, что это способствует снижению каталитической активности меди в реакциях с H_2O_2 [63]. GSH и Цис образуют стабильные комплексы с Cu^+ , в результате участие последних в реакции Фентона становится затруднительным и образования HO^\cdot не происходит.

В целом совокупность результатов работ [44–49, 52, 55–61] показывает, что влияние дипептидов или свободных аминокислот на $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ -опосредованную свободнорадикальную фрагментацию биологически активных фосфопроизводных глицерина зависит не только от их взаимодействия с радикалами, но и от восстановительных и комплексообразующих свойств, молярного соотношения дипептид (AA) : Me^{n+} , а также от присутствия биологически активных веществ, способных влиять на окислительно-восстановительный потенциал системы и соотношение $\text{Me}^{(n+1)+}/\text{Me}^{n+}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свободнорадикальная фрагментация глицерофосфолипидов приводит к разрыву фосфоэфирных связей в их молекулах. В биосистемах это вызывает необратимое изменение свойств липидов и утрату ими выполняемых биохимических функций, а также может служить новым источником такого биоактивного липида, как фосфатидная кислота. Важной задачей является понимание путей регулирования фрагментации с участием эндогенных соединений, проявляющих анти- или прооксидантное действие в биосистемах.

Установлено, что влияние гистидин- и цистеинсодержащих пептидов, а также входящих в их состав аминокислот на свободнорадикальные процессы в липидной мембране может быть связано не только с их способностью регулировать пероксидное окисление в ее гидрофобном фрагменте. Данные соединения могут эффективно контролировать HO^\cdot -опосредованные процессы и в полярной части мембраны. При этом в условиях $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ -опосредованного генерирования радикалов HO^\cdot действие гистидин- и цистеинсодержащих пептидов на свободнорадикальную фрагментацию может быть про-, антиоксидантным или нейтральным.

Полученные результаты имеют значение для понимания путей регулирования свободнорадикальных реакций в бислоистой мембране и молекулярных механизмов действия биологически активных пептидов, могут быть полезны при биотехнологическом производстве пептидных комплексов для создания перспективных нутрицевтиков, функциональных продуктов питания и фарм-препаратов для профилактики и лечения заболеваний, патогенез которых связан с действием свободных радикалов.

Работа частично поддержана ГПНИ Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», проект 2.2.03.04.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Free radicals in biology and medicine, fourth edition. Oxford : University press, 2012.
2. Arangio A. M., Tong H., Socorro J. [et al.]. Quantification of environmentally persistent free radicals and reactive oxygen species in atmospheric aerosol particles // Atmos. Chem. Phys. 2016. Vol. 16. P. 13105–13119.
3. Kalyanaraman B., Cheng G., Hardy M. [et al.]. Teaching the basics of reactive oxygen species and their relevance to cancer biology: Mitochondrial reactive oxygen species detection, redox signaling, and targeted therapies // Redox Biol. 2018. Vol. 15. P. 347–362.
4. Harman D. Free radical theory of aging: History. Free radicals and aging (ed. Emerit I., Chance B.). Basel : Birkhauser, 1992.
5. Vertuani S., Angusti A., Manfredini S. The Antioxidants and Pro-Antioxidants Network: An Overview // Curr. Pharm. Des. 2004. Vol. 10. P. 1677–1694.
6. Nauser T., Gebicki J. M. Antioxidants and radical damage in a hydrophilic environment: chemical reactions and concepts // Essays in Biochem. 2020. Vol. 64. P. 67–74.
7. Геннис П. Биомембраны. Молекулярная структура и функции. М. : Мир, 2001.
8. Okazaki Y., Saito K. Roles of lipids as signaling molecules and mitigators during stress response in plants // Plant J. 2014. Vol. 79. P. 584–596.
9. Sunshine H., Iruela-Arispe M. L. Membrane Lipids and Cell Signaling // Curr. Opin. Lipidol. 2017. Vol. 28. P. 408–413.
10. Юркова И. Л. Свободнорадикальные реакции глицеро- и сфинголипидов // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 2. С. 175–190.
11. Kohen R., Nyska A. Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions, and methods for their quantification // Toxicol. Pathol. 2002. Vol. 30. P. 620–650.
12. Yin H., Porter N. A. New Insights Regarding the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids // Antioxidants & Redox Signal. 2005. Vol. 7. P. 170–184.
13. Catalá A. An overview of lipid peroxidation with emphasis in outer segments of photoreceptors and the chemiluminescence assay // Int. Biochem. Cell Biol. 2006. Vol. 38. P. 1482–1495.
14. Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A. Radiation-induced peroxidation and fragmentation of lipids in a model membrane // Int. J. Radiat. Biol. 2002. Vol. 78. P. 211.

15. *Shadyro O., Yurkova I., Kisel M.* [et al.]. Formation of phosphatidic acid, ceramide, and diglyceride on radiolysis of lipids: identification by MALDI-TOF mass spectrometry // *Free Radic. Biol. Med.* 2004. Vol. 36, № 12. P. 1612–1624.
16. *Ахрем А. А., Кусель М. А., Шадыро О. И., Юркова И. Л.* Радиационно-иницированная свободнорадикальная фрагментация биологически активных глицеридов // *Докл. РАН.* 1993. Т. 330. С. 716–719.
17. *Wang X., Devaiah S. P., Zhang W., Welti R.* Signaling functions of phosphatidic acid // *Prog. Lipid Res.* 2006. Vol. 45. P. 250–278.
18. *Yurkova I., Shadyro O., Kisel M.* [et al.]. Radiation-induced free radical transformation of phospholipids: MALDI-TOF MS study // *Chem. Phys. Lipids.* 2004. Vol. 132, № 2. P. 235–246.
19. *Furse S.* Is phosphatidylglycerol essential for terrestrial life? // *J. Chem. Biol.* 2017. Vol. 10. P. 1–9.
20. *Yurkova I. L., Stuckert F., Kisel M. A.* [et al.]. Formation of phosphatidic acid in stressed mitochondria // *Arch. Biochem. Biophys.* 2008. Vol. 480, № 1. P. 17–26.
21. *Yurkova I., Arnhold J., Huster D.* Free radical fragmentation of cardiolipin by cytochrome *c* // *Chem. Phys. Lipids.* 2009. Vol. 158, № 1. P. 16–21.
22. *Yurkova I. L., Arnhold J., Fitzl G., Huster D.* Fragmentation of mitochondrial cardiolipin by copper ions in the Atp7b^{-/-} mouse model of Wilson's disease // *Chem. Phys. Lipids.* 2011. Vol. 164. P. 393–400.
23. *Olshuk V. N., Melsitova I. V., Yurkova I. L.* Influence of lipids with hydroxyl-containing head groups on Fe²⁺ (Cu²⁺)/H₂O₂-mediated transformation of phospholipids in model membranes // *Chem. Phys. Lipids.* 2014. Vol. 177. P. 1–7.
24. *Юркова И. Л., Арнхольд Ю.* Изучение свободнорадикальной фрагментации липидов в модельных мембранах *E. coli* методом МАЛДИ масс-спектрометрии // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2013. Вып. 9. С. 246–254.*
25. *Sohlenkamp C., Geiger O.* Bacterial membrane lipids: Diversity in structures and pathways // *FEMS Microbiol. Rev.* 2016. Vol. 40. P. 133–159.
26. *Bender D. A.* The antioxidant paradox: Damage and defence // *The Biochem. (Lond.).* 2006. Vol. 28, № 5. P. 9–12.
27. *Halliwell B.* The antioxidant paradox: less paradoxical now? // *Br. J. Clin. Pharmacol.* 2013. Vol. 75. P. 637–644.
28. *Valko M., Jomova K., Rhodes C. J.* [et al.]. Redox- and non-redox-metal-induced formation of free radicals and their role in human disease // *Arch. Toxicol.* 2016. Vol. 90. P. 1–37.
29. *Merkofer M., Kissner R., Hider R.* [et al.]. Fenton chemistry and iron chelation under physiologically relevant conditions: electrochemistry and kinetics // *Chem. Res. Toxicol.* 2006. Vol. 19. P. 1263–1269.
30. *Vertuani S., Angusti A., Manfredini S.* The Antioxidants and Pro-Antioxidants Network: An Overview // *Curr. Pharm. Des.* 2004. Vol. 10. P. 1677–1694.
31. *Colovic M. B., Vasic V. M., Djuric D. M., Krstic D. Z.* Sulphur-containing Amino Acids: Protective Role Against Free Radicals and Heavy Metals // *Curr. Med. Chem.* 2018. Vol. 25. P. 324–335.
32. *Canfield C.-A., Bradshaw P. C.* Amino acids in the regulation of aging and aging-related diseases // *Translational Medicine of Aging.* 2019. Vol. 3. P. 70–89.
33. *Chen T. S., Liou S. Y., Wu H. C.* [et al.]. Amino acids with basic amino side chain accelerate the pro-oxidant ability of polyphenolic compounds // *Food Chem.* 2012. Vol. 134. P. 9–14.

34. *Sagrista M. L., Garcia A. E., Africa De Madariaga M., Mora M.* Antioxidant and pro-oxidant effect of the thiolic compounds N-acetyl-L-cysteine and glutathione against free radical-induced lipid peroxidation // *Free Radic. Res.* 2002. Vol. 36. P. 329–340.
35. *Thibodeau P. A., Kocsis-Bédard S., Courteau J.* [et al.]. Thiols can either enhance or suppress DNA damage induction by catechol estrogens // *Free Radic. Biol. Med* 2001. Vol. 30. P. 62–73.
36. *Hernández-Ledesma B., Hsieh C.-C.* Bioactive food peptides in health and disease. Croatia : In Tech, 2013.
37. *Santos S., Torcato I., Castanho M. A. R. B.* Biomedical applications of dipeptides and tripeptides // *Biopolymers.* 2012. Vol. 98. P. 288–293.
38. *Sarmadi B. H., Ismail A.* Antioxidative peptides from food proteins: A review // *Peptides.* 2010. Vol. 31. P. 1949–1956.
39. *Esfandi R., Walters M. E., Tsopmo A.* Antioxidant properties and potential mechanisms of hydrolyzed proteins and peptides from cereals // *Heliyon.* 2019. Vol. 5. e01538.
40. *Elias R. J., Kellerby S. S., Decker E. A.* Antioxidant activity of protein and peptides // *Cr. Rev. Food Sci. Nutr.* 2008. Vol. 48. P. 430–441.
41. *Stvolinsky S. L., Bulygina E. R., Fedorova T. N.* [et al.]. Biological activity of novel synthetic derivatives of carnosine // *Cell Mol. Neurobiol.* 2010. Vol. 30. P. 395–404.
42. *Varadarajan S., Yatin S., Aksenov M., Butterfield D. A. J.* Alzheimer's Amyloid b-Peptide-Associated Free Radical Oxidative Stress and Neurotoxicity // *Struct. Biol.* 2000. Vol. 130, № 2–3. P. 184–208.
43. *Boldyrev A. A., Aldini G., Derav W.* Physiology and pathophysiology of carnosine // *Physiol. Rev.* 2013. Vol. 93, № 4. P. 1803–1845.
44. *Шендикова Е. Н., Копырин А. А., Юркова И. Л.* Влияние карнозина на Fe^{2+} -опосредованную деструкцию биологически активных производных глицерина // XII Междунар. конф. «Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы», 11–12 апр. 2014 г., Минск, Беларусь : сб. материалов / редкол. : В. А. Прокашева (отв. ред.) [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2014. С. 265–268.
45. *Шендикова Е. Н., Костюк А. Ю., Юркова И. Л.* Исследование влияния гистидинсодержащих дипептидов на Fe^{2+} (Cu^{2+})-опосредованное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата методом фотоколориметрии // Аналитика РБ-2015 : Четвертая респ. науч. конф. по аналит. химии, Минск, 15–16 мая 2015 г. : сб. ст. / редкол. : Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич. Минск : Колорград, 2015. С. 119–124.
46. *Юркова И. Л., Шендикова Е. Н.* Цистеин- и гистидинсодержащие дипептиды в регулировании свободнорадикальной деструкции биологически активных фосфопродуктов глицерина // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : междунар. науч. конф.; Двенадцатый съезд Белорус. обществ. объединения фотобиологов и биофизиков, 28–30 июня 2016 г., Минск, Беларусь : сб. ст. : в 2 ч. Ч. 1 / редкол. : И. Д. Вологовский [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2016. С. 201–203.
47. *Shendikova E. N., Mel'sitova I. V., Yurkova I. L.* Effect of histidine-containing dipeptides on the free-radical fragmentation of biologically active phospho derivatives of glycerol // *High Energy Chem.* 2016. Vol. 50, № 4. P. 249–253.
48. *Юркова И. Л., Шендикова Е. Н.* Изучение антиоксидантных свойств гистидинсодержащих дипептидов методом флуоресцентных зондов // Молекулярные,

мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : междунар. науч. конф.; Двенадцатый съезд Белорус. обществ. объединения фотобиологов и биофизиков, 28–30 июня 2016 г., Минск, Беларусь : сб. ст. : в 2 ч. Ч. 1 / редкол.: И. Д. Волоотовский [и др.]. Минск : Изд. центр БГУ, 2016. С. 197–200.

49. *Юркова И. Л.* Изучение влияния гистидин- и цистеинсодержащих дипептидов на свободнорадикальную деструкцию фосфолипидов в модельных мембранах методом ВЭТСХ // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании: сб. науч. ст. / под ред.: Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич. Минск : Колорград, 2017. С. 142–147.

50. *Aruoma O. I., Laughton M. J., Halliwell B.* Carnosine, homocarnosine and anserine: could they act as antioxidants in vivo? // *Biochem. J.* 1989. Vol. 264, № 3. P. 863–869.

51. *Chan W. K. M., Decker E. A., Lee J. B., Butterfield D. A.* EPR spin-trapping studies of the hydroxyl radical scavenging activity of carnosine and related dipeptides // *J. Agric. Food Chem.* 1994. Vol. 42. P. 1407–1410.

52. *Милач О. А., Богумильчик Е. Н., Юркова И. Л.* Непротеиногенные бета-аминокислоты в регулировании $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{2+})$ -опосредованного дефосфорилирования глицерофосфата // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2020. Вып. 16. С. 112–122.

53. *Lavanant H., Hecquet E., Hoppilliard Y.* Complexes of L-histidine with Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} studied by electrospray ionization mass spectrometry // *Int. J. Mass. Spectrom.* 1999. Vol. 185. P. 11–23.

54. *Wu H.-C., Shiau C.-Y., Chen H.-M., Chiou T.-K.* Antioxidant activities of carnosine, Anserine, some free amino acids and their combination // *J. Food Drug Anal.* 2003. Vol. 11, № 2. P. 148–153.

55. *Милач О. А., Козыревская А. Л., Юркова И. Л.* Изучение про/антиоксидантных свойств биологически активных соединений в присутствии ионов $\text{Cu}(\text{II})$ методом флуоресцентных зондов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2018. Вып. 14. С. 117–128.

56. *Милач О. А., Мельситова И. В., Юркова И. Л.* Pro(anti)oxidant Properties of Amino Acids and Their Derivatives in The Presence of Fe^{2+} and Cu^{2+} Ions // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90, № 6. P. 987–993.

57. *Murase H., Nagao A., Terao J.* Antioxidant and emulsifying activity of N-(long-chain-acyl)histidine and N-(long-chain-acyl)carnosine // *J. Agric. Food Chem.* 1993. Vol. 41. P. 1601–1604.

58. *Костюк А. Ю., Юркова И. Л.* Влияние цистеина и глутатиона на Cu^{+2} -опосредованное дефосфорилирование глицеро-1-фосфата // 72-я науч. конф. студентов и аспирантов Белорус. гос. ун-та, 11–22 мая 2015 г., Минск, Беларусь : сб. работ : в 3 ч. Ч. 1. Минск : БГУ, 2015. С. 136–139.

59. *Юркова И. Л., Веренич А. С.* Изучение антирадикальной активности соединений в условиях Fe^{2+} -опосредованного генерирования радикалов методом флуоресцентных зондов // Аналитическая химия: новые разработки в ионометрии, экстракции, медицинской лабораторной диагностике и преподавании : сб. науч. ст. / под ред.: Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич. Минск : Колорград, 2017. С. 136–141.

60. *Shendikova E. N., Mel'sitova I. V., Yurkova I. L.* Effect of sulfur-containing amino acids and peptides on the free-radical fragmentation of biologically active phospho derivatives of glycerol // *High Energy Chemistry.* 2017. Vol. 51, № 5. P. 363–368.

61. Милач О., Юркова И. Л. Изучение про/антиоксидантных свойств серо-содержащих аминокислот в присутствии ионов Cu(II) методом флуоресцентных зондов // Состояние и перспективы разработки, использования биологически активных соединений в научной и практической деятельности : сб. материалов междунар. науч.-практ. конф., Брест, 4–5 окт. 2018 г. / Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина ; под ред.: С. М. Ленивко. Брест : БрГУ, 2018. С. 262–266.

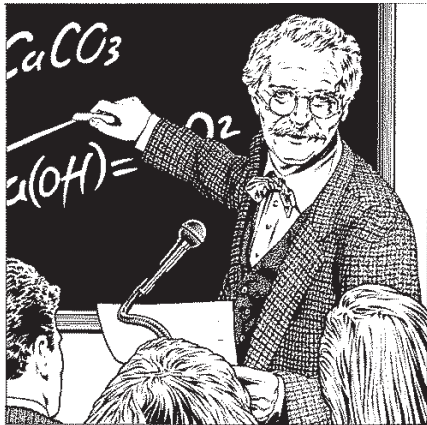
62. Davies M. J., Dean R. T. Radical-mediated protein oxidation: from chemistry to medicine. Oxford : University Press Inc., 1997. P. 443.

63. Battin E. E., Brumaghim J. L. Antioxidant activity of sulfur and selenium: a review of reactive oxygen species scavenging, glutathione peroxidase, and metal-binding antioxidant mechanisms // Cell Biochem. Biophys. 2009. Vol. 55. P. 1–23.

Поступила в редакцию 07.07.2021

III

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ



УДК 378:372.854

**Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ,
Д. В. СВИРИДОВ**

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ РАБОТА НА КАФЕДРЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ БГУ: ТРАДИЦИИ И ИННОВАЦИИ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Рассмотрены основные направления методической работы, выполняемой на кафедре неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета со дня ее основания в 1921 г. Показана преемственность реализуемых подходов к отбору содержания образования и методики преподавания дисциплин химического цикла. Отмечены такие тенденции в организации учебного процесса на кафедре, как реализация инновационных методов и информационно-коммуникационных технологий в учебном процессе, усиление прикладного и практико-ориентированного характера обучения с учетом запросов работодателей, повышение роли учебно-исследовательской и научно-исследовательской работы.

The main directions of methodological work carried out at the Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of the Belarusian State University since its foundation in 1921 are considered. The continuity of the implemented approaches to the selection of the content of education and methods of teaching the disciplines of the chemical cycle is shown. Such trends in the organization of the educational process at the department as the implementation of innovative methods and information and communication technologies in the educational process, the strengthening of the applied and practice-oriented nature of training taking into account the requests of employers, the rising of the role of educational research and research work are noted.

Ключевые слова: химическое образование; отбор содержания образования; активные методы обучения; преемственность образования в системе «школа—университет».

Keywords: chemical education; selection of educational content; active teaching methods; continuity of education in the “school—university” system.

Кафедра неорганической химии организована при открытии Белорусского государственного университета (БГУ) в 1921 г. Сначала она называлась кафедрой неорганической, аналитической и физической химии и обеспечивала преподавание химических дисциплин на педагогическом и медицинском факультетах. После создания химического факультета (1931 г.) из состава этой кафедры были выделены кафедры физической (1933 г.) и аналитической химии (1934 г.).

На протяжении многих лет в работе кафедры значительное внимание уделялось отбору содержания химического образования и реализации его преимущественности на этапах «школа — университет — последиplomное обучение»; совершенствованию методов обучения, и в частности, реализации обучающе-исследовательского подхода; контролю качества образования; подготовке и повышению квалификации научно-педагогических кадров [1]. Эти тенденции сохраняются и развиваются, обогащаясь в настоящее время новыми направлениями и подходами.

Научно-исследовательская работа по проблемам высшего химического образования впервые была выполнена на кафедре неорганической химии БГУ в 1973 г. Позже тематика научно-методических работ кафедры координировалась НИИ высшей школы Минвуза СССР и непосредственно Минвузом СССР, Министерством высшего и среднего образования БССР. Научно-исследовательские работы методической направленности проводились на кафедре и в последующие годы, например в 2010–2015 гг. — по теме «Теоретические основы и прикладные аспекты разработки учебно-методических комплексов по фундаментальным и специальным химическим дисциплинам в классическом университете», в 2016–2020 гг. — по теме «Теоретико-методическое обоснование содержания и разработка учебных пособий нового поколения для обеспечения практических и лабораторных занятий по неорганической химии в системе университетского образования».

Итоги выполняемых работ позволили внести существенные изменения в содержание высшего химического образования, которые выразились в:

- модернизации программ и содержания классических дисциплин профессионального блока с учетом современного состояния научных исследований в области химии;
- введении в учебные планы новых дисциплин, отвечающих требованиям времени;
- организации преподавания дисциплин, направленных на усиление прикладного и практико-ориентированного характера образования с учетом запросов работодателей;
- реализации обучающе-исследовательского подхода и активных методов обучения в преподавании;
- подготовке нового поколения учебно-методического обеспечения учебного процесса с использованием информационно-коммуникационных технологий (ИКТ).

Методическое обеспечение преподавания неорганической химии. Большое внимание на кафедре традиционно уделялось совершенствованию содержания и методики преподавания неорганической химии. С конца 1960-х гг. в содержании данной учебной дисциплины материал, относящийся к строению вещества, стал рассматриваться на основе современных представлений о природе химической связи, а материал, относящийся к проблемам реакционной способности химических веществ, получил термодинамическое обоснование [2]. Развернутая программа курса общей и неорганической химии, подготовленная коллективом кафедры неорганической химии БГУ [3], была принята в качестве базовой для химических факультетов всех университетов Советского Союза. В действующей сегодня программе учебной дисциплины «Неорганическая химия» (<https://elib.bsu.by/handle/123456789/247930>) представлено не только содержание предмета, но и методические рекомендации по организации учебного процесса.

Семинарские и практические занятия. Одна из важнейших задач при проведении семинарских занятий по неорганической химии – углубленное изучение студентами всех разделов дисциплины, научное понимание учебного материала. Студенты обеспечиваются не только планом занятия по каждой теме, но и перечнем вопросов и упражнений либо творческими проблемными заданиями, которые и должны стать предметом обсуждения на семинаре. Как правило, используется форма вопросов, предполагающая сопоставление теоретических концепций в объяснении фактов или явлений, требующая выявления закономерностей и нацеленная на проведение анализа, объяснения. При формулировке проблем для обсуждения на семинарах учитываются имеющиеся у студентов знания фактического и теоретического материала, на основе которого можно вести обсуждение проблемы и делать субъективно новые выводы. Итоги многолетней работы по отбору и подготовке вопросов для семинарских занятий по неорганической химии представлены в пособии [4].

На практических занятиях по неорганической химии основное внимание уделяется решению задач, которое выполняет как образовательную, так и развивающую функции. На кафедре подготовлен задачник по общей и неорганической химии, который выдержал три издания [5] и до настоящего времени используется в учебном процессе не только на химическом факультете БГУ, но и в других учреждениях высшего образования. Позже издано учебное пособие [6], в котором представлен алгоритмический подход к решению задач. В этом пособии не преследуется цель дать обучаемым готовые формулы для расчета той или иной величины, а ставится задача проиллюстрировать логику рассуждений при выполнении расчетов, показать взаимосвязь различных характеристик химических систем. Данное пособие помогает студентам самостоятельно перейти от практики решения задач по образцу, предложенному преподавателем, к анализу и осмыслению их содержания. Большое количество оригинальных задач с креативным компонентом подготовлено преподавателями кафедры в последние два года и представлено в разделе «Неорганическая

химия: семинарские и практические занятия» на образовательном портале химического факультета БГУ (<https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=70>). При проведении контроля знаний на семинарских и практических занятиях заслуживает внимания использование планшетов и мобильных телефонов, при котором реализуется популярный тренд «bring your own device» (приносите свое устройство с собой).

Лабораторный практикум. Первые результаты работы по модернизации лабораторного практикума по неорганической химии обобщены в учебном пособии [7]. С начала 1980-х гг. практикум по неорганической химии на кафедре проводится в виде индивидуальных работ по синтезу неорганических соединений, выполняемых в определенной последовательности. В ходе практикума студенты осуществляют синтезы неорганических веществ при разной температуре, в водном и неводном растворах, в твердой фазе, на воздухе и в инертной атмосфере, а также усваивают экспериментальные навыки работы с веществами (получение, очистка, хранение, взвешивание, измерение объема) и простейшие методы исследования их химических свойств. При этом значительное внимание уделяется профессиональной направленности лабораторного практикума. Так, например, в практикум для студентов, получающих квалификацию «Химик. Преподаватель химии», включены синтезы веществ, изучение свойств которых предусмотрено школьной программой. Выполнение таких синтезов сопровождается проведением демонстрационного эксперимента. После организации на химическом факультете БГУ подготовки студентов по направлению «Химия лекарственных соединений» в лабораторный практикум по неорганической химии включены дополнительные задания, связанные, например, с очисткой посуды, приготовлением растворов, использованием неводных растворителей в фармацевтической практике и др. Для студентов составляются индивидуальные наборы работ в определенной последовательности их выполнения (маршрутные планы) с учетом сходства работ по операциям, разумной последовательности освоения методик лабораторного практикума. Такое представление учебного материала дает возможность выстраивать индивидуальную программу практикума для каждого студента с учетом его специализации и уровня теоретической и экспериментальной подготовки. Опыт модернизации лабораторных занятий по неорганической химии использован преподавателями кафедры при подготовке учебных пособий в традиционном и электронном вариантах [8–11], серии учебных видеоматериалов, а опыт проведения практикума с использованием интернет-площадки представлен в работе [12].

Учебно-методические комплексы. Наряду с методическим обеспечением учебного процесса по неорганической химии на кафедре созданы учебно-методические комплексы по таким фундаментальным химическим дисциплинам, как «Химия твердого тела», «Кристаллохимия», «Физические методы в химии», ряду учебных дисциплин специализации. После открытия на химическом факультете направлений специальностей 1-31 05 01-03 «Химия (фармацевтическая

деятельность)» и 1-31 05 01-04 «Химия (охрана окружающей среды)», а затем 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений» для студентов этих специальностей подготовлены учебно-методические комплексы по дисциплинам «Фармацевтическая химия», «Бионеорганическая химия», «Геохимия». Так, в частности, изучение теоретических основ получения лекарственных и вспомогательных веществ в курсе фармацевтической химии дополняется выполнением лабораторных работ для практического освоения методик их получения, выделения, очистки и исследования нормируемых показателей качества, проверки подлинности и чистоты в соответствии с требованиями нормативной документации, т. е. фармакопейных статей.

Новые учебные дисциплины. Результаты оригинальных научных исследований, в том числе и выполняемых сотрудниками кафедры, находят отражение в содержании учебных дисциплин, предлагаемых студентам, специализирующимся на кафедре, а также в создании в последние десятилетия принципиально новых учебных дисциплин, таких как «Нанохимия», «Прикладная квантовая химия», «Химия конденсированных систем», «Био- и хемоинформатика», «Химия молекулярно организованных систем», «Химическая сенсорика», «Динамическая топохимия», «Химия поверхности», «Химическая устойчивость конструкционных материалов» и др. Для методического обеспечения всех указанных выше учебных дисциплин преподавателями кафедры подготовлены и изданы учебные пособия [13–24], а на образовательном портале химического факультета БГУ <https://educhem.bsu.by/course/index.php?categoryid=8> представлены учебные материалы, позволяющие работать в онлайн-режиме.

Активные и инновационные методы обучения. При проведении занятий по всем учебным дисциплинам на кафедре широко используются активные и инновационные методы обучения, такие как эвристическое и проектное обучение, метод кейсов, сторителлинг, деловые игры. Разработаны методические рекомендации по подготовке творческих заданий, выполнение которых в рамках управляемой самостоятельной работы студентов направлено прежде всего на формирование умений проводить поиск, обрабатывать и систематизировать данные, трансформировать и создавать информацию, понимать задания в различных формулировках и контекстах, представлять собственную позицию. Разрабатываемые подходы позволяют определить для каждого студента, особенно при изучении специальных учебных дисциплин, траекторию индивидуальных занятий с учетом его уровня предшествующей подготовки; обеспечить взаимосвязь организованного образования и самообразования; реализовать требование опережающего характера содержания химического образования по отношению к нуждам практики. Большое внимание уделяется формированию коммуникационных компетенций, в том числе и при преподавании разработанной на кафедре учебной дисциплины «Профессиональная коммуникация в химии», программа которой представлена в электронной библиотеке БГУ (<http://elib.bsu.by/handle/123456789/215992>).

Учебно-исследовательская и научно-исследовательская работа. Развитие практико-ориентированных и профессионально значимых компетенций осуществляется путем привлечения студентов к учебно-исследовательской и научно-исследовательской работе как в ходе выполнения курсовых и дипломных проектов, так и в научных кружках и студенческой научно-исследовательской лаборатории (СНИЛ) «Химия наноструктурированных систем» [25, 26], действующих в настоящее время на кафедре. Приведем примеры некоторых дипломных проектов, выполнявшихся на кафедре неорганической химии БГУ в 2020/21 учебном году: «Химический и электрохимический синтез защитных покрытий на алюминии и его сплавах», «Синтез люминофоров на основе алюминатов стронция, допированных ионами Ce^{3+} и Mn^{2+} », «Влияние параметров раствора на агрегативную устойчивость гидрофильных коллоидных наночастиц серебра различной морфологии», «Фотоаккумулирующие композиты на основе широкозонных полупроводников, модифицированных гетерополимолибдатами», «Фотокаталитические свойства наночастиц и пленок диоксида олова», «Твердеющие реакционно-связанные материалы на основе фосфатов кальция и магния», «Синтез металл-матричных композитов на основе контейнерных систем» и др. Студенты принимают активное участие в выполнении научно-исследовательских работ на кафедре, таких как разработка новых методов синтеза мезопористых и наноструктурных оксидных материалов; разработка наноконтейнерных систем с функцией фотоуправления; синтез новых металлокомплексов для биомедицинских приложений; квантово-химические расчеты стандартных энтальпий образования в газовой фазе производных тетразола и триазолов и др.

Помимо проведения исследований на базе кафедры студенты участвуют в выполнении научно-исследовательских работ ряда институтов (НИИ ФХП БГУ, а также Института биоорганической химии, Института общей и неорганической химии, Института физико-органической химии, Института физики НАН Беларуси и др.). Участие студентов в выполнении научного эксперимента способствует развитию их креативности, формированию профессионально значимых умений самостоятельно добывать знания, планировать, организовывать и проводить эксперимент, обрабатывать, обобщать и представлять полученные результаты. Осознание студентом важности выполняемой работы, значимости полученных результатов, понимание того, что все, чему он обучится, ему пригодится в дальнейшем, не только стимулирует его работу, повышает творческую активность, но и формирует мотивацию для обучения в магистратуре и аспирантуре.

В начале 1990-х гг. на кафедре неорганической химии был реализован пилотный проект по продолженной углубленной подготовке (шестого года обучения) для нескольких лучших студентов. В то время еще не было положения о магистратуре, и студенты, участвующие в проекте, защищали одну дипломную работу, над которой работали на протяжении двух лет. Позже из пяти участников проекта четверо защитили кандидатские диссертации. Разработка

принципов индивидуального подхода в обучении студентов и подготовка выпускников по шестилетнему плану обучения во многом определили создание института магистратуры, а также переход на двухуровневую систему обучения в учреждениях высшего образования. В последующие годы на кафедре много внимания уделялось подготовке программ специальных курсов для аспирантов и магистрантов, организации их исследовательской работы.

Результаты работ с участием студентов, магистрантов и аспирантов публикуются в журналах с высоким импакт-фактором. На кафедре практикуется также подготовка магистерских диссертаций по научно-методическим проблемам; привлечение аспирантов и докторантов к проведению лабораторных и практических занятий, руководству курсовыми и дипломными работами, внедрение результатов их научных исследований в учебный процесс. Так, к примеру, в 2019 г. в соавторстве со студентами, магистрантами и аспирантами опубликовано 2 монографии, 27 статей и 8 тезисов докладов конференций. В 2021 г. в учебный практикум по неорганической химии внедрена разработка аспиранта А. Кудако «Синтез порошков никеля и сплава никель-олово-цинк в водных растворах с использованием контактного вытеснения», а в лабораторный практикум по дисциплине «Основы химического синтеза твердых фаз» — результаты исследования процесса формирования серебряных покрытий на поверхности порошка олова, полученные аспиранткой М. Шикун.

Опыт организации научно-исследовательской работы студентов послужил основой для развития и реализации обучающе-исследовательского принципа (ОИП) организации учебного процесса. Теоретические предпосылки и опыт использования ОИП в учебном процессе по химическим дисциплинам детально рассмотрены в многочисленных публикациях сотрудников кафедры [27].

Рейтинговая система оценки работы студентов и тестирование. Одновременно с развитием ОИП создавалась рейтинговая система оценки учебных достижений, которая дает достаточно объективную информацию о степени успешности обучения студентов относительно собственных предыдущих достижений и относительно друг друга, помогает отслеживать развитие способностей и компетентностей каждого обучаемого [28, 29].

На кафедре неорганической химии БГУ, одной из первых в Беларуси, с 1970-х гг. начали использовать тестовые методы контроля знаний обучаемых [30]. В настоящее время тесты широко используются при проведении входного и промежуточного контроля знаний студентов практически по всем дисциплинам, курируемым кафедрой, при проведении занятий на образовательном портале химического факультета БГУ. Тестовая форма заданий позволяет контролировать большой объем материала, разнообразить глубину и сложность вопросов, повышает точность самооценки и оценки знаний студентов. При этом основной упор делался и делается на подготовку тестов, которые наряду с контролирующей обладают и обучающей функцией.

Преимственность в системе непрерывного химического образования. Реализация преимущественности в системе непрерывного химического образования требует пристального внимания к содержанию и методике преподавания химии на начальных этапах ее изучения. Преподаватели кафедры уделяют значительное внимание разработке проблем дидактики и методики преподавания, совершенствованию учебного процесса по химии в средней школе, принимают участие в организации и проведении олимпиад и научных конференций школьников по химии разного уровня: от районных до республиканских. Начало этой работе было положено в 1980-е гг. подготовкой и изданием сборников задач для средней школы [31, 32]. Преподаватели кафедры принимали участие в разработке стандартов химического образования, подготовке программ по химии для средней школы и поступающих в высшие учебные заведения, написании учебников и учебных пособий по химии для 9–11-х классов средней школы, Лицея БГУ и для профессионально-технического обучения. Всего издано более 55 наименований учебников и учебных пособий на русском и белорусском языках. В качестве примеров изданий для учащихся средней школы в последние 10 лет приведем пособия [33–38]. Основное внимание при подготовке учебных пособий уделяется реализации научного подхода в рассмотрении химических процессов и явлений при сохранении доступности учебного материала для школьников. Подготовлена серия методических пособий для учителей химии средних школ (отметим, в частности, пособия [39–42]), разработана система заданий для организации исследовательской работы школьников [43]. Организована работа со школами на основе прямых договоров с привлечением студентов к проведению факультативных занятий, подготовке исследовательских работ школьников. Преподаватели кафедры курируют работу Школы юного химика на химическом факультете БГУ, проведение курсов для абитуриентов химического факультета во время школьных каникул.

На совершенствование преподавания химии в средней школе направлены и публикации преподавателей кафедры в журнале «Хімія: проблеми викладання» (в настоящее время «Біялогія і хімія»). Главным редактором этого журнала с момента его основания был академик В. В. Свиридов, в настоящее время им является доцент кафедры Д. И. Мычко. Публикации в журнале рассчитаны на освещение сложных вопросов программы средней школы, ознакомление учителей химии и учеников с достижениями современной химической науки, знакомство с новыми образовательными технологиями [44]. Сотрудники кафедры принимают участие в чтении лекций на курсах повышения квалификации в Республиканском институте высшей школы, Академии последипломного образования, Республиканском институте профессионального образования, Минском областном и Минском городском институтах повышения квалификации и переподготовки руководящих работников и специалистов образования.

Повышение квалификации преподавателей кафедры. Участие в работе научно-методических объединений, стажировка и обучение в других организациях, выступления с докладами на методических семинарах и международных научно-методических конференциях способствуют повышению квалификации сотрудников кафедры. Так, на протяжении 2019/20 и 2020/21 учебных годов преподаватели кафедры приняли участие в работе 11 международных и 2 республиканских научно-практических конференций, а также в повышении квалификации на курсах Республиканского института высшей школы, в работе семинара «Технологии эвристического обучения в высшей школе». Заслуживает внимания участие преподавателей в разработке и использовании информационно-коммуникационных технологий в преподавании учебных дисциплин химического цикла, выполнение научно-методических работ в кооперации с преподавателями учреждений высшего образования как в нашей стране, так и за рубежом. Участие преподавателей кафедры неорганической химии в развитии педагогического образования и самообразования ориентировано на достижение высокого качества кадрового обеспечения в системе непрерывного химического образования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, традиционные подходы к организации научно-методической и методической работы на кафедре неорганической химии БГУ в последние годы дополняются и существенно модернизируются с учетом реализации практико-ориентированного характера образования, реализации активных и информационно-коммуникационных методов обучения. В подготовленных на кафедре учебных пособиях и учебно-методических комплексах усилены проблемность изложения учебного материала и ориентация на самостоятельную работу, увеличено число творческих заданий, требующих для их решения активности студентов. В результате обновления содержания и методического обеспечения учебных дисциплин на портале образовательных онлайн-ресурсов химического факультета БГУ преподавателями кафедры неорганической химии размещено 53 курса, подготовленных для студентов I ступени обучения, 3 учебных курса для студентов II ступени обучения, а также ресурсы по учебно-ознакомительной практике и обзорные лекции по химии для выпускников.

Заслуживает внимания опыт кафедры по организации учебно-исследовательской и научно-исследовательской работы студентов, методического обеспечения учебного процесса по химии в средней школе и профориентационной работы со школьниками, работа в системе повышения квалификации преподавателей.

В то же время дальнейшего исследования требуют вопросы модернизации методики преподавания дисциплин химического цикла в высшей школе с учетом увеличения доли самостоятельной работы студентов, организации дистан-

ционного обучения, а также определение содержания предметных знаний по химии в системе повышения квалификации и переподготовки педагогических и научно-технических кадров, определение роли и места дисциплин химической направленности в системе открытого образования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Воробьева Т. Н., Василевская Е. И. Направления и результаты научно-методической работы на кафедре неорганической химии // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 177–188.
2. Свиридов В. В., Васильева Г. И., Попкович Г. А., Тикавый В. Ф. Некоторые вопросы преподавания общей и неорганической химии на химическом факультете университета // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1976. № 2. С. 73.
3. Свиридов В. В., Адамович Т. П., Васильева Г. И. [и др.]. Развернутая программа курса неорганической химии. Минск : БГУ, 1989.
4. Стрельцов Е. А., Василевская Е. И. Неорганическая химия : пособие для студентов химического факультета. Минск : БГУ, 2009.
5. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. 3-е изд. Минск : Университетское, 1991.
6. Василевская Е. И., Свиридова Т. В. Методы решения задач по общей химии : учеб. пособие. Минск : Выш. шк., 2007.
7. Тикавый В. Ф., Адамович Т. П., Васильева Г. И., Улазова А. Р. Практикум по неорганической химии. Минск : Выш. шк., 1969.
8. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И. Неорганический синтез : учеб. пособие. 2-е изд., испр. Минск : Універсітэцкае, 2000.
9. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И., Логинова Н. В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии : учеб. пособие. Минск : Выш. шк., 2003.
10. Свиридов Д. В., Василевская Е. И., Логинова Н. В., Сергеева О. В. Синтез неорганических соединений : учеб. пособие. Минск : БГУ, 2018.
11. Василевская Е. И., Боборики Н. Е., Сергеева О. В., Ващенко С. В. Неорганическая химия : лабораторный практикум : электронное учеб. пособие. Минск : БГУ, 2020. 1 электронный оптический диск, 10 Мб.
12. Ващенко С. В., Боборики Н. Е., Василевская Е. И. Опыт организации лабораторного практикума по неорганической химии на интернет-площадке: проблемы и решения // Разработка нового поколения научно-методического обеспечения образовательного процесса высшей школы: проблемы, решения и перспективы. Минск : БГУ, 2020. С. 130–136.
13. Логинова Н. В., Полозов Г. И. Общая фармацевтическая химия. 2-е изд., перераб. и доп. Минск : БГУ, 2012.
14. Логинова Н. В. Бионеорганическая химия. Металлокомплексы в медицине : учеб. пособие. Минск : БГУ, 2010.
15. Мычко Д. И. Физико-химические основы геохимии : пособие. Минск : БГУ, 2015.
16. Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А. Прикладная квантовая химия : учеб. пособие. Минск : БГУ, 2006.

17. *Сергеева О. В., Рахманов С. К.* Введение в нанохимию. Минск : БГУ, 2009.
18. *Лесникович А. И., Свиридов Д. В.* Теоретические основы неорганической химии. Минск : БГУ, 2012.
19. *Ивашкевич Л. С., Каратаева Т. П., Ляхов А. С.* Рентгенографические методы в химических исследованиях. Минск : БГУ, 2001.
20. *Воробьева Т. Н.* Прикладная химия твердого тела: материалы и процессы твердотельной электроники. Минск : БГУ, 2002.
21. *Свиридова Т. В.* Кинетика твердофазных реакций: учебно-методический комплекс. Минск : БГУ, 2007.
22. *Сергеева О. В.* Реакции в водных растворах: сложные ионные равновесия. Минск : БГУ, 2007.
23. *Воробьева Т. Н., Василевская Е. И.* Химия поверхности и тонких пленок. Минск : БГУ, 2009.
24. *Врублевская О. Н.* Основы химического синтеза твердых фаз. Минск : БГУ, 2013.
25. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Лесникович А. И.* Исследовательская работа студентов старших курсов на кафедре неорганической химии Белгосуниверситета им. В. И. Ленина // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1975. № 2. С. 75–78.
26. *Воробьева Т. Н., Василевская Е. И.* Студенческая научно-исследовательская лаборатория как платформа для подготовки высококвалифицированных кадров // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2020. Вып. 16. С. 147–156.
27. *Каратаева Т. П., Василевская Е. И.* Обучающе-исследовательский подход как способ активизации познавательной деятельности студентов // Университетское образование: от эффективного преподавания к эффективному учению. Минск : Пропилеи, 2002. С. 147–157.
28. *Каратаева Т. П.* Рейтинговая система в организации учебного процесса // Выш. шк. 2001. № 5. С. 59–62.
29. *Василевская Е. И., Ващенко С. В., Боборики Н. Е.* Рейтинговая система оценки учебных достижений студентов: опыт химического факультета Белорусского государственного университета // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 209–217.
30. *Продан Л. И., Кожушков Г. А.* Особенности тестового опроса студентов // Тез. докл. науч.-метод. конф. БГУ им. В. И. Ленина. Минск, 1975. С. 32.
31. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Адамович Т. П.* [и др.]. Сборник задач и упражнений по химии : учебное пособие для 8–11 классов средней школы. Минск : Народ. асвета, 1984.
32. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Адамович Т. П., Васильева Г. И.* Сборник задач для учителя. Минск : Народ. асвета, 1985.
33. *Шиманович И. Е., Василевская Е. И., Красицкий В. А., Сечко О. И.* Химия : учеб. пособие для 9 класса учреждений общего среднего образования с русским языком обучения. Минск : Народ. асвета, 2019.
34. *Колевич Т. А., Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э., Варакса И. Н.* Химия : учеб. пособие для 10 класса учреждений общего среднего образования (с электронным приложением). Минск : Адукацыя і выхаванне, 2019.
35. *Мычко Д. И., Прохоревич К. Н., Борушко И. И.* Химия : учеб. пособие для 11 класса учреждений общего среднего образования с русским языком обучения (с электронным приложением для повышенного уровня) / под ред. Т. Н. Воробьевой. Минск : Адукацыя і выхаванне, 2021.

36. Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э., Колевич Т. А., Матулис Е. В. Химия : пособие для поступающих в Лицей БГУ. 6-е изд., доп. Минск : Аверсэв, 2020.
37. Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э., Колевич Т. А., Матулис Е. В. Сборник задач по химии : пособие для поступающих в Лицей БГУ. Минск : БГУ, 2010.
38. Василевская Е. И., Сечко О. И., Шевцова Т. Л. Неорганическая химия : учеб. пособие. Минск : РИПО, 2015.
39. Мычко Д. И., Сеген Е. А. Инновационные образовательные стратегии на уроках химии : пособие для учителей учреждений общего среднего образования. Минск : Адукацыя і выхаванне, 2014.
40. Шиманович И. Е., Василевская Е. И., Мякинник Т. Н., Сечко О. И. Химия в 8 классе : учеб.-метод. пособие для учителей учреждений общего среднего образования. Минск : Народ. асвета, 2012.
41. Шиманович И. Е., Василевская Е. И., Мякинник Т. Н. [и др.]. Химия в 9 классе : учеб.-метод. пособие для учителей учреждений общего среднего образования. Минск : Народ. асвета, 2020.
42. Шиманович И. Е., Мякинник Т. Н., Василевская Е. И. [и др.]. Химия в 10 классе : учеб.-метод. пособие для учителей учреждений общего среднего образования. Минск : Народ. асвета, 2014.
43. Цобкало Ж. А., Кунцевич З. С. Развитие исследовательской деятельности учащихся в процессе изучения естественнонаучных дисциплин. Витебск : ВГМУ, 2003.
44. Мычко Д. И. Роль научно-методического журнала в развитии профессиональной культуры учителя химии // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 219–225.

Поступила в редакцию 20.05.2021

УДК 001.92:378.147

**Д. И. МЫЧКО,
Д. В. СВИРИДОВ**

ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРЫ НА КАФЕДРЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ БГУ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Рассмотрена история разработки педагогической системы формирования методологической культуры у преподавателей и студентов-химиков на кафедре неорганической химии БГУ. Исторически сложились следующие составляющие педагогической системы формирования методологической культуры обучающихся и обучаемых: методологический семинар для преподавателей и научных сотрудников химического факультета; международная конференция по химии и химическому образованию, которая получила название «Свиридовские чтения»; исследовательский лабораторный практикум по неорганической химии; учебно-методический комплекс по курсу «Методология химии»; система методического обеспечения развития школьного химического образования на основе исследовательского метода обучения; функционирование научно-методического журнала «Хімія: проблеми викладання» (в настоящее время «Біялогія і хімія»).

The article deals with the history of the pedagogical system development at the Department of Inorganic Chemistry of the BSU in order to form methodological culture among teachers and students. Historically, the components of the pedagogical system designed to form the methodological culture of teachers and students have been developed, such as methodological seminar for lecturers and researchers of the Chemical Faculty and international conference on chemistry and chemical education called “Sviridov Readings”; research laboratory workshop on Inorganic chemistry; educational and methodological complex for “Methodology of chemistry” academic discipline; the system of methodological support for the development of school chemical education based on the research method of teaching; operation of the scientific and methodological journal “Chemistry: problems of teaching” (currently “Biology and Chemistry”).

Ключевые слова: педагогическая система; методология; методологическая культура; обучающе-исследовательский подход; процесс обучения.

Keywords: pedagogical system; methodology; methodological culture; teaching and research approach; learning process.

В последнее время для анализа явлений в педагогической среде широко стал применяться культурологический подход. Это объясняется тем, что с точки зрения культуры могут быть рассмотрены любой объект или процесс и скрытые в нем ценности и смыслы.

В рамках этого подхода сложилось направление научных исследований по разработке содержания понятия «методологическая культура», определяемого как базовый компонент личностной культуры, промежуточное звено между личностью и ее целенаправленной деятельностью.

В структуре методологической культуры можно выделить следующие элементы: методологические знания проблем и образцов их решения; исследовательские умения конструировать, проектировать; методологическая рефлексия как способность сравнивать, оценивать, критиковать, анализировать собственную деятельность; система ценностей — идеалы и нормы, регулирующие научную деятельность, с позиции которых осуществляется методологическая рефлексия самой деятельности и достигнутых в ней результатов.

Основой для формирования методологической культуры, очевидно, служит рефлексия как мыслительная деятельность, направленная на критический анализ собственных знаний и действий, выявление их оснований и причин. Формой рефлексии предпосылок, средств и методов рационализации и оптимизации научной деятельности является методология науки. Эта рефлексия должна «понять, проанализировать, осмыслить возникающие в определенном предмете (дисциплине) препятствия, проблему, противоречие и наметить пути, способы разрешения этих затруднений и тем самым способствовать развитию предмета» [1]. Таким образом, рефлексия позволяет не только познать себя и окружающий мир, но и конструировать новую реальность, опираясь на схемы деятельности, выявленные в ходе самой рефлексии.

Актуальность образовательной стратегии, предполагающей рефлексия оснований научной деятельности и знания, все более возрастает на современном этапе развития науки и в целом общества, когда критический анализ ценностей, лежащих в основе современной цивилизации, необходим для поиска новых стратегий развития, позволяющих преодолеть глобальные кризисы.

О необходимости такого подхода к конструированию содержания химического образования указывал академик Вадим Васильевич Свиридов. Вспоминим его повторяемое для молодых наставление: «День, проведенный в размышлениях над результатами исследования, важнее двух дней, проведенных в рутинной экспериментальной работе».

Данная статья является первым обобщением опыта разработки педагогической системы формирования и развития методологической культуры у преподавателей и студентов-химиков на кафедре неорганической химии БГУ. Начало этой системе было положено, можно с уверенностью сказать, с момента создания кафедры неорганической химии в 1921 г. Свое наиболее динамичное развитие она приобрела в середине 60-х гг. XX в. — в то время, когда новым заведующим кафедрой неорганической химии стал В. В. Свиридов. Созданные им традиции сохраняются в трудах его учеников.

Исторически сложились следующие составляющие педагогической системы формирования методологической культуры преподавательского коллектива:

1) разработанный на кафедре обучающе-исследовательский подход к организации лабораторного практикума по неорганической химии и курсовому проектированию;

2) методологический семинар для преподавателей и научных сотрудников химического факультета, который в последующем принял форму международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения»;

3) теоретическое обоснование и методическое сопровождение развития школьного химического образования с использованием исследовательского метода обучения;

4) учебно-методический комплекс по курсу «Методология химии» для студентов, обучаемых по направлению научно-педагогическая деятельность;

5) деятельность научно-методического журнала «Хімія: проблеми викладання» (в настоящее время «Біялогія і хімія»).

ОБУЧАЮЩЕ-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПОДХОД

В образовании как институте, формирующем кадровый ресурс экономики, направление развития задается лидирующей отраслью науки и промышленности. К середине XIX в. такой отраслью стала химии. Процесс становления сопровождался выделением химии в качестве самостоятельной учебной дисциплины, а затем созданием кафедр и отдельных факультетов в высших учебных заведениях. Приоритет в дидактике высшей школы постепенно получал так называемый методологический подход. Его основное кредо — знание есть творческое открытие истины, поэтому методом обучения должно стать приобретение знаний через собственное исследование. В соответствии с этим наивысшей целью научного образования определяли овладение обучаемыми методом научного исследования, а университет рассматривали как образовательную среду, в которой в нераздельном единстве должны находиться преподавание и исследование [2].

Такой подход к процессу обучения был принят при создании кафедры неорганической химии в 1921 г., а затем и при организации химического факультета БГУ в 1931 г. По воспоминанию Г. Л. Старобинца — одного из первых студентов химического факультета, а в последующем члена-корреспондента НАН Беларуси, — «...практические занятия проводились в хорошо оборудованных лабораториях» [3].

В октябре 1933 г. на совещании совместно с деканами и представителями общественных организаций было принято решение об организации научно-исследовательской работы студентов старших курсов БГУ: «Считать организацию научно-исследовательской работы среди студентов необходимой ступенью общего университетского образования при подготовке высококвалифицированных специалистов». Было решено привлекать студентов к разработке научно-исследовательских тем, взятых для разработки самими на-

учными сотрудниками, и прикреплять студентов старших курсов к научным сотрудникам.

К 1950-м гг. кафедра неорганической химии, восстанавливая всё, что было утрачено в годы Великой Отечественной войны, становится одной из центральных учебно-научных ячеек химического факультета. В начале 1960-х гг. на кафедре начались преобразования, которые в следующее десятилетие превратили ее в большой учебно-научный коллектив, включающий не только преподавателей и аспирантов, но и большую группу научных сотрудников (рис. 1, 2). Этот период развития кафедры связан с началом деятельности в качестве за-



Рис. 1. Вадим Васильевич Свиридов
в университетской аудитории
в начале 1970-х гг.



Рис. 2. «Штаб Свиридова» —
интеллектуальный центр и локомотив
научно-методических инноваций на
кафедре неорганической химии: (слева
направо) доценты Таисия Петровна
Адамович, Галина Антоновна Попкович
и Галина Игнатьевна Васильева

ведующего кафедрой молодого ученого (на тот момент ему было 34 года), в последующем академика, В. В. Свиридова [4].

Именно тогда под руководством В. В. Свиридова в отечественном университетском химическом образовании появился ряд методических инноваций, опережавших свое время. К ним можно отнести:

- отказ от описательного преподавания неорганической химии и построение ее содержания на объяснительном принципе с использованием современных теоретических концепций [5];

- разработку и использование обучающе-исследовательского подхода в организации лабораторного практикума и семинарских занятий по неорганической химии [6, 7];

- использование информационно-коммуникационной технологии (только появившейся) для организации самостоятельной работы студентов в виде обучающе-контролирующих тестов на компьютерах.

В трудах В. В. Свиридова, А. И. Лесниковича и их коллег методологический подход к организации университетского химического образования получил развитие в виде обучающе-исследовательского принципа дидактики высшей школы [8–12].

Обучающе-исследовательский подход предполагает такую организацию университетского учебного процесса, при которой студенты приобретают соответствующие знания, умения и навыки через усвоение принципов проведения исследований и при непосредственном участии в научно-исследовательской деятельности. С использованием этого подхода связывается возможность активизации познавательной деятельности студентов, формирование у них творческих способностей и научного мышления. Включение его в традицию организации университетского образования в настоящее время привело к пониманию формирования у выпускников университета необходимой методологической культуры.

Преподавателями кафедры неорганической химии обучающе-исследовательский подход был реализован в учебном процессе в различных формах.

По-новому был организован лабораторный практикум. В отличие от традиционных практикумов по неорганической химии студенты включались в учебное исследование, которое предполагало переход от знаний свойств исходных веществ к синтезу продуктов их взаимодействия с последующим исследованием свойств полученных веществ. Выполняя такую работу, студент обязательно должен был обосновать методику синтеза, что предполагало рефлекссию как составляющий компонент методологической культуры.

Для обучения работе с научной литературой, что является началом любого исследования, студенты в рамках лабораторного практикума получали задание написать литературный обзор по одной из тем научных исследований, выполняемых сотрудниками кафедры или научной лаборатории. Позже такая работа была расширена до выполнения студентом курсовой работы, которая уже предполагала разработку на основе обзора литературы методики неорганического синтеза, ее обоснование и экспериментальное осуществление. Таким образом, уже студенты 1-го курса включались в выполнение полного цикла самостоятельных научных исследований [13].

Наряду с плановыми лекционными, семинарскими и лабораторными занятиями свое развитие получили учебно-исследовательские работы студентов (УИРС) на старших курсах. Эти работы также были включены в учебные планы и позволяли расширить и углубить выполняемые курсовые и дипломные работы. Лучшим студентам разрешалось свободное посещение занятий для того, чтобы они могли более эффективно использовать свое время для выполнения научного исследования.

Интерес у студентов к исследованиям на кафедре в то время был так велик, что многие начинали свою деятельность с первых курсов. Важно, что реализовать творческий порыв могли все. Расширение возможностей участия в студенческой научной работе достигалось благодаря тому, что кафедра неорганической химии к середине 1970-х гг. представляла собой не только единицу структуры по организации учебного процесса, но и достаточно крупный коллектив научных сотрудников. Позже (1979 г.), когда в БГУ был создан научно-исследовательский институт физико-химических проблем (НИИ ФХП БГУ),

подход к обучению через научное исследование реализовывался в тесной связи с сотрудниками этого института. Так в БГУ возник научно-учебный кластер, отвечающий как решению задач образовательного процесса и формирования высококвалифицированных научных кадров, так и потребностям развития науки.

На базе лабораторий НИИ ФХП БГУ, под руководством научных сотрудников, многие студенты осваивали современные методы исследования и с использованием приобретенных навыков включались в выполнение фундаментальных и прикладных исследований, становились соавторами изобретений и научных статей. Лучшие из студентов продолжали обучение в аспирантуре, а затем вливались в качестве сотрудников и преподавателей в коллектив кафедры или института.

Важно отметить интересную форму организации студенческой научной работы. Она выстраивалась по принципу, который можно назвать неразрывной связью поколений. Студент младшего курса обращался в студенческое научное общество (СНО) с просьбой найти ему интересное место для научных исследований. Старшекурсники приводили его в научную лабораторию, где руководитель, как правило, заведующий лабораторией или руководитель научного проекта (эти должности очень часто совмещали доценты кафедры), ставил перед студентом посильную научную задачу. Он попадал под опеку старшекурсника или аспиранта. В свою очередь, аспирант становился кандидатом наук, старшекурсник аспирантом, а бывший первокурсник на старших курсах продолжал работу, оказывая помощь студентам младших курсов. Цепочка передачи исследовательской (методологической) культуры не прерывалась.

В тот период новую форму приобрело проведение студенческой научной конференции. Если в первые годы создания кафедры, затем в 1940–50-е гг. доклады студентов на научных конференциях преимущественно носили реферативный характер, то с конца 1960-х гг. студенты выступали с докладами о результатах своих собственных исследований.

К началу 1980-х гг. особенно большое внимание на кафедре стали уделять методическому сопровождению организации учебного процесса с использованием обучающе-исследовательского подхода. Во-первых, для проведения семинарских и практических занятий была разработана система проблемных вопросов, заданий и задач [14]. Во-вторых, для проведения лабораторных занятий были разработаны исследовательские задания с эвристическими вопросами [15]. В настоящее время эта практика дополнена исследовательскими заданиями для новых специальностей, подготовкой которых занимается кафедра [16].

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ СЕМИНАР И КОНФЕРЕНЦИЯ «СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ»

С очевидностью можем предположить, что, возглавив с 1965 г. кафедру неорганической химии, молодой инициативный В. В. Свиридов столкнулся с необходимостью обновления содержания и методики обучения по курсу неорганической химии. Старый курс, читавшийся по интересному учебнику

Б. В. Некрасова, изобиловавшему огромным количеством материала, относящегося к описанию свойств химических соединений, не отвечал современным теоретическим представлениям. Но обновить курс простым решением было невозможно. Это главным образом связано с тем, что в университетской практике Советского Союза отсутствовали разработанные учебные программы, учебники, которые, с одной стороны, отвечали бы современным теоретическим представлениям, с другой — имели бы методическое обоснование, дидактическую адаптацию к возможностям их восприятия студентами 1-го курса. Кроме того, что не менее важно, следовало подготовить самих преподавателей, чтобы они могли вести занятия согласно новым программам и новому содержанию. В. В. Свиридов был готов к таким переменам, поскольку с середины 1950-х гг. читал разработанный им по научным статьям зарубежных исследователей курс «Строения молекул», основанный на современных представлениях о химической связи, не знакомых многим преподавателям в нашей стране.

В 1950–60-е гг. методология науки, по крайней мере, в БССР, не выделялась в самостоятельную отрасль исследований, а рассматривалась как составляющая теории познания в философии. Поэтому статьи, подготовленные В. В. Свиридовым по методологической проблематике, имели философскую окраску [17].

В. В. Свиридовым была выбрана правильная стратегия — начать реформу содержания образования с ознакомления преподавателей кафедры с методологическими проблемами и подходами современной науки. Очевидно, так возникла идея организации на кафедре методического семинара для преподавателей и научных сотрудников химического факультета, которым он же и руководил. Проблематика семинара имела два направления. Первое — обсуждение методологических проблем химии, возникших в связи с интенсификацией химических исследований, появлением в них новых областей, подходов и методов. Второе — обсуждение возможных способов проецирования нового состояния науки на содержание и организацию университетского химического образования.

К семинарам, проводившимся регулярно, назначались специальные докладчики, которые достаточно обстоятельно изучали литературу по какому-то определенному вопросу. Позднее семинар кафедры перерос в ежегодный республиканский семинар. На протяжении 10 лет в 1980-е гг. проводились заседания Республиканского межвузовского объединения преподавателей общей, неорганической и физической химии высших учебных заведений БССР. Министерством высшего и среднего образования БССР и Республиканским учебно-методическим кабинетом издавался сборник материалов этого семинара, на страницах которого обсуждались вопросы преподавания химии в высшей школе республики. Главным редактором сборника был В. В. Свиридов. В качестве примера можно привести выпуск 1987 г. [18]. Преподаватели кафедры неорганической химии химического факультета БГУ внесли большой вклад в становление методологии преподавания химии в вузах республики.

После того как Вадима Васильевича не стало, его ученики приняли решение придать семинару форму международной конференции по химии и химическому образованию и в дань традиции назвать «Свиридовские чтения». В 2021 г. состоялась уже 9-я Международная конференция по химии и химическому образованию, в рамках которой работала секция «Организация учебного процесса и преподавание химии в высшей школе» [19].

Эффективность работы преподавателей кафедры неорганической химии под руководством В. В. Свиридова оказалась так высока, что Программа курса неорганической химии, разработанная кафедрой, была рекомендована в 1990 г. Минвузом СССР в качестве базовой для химических факультетов университетов Советского Союза [20].

В качестве методического пособия к этой программе были разработаны пособие по лабораторному практикуму и задачник [21, 22], рекомендованный Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов химических специальностей высших учебных заведений.

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ХІМІЯ: ПРАБЛЕМЫ ВЫКЛАДАННЯ»

До начала 1990-х гг. методология образования определялась центром — Министерством просвещения СССР. Решения принимались с опорой на научно-методические обоснования, разрабатываемые в Академии педагогических наук СССР при Министерстве просвещения СССР, и в частности, в Научно-исследовательском институте содержания и методов обучения. В республиках имелись подобные, «уменьшенные», копии этого института, которые выполняли вспомогательные функции по трансляции нормативной и инструктивно-методической информации из общесоюзного центра в республиканскую образовательную среду. Поэтому, когда появилась самостоятельная государственная система образования в Республике Беларусь, обозначилось отсутствие опытного научного центра управления реформами в образовании. Преподаватели высших учебных заведений и учителя средних школ оказались без методической помощи.

В тот период было принято очень важное решение — создать серию национальных научно-методических предметных журналов. Так в 1995 г. появился первый в нашей стране научно-методический журнал по вопросам преподавания химии «Хімія: праблемы выкладання». Ее главным редактором стал пользующийся безусловным авторитетом в научной и педагогической среде академик В. В. Свиридов. Он дал первый мощный организационный и идеологический импульс журналу. В 2001 г. В. В. Свиридов передал свои полномочия главного редактора доценту кафедры неорганической химии Д. И. Мычко. В 2013 г. журнал был объединен с аналогичным журналом по биологии и сейчас имеет название «Біялогія і хімія».

За 25-летний период своего существования научно-методический журнал значительно расширил свои функции: стал посредником между учебным процессом и наукой переднего края, содействуя интеграции образования и науки; выступил в качестве механизма нововведений в образовательную среду, средства хранения и тиражирования передового педагогического опыта, дидактического инструмента. С помощью этого инструмента стала возможной организация учебного процесса в условиях стремительного изменения его содержания и методов обучения, а также дискуссионного поля для апробации новых педагогических идей и технологий, индикатора эффективности педагогического процесса.

В контексте данной статьи важно подчеркнуть, что научно-методический журнал и конференция «Свиридовские чтения» стали формой профессионального взаимодействия, пространством развития профессиональной культуры (включая все ее составляющие, в том числе и методологическую культуру) учителей химии в средней школе и преподавателей химических дисциплин в высших учебных заведениях [23].

СИСТЕМА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ И МЕТОДИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ РАЗВИТИЯ ШКОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО МЕТОДА ОБУЧЕНИЯ

Системный подход предполагает, что между элементами системы должна существовать связь. Отсюда вытекает и принцип преемственности между разными ступенями химического образования. Таким образом, условием эффективности формирования методологической культуры будущего специалиста-химика является то, что этот процесс должен начинаться в школе и продолжаться в университете.

Кафедра неорганической химии всегда имела отношение к обучению химии в средней школе. Одной из форм таких отношений была лекционная деятельность преподавателей кафедры по линии Общества «Знание». В отчете о работе БГУ за 1936/37 учебный год отмечалось, что кафедра неорганической химии имела систематическую связь с Дзержинской неполной средней школой, ученики которой ежегодно приезжали в Минск на химфак, где для них читали обзорные лекции по пройденному курсу химии и проводили демонстрационные опыты.

В 1960-е гг. связь кафедры со школой усилилась. Это во многом обусловлено общим интересом в стране к химии, вызванным ростом научных исследований и развитием химической промышленности.

В тот период получили развитие предметные олимпиады учащихся, которые проходили в несколько этапов: школьные, районные, городские, республиканские и всесоюзная. Организацией и методическим сопровождением олимпиадного движения по химии в БССР занималась доцент кафедры Таи-

сия Петровна Адамович. Она привлекла к составлению олимпиадных заданий преподавателей кафедры [24]. Накопленный опыт по составлению олимпиадных заданий привел к разработке сборника задач, рекомендованных Министерством просвещения в качестве учебных пособий по химии для средней школы [25, 26]. Сборник получил высокую оценку и использовался учителями буквально во всех республиках Советского Союза [27].

Создание сборника химических заданий проблемного, эвристического и исследовательского характера с демонстрацией методики их решения можно рассматривать в качестве одного из элементов педагогической системы формирования у учителей и учащихся методологической культуры.

Следующим элементом этого процесса следует рассматривать методическое сопровождение деятельности школы «Юный химик», работа которой была организована в 1970-е гг. при непосредственном участии преподавателей кафедры неорганической химии.

Автор статьи Д. И. Мычко обучался в этой школе в 1974–1976 гг. и с благодарностью отмечает, что организация учебного процесса в ней повлияла на его профессиональный выбор. В эти годы обучение в школе «Юный химик» строилось по аналогии с занятиями на химическом факультете: лекции, семинарские занятия с обсуждением теоретических вопросов и практические занятия по решению задач. Учащихся привлекал сам характер преподавания. Мотивом участия в работе школы было также ощущение себя почти студентом. Лекторы, среди которых были В. В. Свиридов, В. Ф. Тикавый, А. И. Лесникович, демонстрировали не просто информацию из учебников, а раскрывали перед слушателями химическую науку с ее достижениями, проблемами и возможными подходами к их решению. Интересными были и семинарские занятия, на которых учили рассуждать, находить решения путем постановки преподавателем эвристических вопросов.

С конца 1980-х гг. работа в школе «Юный химик» проходила под руководством доцента кафедры Н. Н. Горошко. Отличительная особенность функционирования школы в данный период — обеспечение возможности выполнения химического эксперимента самими учениками.

В настоящее время традиции кафедры по организации работы школы «Юный химик» продолжает старший преподаватель кафедры Ж. А. Цобкало. Свою работу она строит по разработанным ею методикам на основе обучающе-исследовательского подхода, усиливая организацию профориентационной деятельности [28].

С середины 1990-х гг. в нашей стране был взят курс на развитие инновационной деятельности, одним из главных ресурсов которой является творческий потенциал нации [29]. Была создана целостная система выявления, поддержки и развития творческого потенциала молодых граждан, обеспечения их самореализации и участия в создании сильной и процветающей Беларуси. В области естественнонаучного образования это совпадает с общемировыми тенденциями по формированию глобального инновационного общества посредством развития и интеграции всех трех элементов «треугольника знаний» — образо-

вание, исследования и инновации. В образовании данные тенденции выразились в модернизации систем образования в направлении развития профессиональных навыков обучаемых через научные исследования, соответствующие потребностям глобальной экономики, основанной на знаниях.

В соответствии с этим курсом в стране стали уделять большое внимание развитию творческих качеств личности учащихся. Одной из форм такого развития рассматривается вовлечение их в выполнение работ исследовательского характера. Для выявления и поддержки одаренных учащихся была организована ступенчатая система конкурсов ученических исследовательских и проектных работ. Преподаватели кафедры неорганической химии Т. Н. Воробьева и Д. И. Мычко руководили работой секции «Химия» на конференциях-конкурсах работ исследовательского характера учащихся учреждений образования г. Минска и Минской области (проводились отдельно). В процессе проведения конференций выяснилось, что работы учащихся в основном носят реферативный характер, а у учителей химии отсутствует не только опыт руководства экспериментальными исследованиями, но в целом в педагогической науке не разработана методология организации исследовательской деятельности учащихся [30].

К концу 1990-х гг. на кафедре неорганической химии был накоплен большой опыт организации учебно-исследовательской и научно-исследовательской работы студентов [31, 32]. На основе этого опыта по инициативе Д. И. Мычко и при поддержке В. В. Свиридова на кафедре началось создание теоретических основ и методики организации этой деятельности [33]. К работе в этом направлении была привлечена в то время студентка 4-го курса Ж. Цобкало, ныне — старший преподаватель кафедры неорганической химии, ведущий большую научную, методическую, организационную работу в области развития исследовательских способностей школьников в процессе естественнонаучного образования.

В результате проведенных исследований ею совместно с Д. И. Мычко была разработана теоретическая модель для обоснования методики развития исследовательской культуры учащихся и установлены педагогические условия и стадии реализации модели в учебно-воспитательном процессе на третьей ступени школы. Исследования показали достаточно высокую эффективность предложенной модели и разработанных на ее основе учебно-методических средств [34–36].

Результаты этих исследований были внедрены в последиplomное образование учителей химии и продолжают носить актуальный характер [37–40].

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС «МЕТОДОЛОГИЯ ХИМИИ»

Очевидно, что организовать процесс обучения методам научного исследования может преподаватель, обладающий методологической культурой, возможность приобретения которой осуществляется в системе университетского образования.

В частности, был разработан учебно-методический комплекс по курсу «Методология химии» для студентов, обучаемых по направлению научно-пе-

педагогической деятельности. Цель этого курса — познакомить будущих преподавателей химии с необходимым минимумом знаний в области методологии проведения исследований и преподавания и продемонстрировать методические приемы организации обучения на основе обучающе-исследовательского подхода [41].

При разработке стратегии курса «Методология химии» использовано два подхода — исследовательский и культурологический. Они реализованы в форме методологического анализа, основным объектом которого является динамика развития химии как науки, системы ее основных концепций, включенных в содержание общего курса химии. Этот анализ построен на рефлексии исходных ценностей и смыслов, идей и принципов, идеалов и норм научно-познавательной деятельности, подходов к объяснению и описанию, доказательству и обоснованию полученного знания. Он предполагает реконструкцию исторического и социокультурного контекста, в котором эти знания создавались. В качестве инструментария методологического анализа в курсе используется разработанное автором понятие «химическая культура». В соответствии с ним химическая культура представлена как сложная система познавательных и социальных ценностей, убеждений и мотивов, фундаментальных представлений об исследуемой реальности и как опыт исследовательской деятельности, которые переросли в программу деятельности и социального поведения химиков и общества в целом.

Курс по своей структуре напоминает традиционную схему научного исследования: от постановки проблемы и освоения методологии науки к анализу химических исследовательских программ в контексте научных картин мира.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методологическая культура — это совокупность ценностно-смысловых ориентиров (методологических принципов, правил и подходов) в оценке проблемных ситуаций и выборе способов их преодоления, которые стали традициями (образами, идеалами и нормами) в процессе накопления опыта научно-познавательной деятельности. Методологическая культура является основой профессиональных компетенций научного сотрудника и преподавателя. Ее формирование — необходимое условие становления любого специалиста, ориентированного на инновационную деятельность.

Как известно, культура транслируется и закрепляется как система традиций. Традиция — это то, что всех объединяет, это своеобразная система ценностно-смысловых координат, в которых осмысливается и оценивается опыт деятельности и нововведения. Одной из форм существования традиций можно рассматривать научные школы. Такая школа в области химической науки и методологии обучения химии была создана Вадимом Васильевичем Свиридовым.

В рамках этой школы исторически сложились следующие составляющие педагогической системы формирования методологической культуры обуча-

ющих и обучаемых: методический семинар для преподавателей и научных сотрудников химического факультета; международная конференция по химии и химическому образованию, которая получила название «Свиридовские чтения»; исследовательский лабораторный практикум по неорганической химии; учебно-методический комплекс по курсу «Методология химии»; система методического обеспечения развития школьного химического образования на основе исследовательского метода обучения; функционирование научно-методического журнала «Хімія: проблеми викладання» (в настоящее время «Біологія і хімія»).

Сущность культуры не только в сохранении традиций, но и в способности к самообновлению, постоянному созданию новых форм и способов удовлетворения интересов и потребностей новых поколений людей, адаптирующих ее к меняющимся условиям бытия.

Новое поколение преподавателей кафедры неорганической химии вносит свой вклад в развитие методологической культуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Розов М. А.* Теория социальных эстафет и проблемы эпистемологии. М. : Новый хронограф, 2006.
2. *Гессен С. И.* Основы педагогики. Введение в прикладную философию. М. : Школа-Пресс, 1995.
3. *Старобинец Г. Л.* Химический факультет в первые годы его существования (воспоминания студента тех лет) // Вестн. БГУ. Сер. 2: Химия. Биология. География. 2001. № 3. С. 12–16.
4. *Свиридов В. В.* Кафедре неорганической химии – 80 лет // Вестн. БГУ. Сер. 2: Химия. Биология. География. 2001. № 3. С. 28–35.
5. *Свиридов В. В., Тикавый В. Ф., Попкович Г. А.* Критерии отбора материала, изучаемого в курсе неорганической химии на химическом факультете // В сб. «Научные основы преподавания неорганической химии на химическом факультете». Деп. в НИИВШ, № 362–82 Деп. 1982. С. 11–24.
6. *Попкович Г. А., Адамович Т. П.* Обоснование содержания и формы лабораторного практикума по неорганической химии на химическом факультете университета // В сб. «Научные основы преподавания неорганической химии на химическом факультете». Деп. в НИИВШ, № 365–82 Деп. 1982. С. 44–56.
7. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И.* Формы включения элементов неорганического исследования в учебный процесс по неорганической химии на химическом факультете университета // В сб. «Научные основы преподавания неорганической химии на химическом факультете». Деп. в НИИВШ, № 366–82 Деп. 1982. С. 157–167.
8. *Дынич В. И., Лесникович А. И., Свиридов В. В., Толкачев Е. А.* Обучающе-исследовательский принцип в системе многоуровневого университетского образования. Минск : Выш. шк., 1997.
9. *Свиридов В. В.* Об учебной литературе, отвечающей требованиям обучающе-исследовательского принципа подготовки студентов // В сб. «Обучающе-исследовательский принцип в системе подготовки кадров: проблемы, поиски, решения». Минск, 1995. С. 74–82.

10. *Лесникович А. И., Тихонов Л. Н., Дынич В. И.* [и др.]. Концепция реализации обучающе-исследовательского подхода в системе многоуровневого университетского образования // В сб. науч. работ «Научно-исследовательский принцип в организации университетского образования». Минск, 1998, С. 148–162.

11. *Каратаева Т. П., Воробьева Т. Н.* Организация учебного процесса на химическом факультете Белгосуниверситета с использованием исследовательского принципа обучения // В сб. «Обучающе-исследовательский принцип в системе подготовки кадров: проблемы, поиски, решения». Минск, 1995. С. 40–51.

12. *Горошко Н. Н.* Принципы организации лабораторных работ по химии с элементами научного исследования для старшеклассников // В сб. «Научно-исследовательский принцип в организации университетского образования». Минск, 1998. С. 117–123.

13. *Свиридов В. В., Мычко Д. И.* Курсовая работа как средство активизации самостоятельной познавательной деятельности студентов // Педагогическое образование в классическом университете: проблемы и перспективы : материалы междунар. науч.-практ. конф. Минск : БГУ, 2000. Ч. 1. С. 75–76.

14. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И.* Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии : учеб. пособие. Минск : Изд-во БГУ, 1978.

15. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И.* Неорганический синтез. Минск : Універсітэцкае, 2000.

16. *Свиридов Д. В., Василевская Е. И., Логинова Н. В., Сергеева О. В.* Синтез неорганических соединений : учеб. пособие. Минск : БГУ, 2018.

17. *Свиридов В. В.* Идеализация объекта познания и ее роль в химии // Диалектический материализм как методология естественнонаучного познания. М., 1965. С. 266–272.

18. Сборник методических материалов по вопросам преподавания химии в высшей школе республики / Минвуз БССР, республик. учеб.-метод. кабинет, БГУ, БТУ. Минск, 1987.

19. Sviridov Readings – 2021 : Book of Abstracts of 9th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya // <https://elib.bsu.by/handle/123456789/260463>.

20. *Свиридов В. В., Адамович Т. П., Васильева Г. И.* [и др.]. Развернутая программа курса неорганической химии. Минск : БГУ, 1989.

21. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И.* Неорганический синтез : учеб. пособие. 2-е изд., испр. Минск : Універсітэцкае, 2000.

22. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И.* Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии : учеб. пособие. 3-е изд., перераб. и доп. Минск : Университетское, 1991.

23. *Мычко Д. И.* Роль научно-методического журнала «Хімія: праблемы выкладання» в развитии профессиональной культуры учителя химии // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 219–225.

24. *Адамович Т. П., Васильева Г. И., Мечковский С. А., Тыворский В. И.* Сборник олимпиадных задач по химии : кн. для учителя. Минск : Народ. асвета, 1988.

25. *Адамович Т. П.* Сборник упражнений и усложненных задач с решениями по химии. Минск : Выш. шк., 1979.

26. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Адамович Т. П., Тыворский В. И.* Сборник задач и упражнений по химии : учеб. пособие для 8–11-х классов средней школы. Минск : Народ. асвета, 1994.

27. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Адамович Т. П., Васильева Г. И. Сборник задач и упражнений по неорганической химии : пособие для учителя. Минск : Народ. ас-вета, 1985.
28. Цобкало Ж. А. Формы профориентационной работы университета в контексте непрерывности химического образования : материалы междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2021. С. 431–436.
29. Мясникович М. В., Лесникович А. И., Дедков С. М. Наука Беларуси на современном этапе: задачи и организация научной, научно-технической и инновационной деятельности. Минск : Беларус. навука, 2006.
30. Мычко Д. И., Литвинова С. А. Методические особенности проведения научно-практической конференции учащихся Минской области // Хімія: праблемы выкладання. 2010. № 1. С. 33–40.
31. Воробьева Т. Н., Каратаева Т. П., Кунцевич Н. И. Методические рекомендации по организации учебно-исследовательской и научно-исследовательской работы студентов (для преподавателей). Минск : БГУ, 1986.
32. Каратаева Т. П., Воробьева Т. Н. Организация учебного процесса на химическом факультете Белгосуниверситета с использованием исследовательского принципа обучения // Обучающе-исследовательский принцип в системе подготовки кадров: проблемы, поиски, решения. Концепция многоуровневой подготовки : материалы междунар. конф. Минск, 1997. С. 40–50.
33. Мычко Д. И. Обучающе-исследовательский принцип и его значение для средней школы // Хімія: праблемы выкладання. 2000. № 4. С. 35–45.
34. Мычко Д. И., Цобкало Ж. А., Трус Н. И. Теоретическая модель развития исследовательской культуры учащихся в системе «средняя школа – вуз» // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 271–276.
35. Мычко Д. И. Исследовательский подход как стратегия обучения в инновационном обществе // Хімія: праблемы выкладання. 2011. № 10. С. 3–17.
36. Мычко Д. И. Тенденции и приоритеты развития содержания и научно-методического обеспечения по учебному предмету «Химия» в условиях становления информационного общества // Біялогія і хімія. 2015. № 10. С. 3–9.
37. Цобкало Ж. А., Мычко Д. И. Развитие исследовательской деятельности учащихся при проведении обобщающего практикума // Химия в школе. 2003. № 8. С. 65–70.
38. Цобкало Ж. А., Мычко Д. И., Колевич Т. А. Химия: исследовательский практикум для учащихся Лицея БГУ / под ред. Д. И. Мычко. Минск : БГУ, 2003.
39. Цобкало Ж. А., Мычко Д. И. Как организовать исследовательскую деятельность школьников? // Хімія: праблемы выкладання. 2001. № 6. С. 74–92.
40. Мычко Д. И., Шелягович М. Ю., Шитько Л. И. Методические рекомендации к проведению факультативных занятий «Электричество и химия» по учебному предмету «Химия» X (XI) класс. [Электронный ресурс]. URL: http://adu.by/images/2017/08/Elektrichestvo_i_ximiya.pdf (дата обращения: 07.06.2021).
41. Мычко Д. И. Вопросы методологии и истории химии: от теории научного метода к методике обучения : пособие. Минск : БГУ, 2014.

*УДК 371+378.1***Ж. А. ЦОБКАЛО****ШКОЛА ЮНОГО ХИМИКА В СИСТЕМЕ
ПРОФОРИЕНТАЦИОННОЙ РАБОТЫ УНИВЕРСИТЕТА:
ПРОПЕДЕВТИЧЕСКИЙ ПОДХОД***Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Рассмотрены современные проблемы профориентации школьников и студентов на химическом факультете БГУ. Представлены основные этапы, формы реализации и участники системы профориентационной работы современного университета. Особое внимание уделено Школе юного химика и новым формам профориентационной работы: пропедевтическим курсам, участию школьников в студенческих воспитательных мероприятиях, однодневным стажировкам для студентов в формате Shadow day и др. Показана роль пропедевтического подхода в обучении химии, предложены возможные направления совершенствования системы профориентационной работы на химическом факультете.

Modern problems of vocational guidance for schoolchildren and students at the Chemical Faculty of BSU are considered in the article. The main stages, forms of implementation and the participants of the modern university's professional orientation work system are presented. Special attention is paid to the School of Young Chemist and new forms of career guidance which are propaedeutic courses, participation of schoolchildren in student educational activities, one-day internships for students in the Shadow day format, etc. The role of the propaedeutic approach in chemistry teaching is shown, possible directions for improving the system of vocational guidance work at the Chemical Faculty are proposed.

Ключевые слова: Школа юного химика; профориентационная работа; профориентация; пропедевтика в обучении химии; формы профориентационной работы.

Keywords: School of Young Chemist; vocational guidance work; career guidance; propaedeutics in chemistry teaching; forms of vocational guidance work.

В нашей стране, как и во всем мире, образование становится основной движущей силой социального и экономического развития современного общества. Многие авторы, изучая проблемы, сопровождающие реформы в образовании, проводимые в последние годы, отмечают резкое падение интереса учащихся средних учебных заведений к исследованиям, науке и, как следствие, получению высшего образования. В связи с этим особую значимость приобретает профориентационная работа, в рамках которой следует уделять внимание знакомству обучающихся со значимостью науки в обществе, формированию готовности к труду, осознанному выбору профессии.

Проблема организации системы профориентационной работы в высшей школе сегодня приобретает новое звучание, это обусловлено динамично раз-

вивающимся рынком труда и непрерывным реформированием системы образования. Используемые формы и методы профориентационной работы в большинстве нуждаются в обновлении и оптимизации в связи с изменяющимися условиями образовательной и профессиональной среды.

Вопросам профессиональной ориентации молодежи посвящен ряд научно-исследовательских и методических работ [1–4]. В настоящее время ученые рассматривают социально-профессиональное становление не только как выбор профессии, но и как выбор формы образования, типа учебного заведения. Такой подход способствует ориентации на высшее образование, ценности образования и профессии в сознании молодежи, ее образовательных планов. Проводимые исследования, посвященные рынку труда молодежи и вопросам перехода «учеба — работа», акцентируют внимание на необходимость формирования системы высшего образования, предусматривающей содействие трудоустройству студентов.

При этом недостаточно изученными остаются вопросы институционального оформления комплексной работы по профессиональной ориентации. В научных трудах практически отсутствуют комплексные исследования, посвященные анализу форм, субъектов, способов реализации профессиональной ориентации в системе высшего образования, а также взаимосвязи работы по профориентации и трудоустройству студентов и выпускников.

СИСТЕМА ПРОФОРИЕНТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

На химическом факультете БГУ на основе многолетнего опыта осуществления профориентационной работы сформировалась многоуровневая профориентационная система деятельности, направленная на поэтапное вовлечение в образовательный процесс всех заинтересованных в обучении химии субъектов: дошкольников, младших школьников, школьников средних и старших классов, их родителей, учителей, преподавателей учреждений, обеспечивающих высшее образование, будущих работодателей. Для профориентации также привлекаются методисты, психологи и сотрудники библиотеки.

Система профориентационной работы успешно функционирует только тогда, когда на всех этапах обучения (средняя школа — вуз — последиplomное обучение) она базируется на одних и тех же фундаментальных принципах. Иными словами, чтобы быть эффективной, система должна обладать преемственностью.

Преемственность в профориентационной деятельности химического факультета обеспечивается через ее непрерывную поэтапную реализацию и использование форм работы, отвечающих запросам участников профориентационного процесса и задачам каждого профориентационного этапа в полном соответствии с нормативно-правовой базой Республики Беларусь [5].

На первом *мотивационном* этапе для дошкольников и школьников начальной школы инициаторами и организаторами профориентационной деятельности являются студенты и преподаватели химического факультета. Используются следующие формы работы:

- выступления в школах с эффектным демонстрационным экспериментом, познавательными сообщениями;
- ознакомительно-занимательные экскурсии на химический факультет;
- проведение занятий в формате объединения по интересам для младших школьников «Я исследую мир»;
- привлечение к участию при выполнении старшими школьниками прикладных проектов.

Подготовительный этап профориентационной работы для школьников 5–6-х классов с участием преподавателей и студентов химического факультета реализуется в рамках проведения:

- пропедевтических курсов «Удивительная химия» и «Экологическая химия»;
- образовательных встреч с научно-познавательными выступлениями участников проекта «Виртуозы химического эксперимента»;
- подготовки и участия с докладами в конференции химического факультета для школьников «Первый шаг к науке»;
- экскурсий в музеи, научные и учебные лаборатории химического факультета;
- химических тематических вечеров и творческих выступлений студентов для школьников.

На *установочном* этапе для учащихся 7–11-х классов проводятся:

- занятия по различным направлениям в Школе юного химика;
- подготовка, консультация и руководство научно-исследовательской работой школьников;
- конкурсы в формате «Что? Где? Когда?»;
- очно-заочные курсы «Абитуриент химического факультета»;
- подготовка школьников к олимпиадам по химии, конкурсам, турнирам;
- Дни открытых дверей факультета;
- экскурсии «Твой шаг в химическую профессию»;
- профориентационные видеоконференции (встречи с будущими работодателями);
- методическое и консультационное сопровождение процесса подготовки к вступительной кампании в университет, для которых используются не только очные встречи и беседы, но и интернет-площадки: социальные сети и сайт химического факультета БГУ;
- факультативные занятия в школах;
- экологическая конференция школьников «Раннее формирование экологического образа жизни» в рамках Студенческого экологического конгресса StEC;
- привлечение школьников к участию в студенческих проектах БГУ (Эко-стиль БГУ, Виртуозы науки БГУ, Shadow day BSU — Цень на дзень БДУ, Студент на неделю БГУ, Дни карьеры на химфаке и др.);

- выполнение научно-исследовательских работ и проектов химического и междисциплинарного характера.

Работы школьников, выполненные на базе химического факультета, заслуживают самых высоких оценок и наград не только на республиканских, но и на международных конкурсах и конференциях [6]. В последующем многие такие школьники поступают в БГУ и продолжают заниматься научно-исследовательской деятельностью.

Необходимо отметить, что тесное взаимодействие высшей и средней школы позволяет повысить эффективность профориентационной работы [7, 8].

Профориентация играет важную роль не только на этапе выбора будущей профессии учащимися, но и в процессе обучения в учреждениях высшего образования.

Поступившие на химический факультет студенты становятся не только организаторами профориентационной работы со школьниками, но и сами активно вовлекаются в этап *профессиональной подготовки*, на котором в ходе формирования узкопрофессиональных и трансверсальных компетенций у обучаемых происходят самоопределение в учебно-профессиональном поле и кристаллизация профессиональной направленности. Здесь используются следующие формы профориентационной работы:

- решение ситуационных и контекстных задач проводится на практических и лабораторных занятиях преимущественно в рамках спецкурсов и курсов по выбору, но иногда используется и при изучении базовых курсов;

- проведение профессионально-ролевых игр на практических занятиях по химии и методике преподавания химии;

- построение профориентационного профиля студента, осуществляемое преподавателями факультета и заместителем декана по профориентационной работе химического факультета с привлечением Психологической службы БГУ на протяжении всего периода обучения студентов на химическом факультете. Фронтальный (общий для всех студентов) профиль отражается в плане профориентационной работы, по желанию студентов также может быть разработан их персональный профориентационный профиль;

- написание эссе «Работа моей мечты», осуществляемое студентами 2-го курса в рамках прохождения учебно-ознакомительной практики;

- интерактивные встречи с работодателями;

- экскурсии в научные лаборатории и на химические предприятия;

- стажировки в организациях-заказчиках кадров;

- учебно-ознакомительная практика (2-й курс),

- производственная и преддипломная практика (выпускной курс);

- консультационное сопровождение трудоустройства на первое место работы по специальности;

- участие в создании видеороликов и рекламных буклетов о химическом факультете, его презентация школьникам и их родителям;

- работа в организациях-заказчиках кадров.

Дополнительно для студентов направления «научно-педагогическая деятельность» используются формы:

- студенческие методические семинары и взаимные консультации в формате «студенты – студентам»;
- образовательный курс «Виртуозы химического эксперимента»;
- курс по выбору «Профориентационная работа в средней и высшей школе».

Участниками профориентационного процесса на всех этапах работы со школьниками и студентами являются учителя. Для них также проводятся встречи с преподавателями факультета, консультации и совместные мероприятия. Особое внимание уделяется взаимодействию представителей химического факультета с учителями химии. В системе профориентационной работы университета предусмотрен этап содействия их *профессионализации* и развитию педагогического мастерства.

Учителя химии проводят мастер-классы для студентов педагогической специализации, будущие учителя химии посещают открытые уроки и проходят практику с участием учителей, методистов, которые являются менторами-профессионалами.

В свою очередь, для учителей химии преподаватели химического факультета публикуют методические статьи, создают методические рекомендации по работе с одаренными школьниками, проводят лекции, практические и лабораторные занятия, консультации по вопросам организации научно-исследовательской работы школьников, подготовке к олимпиадам, профориентационной работы учителя химии.

Этап *профессионального становления и самоопределения* в профессии, развитие педагогического мастерства и наставничества также важен и для преподавателей университета. Система профориентационной работы на данном этапе предлагает такие формы, как участие в научно-методических семинарах, научно-практических конференциях, публикация методических статей, посвященных образовательному процессу в высшей школе, стажировки, курсы повышения квалификации и переподготовки.

Многоуровневая профориентационная система уделяет внимание всем участникам профориентационного процесса, при этом наиболее значимой целевой аудиторией для химического факультета являются школьники как потенциальные химики и будущие преподаватели химии. Ключевую роль в работе с ними на протяжении многих лет играет, несомненно, Школа юного химика.

СТАНОВЛЕНИЕ ШКОЛЫ ЮНОГО ХИМИКА НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ БГУ

Цель работы Школы юного химика – развитие творческой активности учащихся, формирование системы химических знаний и мотивации к изучению химии для дальнейшего поступления на химический факультет или другие учреждения образования с изучением химии.

Работа Школы юного химика направлена на решение следующих задач:

- ознакомление учащихся с предметной областью основных химических дисциплин;
- развитие у школьников навыков критического мышления и логики рассуждения, прогностических способностей, умения рационально подходить к решению проблемных ситуаций, четко и последовательно выражать свои мысли;
- формирование системы химических знаний, необходимых для успешного обучения по специальности «Химия» и смежным специальностям;
- формирование опыта исследовательской деятельности и развитие самообразовательных способностей;
- информирование учащихся и их родителей о специфике обучения на химическом факультете и перспективах последующего трудоустройства.

Идея проведения занятий со школьниками на базе химического факультета БГУ принадлежала заведующему кафедрой неорганической химии, будущему академику Вадиму Васильевичу Свиридову. В 1969 г. первые девятиклассники были приглашены в кружок «Юный химик», работу которого координировала кандидат химических наук, доцент Таисия Петровна Адамович. Помимо лекционных и практических занятий по решению конкурсных задач внимание уделялось выполнению лабораторных работ. Школьники выполняли синтез неорганических веществ, осваивали методы очистки, качественного анализа и исследования свойств полученных веществ.

В разные годы занятия в кружке «Юный химик» проводили преподаватели всех кафедр химического факультета, но основной преподавательский состав включал представителей кафедры неорганической химии. Важно отметить, что многолетний опыт этой кафедры в реализации обучающе-исследовательского принципа в образовательном процессе вуза успешно был использован и адаптирован к процессу преподавания химии для школьников [9–14].

В первые годы в кружке, позиционировавшемся как форма работы с одаренной молодежью, занимались преимущественно участники олимпиадного движения, потом количество учащихся постепенно увеличивалось. Для зачисления требовалось принести из школы рекомендацию, в которой подтверждался высокий уровень школьных знаний по химии, участие в олимпиадах, конкурсах, конференциях для школьников.

На протяжении нескольких десятилетий с середины 1980-х до конца 2010-х гг. руководителем кружка «Юный химик» и основным преподавателем в нем был кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Николай Николаевич Горошко. Именно на этот период приходится расширение целевой аудитории юных химиков, мотивируемой к изучению химии. В кружок начали приглашать учащихся не только старших, но и 7–8-х классов. Исключительными были случаи, когда приходили ученики средней школы, но и для них у Николая Николаевича всегда находились адаптированный эксперимент и несложные задачи. Со временем кружок стал школой «Юный химик», обучение в которой было рассчитано на трехлетний период [15].

Первый год обучения был направлен на устранение пробелов в теоретических химических знаниях и развитие практических умений, необходимых школьникам при изучении химии. При этом уделялось внимание формированию критического отношения к получаемой информации, приобретению навыка работы с литературой, а также умений решать задачи, осуществлять поиск причинно-следственных связей в изучаемом материале, выполнять экспериментальные работы с элементами исследования.

Программа второго года обучения предусматривала увеличение удельного объема времени, отводимого для лабораторных работ, повышение их сложности, степени самостоятельности выполнения и интерпретации результатов. Теоретический материал повторялся, но уже на более высоком уровне и дополнялся вопросами, связанными с актуальными тенденциями развития химии, рассмотрением химических производств и их влияния на окружающую среду. Наиболее подготовленные слушатели второго года обучения писали реферативные работы и привлекались к выполнению небольших экспериментальных исследовательских работ, проводимых, как правило, по тематикам научных исследований кафедр химического факультета.

Проведение научно-исследовательской работы являлось предпочтительной формой подготовки для слушателей заключительного третьего года обучения.

В рассматриваемый период количество учащихся в школе «Юный химик» возросло до нескольких десятков человек, образовательный процесс носил преимущественно исследовательский характер. Важно отметить, что вокруг себя Николай Николаевич сплотил учеников самого разного уровня подготовки, использовал индивидуальный подход, активные формы обучения и взаимного обучения школьников. Доброжелательность и отзывчивость педагога ценится всеми юными химиками, до сих пор они с удовольствием посещают его индивидуальные консультации, которые проходят в творческой созидательной атмосфере.

Существенным достижением за последние годы является диверсификация направлений, по которым ведется преподавание в Школе юного химика. Интерес к обучению в школе ежегодно проявляют более двухсот человек, каждый из которых, независимо от степени сформированности когнитивных компетенций и усвоения химических знаний, может выбрать одно из существующих направлений и учиться на доступном для себя уровне.

Наряду с преподавателями химического факультета к проведению занятий со школьниками традиционно привлекаются магистранты и аспиранты химического факультета, в последние годы самое активное участие в работе Школы юного химика принимают также и студенты-химики. Это бывшие участники республиканских и международных олимпиад, выпускники Школы юного химика, студенты, занимающиеся научно-исследовательской работой, актив Студенческого совета по качеству образования химического факультета.

В Школе юного химика в настоящее время реализуется многоуровневая система работы со школьниками.

Подготовительный (пропедевтический) этап обучения осуществляется для учащихся 5–6-х классов. Для них проводятся курс «Удивительная химия», ориентированный на изучение прикладных вопросов химии, использование химических знаний и опыта экспериментальной деятельности в повседневной жизни, и курс «Экологическая химия» для желающих познакомиться с основами экологической грамотности, принципами зеленой химии и принять участие в создании экологического проекта.

Для учащихся 7–8-х классов предназначен курс «Введение в химию», который ориентирован на систематическое изучение основных вопросов общей химии и знакомство с составом, строением, свойствами и применением основных классов неорганических веществ. Этот курс является мотивационным и формирующим будущий контингент учащихся Школы юного химика следующего этапа.

Основными для учащихся 9–11-х классов являются последовательно изучаемые курсы «Неорганическая химия» и «Органическая химия», уровень обучения на которых можно охарактеризовать как повышенный. Для тех, кто предпочитает решать конкурсные и олимпиадные задания, выходить далеко за пределы школьной программы, предназначен курс «Химия: углубленный уровень». Зачисление на занятия по этим курсам происходит на основе тестирования исходного уровня подготовки школьников, а также индивидуального собеседования после прохождения так называемого «адаптационного периода» обучения в Школе юного химика. Если учащиеся не проходят начальный тест, то они могут посещать дополнительные консультационные занятия, на которых обсуждаются те вопросы, по которым у них возникли сложности. Для учащихся, которые не имеют возможности посещать занятия школы очно, существует возможность обучения дистанционно в рамках курса «Химический интенсив».

Для всех учащихся основных курсов предусмотрено проведение химического практикума, в рамках которого они осваивают методы синтеза и очистки веществ, проводят распознавание неорганических и органических веществ. Для учащихся углубленного уровня изучения химии предусмотрен практикум по аналитической химии, направленный на изучение методов качественного и количественного анализа веществ. Особое внимание на занятиях уделяется различным видам титриметрического анализа.

Современные тенденции развития образования, такие как открытость, поликультурность, мобильность, цифровизация, вносят требования к модернизации и расширению возможностей обучения в Школе юного химика.

Уже начали работу пробные дистанционные курсы, которые позволили привлечь к сотрудничеству с химическим факультетом школьников, которые только удаленно могут изучать общую, неорганическую и органическую химию.

Ведется апробация дистанционных курсов для школьников по экологической химии, исследовательского лабораторного практикума для школьной

лаборатории и практикума для домашнего эксперимента. В перспективе разработка курса современной прикладной химии и совместно с географами межпредметного курса по основам геохимии, а также проведение дистанционных олимпиад по химии.

ПРОПЕДЕВТИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Одним из важных подходов, формирующих устойчивую мотивацию к наукам, развитию образовательных компетенций, необходимых для эффективного обучения учебных дисциплин, является пропедевтика. *Пропедевтика* (от греч. προπαίδειο – предварительно обучаю) – введение в какую-либо науку, предварительный вводный курс, систематически изложенный в сжатой и элементарной форме [16].

В широком смысле пропедевтикой обучения в вузе является весь школьный период изучения химии. Однако начальную профориентацию на химические профессии необходимо начинать еще до начала изучения учебной дисциплины в рамках школьной программы, т. е. до 7-го класса. Важно обратить внимание на то, что познавательный интерес к химии, исследовательский стиль поведения характерен для детей младшего школьного возраста, следовательно, можно рассматривать возможность проведения с ними профориентационных экскурсий, разовых занятий, выполнение проектов, ориентированных на химию, а в 5–6-х классах можно переходить к систематической химической пропедевтике [17].

Приоритетное место в этой системе занимают, как говорилось в данной статье ранее, пропедевтические курсы для 5–6-х классов «Удивительная химия» и дополнительный к ним курс «Экологическая химия».

Школьники знакомятся с основами химии, формируют внутреннюю мотивацию к получению химических знаний, получают опыт исследовательской деятельности, а также развивают личностные качества, способствующие дальнейшему успешному выбору и освоению химической профессии.

Формы реализации пропедевтической работы весьма разнообразны, что позволяет учащимся освоить учебный материал и содержание учебного предмета, проявляя творческую активность и самостоятельность.

Пропедевтические курсы пользуются большой популярностью, поскольку проводятся с обязательным использованием на каждом занятии как демонстрационного учительского, так и ученического эксперимента. По согласованию с родителями, которые с удовольствием участвуют в подготовке и обсуждении пропедевтических занятий, возможно также выполнение домашнего химического эксперимента. Для этого выбираются безопасная методика и нетоксичные реактивы, эксперимент проводится обязательно в присутствии взрослых, отвечающих за соблюдение всех норм безопасного поведения. Так, например, школьники с удовольствием исследуют индикаторные свойства растений, создают краски на их основе, растят кристаллы из раствора поваренной соли, создают своими руками суспензии, эмульсии, аэрозоли.

Дополнительно со школьниками на занятиях проводится моделирование простейших молекул, конструирование несложных приборов и установок для выполнения эксперимента, также используются игровые формы работы: создаются пазлы (подбери металл-кислотный остаток), кроссворды, составленные по изученным понятиям, решаются ребусы и другие головоломки. Юные химики создают рисунки, сказки, стихи и даже комиксы по изученной теме. Например, чтобы запомнить названия гомологического ряда алканов, из начальных слогов названий насыщенных углеводородов было составлено стихотворное мнемоническое правило:

**Метафорой этой пропахли бутоны,
Пень на Гектаре, Гепард Оконный.
Нонсенс Декламации — алканов популяция.**

Пропедевтическими курсами по отношению к обучению в университете являются дистанционный курс «Химический интенсив» и очно-заочные занятия «Абитуриент химического факультета». Первый курс направлен на систематизацию школьного курса химии. Учащимся на интернет-площадке последовательно выкладывается теоретический материал по изучаемой теме, затем школьники получают практическое задание, выполняют его и отправляют преподавателю. После проверки работы школьники получают информацию, где были допущены ошибки, что необходимо еще раз повторить, чтобы самостоятельно их исправить. Если снова задание решить не получается, то учащиеся получают подробный анализ хода решения задания и рекомендации, какие аналогичные задания необходимо решить, чтобы усвоить изучаемый раздел. Уделяется внимание нестандартным заданиям, требующим ухода от алгоритмов, стереотипов и заданий, ориентированных на использование критического мышления, исследовательского, а также творческого подхода.

Самым простым примером такого задания являются вопросы: «Какие химические концепции, теории, правила не имеют исключений?», «Какова формула органического вещества с молярной массой 24 г/моль?», «Какое вещество в лаборатории можно использовать для утилизации пролитых на стол и кислот, и щелочей?».

К более сложным заданиям можно отнести: «Предположите, какое вещество подвергалось гидролизу, если в продуктах одновременно обнаружены уксусный альдегид и уксусная кислота (или оксалат калия совместно с фенолятом калия)», «Приведите примеры гидролиза бинарных неорганических соединений, сопровождающегося изменением степени окисления элементов», «Придумайте вопрос, на который можно получить следующий однозначный ответ: «только кремниевая кислота», «все кислоты (соли, основания)», «только при нагревании».

Учащиеся очень любят отвечать на вопросы «с подвохом»: «Какой газ самый легкий?», а после ответа «водород» на следующий: «А какое твердое вещество самое легкое?».

Немногие школьники замечают, что иногда вопрос задаются так, чтобы оценить их внимательность, например, вопрос «Сколько воды необходимо прилить к 1 литру одномолярной серной кислоты, чтобы получить децимолярную серную кислоту?» направлен не на проверку умения проводить расчеты, а на знание правил разбавления кислот и недопустимость предложенного порядка сливания.

Пропедевтикой к осознанному выбору будущего места трудоустройства является также систематическая работа по формированию готовности к труду, к самообразованию студентов и школьников. Для этого им предоставляется возможность познакомиться с особенностями работы химиков в различных по виду деятельности организациях и на предприятиях не только в Республике Беларусь, но и за рубежом.

Помимо учебно-ознакомительной, производственной и преддипломной практики студенты принимают участие в однодневных стажировках и интерактивных экскурсиях в формате Shadow day. Такая возможность недавно появилась и у слушателей Школы юного химика.

Наблюдение в течение рабочего дня за тем, что делают и как выполняют свои должностные обязанности химики, позволяет сложить личное впечатление о будущем месте работы, задать в конце стажировки сотруднику, с которым проведен такой Shadow day, вопросы, конкретизирующие специфику деятельности химика, и сделать осознанный выбор места будущего трудоустройства. Такой формат позволяет увидеть профессию химика во всем ее многообразии. Это могут быть ученые, химики-инженеры, химики-технологи, учителя, преподаватели, сотрудники химической лаборатории, химики-программисты или тестировщики химического программного продукта и даже менеджеры по продажам химического оборудования, посуды, реактивов или лекарственных средств, а также химики-руководители различных подразделений.

Удаленный формат Shadow day позволяет в цифровом формате прямого эфира (стрима) «посетить» рабочие места в организации, куда попасть очно не представляется возможным, например, в силу повышенных требований к стерильности в помещении, удаленности от места учебы, эпидемиологической обстановки или необходимости длительного получения допуска медицинского или юридического характера.

Дистанционный формат наряду с очным используется на химическом факультете при проведении Дней карьеры, которые могут посещать не только студенты химического факультета, но и школьники.

К проведению профориентационной работы со школьниками активно привлекаются студенты, обучающиеся по специальности «Химия: научно-педагогическая деятельность» [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетний опыт реализации профориентационной деятельности на химическом факультете БГУ позволил сформировать эффективную систему работы со школьниками, студентами, представителями учреждений образования, институтов развития образования и повышения квалификации, ор-

ганизаций-заказчиков кадров. Данной системе свойственны вариативность, адаптивность, рефлексивность и динамичность.

Формы профориентационной работы, используемые на химическом факультете БГУ, носят интерактивный характер, что способствует профессиональному самоопределению и осознанному выбору направления будущей трудовой деятельности, профессиональному развитию и становлению всех участников профориентационного процесса. Важным условием успешной реализации системы профориентационной работы современного университета является использование пропедевтического подхода в ее функционировании.

Существующая система профориентационной работы химического факультета показала свою эффективность как в работе с абитуриентами, так и со студентами, что нашло отражение в следующем:

- интерес к химической профессии и желание поступать на химический факультет ежегодно проявляет несколько сотен школьников;
- в ходе анкетирования первокурсников практически все отмечают, что посещали профориентационные мероприятия химического факультета или являлись учащимися Школы юного химика;
- количество вакансий для молодых специалистов на рынке химического труда в последние годы стало существенно превышать количество студентов выпускного курса химического факультета;
- однодневные стажировки в формате Shadow day и профконсультирование накануне прохождения практики повысили степень удовлетворенности выпускников факультета выбранным местом трудовой деятельности.

Расширение и диверсификация профориентационных услуг, интеграция функционирующих образовательных офлайн- и онлайн-платформ, предоставление возможности для самостоятельного выбора учащимися и обеспечение им условий для творческого саморазвития, включение в профориентационную деятельность большого количества специалистов (педагогов, психологов, родителей, работодателей и др.) позволило сформировать профориентационную экосистему, которая постоянно обновляется и оптимизируется: внедряются новые формы и средства работы, уделяется внимание профессиям, смежным с химическими. Такая экосистема обеспечивает непрерывность профориентационного самоопределения и становления обучающихся и является неотъемлемым элементом образовательного и воспитательного процесса современного университета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Деревянко Ю. Н., Селицкая С. В., Шамукова Н. В. Современный подход к профориентационной работе в вузе // Выш. шк. 2013. № 6. С. 40–42.
2. Чарушина Е. И. Организация профориентационной работы в высшей школе: аспекты, проблемы, решения // Вестн. Череповец. ун-та, 2017. № 6. С. 190–195.
3. Вразнова М. Н. Система профессиональной адаптации студентов технических вузов в условиях взаимодействия «вуз–предприятие» : дис. ... д-ра пед. наук : 13.00.08. Казань, 2005.

4. *Клячко Т. Л.* Новые тенденции в развитии образования // Университетское управление: практика и анализ. 2016. № 105. С. 28–34.

5. Концепция развития профессиональной ориентации молодежи в Республике Беларусь [Электронный ресурс] : постановление Министерства труда и социальной защиты Республики Беларусь, Министерства экономики Республики Беларусь, Министерства образования Республики Беларусь, 31 марта 2014 г. № 15/27/23 // Интернет-портал Министерства образования Республики Беларусь. URL: https://edu.gov.by/sistema-obrazovaniya/glavnoe-upravlenie-obshchego-srednego-doshkolnogo-i-spetsialnogo-obrazovaniya/srennee-obr/proforientatsionnaya-rabota-s-uchashchimisya/index.php?sphrase_id=121379 (дата обращения: 01.05.2021).

6. *Цобкало Ж. А., Телеш Е. С., Воробьева Т. Н.* Организация научно-исследовательской работы школьников по теме «Осаждение из растворов цветных медьсодержащих покрытий на цинк» // Хімія: праблемы выкладання. 2005. № 7. С. 45–57.

7. *Пинский А. А., Кравцов С. С., Водянский А. М.* [и др.]. Цели, содержание и организация предпрофильной подготовки в выпускных классах основной школы. Рекомендации директорам школ, руководителям региональных и муниципальных управлений образованием. М. : ВШЭ, 2003.

8. *Цобкало Ж. А., Свиридов Д. В.* Подготовительные курсы «Абитуриент химического факультета» в рамках сотрудничества «школа — вуз» // Біялогія і хімія. 2015. № 1. С. 2–4.

9. *Свиридов В. В.* Об учебной литературе, отвечающей требованиям обучающе-исследовательского принципа подготовки студентов // В сб. «Обучающе-исследовательский принцип в системе подготовки кадров: проблемы, поиски, решения». Минск, 1995. С. 74–82.

10. *Каратаева Т. П., Василевская Е. И.* Обучающе-исследовательский подход как способ активизации познавательной деятельности студентов // Университетское образование: от эффективного преподавания к эффективному учению. Минск : Пропилей, 2002. С. 147–157.

11. *Свиридов В. В., Каратаева Т. П., Василевская Е. И., Логинова Н. В.* Методические рекомендации авторам учебно-методической литературы, необходимой для реализации обучающе-исследовательского подхода при подготовке специалистов // Рэалізацыя навучальна-даследчага прынцыпу ў сістэме шматузроўневай універсітэцкай адукацыі : зб. навук.-метад. матэрыялаў. Мінск : БДПУ, 2000. С. 18–37.

12. *Василевская Е. И., Воробьева Т. Н., Логинова Н. В., Стрельцов Е. А.* Обучающе-исследовательский подход как основа создания учебно-методического комплекса по неорганической химии для студентов химического факультета Белгосуниверситета // Актуальные вопросы научно-методической работы: многоуровневая система подготовки специалистов : материалы междунар. науч.-метод. конф., 3–4 апр. 2003 г., Гомель, 2003. Ч. 1. С. 107–109.

13. *Воробьева Т. Н., Василевская Е. И.* Направления и результаты научно-методической работы на кафедре неорганической химии БГУ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 177–188.

14. *Мычко Д. И.* Обучающе-исследовательский принцип и его значение для средней школы // Хімія: праблемы выкладання. 2000. № 4. С. 35–45.

15. *Горошко Н. Н.* Методические рекомендации по организации работы со школьниками в вузах // Рэалізацыя навучальна-даследчага прынцыпу ў сістэме

шматузроўневай універсітэцкай адукацыі : зб. навук.-метад. матэрыялаў. Мінск : БДПУ. 2000. С. 62–73.

16. Пропедевтика / Большой энциклопедический словарь [Электронный ресурс]. URL: <https://www.vedu.ru/bigencdic/50782/> (дата обращения: 01.05.2021).

17. Цобкало Ж. А., Маспанова А. Л. Пропедевтика в обучении химии как форма профориентационной работы // Инновационные идеи и методические решения в преподавании естественных наук : материалы Всерос. науч.-метод. конф., 28–29 нояб. 2017 г. ; Иван. гос. хим.-технолог. ун-т. Иваново, 2017. С. 146–147.

18. Цобкало Ж. А. Формирование опыта профориентационной деятельности при подготовке учителя химии // Актуальные проблемы химического образования в средней и высшей школе : сб. науч. ст. / под ред. Е. Я. Аршанского. Витебск : ВГУ, 2018. С. 321–323.

Поступила в редакцию 12.05.2021

РЕЗЮМЕ

УДК 546+544.7+535.37

Артемьев М. В. Нанонинженерия двумерных коллоидных полупроводниковых нанокристаллов халькогенидов металлов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 9–32.

Полупроводниковые квантовые нанопластины, синтезируемые методами коллоидной химии, обладают уникальными оптическими свойствами, которыми можно управлять посредством контроля их химического состава, дискретной толщины и поверхностного лигандного монослоя. Замена поверхностного монослоя карбоновых кислот на алифатические тиолы позволяет влиять на степень искажения кристаллической решетки нанопластин и положение их энергетических уровней. Формирование плотноупакованного монослоя алифатических лигандов приводит к самоорганизации коллоидных нанопластин в слоистые агрегаты. Латеральное упорядочение нанопластин на плоских субстратах позволяет получать пространственно-направленное излучение. Формирование нанопластин с экзотической морфологией типа «ядро–крылья» демонстрирует эффект фотонной антенны для гетеронаноструктур I типа и появление не прямых оптических переходов с большими стоксовыми сдвигами для структур II типа. Изменение условий осаждения второй субфазы может приводить к формированию вместо гетероструктур типа «ядро–оболочка» и «ядро–крылья» более экзотических структур типа «ядро–отростки» с эффектом фотонной антенны.

Библиогр. 20 назв., ил. 15.

Artemyev M. V. Nanoengineering of two-dimensional metal chalcogenide colloidal semiconductor nanocrystals // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 9–32.

Semiconductor quantum nanoplates synthesized by colloidal chemistry methods possess unique optical properties that can be controlled by varying their chemical composition, discrete thickness, and surface ligand monolayer. Replacing surface carboxylic acids with aliphatic thiols makes it possible to affect the distortion of the crystal lattice of nanoplates and the position of their energy levels. The formation of a close-packed monolayer of aliphatic ligands leads to self-organization of colloidal nanoplates into layered aggregates. Lateral ordering of nanoplates on flat substrates makes it possible to generate spatially directed radiation. The formation of nanoplates with exotic morphology of the “core–wing” type demonstrates the effect of a photonic antenna for type I heteronanostructures and the appearance of indirect optical transitions with large Stokes shifts for type II structures. Changing the deposition conditions of the second subphase can lead to the formation of more exotic structures of the “core–legs” type with the effect of a photonic antenna instead of “core–shell” and “core–wings” heterostructures.

УДК 541.138

Боковец А. С., Анискевич Е. Н., Рагойша Г. А., Цынцару Н., Цесиулис Х., Стрельцов Е. А. Электрохимия материалов $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ со сверхрешеточной структурой // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 33–46.

Электрохимия предоставляет эффективный способ формирования атомных слоев металлов на халькогенидах металлов при потенциале, большем равновесного потенциала $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. Слоистая структура кристаллов халькогенида в случае теллу-

рида висмута дает дополнительную возможность объединения двух адатомных слоев висмута в бислой, внедряемый в ходе электроосаждения теллурида висмута по плоскостям Ван-дер-Ваальса слоистой структуры. В статье рассмотрен разработанный с учетом этой возможности метод импульсного электросинтеза сверхрешеточных структур $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, перспективных в качестве основы новых термоэлектрических материалов. Показаны также процессы электрохимического модифицирования этих сверхрешеточных материалов с использованием селективного анодного окисления в них бислоев висмута. С. 33–46.

Библиогр. 36 назв., ил. 8.

Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Tsyntsaru N., Cesiulis H., Streltsov E. A. Electrochemistry of $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ materials with superlattice structure // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 33–46.

Electrochemistry provides an efficient method of metal adlayer electrochemical deposition onto metal chalcogenide above the reversible potential $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. The layered structure of chalcogenide crystals in the case of bismuth telluride provides the additional opportunity of joining the two bismuth adlayers in a bilayer which is introduced in van der Waals planes of bismuth telluride crystal structure during electrodeposition. The paper presents the results of experimental implementation of this opportunity in the method of pulsed electrodeposition of $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ superlattices which are attractive as a starting material in new thermoelectric materials design. Also, prospects of electrochemical modification of such superlattices are discussed based on results of selective anodic oxidation of bismuth bilayers in the superlattices.

УДК 546.261; 669.018.4; 541.183

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., Azarko I. I., Micusik M., Aniskevich A. N. Получение MAX-фазы Ti_3AlC_2 в вакууме, ее структурная характеристика и формирование из нее пленок $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 47–64.

Исследовано влияние температуры и длительности прогрева прекурсоров на формирование фазы Ti_3AlC_2 (MAX-фаза) в вакууме. Установлено, что в вакууме оптимальной температурой синтеза с минимальным количеством примесных фаз является 1300 °C (0,5 ч). Фазовый состав, структура и состояние поверхности исследованы методами РФА, СЭМ, РФЭС, ЭПР, КР и ИК-спектроскопии. Выявлено, что в структуре Ti_3AlC_2 формируются углеродные вакансии и на поверхности кристаллитов Ti_3AlC_2 присутствуют атомы Ti, C, Al в окисленном состоянии. 2D-частицы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) получены из синтезированной MAX-фазы Ti_3AlC_2 . Показано, что из коллоидного раствора $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ возможно формирование тонких пленок, характеризующихся высокой удельной электропроводностью (0,3 МСм/м).

Библиогр. 27 назв., ил. 9, табл. 5.

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., Azarko I. I., Micusik M., Aniskevich A. N. Synthesis of Max-phase Ti_3AlC_2 under vacuum, its structural characterization and formation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ films (MXene) // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 47–64.

The effect of temperature and time of heating on the formation of Ti_3AlC_2 phase (MAX phase) under vacuum has been studied. It was found that the optimum synthesis temperature of Ti_3AlC_2 under vacuum was 1300 °C (0.5 h). The MAX phase with a minimum amount of impurities was obtained under such conditions. The phase composition, structure and state of

the surface were studied by XRD, SEM, XPS, EPR, Raman and IR spectroscopy. It was found that carbon vacancies are formed in the Ti_3AlC_2 structure and Ti, C, Al atoms are present in oxidized state on the surface of Ti_3AlC_2 crystallites. $2D Ti_3C_2T_x$ particles were prepared from the synthesized MAX phase. Thin films were prepared from the $Ti_3C_2T_x$ colloidal solution. The thin films were characterized by high electrical conductivity (0.3 MS/m).

УДК 54.03; 54.16

Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К., Мальтанова А. М., Гаевская Т. В., Курило В. С. Эпоксидные композиты, наполненные углеродными нанотрубками и графеном // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 65–74.

Приготовлены эпоксидные композиты с равномерным распределением многостенных углеродных нанотрубок и частиц графена. Распределение добавок в полимерной матрице исследовано методом оптической микроскопии. Изучены электрические и механические свойства композитов, их эффективность экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне. Введение углеродных нанотрубок до 2 масс. % в эпоксидную матрицу приводит к возрастанию удельной электропроводности эпоксидных композитов до 4 См/м и повышению эффективности экранирования электромагнитного излучения до 14 дБ (9,25 ГГц). Перколяционный порог для эпоксидного композита, наполненного углеродными нанотрубками, составляет 0,013 масс. %. Введение частиц графена в эпоксидную матрицу незначительно влияет на электропроводность и механические свойства композитов. Добавление частиц графена к композитам, содержащим углеродные нанотрубки, повышает их эффективность экранирования электромагнитного излучения, не оказывая значительного влияния на прочность.

Библиогр. 17 назв., ил. 6.

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., Maltanova A. M., Gaevskaya T. V., Kurilo V. S. Epoxy composites filled with carbon nanotubes and graphene // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 65–74.

Epoxy composites with a uniform distribution of multi-wall carbon nanotubes and graphene particles have been prepared. The distribution of the additives in the polymer matrix was studied by optical microscopy. The electrical and mechanical properties of the composites, the efficiency of shielding electromagnetic radiation in the radio range have been investigated. The introduction of 2 wt. % of carbon nanotubes into the composites led to an increase in the electrical conductivity of epoxy composites up to 4 S/m and an increase in the efficiency of shielding electromagnetic radiation up to 14 dB (9.25 GHz). The percolation threshold for the epoxy composites filled with carbon nanotubes was 0.013 wt. %. The introduction of graphene particles into the composites did not significantly affect the conductivity and mechanical properties of the composites. The addition of graphene particles to composites containing carbon nanotubes increased the efficiency of electromagnetic radiation shielding but did not significantly affect the tensile strength.

УДК 541.148

Садовская Л. Ю., Щербакова В. Б., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Новый тип наноконтейнерных систем с внешним управлением: фотоуправляемые нанокапсулы на основе сольватермически выращенных интеркалированных оксидов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 75–80.

Предложен новый тип фотоуправляемой контейнерной структуры, построенной по схеме «ядро—оболочка» и представляющей собой частицы слоистого триоксида

молибдена, интеркалированного 2-аминотриазолом (2АТ), на поверхность которых нанесены наночастицы фотоактивного TiO_2 . Показано, что в условиях УФ-облучения наблюдается выделение интеркалированного 2АТ с высокой антисептической активностью, обусловленное локальным изменением pH при протекании фотокаталитической реакции на поверхности диоксида титана. Это открывает возможность создания широкого круга фотоуправляемых биоцидных систем.

Библиогр. 14 назв., ил. 3.

Sadovskaya L. Yu., Shcherbakova V. B., Sviridova T. V., Sviridov D. V. Externally controlled nanocontainer systems of novel type: photocontrolled nanocapsules based on solvothermally derived intercalated oxides // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 75–80.

A novel type of photocontrollable nanocontainer system with core–shell structure based on the particles of layered molybdenum oxide intercalated with 2-aminotriazole (2AT) modified with nanophase of photoactive titania has been proposed. It is shown that under UV irradiation the release of the intercalated 2AT with high antiseptic activity occurs that is the result of the changes in local pH values accompanying the photocatalytic reactions at the titania particles. These nanocontainers open new avenues in the development of photocontrollable biocide systems of different type.

УДК 541.64:547.796.1

Григорьев Ю. В. Развитие химии тетразолсодержащих полимеров в НИИ ФХП БГУ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 83–97.

Обобщены результаты исследований, проведенных в НИИ ФХП БГУ в области химии тетразолсодержащих полимеров за последние 10 лет. Разработаны методы синтеза поли-5-винилтетразолов Cu(II) , Ni(II) и Pd(II) , которые имеют универсальный характер и могут быть использованы для получения широкого круга металлсодержащих солей поли-5-винилтетразола. Результаты изучения процессов термического разложения поли-5-винилтетразолов меди, никеля и палладия позволили предложить новый метод получения гетерогенных нанодисперсных металлсодержащих катализаторов, перспективных для органического синтеза. Установлена их высокая эффективность в реакциях получения замещенных 1,2,3-триазолов, 1,4-диарилбута-1,3-диинов, диариллов и ариламинов. Показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров для сорбции, в том числе селективной, ионов многовалентных металлов из водных растворов.

Библиогр. 37 назв., ил. 11.

Grigoriev Yu. V. Development of tetrazol-based polymers chemistry in the Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU / Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 83–97.

The review summarizes the results of research carried out in the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University in the field of the chemistry of tetrazole-containing polymers over the past 10 years. Methods for the synthesis of Cu(II) , Ni(II) and Pd(II) poly-5-vinyltetrazolates have been developed. These methods have a general character and can be used for synthesis of a wide range of metal salts of poly-5-vinyltetrazole. The results of studying the processes of copper, nickel and palladium poly-5-vinyltetrazolates thermal decomposition allowed us to propose a new method for preparation of heterogeneous nanodispersed metal-containing catalysts, which are promising for the use in organic synthesis. High efficiency of these catalysts was found in the reactions of formation of substituted

1,2,3-triazoles, 1,4-diarylbuta-1,3-diynes, diaryls and arylamines. The possibility of using tetrazole-containing polymers for sorption, including selective sorption, of multivalent metal ions from aqueous solutions has been shown.

УДК 543.554.2

Егоров В. В., Семенов А. В., Окаев Е. Б. Н⁺-селективные электроды на основе ионофоров аминного характера: теория функционирования и априорная оценка пределов обнаружения // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 98–118.

Приведен критический анализ известных теорий функционирования Н⁺-селективных электродов (Н⁺-СЭ) на основе нейтральных переносчиков аминного характера. Показано, что существующие теории, верно отражая влияние ключевых факторов — основности ионофора, а также липофильности и концентрации ионов фонового электролита — на пределы функционирования Н⁺-СЭ, не обладают реальной прогностической способностью, поскольку оперируют экспериментально недоступными величинами стандартных химических потенциалов отдельных ионов в фазах мембраны и раствора. Кроме того, известные теории прогнозируют наличие существенной зависимости верхнего предела обнаружения от концентрации ионообменника и ионофора, которая в реальности отсутствует. Предложено описание верхнего и нижнего пределов обнаружения Н⁺-СЭ такого типа в терминах потенциометрических коэффициентов селективности относительно анионов и катионов солевого фона. Эти величины экспериментально легко определяются и могут быть использованы для оценки пределов функционирования Н⁺-СЭ с мембранами произвольного состава.

Библиогр. 38 назв., ил. 1, табл. 7.

Egorov V. V., Siamionau A. V., Akayeu Ya. B. Н⁺-selective electrodes based on ionophores of amine type: the functioning theory and a priori detection of estimation limits // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 98–118.

The critical analysis of the known theories which describe the functioning of Н⁺-selective electrodes (Н⁺-SEs) based on amine-type neutral carriers is given. It is shown that the existing theories correctly account for the influence of key factors, such as the basicity of the ionophore, the lipophilicity and concentration of the ions of background electrolyte, on the response range of Н⁺-SEs, but they do not have real prognostic ability, since they operate with experimentally inaccessible values of standard chemical potentials of individual ions in the membrane and solution phases. In addition, the known theories predict the existence of a significant upper detection limit dependence on the ion exchanger and ionophore concentration that is actually absent. A description of the upper and lower detection limits of such Н⁺-SEs in terms of potentiometric selectivity coefficients with respect to anions and cations in the background electrolyte is proposed. These magnitudes are easily determined experimentally and can be used to estimate the functioning limits of Н⁺-SEs with membranes of arbitrary composition.

УДК 541.49:[547.565.2+547.564.4]:[54.04+54.05+54.06]

Логинова Н. В., Ксендзова Г. А., Осипович Н. П., Ковальчук-Рабчинская Т. В., Фалетров Я. В., Гвоздев М. Ю., Желдакова Р. А. Металлокомплексы функционализированных фенольных производных: новые антимикобактериальные и антикандидозные агенты // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 119–138.

Синтезированы редокс-активные комплексы функционализированных фенольных производных с ионами Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II) и определен

уровень их антимикобактериальной (в отношении *Mycobacterium smegmatis*) и противогрибковой (в отношении *Candida spp.*) активности в сравнении с некоторыми стандартными антибиотиками (тетрациклин, стрептомицин, хлорамфеникол, нистатин, амфотерицин В, тербинафин). Восстановительные свойства лигандов и их металлокомплексов изучали методом циклической вольтамперометрии. Бицидный эффект хит-соединений ($MIC = 0,003 \div 0,012 \text{ мкмоль} \cdot \text{мл}^{-1}$), сравнимый с таковыми для стандартных антибиотиков, обеспечивался путем структурного модифицирования органических лигандов и комплексообразования с металлами, что целенаправленно изменяет гидрофильно-липофильный баланс и редокс-свойства фенольных производных. Широкий спектр биологической активности и восстановительная способность обеспечивают основу для поиска путей создания новых агентов против оппортунистических инфекций в рамках рассматриваемого класса соединений.

Библиограф. 33 назв., ил. 6, табл. 4.

Loginova N. V., Ksendzova G. A., Osipovich N. P., Kovalchuk-Rabchinskaya T. V., Faletrov Y. V., Gvozdev M. Y., Zheldakova R. A. **Metal Complexes with Functionalized Phenolic Derivatives: Novel Antimycobacterial and Anticandidal Agents** // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 119–138.

Redox-active complexes of functionalized phenolic derivatives with Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) and Mn(II) ions have been synthesized and the level of their antimycobacterial (against *Mycobacterium smegmatis*) and antifungal (against *Candida spp.*) activity as compared to some standard antibiotics (tetracycline, streptomycin, chloramphenicol, nystatin, amphotericin B, terbinafine) have been estimated. The reductive properties of the ligands and their metal complexes were examined by cyclic voltammetry. The biocidal effect of the hit-compounds ($MIC = 0.003 \div 0.012 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) comparable to those of standard antibiotics was achieved by structural modification of the organic ligands and metal complexation which purposefully changed the hydrophilic-lipophilic balance and redox properties of phenolic derivatives. A broad spectrum of biological and redox activities provides a basis for searching new anti-opportunistic infection agents in the framework of the class of compounds under consideration.

УДК 577.152.133:152.123 + 579.222.4:577.175.53

Фалетров Я. В., Хорецкий М. С., Панада Я. В., Шкуматов В. М. **Флуоресцирующие производные стероидов и липофильные красители для исследования свойств белков и клеток** // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 139–154.

Проведен анализ научной литературы за последние 15 лет, включающий собственные исследования авторов, об использовании флуоресцирующих производных стероидов и липофильных нестероидных красителей для изучения биохимических свойств клеток и отдельных белков, обусловленных взаимодействием со стероидами. В связи с огромным химическим разнообразием флуорофоров молекул в обзоре рассмотрены лишь производные 7-нитробензоксадиазола (NBD), бордифтордипирометена (BODIPY) и индола. Продемонстрирован подход авторов к выбору направления использования ряда коммерчески доступных и оригинальных флуоресцентных соединений, широко применяющихся для исследования белков и клеток млекопитающих в целях изучения микроорганизмов.

Библиогр. 55 назв., ил. 4, табл. 4.

Faletrov Y. V., Horetski M. S., Panada J. V., Shkumatov V. M. Fluorescent steroid derivatives and lipophilic dyes for studying the properties of proteins and cells // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 139–154.

The analysis of scientific literature over the last 15 years has been carried out including the authors publications about using fluorescent steroid derivatives and lipophilic non-steroidal dyes for investigation of biochemical properties of cells and some proteins related to interactions with steroids. Due to huge variability of fluorescent molecules only the derivatives of 7-nitrobenzoxadiazole (NBD), difluoro-boron-dipyrromethene (BODIPY) and indole are considered in the review. The authors' approach to choosing the direction of the usage of commercially-available and original fluorescent compounds, which are widely applied for testing mammalian cells and proteins, for purposes of the research of microorganism is demonstrated.

УДК 577.112.34+577.334+544.431.15

Юркова И. Л. Свободнорадикальная фрагментация глицерофосфолипидов: роль дипептидов в регулировании процесса // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 155–170.

Изучено влияние гистидин- и цистеинсодержащих дипептидов и входящих в их состав аминокислот на протекание $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ -опосредованной фрагментации гидроксилсодержащих глицерофосфолипидов и соединений, включающих их структурные фрагменты. Данный процесс реализуется в полярной части глицерофосфолипидов через стадию образования углеродцентрированных радикалов $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}^{\cdot}(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$, которые распадаются с разрывом фосфоэфирной связи и элиминированием фосфатидной кислоты, вторичного мессенджера в биосистемах. Действие дипептидов на фрагментацию в зависимости от условий инициирования может быть нейтральным, про- или антиоксидантным. Из всех исследованных дипептидов β -аланил-L-гистидин и γ -L-глутамил-L-цистеин являются наиболее универсальными в антиоксидантном действии. Полученные результаты важны для понимания молекулярных механизмов действия биологически активных дипептидов в регуляции свободнорадикальных процессов в бислойной мембране.

Библиогр. 63 назв., ил. 5.

Yurkova I. L. Free radical fragmentation of glycerophospholipids: the role of dipeptides in the regulation of the process // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 155–170.

The effect of histidine and cysteine containing dipeptides and their constituent amino acids on $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ mediated fragmentation of hydroxyl containing glycerophospholipids and compounds including their structural fragments was studied. This process is realized in the polar part of glycerophospholipids through the stage of formation of carbon centered $\text{H}_2\text{C}(\text{OR}_1)-\text{C}^{\cdot}(\text{OH})-\text{H}_2\text{C}-\text{OP}(\text{O})\text{O}_2\text{R}_2^-$ radicals; they decompose with the rupture of the phosphoester bond and the elimination of phosphatidic acid, which is a secondary messenger in biosystems. The effect of dipeptides on the fragmentation, depending on initiation conditions, can be neutral, pro- or antioxidant. Of all the studied dipeptides, β -alanyl-L-histidine and γ -L-glutamyl-L-cysteine are the most versatile in the antioxidant action. The results obtained are important for understanding the molecular mechanisms of action of biologically active dipeptides in the regulation of free radical processes in the bilayer membrane.

УДК 378:372.854

Василевская Е. И., Свиридов Д. В. Научно-методическая работа на кафедре неорганической химии БГУ: традиции и инновации // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 173–184.

Рассмотрены основные направления методической работы, выполняемой на кафедре неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета со дня ее основания в 1921 г. Показана преемственность реализуемых подходов к отбору содержания образования и методики преподавания дисциплин химического цикла. Отмечены такие тенденции в организации учебного процесса на кафедре, как реализация инновационных методов и информационно-коммуникационных технологий в учебном процессе, усиление прикладного и практико-ориентированного характера обучения с учетом запросов работодателей, повышение роли учебно-исследовательской и научно-исследовательской работы.

Библиогр. 44 назв.

Vasilevskaya E. I., Sviridov D. V. Scientific and methodical work at the Department of Inorganic Chemistry: Traditions and Innovations // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 173–184.

The main directions of methodological work carried out at the Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of the Belarusian State University since its foundation in 1921 are considered. The continuity of the implemented approaches to the selection of the content of education and methods of teaching the disciplines of the chemical cycle is shown. Such trends in the organization of the educational process at the department as the implementation of innovative methods and information and communication technologies in the educational process, the strengthening of the applied and practice-oriented nature of training taking into account the requests of employers, the rising of the role of educational research and research work are noted.

УДК 001.92:378.147

Мычко Д. И., Свиридов Д. В. Педагогическая система формирования методологической культуры на кафедре неорганической химии БГУ // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 185–199.

Рассмотрена история разработки педагогической системы формирования методологической культуры у преподавателей и студентов-химиков на кафедре неорганической химии БГУ. Исторически сложились следующие составляющие педагогической системы формирования методологической культуры обучающихся и обучаемых: методологический семинар для преподавателей и научных сотрудников химического факультета; международная конференция по химии и химическому образованию, которая получила название «Свиридовские чтения»; исследовательский лабораторный практикум по неорганической химии; учебно-методический комплекс по курсу «Методология химии»; система методического обеспечения развития школьного химического образования на основе исследовательского метода обучения; функционирование научно-методического журнала «Хімія: проблеми викладання» (в настоящее время «Біялогія і хімія»).

Библиогр. 41 назв., ил. 2.

Michko D. I., Sviridov D. V. Pedagogical system for the formation of methodological culture at the Department of Inorganic Chemistry BSU // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 185–199.

The article deals with the history of the pedagogical system development at the Department of Inorganic Chemistry of the BSU in order to form methodological culture among teachers and students. Historically, the components of the pedagogical system designed to form the methodological culture of teachers and students have been developed, such as methodological seminar for lecturers and researchers of the Chemical Faculty and international conference on chemistry and chemical education called “Sviridov Readings”; research laboratory workshop on Inorganic chemistry; educational and methodological complex for “Methodology of chemistry” academic discipline; the system of methodological support for the development of school chemical education based on the research method of teaching; operation of the scientific and methodological journal “Chemistry: problems of teaching” (currently “Biology and Chemistry”).

УДК 371+378.1

Цобкало Ж. А. Школа юного химика в системе профориентационной работы университета: пропедевтический подход // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. 200–213.

Рассмотрены современные проблемы профориентации школьников и студентов на химическом факультете БГУ. Представлены основные этапы, формы реализации и участники системы профориентационной работы современного университета. Особое внимание уделено Школе юного химика и новым формам профориентационной работы: пропедевтическим курсам, участию школьников в студенческих воспитательных мероприятиях, однодневным стажировкам для студентов в формате Shadow day и др. Показана роль пропедевтического подхода в обучении химии, предложены возможные направления совершенствования системы профориентационной работы на химическом факультете.

Библиогр. 18 назв.

Tsabkala Zh. A. School of Young Chemist in the system of vocational guidance of the University: propaedeutic approach // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. 200–213.

Modern problems of vocational guidance for schoolchildren and students at the Chemical Faculty of BSU are considered in the article. The main stages, forms of implementation and the participants of the modern university's professional orientation work system are presented. Special attention is paid to the School of Young Chemist and new forms of career guidance which are propaedeutic courses, participation of schoolchildren in student educational activities, one-day internships for students in the Shadow day format, etc. The role of the propaedeutic approach in chemistry teaching is shown, possible directions for improving the system of vocational guidance work at the Chemical Faculty are proposed.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

Авторы представляют в редколлегию оригинал статьи на русском или английском языке в электронной версии и, по возможности, в твердой копии ответственному редактору Воробьевой Татьяне Николаевне по адресу: 220006, Беларусь, Минск, Ленинградская 14, химический факультет Белорусского государственного университета, лаб. 611, e-mail: vorobyovatn@gmail.com

Объем статьи не должен превышать 12 страниц, включая текст, список литературных источников и до 5 нетекстовых объектов (схем, фотографий, таблиц). **Формат страниц** А4. Все тексты только вертикальные. Верхнее поле 26 мм, нижнее 40 мм, левое и правое 27 мм. Основной текст печатается шрифтом 14 пт., Times New Roman, одинарный межстрочный интервал; необходим перенос слов, запрещены висячие строки (неполная строка вверх страницы). Абзац — 4 знака.

В верхнем левом углу страницы проставляется *УДК* (курсив) и делается пропуск 8 пт. Далее по центру печатаются инициалы (через пробел) и фамилии авторов заглавными полужирными буквами, шрифт 14 пт. Пропуск 8 пт. Название работы печатается заглавными буквами, полужирным шрифтом 16 пт., разбивка на строки осуществляется по смыслу, заголовок центрируется, точка в конце не ставится. Пропуск 8 пт. Под заголовком курсивом, шрифт 14 пт., указывается место работы авторов (название учреждения, город, страна). Если места работы разные, то после фамилии автора ставится цифра 1, или 2, или 3 (шрифт 14 пт., прямой, надстрочный) и, соответственно, такими же цифрами отмечаются места работы (перед названием учреждения).

Далее приводятся тексты аннотации на русском и английском языках (шрифт 12 пт., объем 10–14 строк). Эти тексты разделяются друг от друга и от других фрагментов статьи пропуском 6 пт. После них приводятся *ключевые слова*: и *keywords*: (примерно 10 слов), шрифт 12 пт., пропуск перед текстом 6 пт. Тексты аннотаций и ключевые слова приводятся с отступом от левого края, равным величине абзаца.

Желательны структурные подразделения статей, например: **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ВЫВОДЫ** (или **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**).

Эти **заголовки** печатаются по центру заглавными буквами, шрифт 14 пт., полужирный. Перед ними необходим пропуск 8 пт. После них — пропуск 4 пт.

Подзаголовок **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ** печатается по центру заглавными буквами, шрифт 12 пт., полужирный.

Рисунок кавычек должен быть «» в английском тексте “”. Нельзя путать знаки дефис и тире, а также минус. Не путать ноль, букву О и градус. Печатать: 20 °С, рН 8,7 без знака равенства. Десятичные числа указывать с запятой, а в английском тексте — с точкой.

Рисунки должны быть четкими, их необходимо давать в электронной версии в файле статьи и дополнительно отдельными файлами. Графики и диаграммы необходимо строить в Microsoft Excel, Origin, Corel Draw. Рисунки нужно представлять в черно-белом варианте в форматах, совместимых с Adobe Photoshop, Corel Photo-Paint, Paint Brush. Разрешение фотографий не менее 300 dpi. Оцифровка осей и нумерация графиков шрифтом 12 пт. Толщина осей и меток должна быть 0,5 мм, основных линий — 1 мм, вспомогательных линий — 0,75 мм.

Подписи к рисункам располагаются снизу от рисунка, начиная со слова *Рис. 1.* (курсив) и далее в той же строке основная подпись с заглавной буквы прямым шрифтом 12 пт., а пояснения к подписям — 11 пт. Обозначения кривых рисунка *a, б, в* или *1, 2, 3* делаются курсивом на рисунках, в подписи к рисункам и в тексте статьи. Обозначения частей рисунка *a, б, в* также делаются курсивом и располагаются под соответствующими фрагментами вне основного изображения. Соответствующая ссылка в тексте: (рис. 3, *a, в*). Вся подпись к рисунку центрируется и не должна выступать за его пределы по горизонтали. В конце подписи рисунка точка не нужна. Названия осей необходимо писать с большой буквы и размещать вдоль осей по центру. Рисунки нужно размещать посередине страницы, если они занимают больше половины ширины, и тогда их размер 15,6×15,6 или 15,6×7,8 см² (15,6 см — полный размер по горизонтали, ширина страницы за вычетом полей). В случае малых рисунков они размещаются в правой части страницы и имеют размер 7,8×7,8 см² (т. е. половину ширины страницы), в то время как вторая половина страницы заполняется текстом. Снизу рисунки отделяются от основного текста интервалом 6 пт.

Таблицы. Слово *Таблица 1* пишется курсивом и размещается в отдельной строке справа, шрифт 12 пт., но надписи (заглавия) к таблицам печатаются полужирным прямым шрифтом 12 пт. на следующей строке с центрированием. Не следует выходить по горизонтали за пределы таблицы. Названия граф таблиц (шапка) необходимо печатать шрифтом 11 пт., текст в ячейках центрировать, шрифт 12 пт. В конце названия таблицы точка не нужна. Снизу таблицы отделяются от основного текста интервалом 6 пт. Если в статье приведена одна таблица, то она не нумеруется и слово «Таблица» в заголовке не ставится. В тексте ссылка на таблицу: (табл. 2).

Формулы и уравнения реакций. Шрифт формул — 14 пт., индексов и степеней — 10 пт.; отступы сверху и снизу — 4 пт.; после формулы (уравнения) ставится запятая, если текст продолжается, или точка, если формула (уравнение) приведена в конце предложения. Проставляется номер формулы в круглых скобках, эти номера выравниваются по правому краю, а сами формулы — по центру. Латинские буквы (кроме химических формул) пишутся курсивом, греческие — прямо. Такая форма записи соблюдается по всему тексту.

ВЫВОДЫ к статье нумеруются. В случае отсутствия нумерации пишется **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ печатаются шрифтом 12 пт., *фамилии и инициалы* авторов пишутся курсивом. Перед инициалами не ставится запятая. Количество ссылок должно быть не менее 14. Обязательно приводятся названия работ, опубликованных в журналах, сборниках материалов, тезисов. После двойной наклонной черты пишутся название журнала, год, том, номер, страницы (от...до...). Все цифры отделяются от букв пробелом. Если авторов 5 и более, то после ФИО третьего автора без предшествующих знаков препинания ставится прямым шрифтом в квадратных скобках [и др.]. или [et al.]. Количество страниц в книгах не указывается либо приводятся конкретные страницы от и до. Каждая ссылка начинается с абзаца. Пример:

1. *Shkumatov V. M., Usanov S. A., Chashchin V. L., Akhrem A. A.* Название работы на языке оригинала // Pharmazie. 1985. Vol. 10, № 11. P. 757–773.

2. *Новикова Л. А., Фалетров Я. В., Ковалева И. Е.* [и др.]. Название работы на языке оригинала // Успехи биол. химии. 2009. Т. 49. С. 159–208.

3. *Hannemann F., Bichet A., Ewen K. M.* [et al.]. Название работы на языке оригинала // Biochim. Biophys. Acta. 2007. Vol. 1770, № 3. P. 330–344.

4. *Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И.* Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М. : Наука, 1990.

После этих ссылок справа печатается: Поступила в редакцию (дата), шрифт 12 пт.

К статье прилагается **реферат** на отдельной странице на русском языке до 1/4 страницы с указанием УДК. Весь реферат печатается шрифтом 12 пт. После УДК на следующей строке с абзацем ФИО авторов (курсив), название работы (прямой полужирный шрифт) // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2021. Вып. 17. С. Пропуск перед следующей строкой 4 пт. Далее следует текст реферата. С новой строки указывается: Библиогр. (указать сколько, например 26) назв., ил., табл. (указать сколько).

К статье прилагается также **Abstract** на отдельной странице на английском языке — шрифт 12 пт. Он повторяет текст реферата на рус. языке, включает, как и русский текст, фамилии авторов, заглавие статьи и название сборника. Индекс УДК не нужен. Как и в русском тексте реферата, ФИО авторов пишется курсивом, шрифт заглавия статьи прямой полужирный // Sviridov Readings. Minsk, 2021. Iss. 17. P. На следующей строке с дополнительным пропуском 4 пт. — основной текст.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|-------------------|---|
| Предисловие | 5 |
|-------------------|---|

I. ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <i>Артемов М. В.</i> Нанотехнологии двумерных коллоидных полупроводниковых нанокристаллов халькогенидов металлов | 9 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Боковец А. С., Анискевич Е. Н., Рагойша Г. А., Цынцару Н., Цесиулис Х., Стрельцов Е. А.</i> Электрохимия материалов $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ со сверхрешеточной структурой | 33 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К., Азарко И. И., Мичусик М., Анискевич А. Н.</i> Получение МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в вакууме, ее структурная характеристика и формирование из нее пленок $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) | 47 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К., Мальтанова А. М., Гаевская Т. В., Курило В. С.</i> Эпоксидные композиты, наполненные углеродными нанотрубками и графеном | 65 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Садовская Л. Ю., Щербакова В. Б., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В.</i> Новый тип наноконтейнерных систем с внешним управлением: фотоуправляемые нанокапсулы на основе сольватермически выращенных интеркалированных оксидов | 75 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

II. ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Григорьев Ю. В.</i> Развитие химии тетразолсодержащих полимеров в НИИ ФХП БГУ | 83 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Егоров В. В., Семенов А. В., Окаев Е. Б.</i> H^+ -селективные электроды на основе ионофоров аминного характера: теория функционирования и априорная оценка пределов обнаружения | 98 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Loginova N. V., Ksendzova G. A., Osipovich N. P., Kovalchuk-Rabchinskaya T. V., Faletrov Y. V., Gvozdev M. Y., Zheldakova R. A.</i> Metal complexes with functionalized phenolic derivatives: novel antimycobacterial and anticandidal agents..... | 119 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Фалетров Я. В., Хорецкий М. С., Панада Я. В., Шкуматов В. М.</i> Флуоресцирующие производные стероидов и липофильные красители для исследования свойств белков и клеток | 139 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Юркова И. Л.</i> Свободнорадикальная фрагментация глицерофосфолипидов: роль дипептидов в регулировании процесса..... | 155 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

III. ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Василевская Е. И., Свиридов Д. В.</i> Научно-методическая работа на кафедре неорганической химии БГУ: традиции и инновации | 173 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Мычко Д. И., Свиридов Д. В.</i> Педагогическая система формирования методологической культуры на кафедре неорганической химии БГУ | 185 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Цобкало Ж. А.</i> Школа юного химика в системе профориентационной работы университета: пропедевтический подход | 200 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|--------------|-----|
| Резюме | 214 |
|--------------|-----|

| | |
|---------------------------------|-----|
| Правила оформления статей | 223 |
|---------------------------------|-----|

Научное издание

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Сборник статей

Выпуск 17

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Т. Н. Воробьева*

Подписано в печать 07.10.2021. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,38 + 0,16 вкл. Уч.-изд. л. 00,00 + 0,048 вкл.
Тираж 100 экз. Заказ

Издательское общество с ограниченной ответственностью «Красико-принт»
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/148 от 21.01.2014.
Ул. Тимирязева, 656, пом.142 220035, Минск.

Открытое акционерное общество «ТРАСНЭКС».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 2/37 от 29.01.2014
Ул. Чапаева, 5, 220034, Минск