

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ





В. В. Свиридов
(1931—2002)

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 5

MINSK
2009

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск 5

**МИНСК
2009**

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пятый выпуск сборника «Свиридовские чтения» содержит статьи ученых и педагогов в области химии твердотельных гетерогенных, наноструктурных, молекулярных систем и комплексных соединений (синтез, фазовый состав, микроструктура, свойства, практическое использование), а также по проблемам организации учебного процесса и методики преподавания химии в высшей школе и преемственности химического образования в системе средняя школа — вуз — последипломное образование. Объединение в одном сборнике научно-исследовательских и научно-методических работ представляется целесообразным, поскольку уровень научных исследований определяется квалификацией выполняющих их ученых, которая, в свою очередь, зависит от уровня подготовки, глубины знаний, умений и творческого потенциала специалистов, выпускаемых вузами.

Взаимодействие и сотрудничество ученых академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и преподавателей высшей школы как в науке, так и в сфере образования поддерживал и укреплял известный белорусский ученый-химик и педагог, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, создатель крупной школы в области неорганической химии и химии твердого тела Вадим Васильевич Свиридов (1931—2002). Под его руководством защищено более 70 кандидатских и 6 докторских диссертаций по химии. Более 35 лет В. В. Свиридов возглавлял кафедру неорганической химии химического факультета БГУ, был одним из создателей НИИ физико-химических проблем БГУ и его директором (1979—1993), входил в состав двух научных советов Академии наук СССР, был заместителем председателя совета Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, председателем трех советов по защите диссертаций, членом редакционных коллегий нескольких журналов и главным редактором журнала «Хімія: праблемы выкладання», членом экспертного совета ВАК Беларуси. По его инициативе было создано и около десяти лет успешно работало научно-методическое объединение преподавателей общей и неорганической химии вузов республики.

Представленные в сборнике статьи являются продолжением направлений научно-исследовательской и научно-методической деятельности В. В. Свиридова и возглавляемых им коллективов.

Тематика научных статей отражает современные и важные проблемы химии твердотельных неорганических, металлоорганических соединений и молекулярных систем, наиболее востребованных в разных отраслях промышленности. Широко представлены вопросы химии комплексных соединений, многокомпонентных оксидных систем и систем металл—оксид, металлофосфатных композиций, золей и пленок на основе металлов и сплавов. Рассмотр-

рены проблемы синтеза указанных веществ, материалов и композиций, способы управления не только их химическим, фазовым составом, но и микроструктурой, а следовательно, и структурно-чувствительными свойствами. Обращает на себя внимание прослеживаемый в статьях факт интеграции разных химических дисциплин, что обеспечивает возможность синтеза новых по составу и структуре материалов, а также дает возможность использовать разнообразные методы исследования из арсенала ряда химических наук (квантовая химия, физическая, аналитическая, органическая химия, электро- и нанохимия и др.).

В разделе по организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе представлены статьи, отражающие процессы модернизации системы образования в высшей и средней школе, тенденции и конкретные решения проблем повышения качества образования и обеспечения подготовки специалистов, не только обладающих багажом прочных и глубоких знаний, навыков, умений, но способных к самосовершенствованию и самообразованию, к принятию нетрадиционных решений и вместе с тем понимающих ответственность за свою деятельность. В сборнике представлены статьи по новым образовательным технологиям, освещены проблемы преемственности химического образования в системе средняя школа — вуз — последипломное образование.

Сборник представляет интерес для ученых-химиков, преподавателей разных химических дисциплин, студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов, а также для инженеров — разработчиков новых материалов и технологий.

I

ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ



УДК 544.723:544.182.3

А. С. МОЖЕЙКО, ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС,
О. А. ИВАШКЕВИЧ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ Ag_n ($n = 4, 8$) НА ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛА TiO_2 (110)

Системы на основе диоксида титана и его композитов являются высокоэффективными полупроводниковыми фотокатализаторами. Показано, что системы, представляющие собой осажденные на поверхность TiO_2 наночастицы металлов (Au, Pt, Ag), проявляют более высокие каталитические свойства по сравнению с индивидуальным диоксидом титана [1, 2]. Спектр применения таких наносистем на сегодняшний день достаточно широк. Они являются эффективными катализаторами в процессах восстановления нитратов и NO, а также в реакциях окисления и гидрирования органических веществ [2—8]. В ряде работ показано, что каталитическая активность данных систем зависит от размера и поверхностной концентрации металлических наночастиц. В частности, для систем Ag_n/TiO_2 наиболее оптимальный размер частиц составляет до 4 нм, а средняя концентрация 1—2 % [5, 7, 8]. При дальнейшем росте частиц и увеличении их концентрации фотокаталитическая активность уменьшается вследствие возрастания вероятности процессов рекомбинации электронно-дырочных пар.

В настоящей работе проведено систематическое исследование адсорбции четырех- и восьмиатомных кластеров серебра на стехиометрической поверхности рутила (110). Следует отметить, что, несмотря на наличие довольно большого количества публикаций, посвященных экспериментальному исследованию процессов адсорбции наночастиц металлов на поверхности диоксида титана, теоретическое исследование систем Ag_n/TiO_2 практически не проводилось. Так, имеющиеся работы посвящены лишь адсорбции атомов серебра на поверхности рутила [9, 10].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Исследование адсорбции частиц серебра на поверхности диоксида титана проводилось в рамках периодической теории функционала плотности (DFT) с использованием градиентно-скорректированного функционала PBE96 [11] и базиса плоских волн. Все расчеты выполнены с использованием программного пакета Espresso [12]. Для описания ионных остовов использовались ультрамягкие псевдопотенциалы: релятивистские для Ag и Ti и нерелятивистские для O.

стские для кислорода [13]. При проведении расчетов максимальное значение энергии плоских волн устанавливали равным 272 эВ. Для определения оптимального набора k -векторов были проведены сопоставительные расчеты энергии связи Ag_4 с поверхностью TiO_2 для одной структуры Ag_4/TiO_2 в Γ -точке и с набором $2 \times 2 \times 1$ k -векторов по Монкхорсту — Паку. В результате оптимизированные с различными наборами k -векторов структуры оказались весьма близкими по геометрическим параметрам (с разницей в длинах связей менее 0,1 Å), а значения энергий связей отличались на величину 0,1 эВ, что соответствует ошибке расчетов в рамках DFT. Поэтому все дальнейшие расчеты проводились только в Γ -точке. При расчетах использовалось приближение, в котором электронная заселенность зон соответствовала гауссовому распределению со значением распространения $3,7 \cdot 10^{-3}$ Ry.

При проведении расчетов подложка рутила моделировалась трехслойной структурой, при этом каждый слой состоял из трех атомных подслоев. Нами была выбрана элементарная ячейка поверхности (6×1). Расстояние между соседними пластами составляло 20 Å. Векторы трансляций были направлены вдоль диагоналей ячейки (3×1) и равнялись 11,00 Å каждый. В процессе проведения расчетов геометрические параметры двух верхних слоев оптимизировались, тогда как нижний слой, геометрические параметры которого соответствовали объемной структуре рутила, оставался неизменным. Такое приближение находится в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [14]. Значение энергии связи рассчитывалось по разности между полной энергией системы Ag_n/TiO_2 ($n = 4$ или 8) и суммой полных энергий подложки и кластера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция тетрамера серебра. Тетрамер серебра имеет ряд изомеров, однако наиболее стабильной является плоская ромбовидная структура [15]. Для проведения расчетов были выбраны восемь различных положений Ag_4 относительно подложки. Рассмотренные структуры можно разделить на две группы: структуры, где кластер Ag_4 находится над мостиковыми атомами кислорода; структуры, где Ag_4 располагается в углублениях между мостиковыми атомами кислорода (над пятикоординированными атомами титана $\text{Ti}(5\text{к})$ и трехкоординированными атомами кислорода $\text{O}(3\text{к})$). Следует отметить, что оптимизация геометрических параметров двух первоначально различных структур привела к одинаковой структуре (рис. 1, б). Таким образом, после оптимизации было получено семь различных структур (рис. 1). Как видно из таблицы, структуры, в которых адсорбированный кластер находится в углублении, характеризуются наиболее высокими энергиями связи. Исходя из этого, для дальнейшего изучения были выбраны две наиболее стабильные структуры *а* и *б*. Кроме того, для установления различий в механизмах образования связей с подложкой для положения кластера над мостиковыми атомами кислорода и в углублениях была рассмотрена также структура *в* (рис. 1).

С целью определения механизма связывания тетрамера серебра с подложкой были построены диаграммы плотности состояний (DOS) для выбранных структур (рис. 2). Проведенные расчеты показали, что зона проводимо-

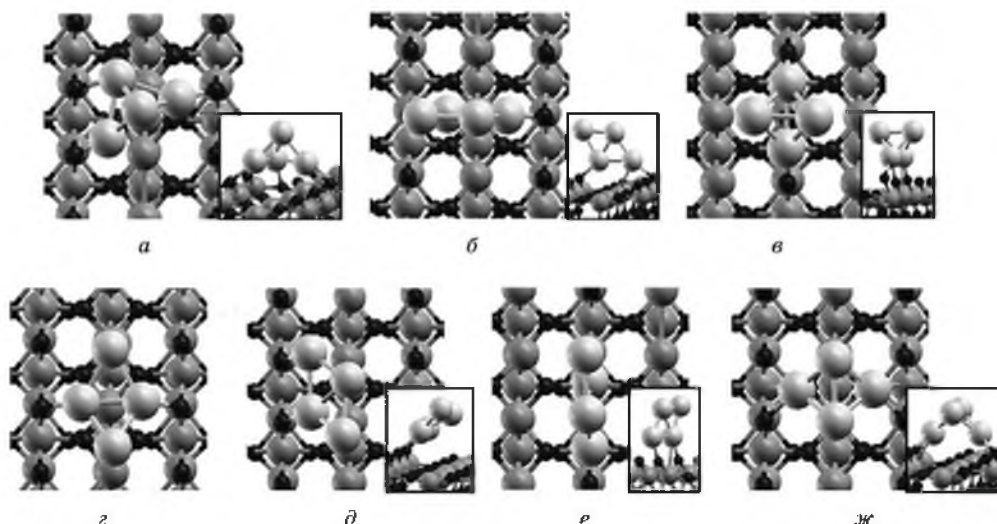


Рис. 1. Оптимизированные структуры адсорбированного тетрамера серебра на стехиометрической поверхности рутила (110).
Светлые сферы — атомы Ag, темные — O, серые — Ti

сти TiO_2 (справа на рис. 2) образована в основном $3d$ -состояниями атомов титана, а валентная зона — $2p$ -орбиталями атомов кислорода.

Как видно из рис. 2, а, в случае наиболее стабильной структуры а энергия ряда молекулярных орбиталей (МО) адсорбированного кластера Ag_4 находится на уровне зоны проводимости, в то время как энергия некоторых МО — на уровне валентной зоны. На рис. 3 приведены изоэлектронные поверхности электронной плотности собственных состояний системы Ag_4/TiO_2 , энергия которых находится на уровне зоны проводимости. Сравнивая пространственную форму собственного состояния для структуры б с формой ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) тетрамера серебра (рис. 3, г), можно заключить, что связь между кластером и подложкой осуществляется в основном за счет перекрывания заполненных МО кластера с вакантными собственными состояниями поверхности, локализованными в основном на атомах $\text{Ti}(5k)$. Принимая во внимание результаты расчетов полных зарядов на кластере серебра (таблица), можно предположить, что описанный механизм связывания реализуется также для структуры а. Следует отметить, что в данном случае в результате адсорбции кластер серебра существенно деформируется. Искажение структуры является результатом дополнительного взаимодействия кластера с мостиковыми кислородными атомами. В данном случае перекрывание МО кластера с орбиталями кислорода максимально, так как взаимодействие осуществляется сразу с тремя атомами кислорода (рис. 1, а). Наличие этого дополнительного взаимодействия приводит к тому, что структура а характеризуется наибольшим значением энергии связи по сравнению с другими рассмотренными структурами Ag_4/TiO_2 .

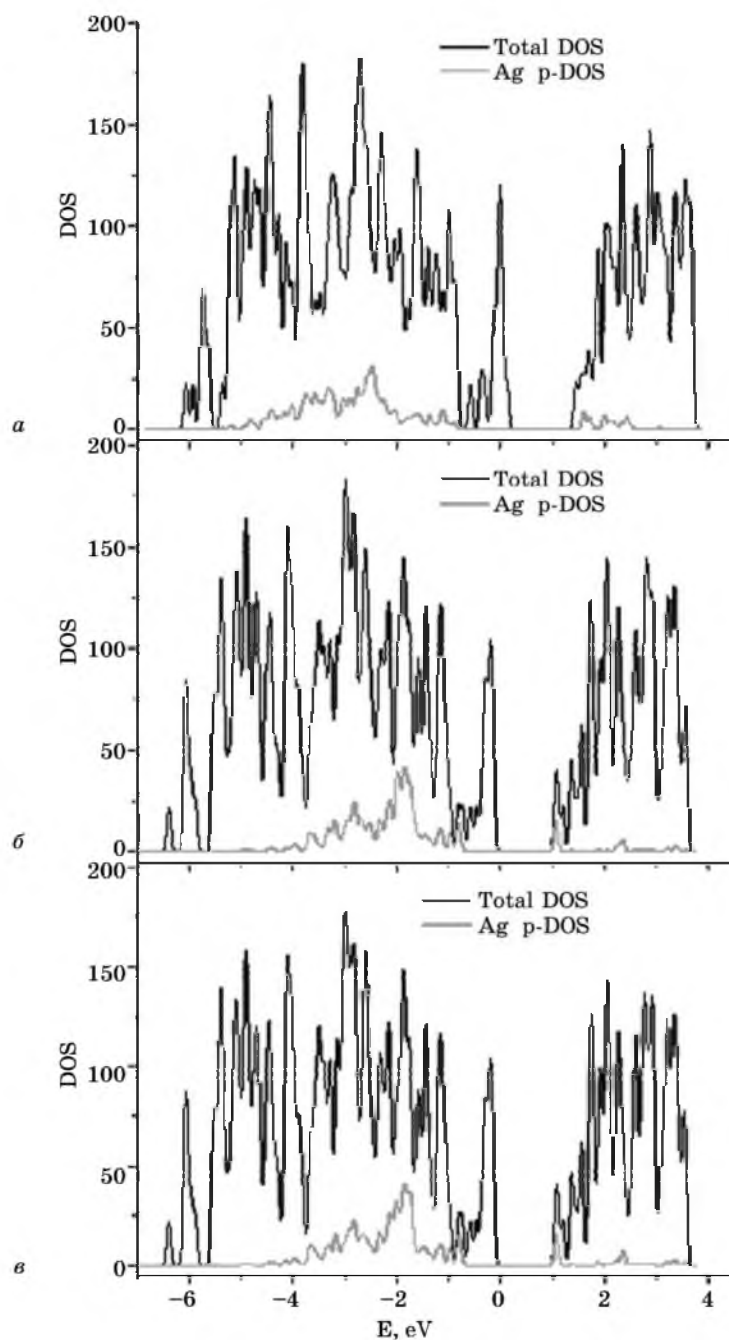


Рис. 2. Общая (верхняя линия) и спроецированная для серебра (нижняя линия) DOS-диаграммы для адсорбционных структур Ag_4/TiO_2 , сверху вниз а, б, в (см. рис. 1)

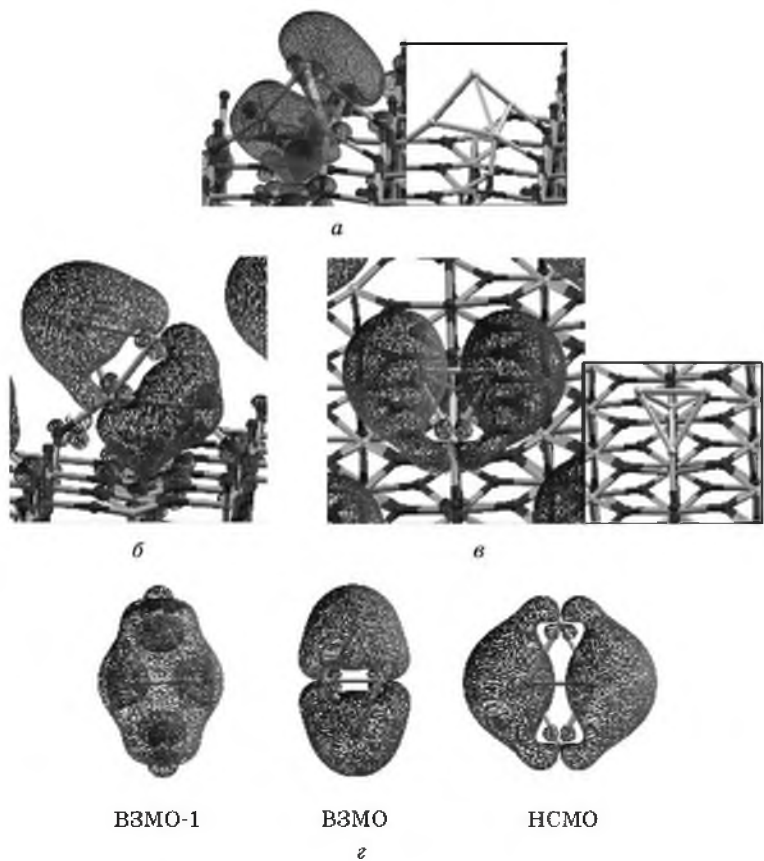


Рис. 3. а, б и в — изоэлектронные поверхности электронной плотности для некоторых собственных состояний структур а, б и в соответственно (см. рис. 1); г — изоэлектронные поверхности для некоторых МО тетрамера серебра

Энергии связей (E_b) для тетрамеров и октамеров серебра с поверхностью TiO_2 (110) и значения полных зарядов на адсорбированных в различных положениях кластерах

Структура (рис. 1)	1, а	1, б	1, в	1, г	1, д	1, е	1, ж
E_b , эВ	1,97	1,54	1,44	1,45	1,36	1,36	1,19
Заряд на Ag_4 , e	+1,48	+0,76	+1,16	+0,53	+0,80	+0,90	+1,27

Структура (рис. 4)	4, а	4, б	4, в	4, г	4, д
E_b , эВ	1,85	1,63	1,53	1,17	1,10
Заряд на Ag_8 , e	+1,57	+1,43	+1,03	+0,78	+0,76

DOS-диаграмма для второй по устойчивости структуры *б* (рис. 2, *б*) схожа с таковой для структуры *а*. Перпендикулярное положение кластера относительно подложки может быть объяснено, как результат взаимодействия мостиковых атомов кислорода с адсорбированным кластером. Однако, в отличие от структуры *а*, данное взаимодействие выражено в меньшей степени. Молекулярные орбитали кластера серебра в данном случае перекрываются с орбиталями только одного мостикового атома кислорода. Поэтому значение энергии связи меньше, чем для структуры *а*.

В отличие от структур *а* и *б* в структуре *в* кластер серебра располагается над мостиковыми атомами кислорода и, следовательно, не взаимодействует с атомом $\text{Ti}(5k)$. На DOS-диаграмме (рис. 2, *в*) можно видеть наличие собственного состояния на дне зоны проводимости, значительный вклад в которое вносят МО кластера серебра. Анализ волновой функции (рис. 3, *в*) этого собственного состояния показывает, что наибольший вклад в данное состояние вносит ВЗМО тетрамера серебра. Кроме того, имеется небольшой вклад орбиталей атомов титана и кислорода. Орбитали мостиковых атомов кислорода вносят основной вклад в валентную зону, энергия которой значительно ниже энергии рассматриваемого собственного состояния, поэтому перекрывание между ВЗМО Ag_4 и орбиталями кислорода невелико. Учитывая вышесказанное, а также принимая во внимание отсутствие значительного взаимодействия с атомом $\text{Ti}(5k)$, связь между Ag_4 и TiO_2 в положении над мостиковыми атомами кислорода значительно слабее, чем в случаях адсорбции кластера в углублении.

Анализ зарядов по Лёвдину (табл.) подтверждает сделанное ранее заключение о механизме связывания кластера серебра с подложкой. Из данных таблицы видно, что для структур, характеризующихся большей энергией связи, положительный заряд на кластере серебра больше. Как указывалось выше, в образовании связи участвуют занятая МО тетрамера серебра и собственные состояния зоны проводимости подложки. При этом происходит перенос электронной плотности с кластера на подложку, и величина положительного заряда на Ag_4 коррелирует с величиной перекрывания собственных состояний кластера и подложки. Указанная тенденция наиболее сильно проявляется при адсорбции тетрамера серебра в углублении, где происходит перекрывание ВЗМО кластера с $3d$ -орбиталями $\text{Ti}(5k)$. В случае адсорбции над мостиковыми атомами кислорода наличие значительного положительного заряда на кластере является, по-видимому, следствием того, что собственное состояние, в котором вклад ВЗМО тетрамера наиболее значителен, находится над уровнем Ферми, в зоне проводимости. Поэтому электронная плотность переносится с ВЗМО кластера на поверхность, и таким образом, связь носит частично ионный характер.

Адсорбция октамера серебра. В качестве исходной структуры для исследования характера взаимодействия кластера Ag_8 с поверхностью TiO_2 был выбран наиболее устойчивый изомер Ag_8 [16]. Мы провели оптимизацию геометрических параметров шести структур, отвечающих различным расположениям Ag_8 относительно подложки. Оптимизация геометрических параметров двух первоначально различных структур привела к одинаковой структуре (рис. 4, *в*). Таким образом, после оптимизации было получено пять различных структур (рис. 4). Для наиболее устойчивых структур *а* и *б* (таблица) были построены DOS-диаграммы (рис. 5) и изоэлектронные поверхности электронной плотности (рис. 6).

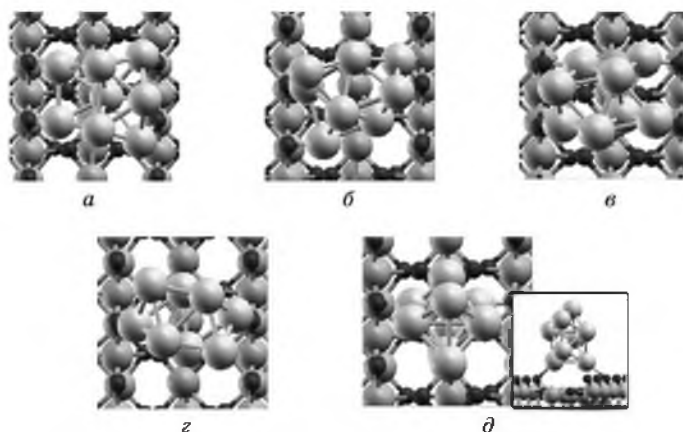


Рис. 4. Оптимизированные структуры адсорбированного октамера серебра на стехиометрической поверхности рутила (110). Светлые сферы — атомы Ag, темные — O, серые — Ti

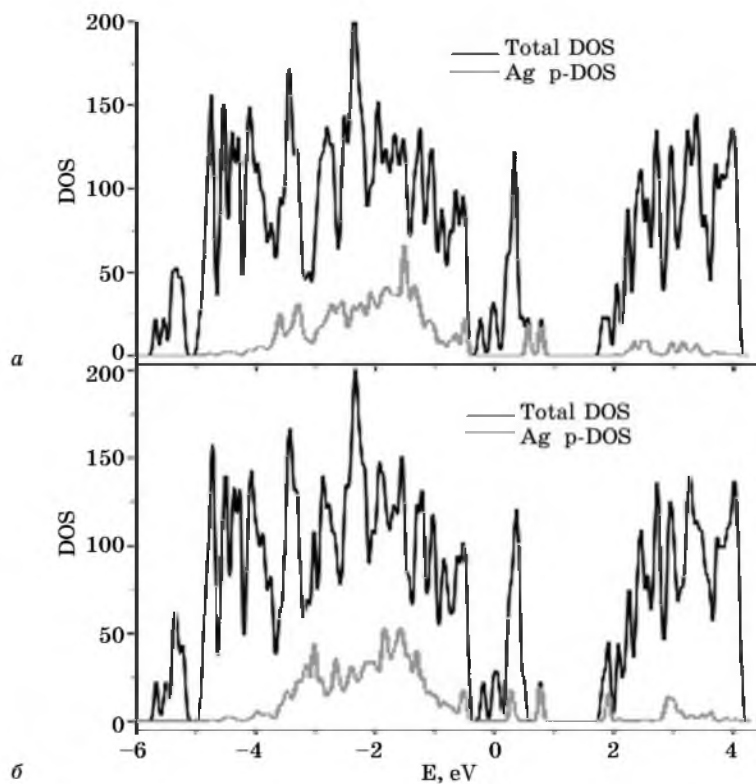


Рис. 5. Общая (верхняя линия) и спроецированная для серебра (нижняя линия) DOS-диаграммы для адсорбционных структур Ag_4/TiO_2 , сверху вниз а и б (см. рис. 4)

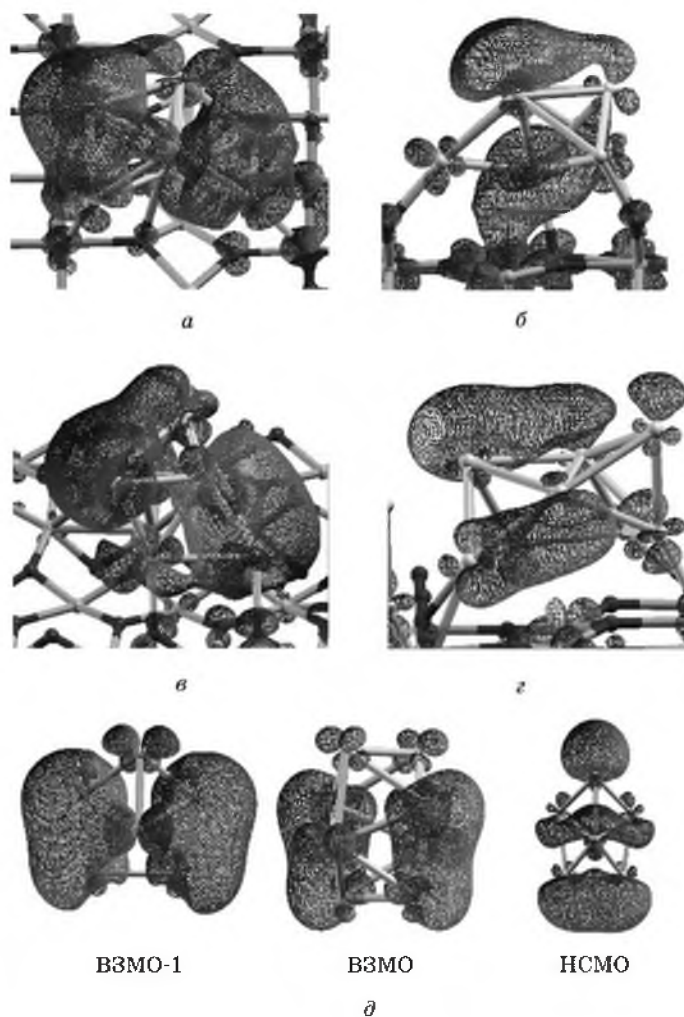


Рис. 6. а и б — изоэлектронные поверхности электронной плотности для некоторых собственных состояний структуры а; в и г — то же самое для структуры б (см. рис. 4); д — изоэлектронные поверхности электронной плотности для МО октамера серебра

Из DOS-диаграмм видно, что собственные состояния, локализованные преимущественно на октамере серебра, находятся не только в валентной зоне и зоне проводимости, как в случае Ag_4 , но и в запрещенной зоне (рис. 5). Изоэлектронные поверхности распределения электронной плотности (рис. 6) строились для собственных состояний систем Ag_8/TiO_2 , соответствующих энергиям 0,77 эВ, а также 2,33 эВ для структуры а и 1,91 эВ для б, в которых вклад МО серебра достаточно велик. Как видно из рис. 6, основной вклад в собственные состояния, которым соответствует энергия 0,77 эВ,

вносит ВЗМО-1 октамера Ag_8 . Тогда как основной вклад в собственные состояния с более высокой энергией (2,33 эВ для *a* и 1,91 эВ для *b*), расположенные на дне зоны проводимости, вносит ВЗМО кластера, как и в случае адсорбции Ag_4 . Таким образом, появление в запрещенной зоне собственных состояний, локализованных на Ag_8 , и отсутствие таких состояний в случае Ag_4 может объясняться тем, что в случае октамера серебра различие в энергиях ВЗМО и ВЗМО-1 меньше, чем в случае тетрамера, и, как следствие, ВЗМО-1 Ag_4 вносит существенный вклад в собственные состояния валентной, а не запрещенной зоны. Сужение энергетических уровней при возрастании количества атомов в кластере серебра уже отмечалось нами ранее при сопоставлении расчетных и экспериментальных фотоэлектронных спектров.

Как и в случае адсорбции Ag_4 , повышенная устойчивость структуры *a* в случае адсорбции октамера объясняется тем, что для этой структуры перекрывание ВЗМО Ag_8 с $3d$ -орбиталями $\text{Ti}(5k)$ максимально. К тому же в случае структуры *a* кластер Ag_8 связан с наибольшим числом мостиковых атомов кислорода. Следует также отметить, что, как и для систем Ag_4/TiO_2 , достижение максимального перекрывания МО кластера с орбиталями $\text{O}(2k)$ приводит к деформации структуры кластера при адсорбции. Анализ зарядов по Лёвдину (таблица) показывает, что при адсорбции октамера происходит перенос отрицательного заряда с кластера на подложку. При этом величина положительного заряда на Ag_8 так же, как и для Ag_4 , коррелирует с энергией связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты показывают, что наиболее выгодными при адсорбции кластеров серебра на поверхности TiO_2 являются положения в углублении между мостиковыми атомами кислорода. Это объясняется тем, что при адсорбции в углублении происходит перекрывание ВЗМО кластера с d -орбиталями атомов $\text{Ti}(5k)$. В случае адсорбции над мостиковыми атомами $\text{O}(2k)$ такое взаимодействие невозможно. Кроме того, в энергии связи кластера с подложкой вносит вклад взаимодействие Ag_8 с мостиковыми атомами $\text{O}(2k)$. Это взаимодействие является более слабым, однако приводит к искажению геометрической структуры кластера при адсорбции. Показано, что вследствие сужения энергетических уровней с увеличением количества атомов в кластере серебра для систем Ag_n/TiO_2 начинают появляться собственные состояния в запрещенной зоне, локализованные на занятых МО адсорбированного Ag_n .

ЛИТЕРАТУРА

1. Tran H., Scott J., Chiang K., Amal R. J. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. Vol. 183. P. 41—46.
2. Shchukin D., Ustinovich E., Sviridov D., Pichat P. // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. Vol. 3. P. 142—147.
3. Zhang F., Jin R., Chen J. et al. // J. Catal. 2005. Vol. 232. P. 424—431.
4. Bowering N., Croston D., Harrison P. G., Walker G. S. // Int. J. Photoen. 2007. Vol. 90752. P. 1—8.
5. Grünert W., Bruckner A., Hofmeister H., Claus P. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 5709—5714.

6. *Sclafani A., Herrmann J. M.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1998. Vol. 113. P. 181—192.
7. *Claus P., Hofmeister H.* // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 2766—2769.
8. *de Oliveira A. L., Wolf A., Schuth F.* // Catal. Lett. 2001. Vol. 73. P. 157.
9. *Giordano L., Pacchioni G., Bredow T., Sanz J. F.* // Surf. Sci. 2001. Vol. 471. P. 21—31.
10. *Pillay D., Wang Y., Hwang G. S.* // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 78—84.
11. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 16533—16539.
12. *Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S.* et al. // www.pwscf.org.
13. *Vanderbilt D.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. P. 7892—7895.
14. *Charlton G., Howes P. B., Nicklin C. L.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 495—498.
15. *Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 664-665. P. 291—308.
16. *Zhao G. F., Lei Y., Zeng Z.* // Chem. Phys. 2006. Vol. 327. P. 261—268.

УДК 541.18:546.59:547.796

М. Н. НИЧИК, С. В. ВОЙТЕХОВИЧ,
А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ 5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы золота привлекают все большее внимание исследователей в связи с их необычными свойствами, существенно отличающимися от свойств массивного материала. Это обуславливает широкие перспективы применения наночастиц золота в катализе [1], электронике [2], медицине [3, 4] и других областях науки и техники.

В последнее десятилетие существенный прогресс достигнут в химическом синтезе наночастиц методами коллоидной химии [5]. Получаемые таким способом наночастицы представляют собой кристаллическое ядро, окруженное слоем молекул стабилизатора. Молекулы стабилизатора связываются с поверхностью наночастиц при их формировании и препятствуют быстрому росту и коагуляции частиц. Наличие оболочки стабилизатора обеспечивает редиспергируемость наночастиц в различных растворителях. Для синтеза наноразмерных частиц золота в качестве стабилизатора применяются реагенты различной природы, включая амины [6—8], диалкилсульфиды [9, 10], фосфины, карбоновые кислоты [5]. Однако наиболее распространенным является использование тиолов, что обусловлено высокой прочностью связи Au—S, обеспечивающей стабильность наночастиц [5, 11, 12]. При этом среди тиолов в качестве стабилизаторов наночастиц наиболее изучены алкильные и арильные производные, недостатком которых являются неприятный запах и неустойчивость, обусловленная склонностью к окислению кислородом воздуха, что ограничивает их применение.

Недавно было показано, что для стабилизации наночастиц, в частности сульфида кадмия, могут быть использованы 1-монозамещенные 5-меркапто-тетразолы [13]. Данные соединения, являющиеся тиолами гетероциклического ряда, характеризуются стабильностью и способностью образовывать устойчивые комплексы с ионами различных металлов, что широко используется в фотографических процессах, при защите металлов от коррозии [14, 15].

Цель данной работы — получение и исследование наночастиц золота, стабилизированных 5-меркаптотетразолами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1-Алкил-5-меркаптотетразолы **1—3** (алкилы **1** — этил, **2** — трет-бутил, **3** — 1-адамантил) были получены циклоприсоединением азиды натрия к алкилизотиоцианатам [16]. 1-Фенил-5-меркаптотетразол, Aliquat 336 были приобретены в компании Sigma-Aldrich.

Размер и состав дисперсной фазы полученных коллоидных растворов определяли методами оптической и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа.

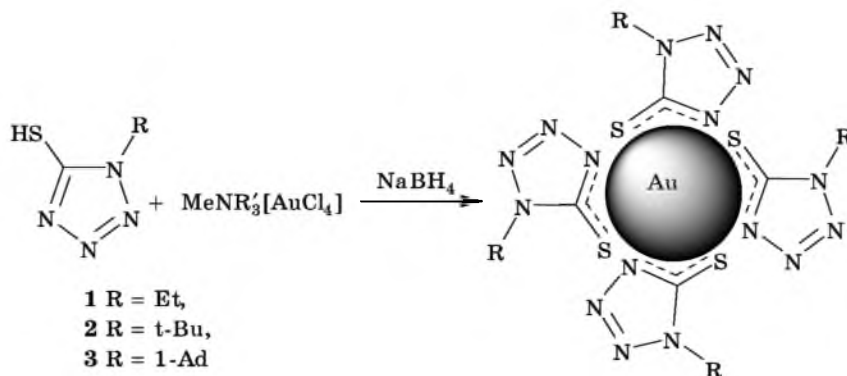
Оптические спектры коллоидных растворов золота в толуоле в области видимого и УФ-излучения записывали на двухлучевом спектрофотометре «Specord M40 UV-VIS» в диапазоне длин волн 300—900 нм, используя кварцевую кювету 1 мм. Размеры и форму частиц золей определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе «JEOL JEM 1010» при рабочем напряжении 200 кВ. Для приготовления образцов коллоидный раствор золота наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, с последующим высушиванием на воздухе.

ИК-Фурье спектры записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet AVATAR-300 в интервале частот $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили нанесением капли растворов образцов на подложки с последующим высушиванием при 20 °С на воздухе. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе «NETZSCH STA429» в атмосфере азота при скорости нагрева 10 °С/мин. Рентгенофазовый анализ дисперсной фазы полученных коллоидных растворов золота проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, используя CoK_α -излучение в интервале углов $2\theta = 40 \div 100^\circ$. Для выделения дисперсной фазы наночастиц коллоидный раствор в хлороформе наносили на подложку и оставляли на воздухе до испарения растворителя.

Синтез наночастиц. Предлагаемый синтез наночастиц золота стабилизированных меркаптотетразолами представляет собой модификацию классического метода, основанного на восстановлении тетрахлоаурат-иона борогидридом натрия в системе вода — толуол в присутствии межфазного переносчика [17—19]. Тетразолы **1—3** ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль) добавляли к органической фазе полученной взаимодействием раствора Aliquat 336 в толуоле ($5 \cdot 10^{-2}$ М, 30 см³) с водным раствором, содержащим AuCl_4^- ($4 \cdot 10^{-2}$ М, 10 см³). К образовавшемуся раствору при интенсивном перемешивании добавляли свежеприготовленный водный раствор борогидрида натрия (0,4 М, 8 см³) и перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Полученные коллоидные частицы промывали гексаном и этиловым спиртом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии, при восстановлении тетрахлорурат ионов борогидридом натрия в системе вода — толуол в присутствии 1-*R*-5-меркаптотетразолов **1—3** и межфазного переносчика Aliquat 336 образуется дисперсная фаза коллоидных растворов сферических наночастиц золота согласно схеме:



Полученные частицы имеют достаточно однородное распределение по размеру, который существенно зависит от природы заместителя *R* в молекуле стабилизатора. Наиболее крупные частицы (диаметр $\approx 4,7$ нм; $\sigma = 0,09$) получены в случае наименее объемного этильного (Et) заместителя *R*. Наличие более объемных трет-бутильного (t-Bu) и 1-адамантильного (1-Ad) заместителей приводит к наночастицам, диаметр которых составляет 2,8 нм ($\sigma = 0,42$) и 3,2 нм ($\sigma = 0,36$) соответственно (рис. 1). В спектрах поглощения синтезированные наночастицы формируют плохо выраженный пик с максимумом при 515 нм, 508 нм и 510 нм для *R* = Et, t-Bu, 1-Ad соответственно (рис. 2). Положение и интенсивность пиков в спектрах поглощения близки к таковым для аналогичных наночастиц, стабилизированных лигандами других типов [20, 21].

Частицы, стабилизированные 5-меркаптотетразолами, хорошо редиспергируются в органических неполярных растворителях, хлороформе и стабильны в растворах в течение нескольких месяцев. Отметим, что в качестве лиганда в синтезе наночастиц золота нами также исследован 1-фенил-5-меркаптотетразол. Однако оказалось, что частицы, стабилизированные данным лигандом, имеют склонность к коагуляции и стабильны в растворах не более недели. Такое поведение наночастиц, стабилизированных 1-фенил-5-меркаптотетразолом, наблюдалось ранее и в синтезе частиц сульфида кадмия и, по-видимому, обусловлено π - π взаимодействием между бензольными кольцами лиганда отдельных наночастиц, приводящим к их агрегации [13].

На рентгенограмме дисперсной фазы, выделенной из коллоидного раствора наночастиц золота, стабилизированных 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом (рис. 3) присутствуют пики в области $2\theta = 40 - 100^\circ$, свидетельствующие об образовании кристаллических частиц золота. Рефлексы от кристаллографических плоскостей (111), (200), (220) и (311) наблюдаются при

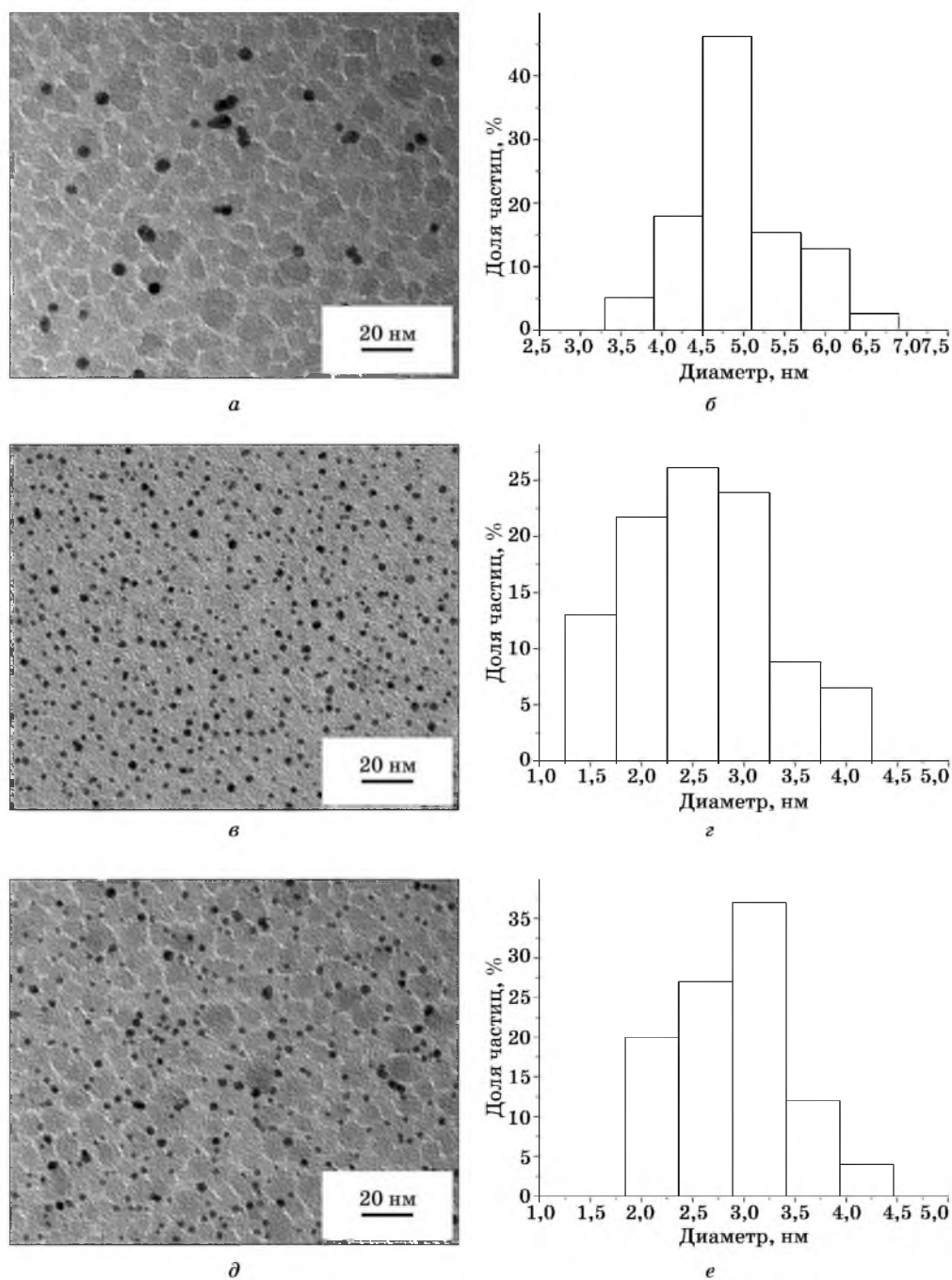


Рис. 1. Микрофотографии (а, в, д) и распределения частиц по размерам (б, г, е) частиц золота, стабилизированных 1-R-5-меркаптотетразолами:
а, б — R = Et, в, г — R = *t*-Bu, д, е — R = 1-Ad

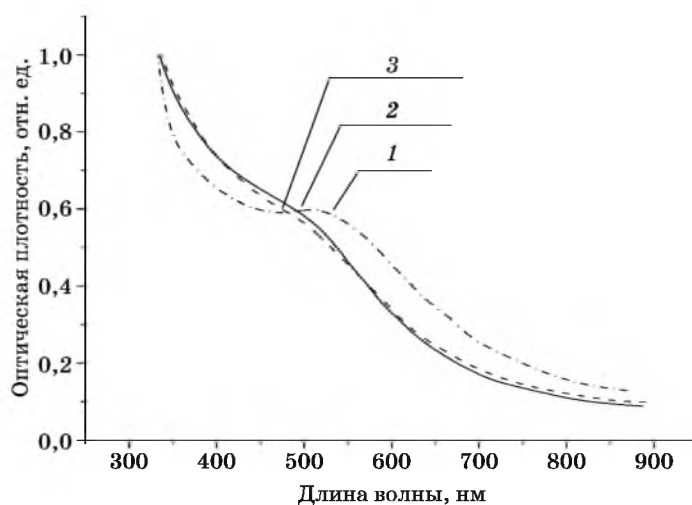


Рис. 2. Спектры поглощения растворов золота, стабилизированных 1-*R*-5-меркаптотетразолами:
1 — *R* = Et, 2 — *R* = *t*-Bu, 3 — *R* = 1-Ad

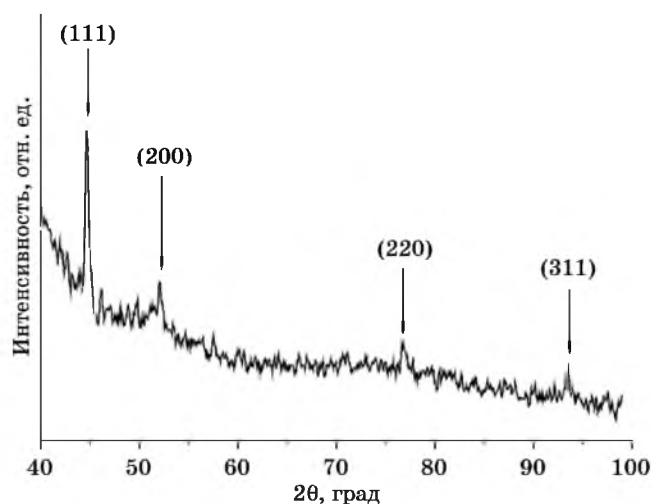
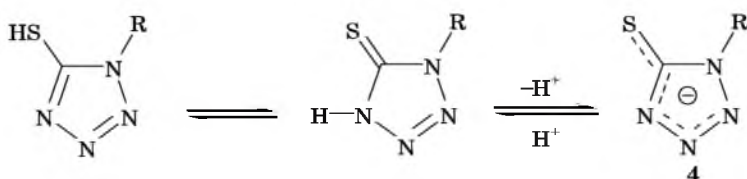


Рис. 3. Рентгенограмма дисперсной фазы коллоидного раствора золота, стабилизированного 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом

углах, равных 44,7; 52,1; 76,7; 93,5° соответственно, что согласуется с литературными данными (JCPDS File No. 4-0784). Узкие рефлексы свидетельствуют о хорошо сформированной кристаллической решетке. Частицы, стабилизированные 1-этил- и 1-адамантил-5-меркаптотетразолами **1**, **3**, проявляют подобные рефлексы с незначительными отличиями в положении и ширине пиков.

Сравнительный анализ ИК-Фурье спектров дисперсной фазы наночастиц и соответствующих свободных лигандов подтверждает присутствие тетразолов на поверхности наночастиц. Для примера на рис. 4 приведены ИК-спектры 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола **2** и наночастиц золота, полученных в присутствии данного тетразола. Провести детальный анализ приведенных спектров достаточно сложно, поскольку литературные данные по ИК-спектроскопии 5-меркаптотетразолов весьма противоречивы, что связано, в том числе с тиол-тионной таутомерией, свойственной данному типу соединений [22, 23].

В то же время ИК-спектры однозначно свидетельствуют о том, что в качестве стабилизатора наночастиц выступает 1-*R*-тетразолил-5-тиолат-анион **4**, являющийся стабильной 6 π -электронной кольцевой системой. На это, в частности, указывают исчезновение дублета линий связи S-H при 2540 и 2575 см⁻¹, наблюдаемое при переходе к спектру наночастиц, а также формирование дублета при 1733 и 1621 см⁻¹, характерного для анионной формы меркаптотетразолов:



По данным термогравиметрического анализа 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола и наночастиц, стабилизированных этим лигандом (рис. 5), процесс термоллиза тетразола, связанного с наночастицей, характеризуется более плавной потерей веса и протекает в более широком температурном интервале в сравнении со свободным тетразолом. Поскольку известно [13], что соли, со-

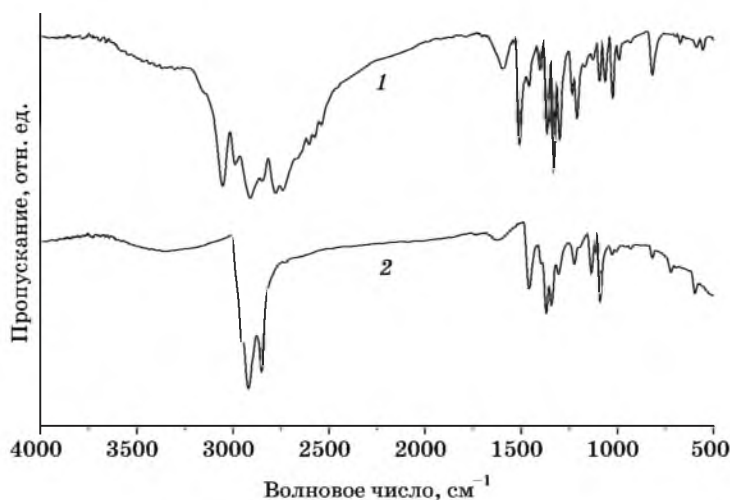


Рис. 4. ИК-Фурье спектры 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола (1) и наночастиц золота, стабилизированных 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом (2)

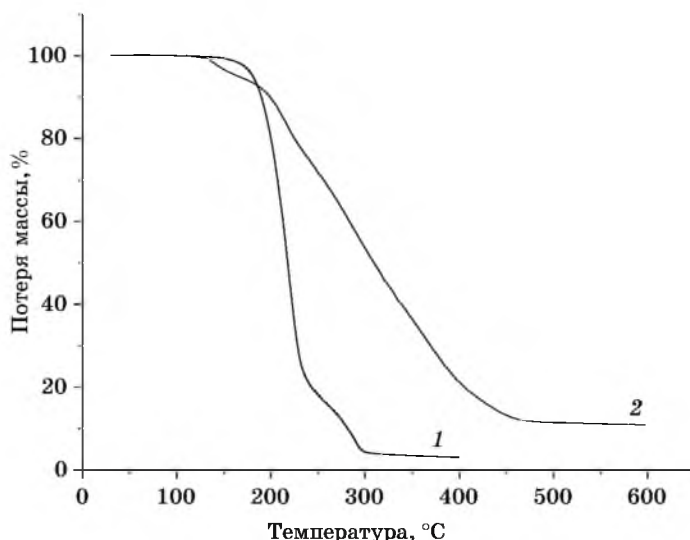


Рис. 5. Термогравиметрический анализ 1-трет-бутил-5-меркаптотетразола (1) и наночастиц золота, стабилизированных 1-трет-бутил-5-меркаптотетразолом (2)

держат анион **4**, обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с нейтральными 1-R-5-меркаптотетразолами, наблюдаемые различия в термическом поведении могут быть обусловлены присутствием аниона **4** на поверхности частиц.

На основании данных по комплексообразованию 5-меркаптотетразолов можно предположить, что взаимодействие тиолат-аниона **4** с кристаллическим ядром наночастиц осуществляется за счет координации атома серы и атома N⁴ гетероцикла с атомами золота на поверхности частиц [15].

ВЫВОДЫ

Предложен новый тип лигандов — 1-R-5-меркаптотетразолы, которые могут быть использованы для стабилизации наноразмерных частиц золота. Наночастицы, стабилизированные этими доступными и устойчивыми лигандами, были получены восстановлением тетрахлороаурата калия борогидридом натрия в системе вода — толуол в присутствии меркаптотетразолов и межфазного переносчика Aliquat 336. В ходе синтеза происходит формирование кристаллических наночастиц золота, близких к сферическим, с достаточно однородным распределением по размерам. В зависимости от природы заместителя R средний размер частиц золота составляет 2,8—4,7 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmid G., Corain B. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 17. P. 3081—3098.
2. Shenhar R., Rotello, V. M. // Acc. Chem. Res. 2003. Vol. 36. № 7. P. 549—561.
3. Clostranec J. M., Chan W. C. W. // Adv. Mater. 2006. Vol. 45. P. 1953—1964.
4. Huang X., El-Sayed I. H., Qian W., El-Sayed M. A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 2115—2120.

5. *Park J., Joo J., Kwon S. G. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 4630—4660.
6. *Heath J. R., Knobler C. M., Leff D. V.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101. P. 189—197.
7. *Aslam M., Fu L., Su M. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 1795—1797.
8. *Liu X., Wu N., Wunsch B. H. et al.* // *Small.* 2006. Vol. 2. № 8—9. P. 1046—1050.
9. *Li X.-M., de Jong M. R., Inoue K. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 1963—1965.
10. *Shelley E. J., Ryan D., Johnson S. R. et al.* // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 1791—1795.
11. *Masala O., Seshadri R.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. Vol. 34. P. 41—81.
12. *Hasan M., Bethell D., Brust M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 1132—1133.
13. *Voitekhovich S. V., Talapin D. V., Klinke C. et al.* // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 4545—4547.
14. *Butler R. N.* in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 4 (Eds: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, New York, USA. 1996. P. 621—678.
15. *Ганоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А.* // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. С. 569—603.
16. *Meier H. R., Heimgartner H.* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); Schaumann E., Ed.; George Thieme: Stuttgart, Germany, Bd. E8d.* 1994. 664 s.
17. *Brust M., Kiely C. J.* in *Colloids and Colloid Assemblies. Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles* (Ed. F. Caruso), Wiley-VCH, Weinheim. 2004. P. 96—119.
18. *Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2001. Vol. 176. P. 273—277.
19. *Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В.* // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3.* Минск, 2006. С. 58—63.
20. *Link S., Wang Z. L., El-Sayed M. A.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. P. 3529—3533.
21. *Hussain I., Wang Z., Cooper A. I., Brust M.* // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. P. 2938—2941.
22. *Pergolese B., Bigotto A.* // *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 655. P. 479—489.
23. *Gomez-Zavaglia A., Reva I. D., Frija L. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 86. P. 182—192.

УДК 666.3-127:66.097.5:541.183

А. И. ИВАНЕЦ, А. И. РАТЬКО,
С. М. АЗАРОВ, Е. А. МОРОЗОВ

КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КРУПНОПОРИСТОЙ СИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем, с которой приходится сталкиваться при использовании вод артезианских источников для питьевого водоснабжения, является повышенное содержание железа. Более чем в 90 % подземных водоносных комплексов Беларуси, используемых для питьевого водоснабжения, содержание железа (II) превышает допустимую величину — 0,3 мг/дм³ [1]. Из из-

вестных в настоящее время способов очистки воды от железа наиболее перспективными и эффективными являются безреагентные методы [2]. Они основаны на использовании для очистки воды процесса аэрации воды и каталитического окисления двухвалентного железа в трехвалентное. При этом происходит переход растворимых форм железа в нерастворимые. Образовавшийся осадок далее отделяют путем фильтрации.

Чаще всего в качестве фильтрующего материала используют различные зернистые загрузки. Используемые загрузки делятся на сорбционно-каталитические и просто фильтрующие (песок, гранит и др.). Следует отметить, что последние после некоторого времени работы покрываются тонкой пленкой коллоидного гидроксида железа, которая является каталитически активной в реакции окисления двухвалентного железа [3]. Таким образом, на поверхности фильтрующих загрузок протекает автокаталитическая реакция окисления двухвалентного железа. Сорбционно-каталитические загрузки являются более эффективными в процессах обезжелезивания. Это связано с тем, что они участвуют в процессе окисления железа практически сразу и не требуют дополнительного времени для образования поверхностной пленки гидроксида железа. В качестве сорбционно-каталитических материалов используют наиболее распространенные на рынке загрузки — Porolox, Birm, МТМ (США) и МЖФ (РФ). Данные загрузки представляют собой природные материалы с нанесенным каталитически активным компонентом — диоксидом марганца, оксидом меди и др. Однако использование зернистых материалов в качестве носителя катализатора для окисления двухвалентного железа в жидких средах имеет ряд недостатков:

- вследствие малого размера пор зернистого носителя течение жидкости происходит исключительно по каналам, образованным пустотами в укладке зерен, что значительно снижает эффективную поверхность контакта между реагирующими веществами и катализатором;
- использование зернистого носителя с малым размером частиц и увеличение толщины слоя зернистого катализатора с целью увеличения эффективной поверхности контакта реагентов и катализатора приводит к значительному увеличению гидравлического сопротивления;
- неизбежное измельчение зерен катализатора в процессе его эксплуатации приводит к увеличению количества мелких частиц, что, в свою очередь, приводит к увеличению гидравлического сопротивления и частичному выносу катализатора из реактора в виде пыли.

С целью устранения указанных недостатков нами было высказано предположение о том, что использование нанесенного катализатора окисления двухвалентного железа с подложкой на основе крупнопористой силикатной керамики и каталитически активным покрытием — диоксидом марганца в сочетании с фильтрующей загрузкой (кварцевым песком) позволит обеспечить очистку воды от железа до санитарных норм — $0,3 \text{ мг/дм}^3$.

Выбор в качестве основы для получения сорбционно-каталитического материала керамики на основе кристаллического диоксида кремния обусловлен тем, что она, как было показано ранее [4—7], характеризуется высокими технологическими свойствами — развитой вторичной пористой структурой, гидролитической устойчивостью, высокой механической прочностью и производительностью.

Предварительные исследования показали, что крупнопористая керамика характеризуется низкой удельной поверхностью (менее $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$), что ограничивает получение катализаторов с варьируемым содержанием и дисперсностью активных компонентов, а также их закрепление и равномерное распределение на поверхности носителя. Указанный недостаток может быть устранен путем формирования на поверхности и в пористом пространстве крупнопористой матрицы вторичного оксидного слоя с высокой удельной поверхностью. Наиболее часто для увеличения удельной поверхности носителя на пористые подложки наносят покрытия на основе оксидов кремния, алюминия, циркония, титана и др. с использованием золь-гель метода [8–10].

Цель настоящей работы — получение нанесенных катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах на основе ультрамакропористой силикатной керамики с каталитически активным компонентом — диоксидом марганца, создание с их использованием технологической схемы процесса безреагентной очистки воды от железа и оценка эффективности ее работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки нанесенного катализатора окисления двухвалентного железа в водных средах использовали образцы крупнопористой силикатной керамики (размер пор $>50 \text{ мкм}$) трубчатой формы (диаметр 16 мм, толщина стенки 3 мм и длина 10 мм). При этом формирование каталитически активного покрытия — диоксида марганца — проводили как на немодифицированной, так и модифицированной кремнеземным слоем поверхности подложки. Предварительные результаты по модифицированию поверхности основы показали, что использование деионизированного силиказоля в качестве прекурсора кремнезема позволяет формировать методом пропитки однородные мезопористые покрытия. Изменяя при этом количество пропиток в пористом пространстве силикатной керамики, можно варьировать толщину кремнеземного покрытия в желаемом диапазоне.

Известно [11], что наиболее эффективный способ формирования каталитически активной фазы — осаждение каталитически активного компонента в виде гидроксида, который в результате последующей сушки и термообработки превращается в высокодисперсный пористый оксид. Учитывая это, в настоящей работе формирование диоксида марганца на модифицированной силиказолем керамической подложке проводили следующим образом: пропитывали керамическую подложку 0,4 М раствором хлорида марганца (II), полученные образцы обрабатывали парами аммиака, в результате чего образовывался гидроксид марганца (II), а затем подвергали термообработке на воздухе в течение 3 ч при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего проходило превращение гидроксида марганца (II) в диоксид марганца и его фиксация на поверхности керамической подложки.

Низкотемпературную (77 К) физическую адсорбцию-десорбцию азота керамическими образцами с оксидным кремнеземным покрытием изучали объемным методом на сорбционном анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Удельную поверхность керамических образцов, а также эффективную удельную поверхность мезопористого кремнеземного покрытия, рассчитываемую с учетом массовой доли нанесенного

кремнезема, оценивали методом Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ). Средний десорбционный радиус пор рассчитывали по формуле [12]

$$r_{\text{cp}} = 2V_{0,98}/S_{\text{SiO}_2}, \quad (1)$$

где r_{cp} — средний десорбционный радиус пор, $V_{0,98}$ — адсорбционный объем при относительном давлении 0,98, S_{SiO_2} — удельная поверхность кремнеземного покрытия, рассчитанная методом БЭТ.

Эффективную толщину мезопористого кремнеземного покрытия в пористом пространстве ультрамакропористой матрицы определяли согласно [13] по формуле

$$t = r \left\{ \left[\frac{\rho_{\text{quartz}}}{(1/\chi_{\text{SiO}_2} - 1)\rho_{\text{SiO}_2}} + 1 \right]^{1/3} - 1 \right\}, \quad (2)$$

где t — толщина кремнеземного покрытия в мкм, r — радиус каркасообразующих частиц ультрамакропористой керамики, равный 200 мкм, ρ_{quartz} — плотность каркасообразующих частиц керамики (кварца), равная 2,6 г/см³, ρ_{SiO_2} — плотность кремнеземного покрытия, равная 2,2 г/см³, χ_{SiO_2} — массовая доля нанесенного кремнезема в покрытой частице. Величину χ_{SiO_2} определяли гравиметрически на электронных весах Explorer Pro EP 214 C (Ohaus Europe, Швейцария).

Исследования каталитической активности полученных материалов в процессе окисления двухвалентного железа в водных средах проводили на лабораторной установке (рис. 1).

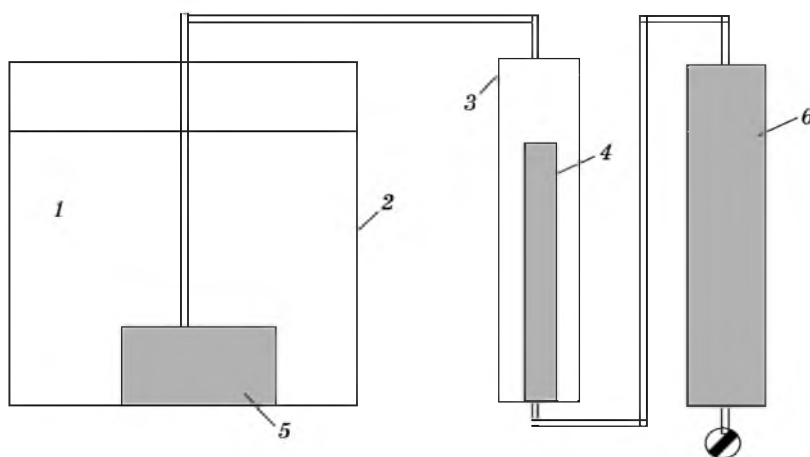


Рис. 1. Схема лабораторной установки обезжелезивания воды:
1 — раствор Fe(II); 2 — резервуар с раствором Fe(II); 3 — колонна с каталитически активной трубкой; 4 — керамическая трубка с каталитическим покрытием; 5 — погружной насос; 6 — колонна с фильтрующей загрузкой

Подача раствора двухвалентного железа из резервуара в колонну с каталитически активной керамической трубкой осуществляется при помощи погружного насоса. Раствор двухвалентного железа, протекая внутрь керамической трубки через ее внешнюю поверхность, выходит из колонны и проходит через колонну с фильтрующей загрузкой — кварцевым песком (фракция 3—5 мм).

В качестве источника двухвалентного железа использовали стабилизированный соляной кислотой раствор соли Мора. Параметры модельного эксперимента были максимально приближены к реальным условиям. Так во всех экспериментах концентрация железа в растворе составляла $\sim 5,0$ мг/дм³. Температура раствора двухвалентного железа в условиях эксперимента составляла $12,0 \pm 0,5$ °С. Кислотность среды раствора железа находилась в пределах 6,0—6,6. Измерение величины pH растворов проводили на pH-метре Hanna Instruments 221. Скорость потока воды, отнесенная к геометрической площади керамического носителя, составляла 500 дм³/(ч·м²).

Необходимо отметить тот факт, что при проведении эксперимента по оценке каталитической активности керамических образцов использовали раствор двухвалентного железа без предварительной аэрации. Выбор безаэрационной схемы каталитического окисления двухвалентного железа основан на предварительных измерениях содержания кислорода в модельном растворе — измерения по содержанию растворенного кислорода проводили с помощью кислородомера Hanna Instruments 9146, которые показали, что концентрация растворенного кислорода в растворе находится в пределах $8 \div 9$ мг/дм³, что значительно превышает концентрацию кислорода, необходимую для обеспечения полного окисления двухвалентного железа в трехвалентное.

Концентрацию общего и трехвалентного железа определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ 4011-72 на спектрофотометре Metertech SP880. Концентрацию двухвалентного железа рассчитывали по разности концентраций общего и трехвалентного железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, исходная пористая структура подложки катализатора является одним из основных факторов, влияющих на его каталитическую активность. Результаты адсорбционно-структурных исследований керамических подложек, модифицированных силиказолем, представлены в таблице.

Адсорбционно-структурные свойства керамических подложек

№ образца	Число пропиток	Массовая доля SiO ₂ , $\chi \cdot 10^{-2}$	Толщина покрытия, t , мкм	Удельная поверхность кремнеземного слоя S_{SiO_2} , м ² /г	Средний эффективный радиус пор, $r_{\text{ср}}$, нм	Удельная поверхность керамического образца, S , м ² /г
1	0	—	—	—	—	0,1
2	2	0,91	0,7	280	3,5	2,5
3	4	1,95	1,5			5,5
4	6	2,87	2,3			7,9

Из приведенных данных видно, что керамические подложки, модифицированные кремнеземным покрытием, имеют значительно более развитую поверхность по сравнению с исходной немодифицированной керамикой. Учитывая то, что вне зависимости от количества пропиток формируется кремнеземное покрытие с одинаковой удельной поверхностью ($\sim 280 \text{ м}^2/\text{г}$) и средним размером пор ($\sim 3,5 \text{ нм}$), очевидно, что наблюдаемый рост общей удельной поверхности керамических образцов (с 2,5 до $7,9 \text{ м}^2/\text{г}$ для керамик, полученных с 2-мя и 6-ю пропитками соответственно) обусловлен увеличением массовой доли нанесенного кремнезема (с 0,91 до 2,87 % соответственно). При этом также наблюдается закономерный рост расчетной толщины кремнеземного покрытия с 0,7 до 2,3 мкм.

Учитывая рассмотренные выше различия в адсорбционно-структурных свойствах керамических подложек, целесообразно было проследить за изменением каталитической активности в процессе перевода двухвалентного железа в трехвалентное нанесенных катализаторов на их основе, которая обусловлена двумя факторами: протеканием реакции окисления двухвалентного железа на катализаторе и автокаталитической реакцией [3], протекающей на поверхности фильтрующей загрузки. В свою очередь известно [14], что каталитическая активность нанесенного катализатора обусловлена дисперсностью и количеством нанесенного каталитически активного компонента. Для оценки вклада вышеупомянутых факторов в процесс окисления железа было изучено изменение содержания различных форм железа в воде после ее прохождения через колонку с фильтрующей загрузкой — песком (для оценки вклада автокаталитической реакции в процессе окисления железа), а также после ее последовательного прохождения через каталитически активную керамическую трубку и колонку с фильтрующей загрузкой.

На рис. 2 приведены данные по изменению содержания различных форм железа в воде после колонки с фильтрующей загрузкой, из которых следует,

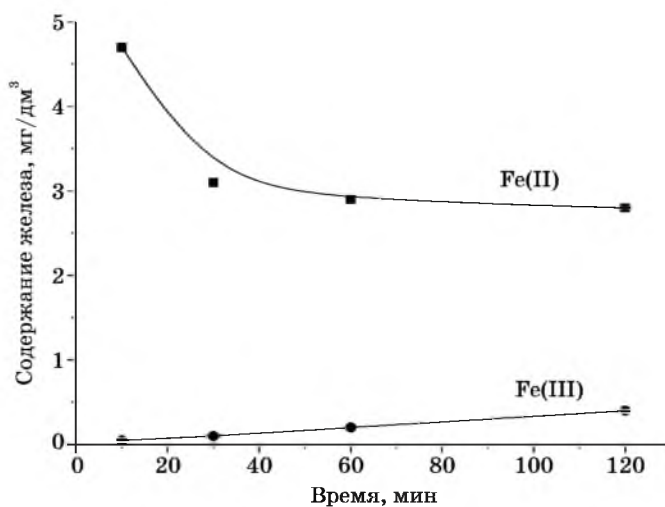


Рис. 2. Кривые изменения содержания в воде двухвалентного и трехвалентного железа от времени при прохождении через фильтрующую загрузку

что в течение первых 30 мин фильтрации происходит резкое снижение содержания двухвалентного железа в воде после прохождения через фильтрующую загрузку с 5 до 3 мг/дм³, при этом дальнейшее увеличение времени фильтроцикла практически не приводит к изменению содержания двухвалентного железа. Такое изменение концентрации двухвалентного железа в начале фильтроцикла обусловлено «зарядкой» фильтрующей загрузки, протекающей в результате формирования пленки коллоидного гидроксида трехвалентного железа на поверхности песка, с последующим протеканием автокаталитической реакции окисления железа на поверхности фильтрующей загрузки.

По содержанию трехвалентного железа в воде после колонны с песком можно оценить задерживающую способность фильтрующей загрузки. Приведенные на рис. 2 (кривая Fe(III)) данные свидетельствуют о том, что содержание трехвалентного железа в воде линейно увеличивается со временем. При этом в течение 60 мин фильтроцикла загрузка из кварцевого песка обеспечивает задержку трехвалентного железа в воде до 0,3 мг/дм³. Дальнейшее увеличение времени фильтроцикла приводит к «проскоку» трехвалентного железа. Учитывая приведенные выше данные, очевидно, что использование лишь одной фильтрующей загрузки не обеспечивает необходимой очистки воды от железа, что в первую очередь обусловлено низкой степенью перевода двухвалентного железа в нерастворенную форму.

Для увеличения степени окисления двухвалентного железа было предложено предварительно пропускать воду через катализатор на основе модифицированной силикатной керамики. Проведенные испытания нанесенных катализаторов с различными керамическими подложками позволили установить, что катализатор, осажденный на немодифицированную силиказолем подложку, практически неактивен в процессе окисления двухвалентного железа. Это обусловлено тем, что немодифицированная керамическая основа, представляющая собой кристаллический диоксид кремния, как указывалось выше, имеет весьма низкую удельную поверхность и инертную химическую природу, что не позволяет получить равномерное покрытие поверхности каталитическим компонентом с хорошей адгезией к основе, и только при наличии промежуточного слоя из диоксида кремния, сформированного из силиказоля, образуется качественное покрытие. Это подтверждается визуальными наблюдениями, из которых было видно, что каталитический слой диоксида марганца, нанесенный на немодифицированную керамику, формировался островками и практически полностью смывался при испытании образцов, чего не происходило в случае образцов на основе керамики с кремнеземным покрытием.

Представленные на рис. 3 результаты свидетельствуют о том, что только образцы модифицированной силиказолем силикатной керамики со сформированным на ее поверхности каталитическим слоем из диоксида марганца проявляют высокую каталитическую активность.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что в течение 120 мин работы катализаторов и фильтрующей загрузки практически все двухвалентное железо окисляется до трехвалентного и его содержание не превышает 0,1 мг/дм³. При этом показано, что увеличение числа обработок силикатной керамики силиказолем (от 2 до 6) не приводит к существенному повышению

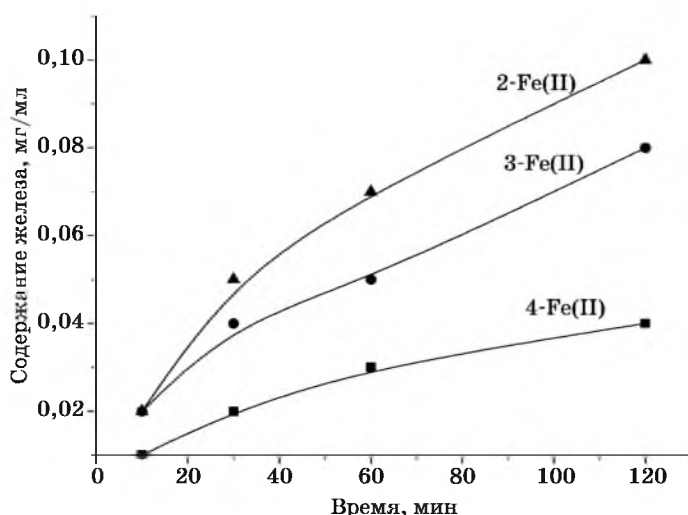


Рис. 3. Кривые изменения содержания двухвалентного железа от времени совместной работы катализатора и фильтрующей загрузки: номера образцов соответствуют нумерации в таблице

каталитической активности материалов. Высокая каталитическая активность полученных материалов обусловлена, главным образом, пористостью, адгезией и равномерным распределением диоксида марганца на поверхности модифицированной керамики. На основании вышеизложенного было принято решение использовать в качестве подложки для формирования катализатора окисления двухвалентного железа в водных средах силикатную керамику, модифицированную силиказолем путем двукратной обработки им крупнопористой основы.

ВЫВОДЫ

На основе предложенной технологической схемы безреагентной очистки воды изготовлена лабораторная установка, включающая катализатор с керамической подложкой и фильтрующую загрузку — кварцевый песок.

Обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность модифицирования кремнеземным покрытием крупнопористой силикатной керамики для ее эффективного использования в качестве подложки нанесенного катализатора окисления двухвалентного железа в водных средах. Показано, что катализатор с подложкой на основе модифицированной керамики, полученной двукратной пропиткой силиказолем, обладает оптимальными каталитическими свойствами.

Установлено, что вне зависимости от времени работы установки обеспечивается практически полное окисление двухвалентного железа. Показано, что сочетание процессов катализа и фильтрации с использованием засыпки из кварцевого песка позволяет обеспечить очистку воды от железа до санитарных норм — менее 0,3 мг/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович А. Д. Питьевое водоснабжение из подземных источников: проблемы и решения. Минск: Технопринт, 2001. 305 с.
2. Буря О. И. Вода — свойства, проблемы и методы очистки. Днепропетровск: Пороги, 2006. 520 с.
3. Кульский Л. А. Теоретические основы и технологии кондиционирования воды. 3-е изд., перераб. и доп. Киев: Наук. думка, 1980. 564 с.
4. Ратько А. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 15—22.
5. Ратько А. И. // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 2. С. 217—222.
6. Ратько А. И. // Неорг. мат. 2008. Т. 44, № 7. С. 883—889.
7. Ратько А. И. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 2. С. 222—227.
8. Kim Y. S. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1078—1090.
9. Nishiyama N. // J. Membr. Sci. 2003. Vol. 218. P. 165—179.
10. Gestel Van T. // J. Membr. Sci. 2002. Vol. 209. P. 379—387.
11. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
12. Грег С. Химия кремнезема. М.: Мир, 1970. 408 с.
13. The Colloid Chemistry of Silica / Ed. by Bergna H. E. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1994. P. 561.
14. Сокольский Д. В. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. XII, № 5. С. 567—570.

УДК 544.526.5

Е. Н. КРУТЬКО, А. И. КУЛАК

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Композиционные катализаторы на основе фосфата алюминия и диоксида титана проявляют выраженную активность и селективность в реакциях скелетной изомеризации циклогексена [1], алкилирования толуола метанолом [2] и в ряде других каталитических процессов. Показана принципиальная возможность применения фосфата алюминия наряду с фосфатами титана, магния, кальция и циркония в качестве носителя диоксид-титановых фотокатализаторов [3—5]. Достоинствами фосфатных носителей являются их высокая химическая и термическая стабильность, большая удельная поверхность, а также наличие полезных для фотокатализа свойств — низкой концентрации рекомбинационных центров на границе раздела с диоксидом титана, оптической прозрачности в актиничной для TiO_2 области спектра, выраженной гидрофильности (особенно высокой для цеолитоподобных структур [6]).

Учитывая, что среди большого разнообразия различных структурных форм AlPO_4 мезопористые структуры в настоящее время вызывают особый интерес ввиду уникального комплекса поверхностно-структурных и физико-химических свойств, в данной работе нами изучены $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ фотокатализаторы, полученные с использованием мезопористого алюмофосфатного носителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мезопористый ортофосфат алюминия AlPO_4 синтезировали путем взаимодействия водных растворов AlCl_3 (1 моль/дм³) и H_3PO_4 (1 моль/дм³) с использованием 2 % добавки цетилпиридинийхлорида в качестве темплата. Значение рН 5,65 регулировали введением водного раствора аммиака. После высушивания при 120 °С образцы прокаливали на воздухе при 650 °С в течение 2 ч.

Порошок алюмофосфатного носителя пропитывали 20 % изопропанольным раствором тетрабутоксититана с последующим его гидролитическим разложением на воздухе в течение 12 ч, высушиванием при 120 °С и термообработкой в интервале 550—950 °С. Соотношение содержания AlPO_4 и TiO_2 в композите 2 : 1 (по массе) обеспечивалось введением заданного количества компонентов на стадии приготовления композита. Данное соотношение компонентов было выбрано как оптимальное на основании результатов ранее проведенных исследований ряда TiO_2 фотокатализаторов на фосфатных носителях [3—5]. В среднем размер частиц фотокатализатора, определенный ситовым методом, находился в пределах 20—100 мкм. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по адсорбции азота на установке Micromeritics ASAP 2000. Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр HZG-4A на CuK_α -излучении. Фурье ИК-спектры записывали на спектрометре Midac 2000 на образцах в виде таблеток с KBr. Твердотельные ЯМР спектры ^{31}P и ^{27}Al получали при комнатной температуре на MAS ЯМР спектрометре Bruker Avance DSX 400 с частотой вращения 4,0 КГц; длительность импульса 5,5 мкс; время циклирования 90 с (^{31}P) и 4 с (^{27}Al). В качестве внутреннего стандарта для определения химических сдвигов ^{31}P использовали 85 % раствор H_3PO_4 .

Фотокаталитическую активность $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композитов оценивали по скорости деструкции водного раствора тетраэтилдиамино-*o*-карбоксифенилксантенилхлорида (краситель «Родамин С») под действием излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-375. Раствор облучали полным спектром лампы через открытую верхнюю часть стеклянного бюкса диаметром 75 мм. Объем облучаемого раствора — 50 см³; начальная концентрация красителя — $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; содержание диспергированного фотокатализатора — 1 г/дм³. Изменение концентрации красителя в периодически отбираемых аликвотах определяли по коэффициенту поглощения с помощью спектрофотометра Agilent 8453 на длине волны 560 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Степень кристалличности синтезированного в данной работе фосфата алюминия, как непрогретого, так и термообработанного при 650 °С, была невысокой и проявлялась лишь в области малых значений 2θ , подтверждая слоистую

структуру AlPO_4 . Интенсивность пика, соответствующего $d = 1,2$ нм и характеризующего тридимитоподобную структуру, резко снижается при введении TiO_2 в фосфатную матрицу, вплоть до полного исчезновения рефлексов после термообработки композита при 550°C , вызывающей дегидратацию диоксида титана (табл.).

Удельная поверхность (S), пористый объем (V_p), средний размер пор (R_p), потеря массы (ΔM) при прогреве в интервале $200\text{--}600^\circ\text{C}$, интенсивность рентгенодифракционных рефлексов (I_x), соответствующих межплоскостным расстояниям (d_i , нм) фосфата алюминия и $\text{AlPO}_4\text{--TiO}_2$ композитов

Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	$R_p, \text{ нм}$	$\Delta M, \text{ масс. \%}$		$I_x, \text{ отн. ед.}$			
						d_1	d_2	d_3	d_4
				$\leq 200^\circ$	$200\text{--}600^\circ$	1,2	0,8	0,7	0,4
AlPO_4	138	1,11	24	10	3,0	15	6	7	19
$\text{AlPO}_4\text{--TiO}_2^*$	160	0,43	9	14	4,3	6	11	11	14
$\text{AlPO}_4\text{--TiO}_2$	91	0,35	8	0	0,5	0	0	0	0

* TiO_2 в гидратированной форме (не подвергавшийся высокотемпературной термообработке).

Из таблицы видно, что полученный фосфат алюминия характеризуется высокими значениями объема порового пространства и размером пор, свидетельствующими о наличии мезопористой структуры. Некоторое увеличение удельной поверхности AlPO_4 образцов после осаждения гидратированного (непрогретого) диоксида титана можно связать с дополнительным вкладом поверхности наночастиц TiO_2 . Подобный эффект наблюдался и ранее при введении наночастиц ZrO_2 с размерами около 2 нм в слоистую мезопористую AlPO_4 матрицу [7].

Частицы диоксида титана, осажденные на поверхность (и, возможно, инкорпорированные в объем алюмофосфатной матрицы), кристаллизуются в структуре анатаза после термообработки композита при температурах 550°C и выше (рис. 1). Дополнительные рефлексы от фосфата алюминия появляются в области углов 2θ от 20 до $22,5^\circ$ после прогрева композита при 950°C и соответствуют его тридимитоподобной структуре. Кроме того, наличие фосфатной матрицы несколько ингибирует переход анатаза в рутил — рефлексy от последнего начинают появляться лишь после прогрева при $900\text{--}950^\circ\text{C}$, что соответствует ранее сделанным выводам об ингибирующем действии фосфата в системе $\text{TiO}_2\text{--AlPO}_4$ [1, 8].

Фурье ИК-спектры алюмофосфатного носителя, прогретого при 650°C (рис. 2), практически совпадают с таковыми как для тридимитовой, так и для кристобалитовой фаз AlPO_4 [9], характеризуюсь ассиметричными валентными $\text{P}\text{--}\text{O}$ колебаниями $[\text{PO}_4]^{3-}$ тетраэдров при 1125 см^{-1} ; пик при 475 см^{-1} обычно приписывается деформационным $\text{O}\text{--}\text{P}\text{--}\text{O}$ колебаниям $[\text{PO}_4]^{3-}$ тетраэдров, а при 706 см^{-1} связан, вероятно, с валентными колебаниями $\text{Al}\text{--}\text{O}$ связей в комбинации с $\text{P}\text{--}\text{O}$ связями [10, 11]. Широкий пик

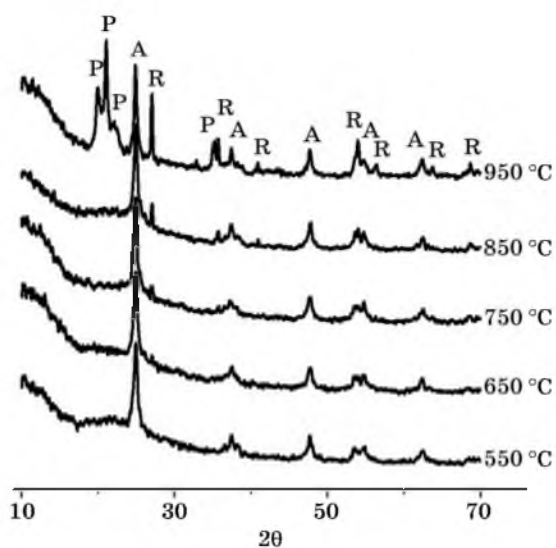


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы $\text{AlPO}_4\text{--TiO}_2$ композитов, прогретых при различных температурах. А — анатаз; R — рутил; Р — алюмофосфат

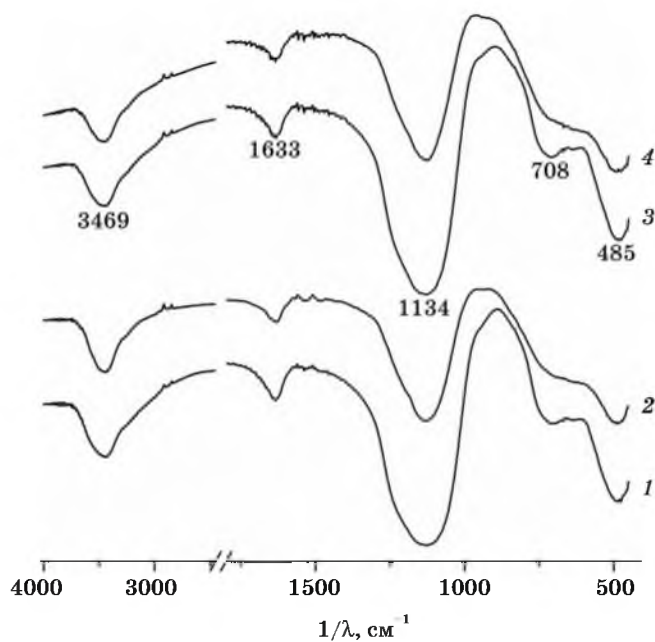


Рис. 2. Фурье ИК-спектры алюмофосфатного носителя (1, 3) и $\text{AlPO}_4\text{--TiO}_2$ композитов (2, 4), прогретых при температуре 650 °C (1), 550 °C (2), 950 °C (3, 4)

в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, как и пик при 1634 см^{-1} , обусловлен валентными колебаниями поверхностных гидроксильных групп, в том числе соединенных водородными связями, а также молекул воды. После термообработки образца при более высокой температуре ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$) положение пиков при 3447 , 1634 и 475 см^{-1} не изменяется, а лишь незначительно — всего на 8 см^{-1} сдвигается пик при 1125 см^{-1} , полностью совпадая с таковым для тридимита [9]. Вероятно, в данном случае реализуется ранее показанный эффект стимулирования диоксидом титана термоиндуцированной кристаллизации AlPO_4 именно в фазе тридимита, а не кристобаллита, более характерного для данного температурного диапазона [1, 8]. Осаждение TiO_2 на алюмофосфатную матрицу не приводит к изменению ни формы спектра, ни положения основных пиков, за исключением некоторого усиления поглощения в области $706\text{--}708\text{ см}^{-1}$ и вызванной этим трансформацией пика в форму плеча в этой части спектра (рис. 2). Это представляется вполне понятным ввиду наложения основного пика поглощения в TiO_2 и AlPO_4 вблизи 710 см^{-1} и $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и полного совпадения пиков при 1634 см^{-1} .

На спектре ^{27}Al MAS ЯМР фосфата алюминия, не подвергавшегося термообработке (за исключением нагрева до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в процессе высушивания), виден резонанс при $40,0\text{ м. д.}$, соответствующий тетраэдрической (Td) координации $[\text{Al}(\text{OPO}_4)]$ и при $-14,0\text{ м. д.}$, характерный для октаэдрического (Oh) окружения $[\text{Al}(\text{OPO}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]$ [12, 13] (рис. 3, а). Соотношение интегральных интенсивностей Td и Oh сигналов, равное $0,65 : 0,35$, свидетельствует о преимущественном вкладе тетраэдрической координации, причем после термообработки при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ее вклад приближается к 100% . Это представляется вполне объяснимым, учитывая, что октаэдрическое окружение при соблюдении пропорции Al:P в алюмофосфате, равной 1:1, наряду с —O—P группами

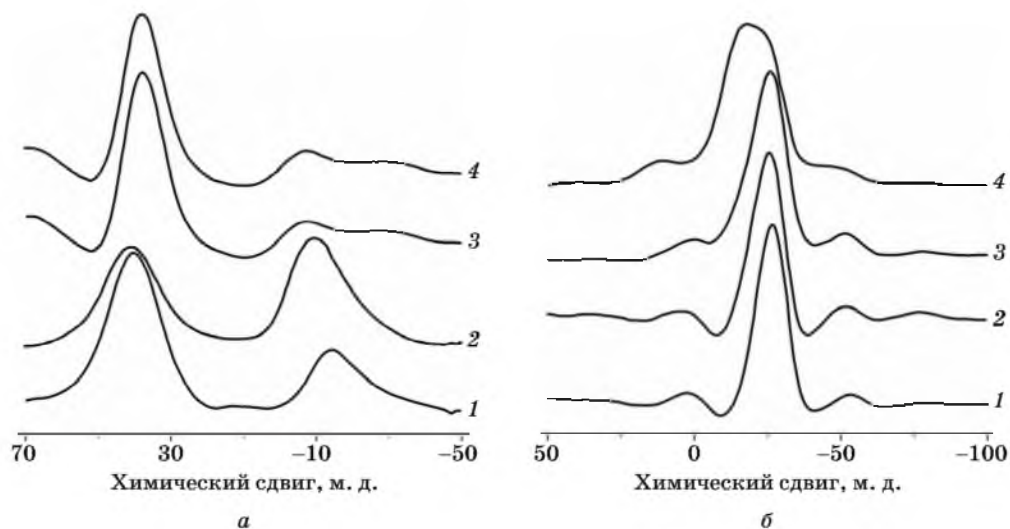


Рис. 3. ^{27}Al (а) и ^{31}P (б) MAS ЯМР спектры алюмофосфатной матрицы (1, 3) и $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композита (2, 4), не подвергавшихся термообработке (1, 2) и термообработанных (3, 4)

включает молекулы воды. Деградация Oh формы хотя и связана, очевидно, с потерей воды (табл.), но степень кристалличности фосфата при этом не возрастает, что следует из сохранения ширины линий в ЯМР спектре. Отсутствие в ^{27}Al ЯМР спектре резонанса вблизи 7 м. д. свидетельствует об отсутствии заметного количества примесной оксидной (гидроксидной) фаз.

Спектр ^{31}P MAS ЯМР характеризуется симметричной полосой при –26 м. д. и серией вращательных полос, что является типичным для $[\text{P}(\text{OAl})_4]$ окружения в алюмофосфатных материалах, причем термообработка образца практически не влияет на данный резонанс (рис. 3, б). Подобные ^{31}P MAS ЯМР спектры наблюдали ранее для алюмофосфатов, полученных иными способами [12]; в том числе отмечали, что в результате термообработки образцов имеет место исчезновение резонанса, связанного с Oh формой ^{27}Al , при неизменности резонанса от ^{31}P . Достаточно большая ширина сигнала (около 15–20 м. д. на полувысоте пика) по сравнению с таковой для кристаллических форм AlPO_4 [10, 14] обусловлена низкой степенью кристалличности синтезированных образцов.

С учетом отмеченного выше преобладания Td координации алюминия для термообработанных образцов можно заключить, что структура фосфата в данных условиях принимает завершенную форму, характеризующуюся наличием тетраэдрически координированного Al, окруженного фосфатными группами, формирующими алюмофосфатный каркас. Относительно ^{27}Al резонанса при –14,0 м. д., связанного с Oh-координированным алюминием в исходном (без термообработки) AlPO_4 , можно предположить, что отсутствие соответствующего ему ^{31}P резонанса при частотах от –12 до –15 м. д. обусловлено участием Oh-координированного алюминия в образовании сверхструктурных элементов каркаса, а не связей с фосфатными группами.

Характерно, что введение TiO_2 приводит к увеличению содержания Oh-координированного алюминия, тем более заметному, чем больше частиц диоксида титана было внедрено в алюмофосфатную матрицу. Это следует из усиления ^{27}Al резонанса при –9,8 м. д. (достигается соотношение интегральных интенсивностей Td и Oh сигналов, близкое к 0,49:0,51) на непрогретых $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ образцах (рис. 3, а).

Введение частиц TiO_2 вызывает изменения в форме спектральных линий и в области ^{31}P резонанса — в случае непрогретых образцов широкую полосу можно разложить на две компоненты с максимумами при –20 и –27 м. д. (рис. 3, б); для термообработанных образцов имеет место сдвиг максимума при –26 м. д. до –25 м. д. и далее, до –19 м. д. при увеличении концентрации TiO_2 частиц. Данные факты однозначно свидетельствуют о наличии специфического взаимодействия между частицами TiO_2 и алюмофосфатным носителем, состоящего в возмущении структуры носителя частицами TiO_2 , включая изменение углов связей в фосфате [15].

Фотокаталитические свойства $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композитов в процессе разрушения красителя «Родамин С» в целом не сильно отличаются от свойств ранее изучавшихся композитов на фосфатных носителях [3–5]. Значение скорости ($\Delta c/\Delta t$; t — время облучения, c — концентрация красителя) фотокаталитического процесса, рассчитанное по наклону начального участка кинети-

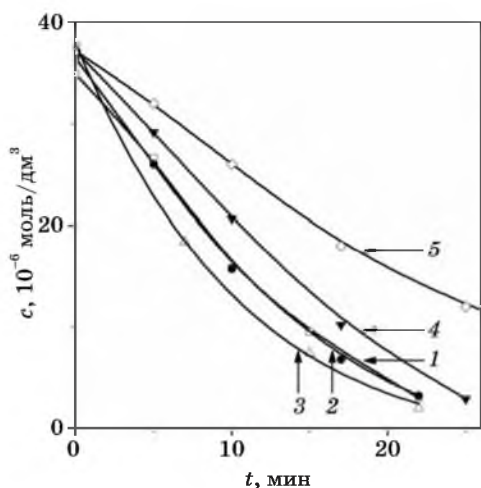


Рис. 4. Кинетические кривые фотодеструкции красителя «Родамин С» в растворе, содержащем дисперсию $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композита. Температура прогрева композита 550 (1), 650 (2), 750 (3), 850 (4), 950 °C (5)

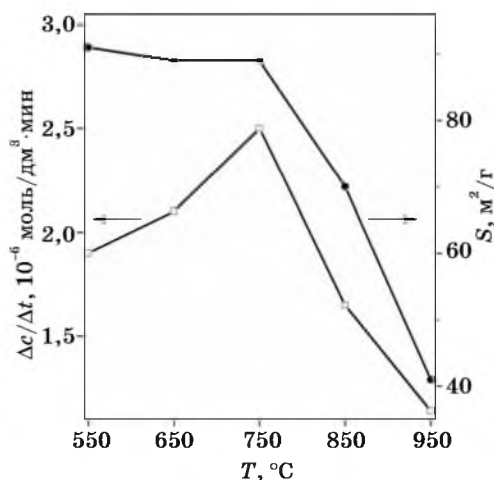


Рис. 5. Скорость фотокаталитического процесса и величина удельной поверхности как функции температуры прогрева $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композита

ческих кривых фотодеструкции красителя (рис. 4), является наибольшим для $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композита, прогретого при 750 °C (рис. 5). По величине фотокаталитической активности эти образцы находятся на уровне коммерческого фотокатализатора Hombikat UV-100, представляющего собой TiO_2 анатазной модификации с размером кристаллитов около 10 нм и высокой удельной поверхностью (250 м²/г).

Следует отметить, что в индивидуальном виде (не в составе композита) диоксид титана, полученный аналогичным образом — гидролизом тетрабутоксититана — обладает максимальной фотокаталитической активностью после его прогрева при 450—500 °C, а термообработка при 750 °C приводит к существенному снижению его активности.

В то же время температурный максимум фотокаталитической активности $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ композита не совпадает с максимумом удельной поверхности композита и не коррелирует с размерами частиц TiO_2 и с другими характеристиками, которые принято рассматривать как факторы, определяющие активность фотокатализаторов на носителях. С учетом этого обстоятельства, на основании полученных нами экспериментальных данных, можно предположить, что активность фотокатализаторов рассматриваемого типа зависит от наличия специфического взаимодействия между фосфатной матрицей и наночастицами TiO_2 .

К числу фактов, свидетельствующих о таком взаимодействии, можно отнести взаимное влияние AlPO_4 носителя и TiO_2 в процессе кристаллизации (преимущественное формирование тридимитовой фазы фосфата и ингибирование перехода анатаза в рутил), а также заметное изменение хими-

ческого сдвига ^{31}P и ^{27}Al в фосфатном носителе в результате введения частиц TiO_2 в состав композита. Учитывая существование корреляции между углами Al—O—P связей и величиной химического сдвига в различных полиморфных модификациях AlPO_4 [15], можно заключить, что частицы TiO_2 вносят значительные локальные искажения в структуру фосфата. Этот эффект, вероятно, дополняется хемосорбционным взаимодействием на гетерогранице $\text{AlPO}_4/\text{TiO}_2$, возможность реализации которого следует из образования Ti—O—P химических связей в результате обработки TiO_2 водными растворами ортофосфатов [16]. Естественно, в хемосорбционное взаимодействие вовлечены лишь группы атомов на гетерогранице, разделяющей фосфатный носитель и TiO_2 , что в фотокаталитическом процессе может проявляться посредством воздействия на эффективность поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей, вовлечении их и радикальных интермедиатов в поверхностные химические реакции. Вышеупомянутый эффект взаимного влияния компонентов на их структурные особенности характеризуется, вероятно, большей глубиной взаимодействия, по аналогии с процессами дефектообразования в гетероэпитаксиальных системах. Для более обоснованного установления степени и механизмов влияния данного эффекта на фотокаталитические свойства композитов требуется проведение дальнейших исследований.

В заключение следует отметить, что результаты данной работы показали перспективность применения алюмофосфатного носителя для получения композитных диоксид-титановых фотокатализаторов. Это, в свою очередь, открывает возможность использования фосфата алюминия в качестве неорганической химически и термически стойкой связки для получения более сложных фотокаталитических систем. Одним из примеров такого рода многокомпонентных фотокатализаторов являются предложенные нами композиты, включающие диоксид титана, неорганическую алюмофосфатную связку и полые стеклянные микросферы, наличие которых позволяет регулировать плотность фотокатализатора [17] и оптимизировать его пространственное распределение в обрабатываемом растворе.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый композитный фотокатализатор на основе мезопористого фосфата алюминия и диоксида титана, характеризующийся активностью, не уступающей коммерческому фотокатализатору Hombikat UV 100, отличаясь от него в 3 раза меньшим содержанием TiO_2 и существенно (в 20—30 раз) большим размером частиц. Последнее позволяет его эффективно отделять от обрабатываемого раствора методами фильтрации и седиментации (в отличие от фотокатализаторов Hombikat UV100 и Degussa P-25, содержащих ультрамикродисперсные фракции).

2. Установлено, что наибольшей активностью обладает композитный $\text{AlPO}_4\text{—TiO}_2$ фотокатализатор, термообработанный при $750\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как фотокатализатор на основе индивидуального диоксида титана наиболее активен после прогрева при $450\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Методом твердотельной MAS ЯМР спектроскопии обнаружено выраженное влияние частиц диоксида титана на локальную структуру фосфатной матрицы; по данным рентгенофазового анализа показано взаимное влияние частиц TiO_2 и фосфата на их кристаллическую структуру — ингибирование перехода анатаза в рутил и кристаллизация фосфата в тридимитовой фазе.

4. Предложено новое объяснение причины различия в факторах, определяющих активность диоксид-титановых фотокатализаторов в индивидуальном виде и входящих в состав композитов (в частности, на фосфатных носителях). Предполагается, что важным фактором, влияющим на фотокаталитические свойства частиц TiO_2 в составе композитов, является взаимное влияние компонентов композита на их структуру в области гетерограницы, состоящее в изменении углов связей, а также в наличии хемосорбционных взаимодействий.

Авторы выражают благодарность профессору Ж. Ведрину и доктору Дж. Квартараро (Университет г. Ливерпуль) за помощь в проведении твердотельного ЯМР исследования, кандидатам химических наук Н. Л. Будейко и Ю. Г. Зонову за ИК-спектроскопические и рентгенографические измерения.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта Фонда фундаментальных исследований Беларуси, грант Х-09СО-010.

ЛИТЕРАТУРА

1. Campelo J. M., Garcia A., Luna D. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1989. Vol. 85. P. 2535—2553.
2. Blanco A., Campelo J. M., Garcia A. et al. // J. Catal. 1992. Vol. 137. P. 51—68.
3. Крутько Е. Н., Кулак А. И. // Теорет. и эксперим. химия. 2009. Т. 45, № 1. С. 36—41.
4. Krutsko E. N., Galkova T. N., Kulak A. I. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 82. P. 2219—2222.
5. Крутько Е. Н. // Молодежь в науке — 2007: прил. к журн. Изв. НАН Беларуси. 2008. Ч. 3. С. 262—265.
6. Kenny M. B., Sing K. S. W., Theocharis C. R. // J. Chem. Soc.: Chem. Comm. 1991. № 4. P. 974—975.
7. Vedrine J. C., Quartararo J., Kulak A. I. et al. // 6th European Congress on Catalysis «EuropaCat-VI», Innsbruck. Abstracts, 2003, A1—1065.
8. Debnath R., Chaudhuri J. // J. Mater. Res. 1996. Vol. 7. P. 3348—3351.
9. Rokita M., Handke M., Mozgawa W. // J. Mol. Struct. 2000. Vol. 555. P. 351—356.
10. Kumar V. S., Padmasri A. H., Satyanarayana C. V. V. et al. // Catal. Commun. 2006. Vol. 7. P. 745—751.
11. Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A. et al. // J. Catal. 1998. Vol. 179. P. 483—494.
12. Aramendia M. A., Borau V., Jimenez C. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. Vol. 182—183. P. 35—46.
13. Froba M., Tiemann M. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 3475—3483.
14. Knops-Gerrits P.-P., Toufar H., Li X.-Y. et al. // J. Phys. Chem.: A. 2000. Vol. 104. P. 2410—2422.
15. Muller D., Jahn E., Ladwig G., Haubenreisser U. // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 109. P. 332—336.
16. Gong W. // Int. J. Miner. Process. 2001. Vol. 63. P. 147—165.
17. Крутько Е. Н., Кулак А. И. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2006. № 2. С. 44—47.

УДК 621.357.7:535.33

Ю. Н. БЕКИЩ, С. К. ПОЗНЯК,
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т. В. ГАЕВСКАЯ

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных, функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к их физико-механическим свойствам. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных неметаллическим компонентом сплавов, диапазон свойств которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденных металлов. Среди данных покрытий весьма перспективными являются борсодержащие покрытия металлов подгруппы железа и их сплавов: никель-бор, кобальт-бор, железо-бор, никель-кобальт-бор, никель-железо-бор, которые характеризуются улучшенными физико-механическими, химическими и электрическими свойствами [1–6].

При использовании борсодержащих покрытий наряду с вышеперечисленными свойствами особое внимание уделяется их коррозионной устойчивости, которая зависит от ряда факторов, включающих химический и фазовый состав получаемых покрытий, их морфологию и структуру. Различные электрохимические методы, в том числе импедансная спектроскопия, в течение ряда лет успешно используются для изучения механизма коррозионных процессов, определения скорости коррозии и восприимчивости различных материалов к коррозионному разрушению в определенных условиях [7].

Цель данной работы — изучить особенности электрохимического поведения и устойчивость к коррозии в хлоридсодержащей среде покрытий никель-бор с различным содержанием бора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение покрытий Ni и Ni—В проводили на медную подложку из раствора состава (моль/дм³): сульфат никеля — 0,85; хлорид никеля — 0,15; борная кислота — 0,5; сульфат натрия — 0,4 в гальваностатическом режиме ($i_k = 2$ А/дм²) при температуре 30 °С и pH раствора 4,5. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидрокловодокаборат натрия (Na₂B₁₀H₁₀). Толщина покрытий составляла ~ 20 мкм. Количество бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования в присутствии маннита [8]. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием CoK_α излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Микрорельеф поверхности покрытий до и после коррозионных испы-

таний изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновый и насыщенный хлорсеребряный электрод соответственно. Рабочим электродом служили покрытия Ni и Ni—В с разным содержанием бора (рабочая площадь 1 см²). Все измерения проводили при температуре 20±1 °С и естественной аэрации (без перемешивания) в 3,5 % растворе NaCl. Оценка коррозионной стойкости исследуемых покрытий проводилась в процессе их иммерсионного тестирования в 3,5 % растворе NaCl. Для контроля состояния поверхности образцов в ходе тестирования использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии. Импедансные измерения были выполнены с использованием потенциостата-гальваностата Gamry G 750 в диапазоне частот от $5 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Гц с шагом семь точек на каждый порядок (декаду). Все импедансные спектры получены при потенциале, соответствующем потенциалу разомкнутой цепи с амплитудой 10 мВ синусоидального возмущения. Перед записью спектров электродную систему выдерживали в течение 10—30 мин для установления стабильного (квазистационарного) значения потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования были выбраны покрытия Ni и Ni—В с содержанием бора 4, 10, 20 и 26 ат. %. Выбор их был сделан на основании результатов рентгенографического исследования, согласно которому покрытия с содержанием бора 4 ат. % имеют поликристаллическую структуру и представляют собой твердый раствор бора в гранецентрированной кубической решетке никеля замещенно-внедренного типа; в покрытиях с содержанием бора 10 ат. % появляется рентгеноаморфная фаза; покрытия с содержанием бора 20 и 26 ат. % — рентгеноаморфные [9].

На рис. 1 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, полученные для покрытий Ni и Ni—В с различным содержанием бора в среде 3,5 % NaCl. С ростом содержания бора в покрытиях практически не меняется скорость катодной реакции восстановления кислорода, протекающей в области потенциалов от -0,3 В до -0,8 В, а в более отрицательной области потенциалов наблюдается лишь незначительное увеличение перенапряжения выделения водорода. В отличие от катодной составляющей сопряженного электрохимического процесса, введение бора в покрытие оказывает заметное влияние на процесс его анодного окисления. Электроосажденные покрытия Ni и Ni—В поликристаллической структуры с относительно невысоким содержанием бора (~ 10 ат. %) характеризуются наличием области пассивности с малыми токами в диапазоне потенциалов от потенциала погружения до ~ 0 В. Анодный ток в области пассивности незначительно возрастает с ростом содержания бора в покрытии. Наиболее существенно вид анодной поляризационной кривой изменяется при переходе от поликристаллических к рентгеноаморфным покрытиям Ni—В при изменении содержания бора в них от 10 до 20 ат. % и выше. При этом область пассивности практически исчезает и наблюдается за-

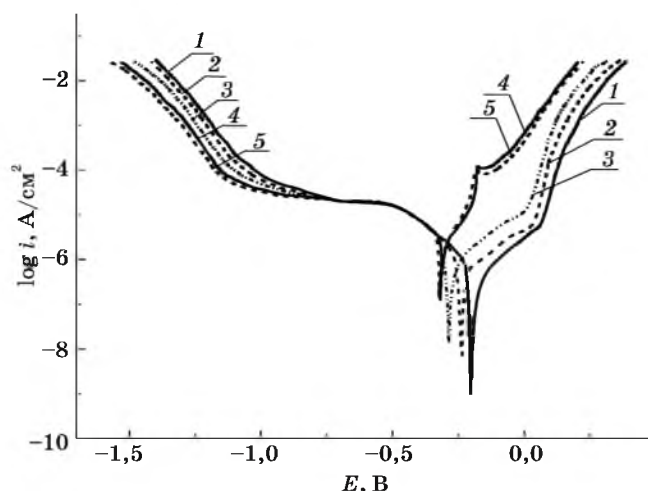


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые в 3,5 % растворе NaCl для покрытий Ni (1) и Ni—В (2—5) с содержанием бора: 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20 и 5 — 26 ат. %

метный рост анодного тока в области потенциалов $-0,2 \div 0$ В (рис. 1). Анализ морфологии поверхности покрытия Ni—В (20 ат. % бора) после 7 ч. выдержки при потенциале $-0,16$ В показал, что происходит характерное растравливание поверхности с образованием мелких (сотни нанометров) и более крупных (около 1 мкм) ямок, т. е. в данных условиях происходит питтинговое коррозионное растворение покрытия. Полученные результаты поляризационных измерений свидетельствуют о том, что высокое содержание бора в покрытиях Ni—В приводит к заметному ухудшению коррозионной устойчивости этих материалов в хлоридных растворах.

Чтобы пролить свет на природу коррозионных процессов на поверхности покрытий Ni и Ni—В в нейтральной хлоридсодержащей среде, было проведено иммерсионное тестирование образцов в 3,5 % растворе NaCl с периодическим измерением спектров импеданса электродной системы. Типичные спектры импеданса покрытий после 24 и 168 ч выдержки их в растворе NaCl показаны на рис. 2. Импедансные диаграммы Найквиста (рис. 2, а) имеют форму слабо искаженного полукруга, что свидетельствует о том, что процесс растворения покрытия в основном контролируется переносом заряда. С увеличением времени выдержки покрытий Ni и Ni—В в растворе NaCl от 24 до 168 ч полукруг на диаграмме Найквиста значительно увеличивается в диаметре, причем в большей степени для поликристаллических покрытий, чем для рентгеноаморфных. В случае рентгеноаморфных Ni—В покрытий в области низких частот наблюдается диффузионное поведение Варбурга, что свидетельствует о контроле коррозионного процесса не только стадией переноса заряда, но также и диффузией.

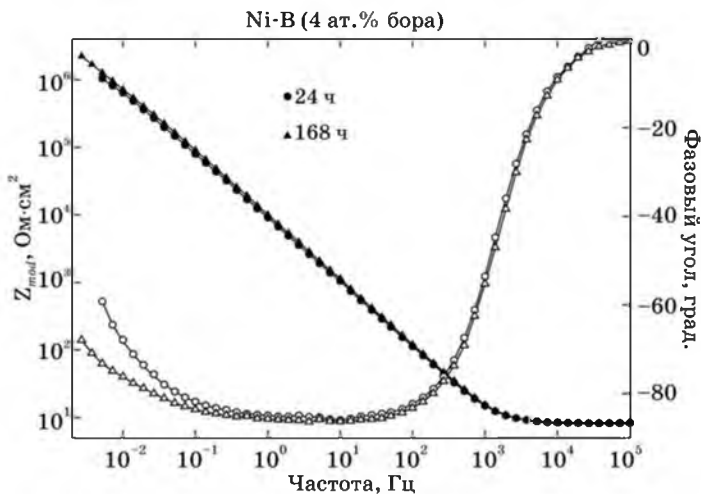
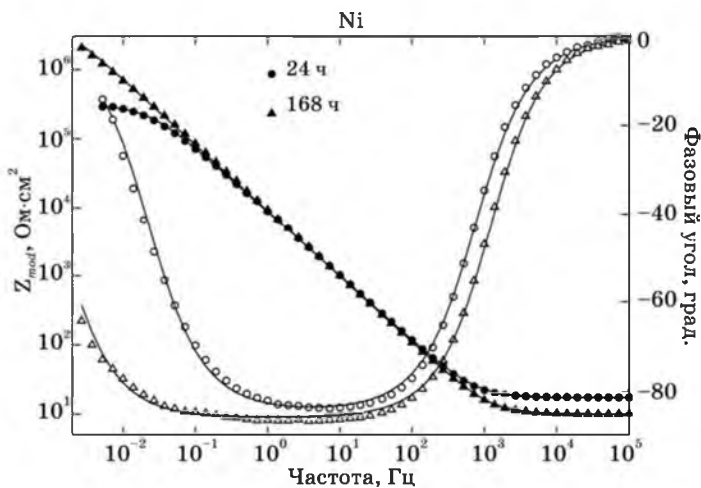
На диаграммах Боде (рис. 2, б) в большинстве случаев наблюдается один релаксационный процесс (или одна постоянная времени) в исследованном частотном диапазоне. Это является подтверждением того, что в процессе рас-

творения покрытия лимитирующей стадией остается перенос заряда. Однако после 168 ч выдержки поликристаллического покрытия Ni—В с 10 ат. % бора в 3,5 % растворе NaCl в импедансных спектрах в области низких частот (0,1—1 Гц) появляется еще один релаксационный процесс. Он может быть связан с развитием коррозии в местах питтингов, появляющихся на поверхности покрытий во время коррозионных испытаний.

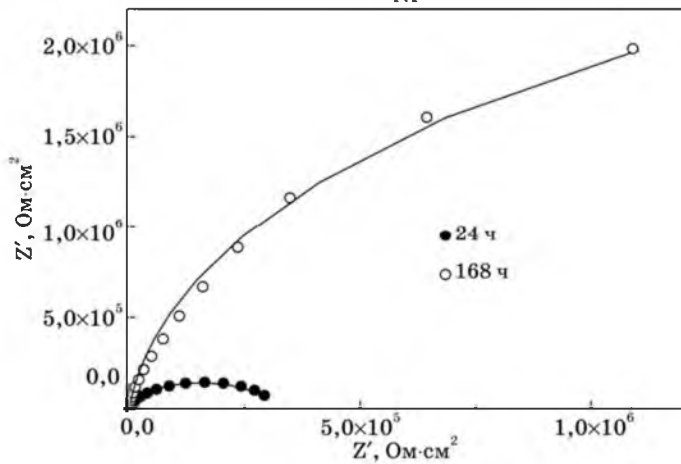
Рассчитанные параметры эквивалентной схемы для разных времен от начала погружения покрытия в 3,5 % раствор NaCl представлены на рис. 3 и 4, из которых видно, что поведение никелевых и поликристаллических Ni—В покрытий существенно отличается от поведения рентгеноаморфных покрытий. В первые минуты контакта с агрессивной средой сопротивление переноса заряда $R_{пз}$ для поликристаллических покрытий лежит в диапазоне 50—100 кОм·см² (рис. 3, а, вставка). Величины $R_{пз}$ быстро растут, особенно в первый час контакта и с увеличением времени погружения до 100 ч возрастают более чем на 2 порядка, достигая в ряде случаев максимальных значений (рис. 3, а). Самые высокие значения $R_{пз}$ (7100 ÷ 7500 кОм·см²) при наиболее длительном контакте с агрессивной средой (~ 300 ч) имеют поликристаллические покрытия с 4 ат. % бора.

Для сравнения максимальные значения $R_{пз}$ никелевого покрытия составляют 5800 ÷ 6000 кОм·см² при меньшем времени контакта с агрессивной средой (~ 150 ч), после чего следует резкое уменьшение $R_{пз}$. В случае покрытий с 10 ат. % бора максимальные значения $R_{пз}$ не превышают 1500 кОм·см² после 100 ч контакта и затем медленно снижаются до 600 ÷ 800 кОм·см² (рис. 3, а). Величина емкости двойного слоя для покрытий Ni и Ni—В с 4 ат. % бора остается в довольно узком интервале (21 ÷ 26 мкФ/см²) и близка к величинам, обычно приписываемым емкости двойного слоя на металлах (рис. 4, а). Для покрытия Ni—В с 10 ат. % бора емкость двойного слоя первоначально практически не изменяется и составляет 21 ÷ 23 мкФ/см², после 168 ч выдержки покрытия в 3,5 % растворе NaCl емкость начинает расти и достигает предельного значения 31 ÷ 33 мкФ/см² по истечении 290 ч пребывания покрытия в хлоридном растворе (рис. 4, а).

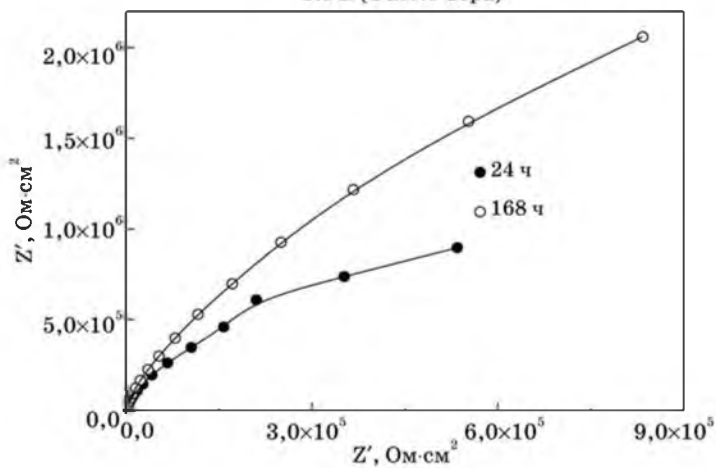
Первоначальный резкий рост сопротивления переноса заряда для никелевых покрытий и поликристаллических покрытий Ni—В может быть связан с образованием и ростом пассивирующей пленки на их поверхности. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что морфология поверхности покрытий Ni и поликристаллических Ni—В заметно не изменяется в процессе коррозионных испытаний, указывая на то, что образующаяся пассивирующая пленка достаточно тонкая (рис. 5, а—б). Вместе с тем, хотя вышеуказанные покрытия имеют плотную микро- либо нанокристаллическую структуру, коррозионно-активные частицы из раствора могут постепенно проникать к медной подложке в местах дефектов покрытий (по межкристаллитным границам и/или тончайшим порам) и инициировать коррозионный процесс, приводя к образованию коррозионных питтингов на поверхности. Как следствие, сопротивление переноса заряда электродной системы начинает падать после нескольких дней коррозионных испытаний. В действительности, на поверхности образцов Ni и Ni—В (10 ат. % бора) после коррозионных тестов были обнаружены коррозионные питтинги.



Ni



Ni-B (4 ат.% бора)



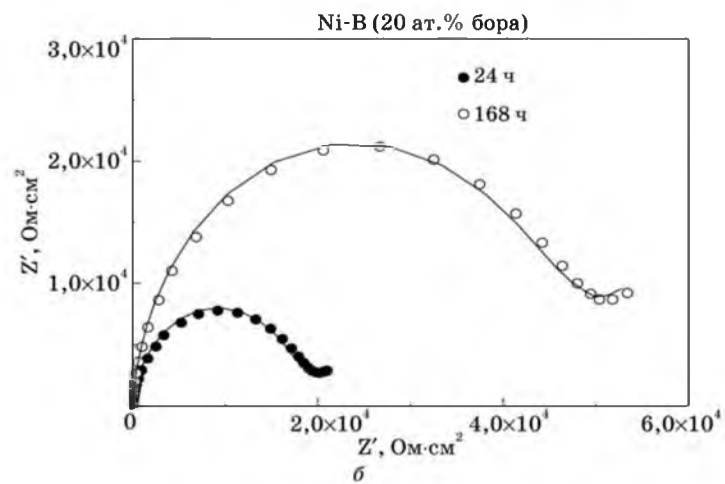
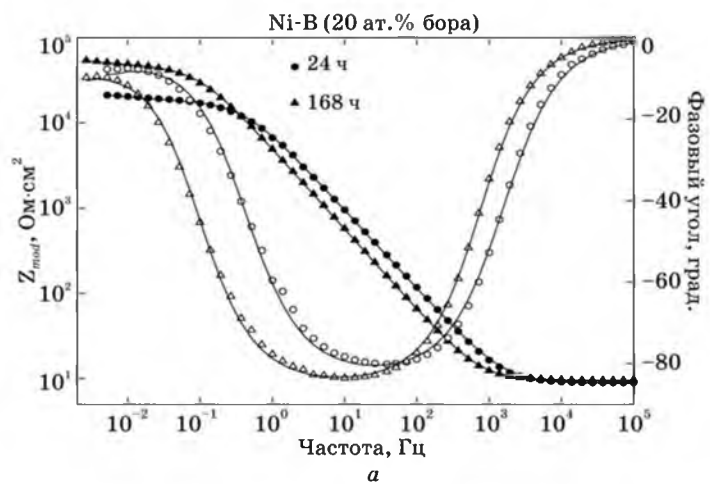
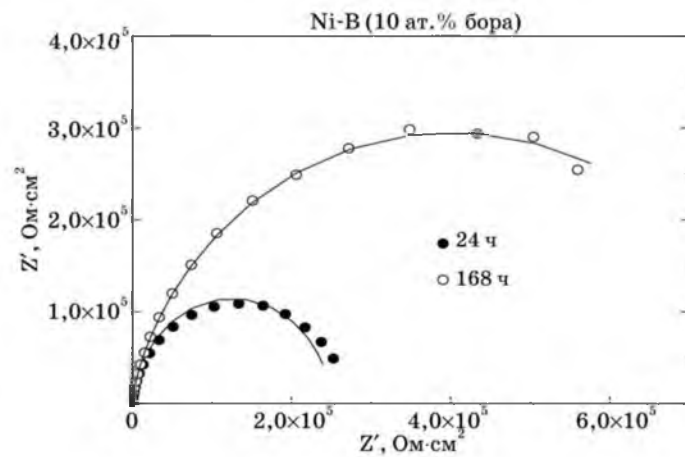
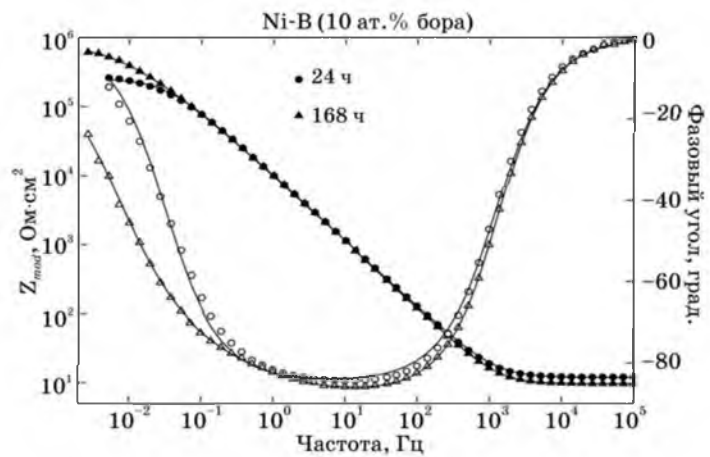


Рис. 2. Диаграммы Боде (а) и Найквиста (б) для покрытий Ni и Ni—В, полученные при E_{oc} , после выдерживания в 3,5 % растворе NaCl в течение 24 и 168 ч

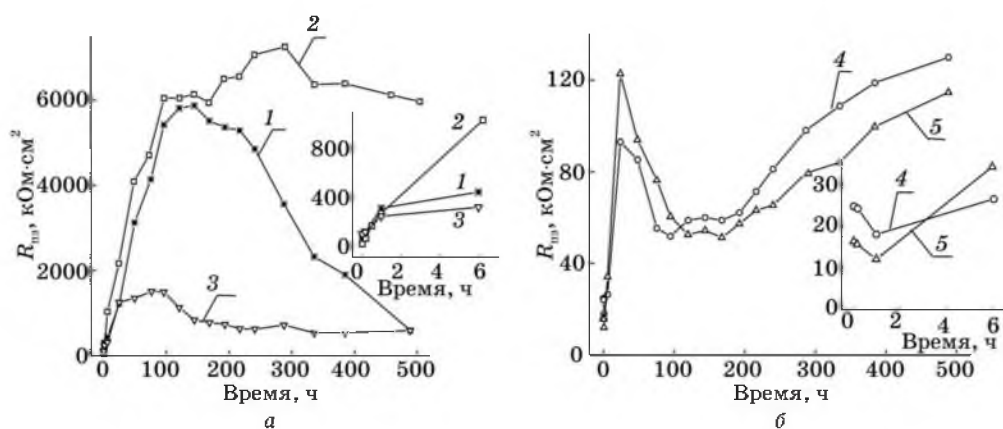


Рис. 3. Зависимость сопротивления переноса заряда от времени выдержки поликристаллических (а) и рентгеноаморфных (б) покрытий

Ni (1) и Ni—B (2—5) в 3,5 % растворе NaCl:
содержание бора: 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 26 ат. %.

На вставке показана зависимость сопротивления переноса заряда от времени выдержки образцов в растворе в течение первых часов проведения эксперимента

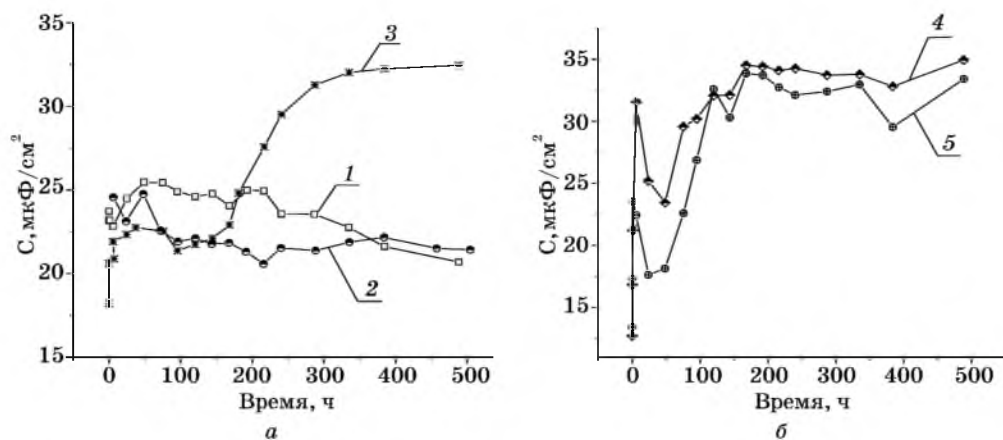


Рис. 4. Зависимость емкости двойного слоя от времени выдержки поликристаллических (а) и рентгеноаморфных (б) покрытий Ni (1) и Ni—B (2—5) в 3,5 % растворе NaCl:
содержание бора: 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 26 ат. %

Иное поведение наблюдается в случае рентгеноаморфных покрытий. При погружении в раствор NaCl они демонстрируют заметно меньшие величины $R_{пт}$ ($15 \div 25 \text{ к}\Omega \cdot \text{см}^2$) по сравнению с поликристаллическими покрытиями (рис. 3, б). Более того, в первый час их контакта с агрессивной средой наблюдается снижение значений $R_{пт}$ до $12 \div 18 \text{ к}\Omega \cdot \text{см}^2$ (рис. 3, б, вставка), затем их резкий рост с достижением максимальных значений после 24 ч контакта с агрессивной средой, небольшое последующее снижение $R_{пт}$ и дальнейший

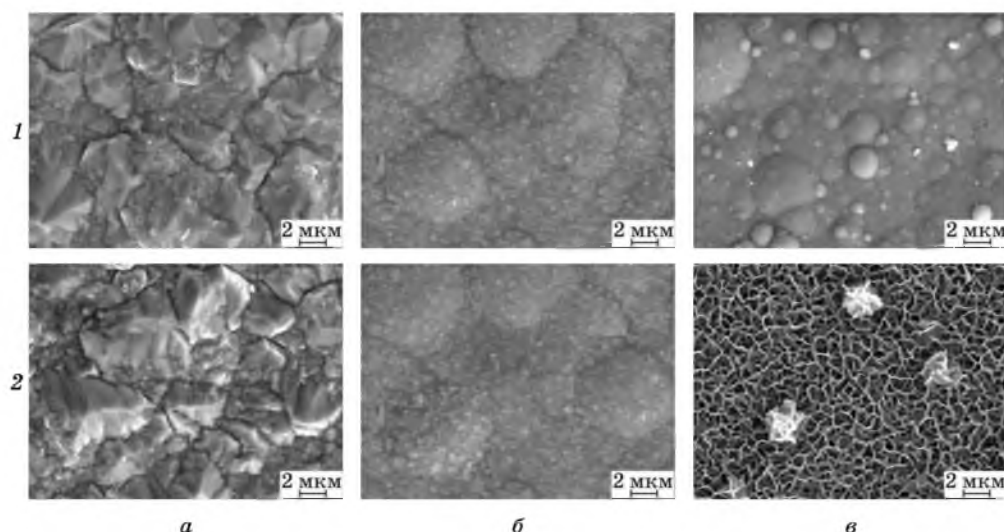


Рис. 5. Электронные микрофотографии исходной поверхности (1) и поверхности после выдерживания в 3,5 % растворе NaCl в течение 3 недель (2) для покрытий Ni (а) и Ni—В с содержанием бора: б — 4, в — 20 ат. %

рост после 168 ч коррозионных испытаний (рис. 3, б). Следует отметить, что максимальные величины $R_{\text{пз}}$ для рентгеноаморфных покрытий Ni—В значительно ниже (находятся в диапазоне $100 \div 130 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$) по сравнению с таковыми для покрытий Ni и Ni—В с низким содержанием бора. Характер изменения величины емкости двойного слоя $C_{\text{дс}}$ для рентгеноаморфных покрытий Ni—В подобен характеру изменения $R_{\text{пз}}$ (рис. 4, б).

Некоторый рост $R_{\text{пз}}$ после 1 ч испытаний для рентгеноаморфных покрытий может быть связан с формированием тонкой пленки продуктов коррозии на поверхности, которая не является в достаточной степени защитной, как в случае поликристаллических покрытий. Последующее снижение $R_{\text{пз}}$, по-видимому, связано с появлением небольших локальных питтингов на корродирующей поверхности. Накопление продуктов коррозии на поверхности рентгеноаморфного Ni—В тормозит дальнейшее воздействие коррозионно-активных частиц электролита на металл, приводя к диффузионному лимитированию (импеданс Варбурга) и к дальнейшему снижению скорости коррозии. Методом сканирующей электронной микроскопии подтверждено присутствие пленки продуктов коррозии со специфической наноструктурой на рентгеноаморфных покрытиях, подвергнутых коррозионным испытаниям (рис. 5, в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты импедансометрических исследований хорошо согласуются с данными поляризационных измерений в 3,5 % растворе NaCl и свидетельствуют о том, что коррозионная стойкость поликристаллических покрытий

Ni—В существенно выше, чем рентгеноаморфных. Обусловлена она, по-видимому, образованием плотной защитной пленки на поверхности поликристаллических покрытий, препятствующей проникновению активных ионов агрессивной среды и растворению покрытия. Максимальной коррозионной устойчивостью в хлоридсодержащей среде характеризуется покрытие Ni—В с относительно небольшим содержанием бора (4 ат. %), что может быть связано с резким уменьшением размера кристаллитов в покрытии по сравнению с чистым никелем. Достаточно высокая коррозионная устойчивость никелевых покрытий обеспечивается за счет быстрого образования целостной плотной защитной пленки на поверхностных дефектах кристаллической решетки, как центрах зародышеобразования для пассивирующих пленок [10]. При увеличении содержания бора до 10 ат. % в покрытиях Ni—В появляется рентгеноаморфная фаза и повышается коррозионная активность покрытия. По-видимому, в таких гетерогенных покрытиях коррозионные процессы могут ускоряться за счет образования локальных гальванопар между кристаллической и аморфной фазами. Кроме того, при увеличении содержания бора в покрытии Ni—В могут снижаться защитные свойства образующейся пассивирующей пленки за счет увеличения ее дефектности и разрыхления пленки. В максимальной степени это проявляется для рентгеноаморфных покрытий, для которых не наблюдается области пассивности на поляризационных кривых, а при длительных иммерсионных испытаниях на поверхности покрытий образуется сравнительно толстая неоднородная пленка продуктов коррозии, которая не выполняет функцию защитной пленки для предотвращения развития коррозионного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybul'skaya L. S. // *Metal Finish*. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100—103.
2. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // *Изв. РАН. Материаловедение*. 2001. Т. 6, № 5. С. 32—39.
3. Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Ивашкевич Л. С., Цыбульская Л. С. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2007. №1. С. 36—40.
4. Ракович Е. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73, № 7. С. 1103—1108.
5. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2*. Минск, 2005. С. 77—82.
6. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73, № 5. С. 750—753.
7. Mansfeld F., Lorenz W. J. Electrochemical impedance spectroscopy — applications in corrosion science and technology // *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes* / Varma R., Selman J. R. New York, 1991. P. 581—647.
8. Вальсюнене Я. И., Норкус П. К. // *Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б*. 1972. Т. 1. Вып. 68. С. 93—96.
9. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бекиш Ю. Н., Позняк С. К. // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 3*. Минск, 2008. С. 90—103.
10. Wang L., Zhang J., Gao Y. et al. // *Scripta Materialia*. 2006. Vol. 55. P. 657—660.

УДК 532.13

Т. А. САВИЦКАЯ, В. В. ПАНЬКОВ, И. М. КИМЛЕНКО,
А. В. СЕМЧЕНКО, В. Е. ГАЙШУН

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время среди наноструктурированных материалов особое внимание исследователей привлекают магнитные наноконпозиты, содержащие ферро- или ферритмагнитные частицы (нанофазы), распределенные в диэлектрической среде (матрице) и обладающие вследствие этого свойствами, отличными от свойств объемных материалов [1]. Например, наноконпозиты на основе 3d-металлов и их оксидов (Fe, Ni и др.), диспергированных в матрице из кварцевого стекла, обладают повышенным магнитным моментом и коэрцитивной силой, сдвигом петли гистерезиса, а также разнообразными магнитооптическими свойствами. Это позволяет их использовать в качестве оптических переключателей, затворов, волноводов, устройств магнитной записи высокой плотности и хранения информации, поглотителей СВЧ-излучения и т. д. [2].

Совершенно очевидно, что свойствами таких наноконпозитов можно управлять за счет изменения состава, размера, формы частиц и их распределения в матрице, поскольку на свойства наноконпозитов в значительной степени влияют взаимодействия частица — частица и частица — матрица.

Золь-гель технология как один из перспективных и бурно развивающихся методов получения матричных наноконпозитов позволяет варьировать указанные параметры в широких пределах и формировать за счет этого материалы с заданными свойствами [2, 3].

Классический вариант золь-гель процесса включает получение золя с последующим переводом его в гель, высушиванием и спеканием ксерогеля до состояния монолитного твердого стеклообразного тела [4]. Золь-гель технология позволяет вводить модифицирующие компоненты как на стадии получения золя, так и в готовый золь. При этом механические свойства и однородность готовых материалов в значительной мере зависят от реологических свойств золей.

Настоящая работа посвящена изучению реологических свойств золей гидратированного кремнезема, полученных гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) и модифицированных добавками солей Fe, Ni, Zn, а также пирогенного кремнезема (аэросила). Особое внимание уделено исследованию влияния состава и температуры на реологические свойства золей и кинетики гелеобразования в золях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись золи гидратированного кремнезема, полученные в результате гидролиза ТЭОС с последующей поликонденсацией кремниевой кислоты. Гидролиз ТЭОС осуществляли в водной среде без добавле-

ния органических растворителей при молярном отношении ТЭОС : H_2O : HCl = 10 : 10 : 1. Концентрация HCl составляла 0,1 моль/дм³. В качестве модифицирующей добавки для снижения внутренних напряжений в процессе гелеобразования в готовые золи с помощью ультразвукового диспергатора УЗО-44 вводили аэросил марки А-175 с массовой долей SiO_2 99,9 %, средним размером частиц 10—40 нм и удельной поверхностью 175 ± 25 м²/г. Содержание аэросила в золе составляло 10 %. Соли железа, никеля и цинка вводили в золи с целью создания магнитных нанокомпозитов, содержащих частицы оксидов металлов в стеклообразной матрице. В качестве солей использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые вводили непосредственно в готовый золь при перемешивании до полного растворения солей.

Характеристики исследованных золь представлены в таблице.

Состав исследованных золь

Тип наполнителя	Содержание солей в золе, масс. %	Молярное соотношение металлов в пересчете на оксид
Без наполнителя	Без добавления солей	
	13,5	Fe_2O_3 : 0,5 NiO : 0,5 ZnO
	40,5	Fe_2O_3 : 0,5 NiO : 0,5 ZnO
Аэросил А-175	Без добавления солей	
	13,5	Fe_2O_3 : 0,5 NiO : 0,5 ZnO
	40,5	Fe_2O_3 : 0,5 NiO : 0,5 ZnO

Реологические исследования проводили с помощью прибора «Rheotest-2» в диапазоне напряжений сдвига от 1 до 200 Па [4]. По результатам измерений рассчитывали напряжение сдвига τ_r и динамическую вязкость η (Па · с). Реологические измерения выполняли при 303, 313 и 323 К. На основании зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ определяли энергию активации вязкого течения [5]. Размер частиц золь оценивали в соответствии с [6, 7], анализируя характер затухания светового потока при его прохождении через золь вследствие рассеяния света. Измерения светопропускания проводили в диапазоне длин волн 400—600 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрозоли кремнезема относятся к нанодисперсным оксидным системам, широкое применение которых обусловлено полимерной природой частиц, наличием высокоразвитой поверхности и функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность частиц, возможность адсорбционного модифицирования их поверхности и легкость превращения в гели [4].

Исходные гидрозоли кремнезема относятся к высоколиофилизированным дисперсным системам, структурной единицей дисперсной фазы которых являются мицеллы следующего строения (рис. 1).

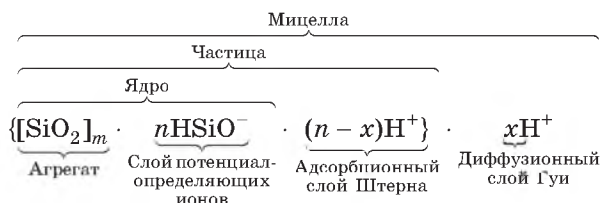


Рис. 1. Строение мицеллы исходного гидрозоля кремнезема

Одним из реологических параметров, используемых при изучении агрегативной устойчивости золей кремнезема, является вязкость, рост которой предшествует образованию геля. Изменение вязкости может быть вызвано различными факторами (например, введением электролитов, изменением температуры и др.), влияющими на агрегативную устойчивость коллоидной системы.

Как следует из данных рис. 2, первоначально золи как с модифицирующими добавками аэросила и солей, так и без соответствующих добавок проявляют свойства ньютоновских жидкостей в достаточно широком интервале напряжений сдвига. В процессе хранения происходит не только рост вязкости, но и переход к псевдопластическому течению, что свидетельствует о появлении в системе коагуляционных контактов между частицами и начале структурирования. При этом реологические кривые смещаются в область больших напряжений сдвига.

Установлено, что добавление в золь солей с концентрацией до 13,5 % приводит лишь к незначительному увеличению вязкости по сравнению с исходным золем (рис. 2, а, б). Заметным рост вязкости становится при 40,5 % содержании солей (рис. 2, в). При этом увеличение концентрации солей не вызывает изменения характера течения только на начальных стадиях гелеобразования. Например, для золя ТЭОС, хранившегося двое суток, он остается практически ньютоновским. В то же время золь, время стояния которого составило пять суток, показал существенное изменение степени структурирования при увеличении концентрации добавленных солей.

Показано, что введение аэросила в золь ТЭОС значительно увеличивает вязкость и приводит к упрочнению структуры золя, о чем свидетельствует увеличение протяженности участка ньютоновской вязкости на реограмме вязкости (рис. 2, а, г, кривые 1). Аналогичные закономерности наблюдаются и при добавлении солей в гибридный золь ТЭОС/аэросил. Однако в этом случае в процессе старения увеличение вязкости происходит в меньшей степени.

В целом для золей, содержащих добавки солей, характерно менее резкое нарастание вязкости во времени. Это способствует формированию менее напряженных и более однородных структур в процессах гелирования и сушки, т. е. при переходе золя в гель, геля в ксерогель и последующем спекании, завершающемся образованием стекла или нанокompозита.

Различный характер пространственных структур, образующихся в золях, выявляется, прежде всего, при изучении влияния температуры. Исследован характер течения золей в интервале температур от 303 до 323 К.

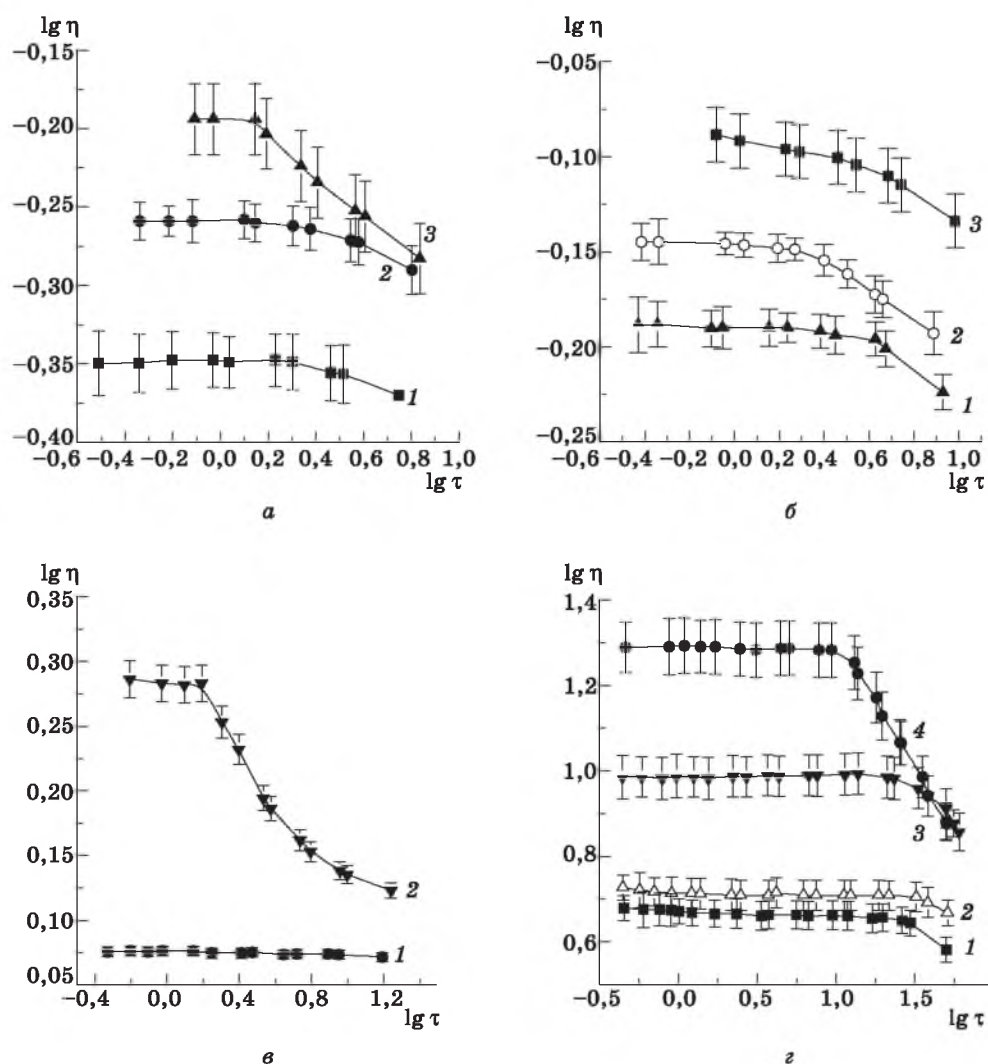


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига:

a — исходного золя при хранении в течение двух (1), трех (2) и пяти суток (3); *б* — золя с добавлением 13,5 % солей Fe, Ni, Zn при хранении в течение двух (1), трех (2) и пяти суток (3); *в* — золя с добавлением 40,5 % солей Fe, Ni, Zn при хранении в течение двух (1) и пяти суток (2); *г* — золя ТЭОС/аэросил без добавок солей при хранении в течение двух (1) и трех суток (4) и с добавками 13,5 % солей Fe, Ni, Zn при хранении в течение двух (2) и трех суток (3)

Как следует из рис. 3, с увеличением температуры вязкость зольей уменьшается. На основе температурной зависимости вязкости рассчитана энергия активации вязкого течения. Показано, что значения энергии активации относительно низки и составляют для исходного золя и золя, модифицированного добавками солей Fe, Ni, Zn (40,5 %), 20 и 24 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о необходимости преодоления небольших потенциальных барьеров для формирования пространственной структуры в объеме системы.

К числу наиболее характерных особенностей ультрамикрорегетерогенных систем относится способность рассеивать свет, если размер частиц соизмерим или меньше длины волны видимого света. Как следует из рис. 4, зависимость интенсивности светорассеяния золей от длины волны в исследованном интервале длин волн имеет линейный характер.

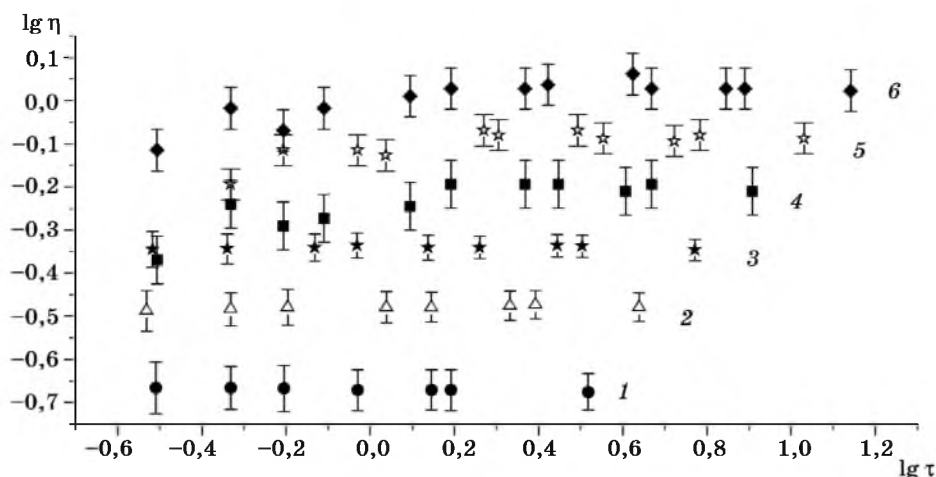


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига при различных температурах:
золь без добавок солей: 1 — 50 °С, 2 — 40 °С, 3 — 30 °С и золь,
содержащий 40,45 % солей Fe, Ni, Zn: 4 — 50 °С, 5 — 40 °С, 6 — 30 °С

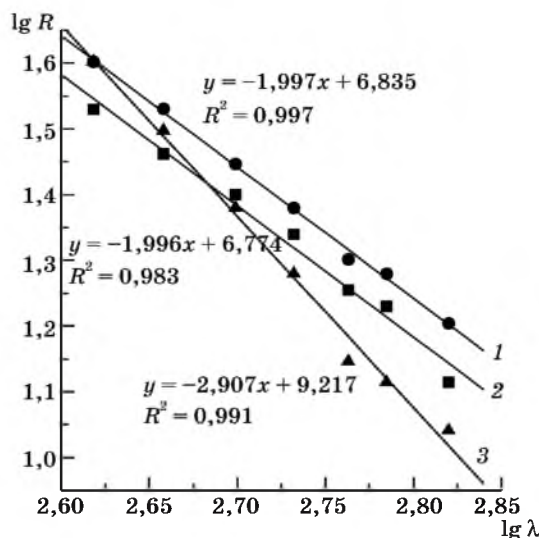


Рис. 4. Зависимость интенсивности
светорассеяния от длины волны:
1 — для золя ТЭОС; 2 — гибридного золя ТЭОС
с аэросилом; 3 — для золя ТЭОС/аэросил
в присутствии 13,5 % солей Fe, Zn, Ni

На основе полученных данных рассчитан средний радиус рассеивающих центров [7]. Показано, что размер частиц в исходном золе ТЭОС и гибридном золе ТЭОС/аэросил достигает ~ 85 нм. В присутствии солей размер частиц золь уменьшается до ~ 60 нм, поскольку модифицирующие добавки препятствуют агрегации первичных частиц золя. Здесь следует отметить, что зависимость агрегативной устойчивости гидрозоль кремнезема от природы добавленного катиона имеет сложный характер, поскольку присутствие солей Fe(III) может вызвать перезарядку поверхности коллоидных частиц наряду с нейтрализационной коагуляцией.

ВЫВОД

Результаты исследования свидетельствуют, что введение в золь, полученный путем кислотного гидролиза ТЭОС, модифицирующих добавок (солей железа, никеля, цинка, а также аэросил) влияет на его вязкость и устойчивость, что необходимо учитывать при разработке золь-гель технологии получения нанокompозитов с магнитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu J., Thompson S., Keefe E. O., Perry C. C. // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 1696—1700.
2. Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель, 2002. 220 с.
3. Мурашкевич А. Н., Циуля Д. В. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2007. Т. 74, № 3. С. 357—361.
4. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М., 2004. 208 с.
5. Weijia Wen, Lingyun Zhang // *Phys. Rev. Let.* 2000. Vol. 85, № 25. P. 725—730.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1989. 464 с.
7. Слоним И. Я. // *Оптика и спектроскопия*. 1960. Т. 8, № 1. С. 98—108.

УДК 661.183.2

М. Г. ИВАНЕЦ, Т. Н. НЕВАР,
Т. А. САВИЦКАЯ, Д. Д. ГРИНШПАН

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные сорбенты, в частности активированные угли (АУ), благодаря развитой удельной поверхности и регулируемой пористости широко используются в качестве сорбентов для очистки воздуха и газов, обесцвечивания жидкостей, фильтрации воды, водных и водноорганических сред. На сегодняшний день потребителям предлагается несколько сотен угольных сорбен-

тов, различающихся по способу получения, исходному материалу, внешнему виду и др. [1]. Удельный расход сорбента и соответственно экономичность сорбционной технологии в значительной мере определяются морфологией его поверхности и пористой структурой [2]. В процессе адсорбции молекулы (ионы) сорбата мигрируют из объема среды к поверхности сорбента с образованием адсорбционного слоя. В зависимости от рельефа поверхности они адсорбируются на активных центрах, расположенных на гладких участках, вершинах, ребрах или торцах ступеней. При этом времена адсорбции могут различаться в десятки раз в соответствии с интенсивностью силового поля твердой поверхности. Таким образом, неоднородность поверхности сорбента и наличие значительного количества пор и углублений различной формы и размеров являются одними из важнейших факторов, обеспечивающих прочное удерживание сорбата на поверхности и в объеме сорбента.

Пористая структура сорбентов дополнительно обеспечивает селективное извлечение молекул соответствующего объема. Так, микропоры, размеры которых меньше молекул растворенных веществ, не могут участвовать в процессе адсорбции и поэтому при адсорбции больших молекул органических веществ (например, при адсорбции ПАВ, красителей или полимеров) являются пассивной частью пористой структуры, тогда как при адсорбции относительно небольших молекул объем микропор составляет основную часть адсорбционного объема пор адсорбента [2, 3]. В связи с этим изучение морфологии поверхности и пористой структуры активированных углей является особенно актуальным для прогнозирования эффективности их практического использования. В данной работе исследовались образцы углеродных сорбентов различного происхождения: терморасширенный графит, волокнистый и порошковые древесные активированные угли.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были использованы:

- волокнистый активированный уголь марки АУТ-МИ, полученный измельчением активированной углеродной ткани, произведенной на Светлогорском РУП «Химволокно» (Беларусь) путем карбонизации и активирования гидратцеллюлозной ткани;
- порошковый древесный активированный уголь марки ОУ-А, полученный из экологически чистой древесины березы на ОАО «Сорбент» (г. Пермь, Россия);
- модифицированный ОУ-А, полученный путем адсорбции натриевой соли сульфоацетата целлюлозы — на активированном угле марки ОУ-А;
- терморасширенный графит (ТРГ), представляющий собой углеродный сорбент, полученный на ЗАО «Ливсор» (Беларусь) в результате термической обработки графита.

Морфологию поверхности углеродных сорбентов оценивали по микрофотографиям, полученным на электронном микроскопе сканирующего типа LEO 1420-SEM 240. Для характеристики пористой структуры образцов на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, снятых на приборе Quantacrom (США), рассчитывали удельную поверхность по БЭТ S_{N_2} , объе-

мы микро- и мезопор $V_{\text{мик}}$ и $V_{\text{мез}}$, общий предельный объем адсорбционного пространства V_S и предельный объем адсорбционного пространства микропор W_o , характеристическую энергию адсорбции в микропорах E и полуширину щелевидной модели микропор X . Для оценки относительного количества микро- и мезопор, доступных для адсорбции растворенных в воде веществ, дополнительно по стандартным методикам проводили адсорбцию из водных растворов веществ-маркеров — йода и красителя метиленового голубого [3].

Для оценки адсорбционной активности сорбентов по отношению к анионогенному ПАВ — додецилсульфату натрия (ДСН) со степенью чистоты 95 % — 0,1 г (точная навеска) исследуемого сорбента помещали в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, прибавляли 50 см³ растворов ДСН с концентрацией 1,0 г/дм³, закрывали пробкой и оставляли на 24 ч при 298 К, периодически встряхивая. Величину адсорбции рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m},$$

где Γ — удельная гиббсовская адсорбция, мг/г; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ — исходная равновесная концентрация раствора ПАВ соответственно, г/дм³; V — объем раствора ПАВ, равный 25 см³; m — масса навески сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности активированных углей. Как видно из рис. 1, а, активированный уголь АУТ-МИ, полученный путем измельчения активированной углеродной ткани, в целом сохранил волокнистую структуру, характерную для исходного целлюлозного материала.

Сорбент АУТ-МИ представляет собой смесь микроволокон длиной от 10 до 80 мкм и диаметром ~ 8 мкм, имеющих бобовидный поперечный срез, характерный для исходного гидратцеллюлозного волокна, полученного по вискозному способу [4]. На фотографии волокон (см. вставку) видны макропоры, представляющие собой микровпадины и углубления округлой формы диаметром от 0,1 до 1,0 мкм.

Порошковый древесный уголь ОУ-А в отличие от волокнистого АУТ-МИ менее однороден по своему дисперсному и морфологическому составу и содержит как частицы неправильной формы размером порядка 1 мкм, так и ромбоэдрические осколки длиной до 40 мкм (рис. 1, б). Кроме того, в составе этого угольного сорбента присутствуют и отдельные ситообразные структуры со сквозными цилиндрическими отверстиями диаметром примерно 1 мкм. Данные образования по своей форме и строению напоминают капиллярную структуру древесины, из которой они были получены в результате неполного сгорания исходного сырья.

Модификация ОУ-А новым водорастворимым полимером не приводит к существенному изменению морфологии угольного сорбента (рис. 1, в), но способствует образованию им в воде более мелкодисперсной по сравнению с

исходным ОУ-А суспензии с более узким распределением частиц по размерам (рис. 2). Уменьшение размеров частиц суспензии модифицированного сорбента можно объяснить его большим сродством к дисперсионной среде, которое обеспечивается наличием на поверхности частиц угля молекул поли-электролита с высокогидрофильными группами.

Анализ фотографий (рис. 1, *з*) и внешнего вида ТРГ показывает, что данный сорбент обладает четко выраженной слоистой структурой в виде чешуек различной формы, наложенных друг на друга.

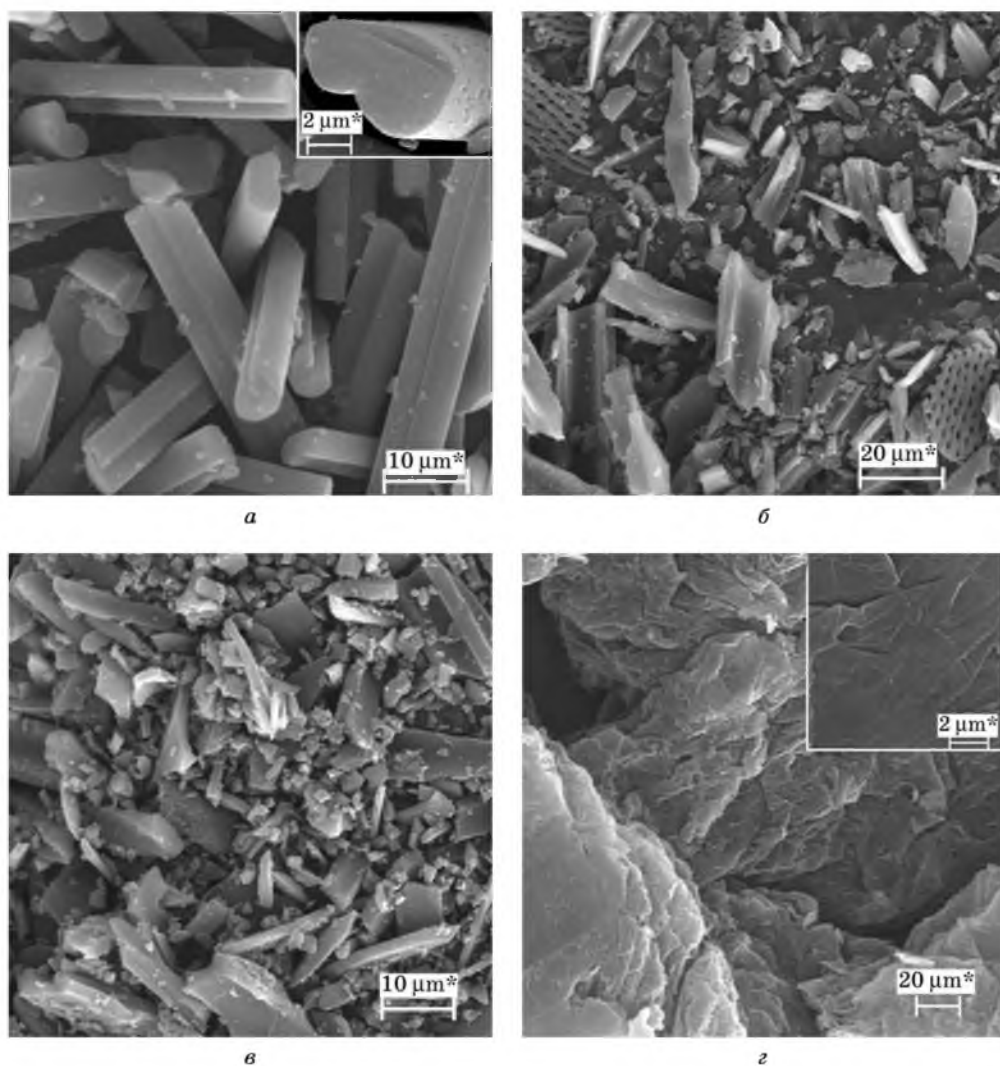


Рис. 1. Микроскопические снимки углеродных сорбентов:
а — волокнистый АУТ-МИ; *б* — порошковый древесный ОУ-А;
в — модифицированный ОУ-А; *г* — ТРГ

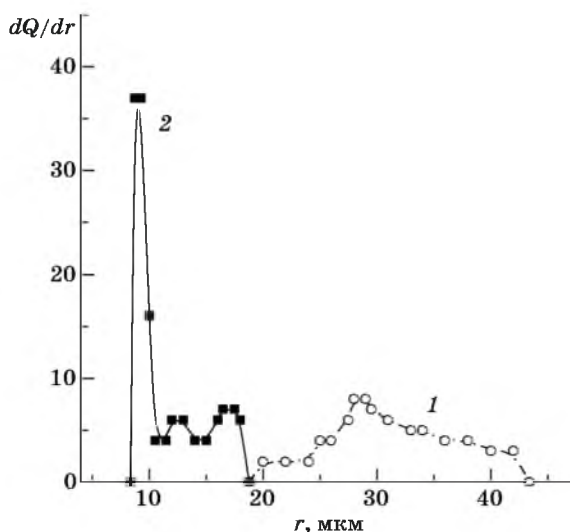


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц суспензий образцов ОУ-А: 1 — исходного; 2 — модифицированного

Пористая структура угольных сорбентов. Анализ изотерм адсорбции азота на исходных углях АУТ-МИ, ОУ-А и модифицированном сорбенте на основе ОУ-А (рис. 3) показал, что в них находятся поры различных размеров.

Выпуклый характер изотерм свидетельствует о наличии в сорбентах мелких пор. Наличие петли гистерезиса изотермы, относящейся по форме к типу В [3], предполагает преобладание щелевидной формы мезопор. Определенные на основании данных изотерм адсорбции азота параметры пористой структуры исходных и модифицированных полимерами АУ представлены в табл. 1.

Таблица 1
Основные характеристики пористой структуры различных образцов АУ

Сорбент	$S_{уд},$ m^2/g	Основные характеристики микропористой структуры			Объем пор, cm^3/g		
		$W_m, cm^3/g$	$E, kJ/mol$	X, nm	V_{mi}	V_{me}	V_s
АУТ-МИ	1035	0,58	7,2	0,36	0,47	0,05	0,52
Исходный ОУ-А	920	0,53	5,5	0,48	0,39	0,15	0,54
Модифицированный ОУ-А	880	0,53	7,1	0,33	0,39	0,14	0,53

Согласно данным табл. 1, АУТ-МИ можно отнести к микропористым углям с небольшим содержанием мезопор ($0,05 cm^3/g$). В то же время древесный ОУ-А, наряду с развитой микропористостью, обладает значительным

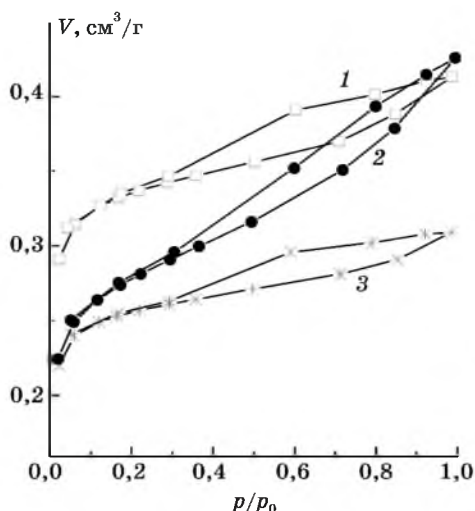


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на АУ:
1 — АУТ-МИ; 2 — ОУ-А;
3 — модифицированный ОУ-А

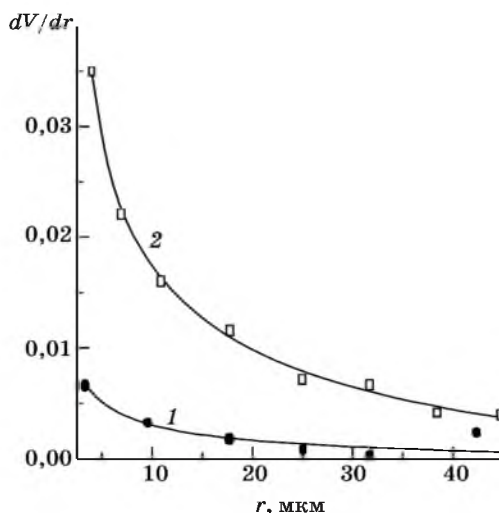


Рис. 4. Кривые распределения объема мезопор АУ по их радиусам:
1 — АУТ-МИ; 2 — ОУ-А

количеством мезопор ($0,15 \text{ см}^3/\text{г}$). При этом как для волокнистого, так и для древесного угля основной объем мезопор приходится на поры с радиусами 1—3 нм, что следует из кривых распределения мезопор по их эффективным радиусам (рис. 4).

Модификация поверхности угля полимером приводит к незначительному изменению адсорбционно-структурных параметров исходного угля.

Для характеристики микро- и мезопор, доступных для адсорбции растворенных в воде веществ, проводилась сорбция из водных растворов стандартных веществ-маркеров — йода и красителя метиленового голубого (МГ). Как следует из данных табл. 2, наибольшими величинами адсорбции молекулярного йода, а следовательно, и количеством микропор среди исследованных активированных углей обладает волокнистый АУТ-МИ. Порошковые угли, как исходный, так и модифицированный, наряду с микропорами содержат также значительное количество мезопор, о чем свидетельствуют довольно высокие величины адсорбции метиленового голубого. Дополнительная адсорбция катионного красителя на модифицированном сорбенте обусловлена электростатическим взаимодействием молекул красителя с отрицательно заряженными функциональными группами полимера.

Гидрофобные слоистые частицы ТРГ практически не извлекают из водных растворов молекулы йода и катионного красителя МГ (табл. 2), являющихся веществами-маркерами для характеристики микро- и мезопор сорбентов, что указывает на отсутствие данного типа пор в исследуемом образце.

Таблица 2

Адсорбция веществ-маркеров и ПАВ на углеродных сорбентах

Угольный сорбент	Адсорбция Г, ммоль/г		
	Йод (254 г/моль)	МГ (374 г/моль)	ДСН (288,4 г/моль)
ТРГ	$0,30 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,03$
АУТ-МИ	$4,33 \pm 0,08$	$0,86 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,03$
Исходный ОУ-А	$3,58 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,03$
Модифицированный ОУ-А	$3,34 \pm 0,08$	$0,96 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,03$

Достаточно высокие значения адсорбции анионогенного ПАВ (ДСН) на активных углях, характеризующихся высокой удельной поверхностью и развитой микро- и мезопористостью, позволяют рекомендовать их в качестве эффективных сорбентов для очистки воды от растворенных органических соединений. ТРГ, в котором практически нет таких пор, сорбирует в 3 раза меньше ДСН по сравнению с микропористым АУТ-МИ. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к анионному ПАВ обладают порошковые угли, характеризующиеся не только высокой удельной поверхностью, но и наличием развитой микро- и мезопористой структуры.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования морфологии и пористой структуры расширенного графита, волокнистого и порошковых активированных углей, а также модифицированного угольного сорбента, полученного на основе угля марки ОУ-А. Показано, что волокнистый уголь АУТ-МИ представляет собой смесь микроволокон длиной от 10 до 80 мкм, имеющих бобовидный поперечный срез. Пористая структура данного сорбента преимущественно представлена микропорами. Порошковый древесный уголь ОУ-А более неоднороден по своему дисперсному и морфологическому составу и содержит, наряду с частицами неопределенной формы размером от 1 до 40 мкм, определенное количество ситообразных структур со сквозными цилиндрическими отверстиями диаметром 1 мкм. Модификация ОУ-А новым водорастворимым полимером существенно не изменяет морфологию и пористую структуру сорбентов, однако способствует образованию им в воде более высокодисперсной по сравнению с исходным ОУ-А суспензии, что можно связать с большим сродством частичек угля к дисперсионной среде, которое обеспечивает наличие на поверхности частиц угля молекул полиэлектролита с высокогидрофильными группами. Оба сорбента на основе ОУ-А, наряду с микропорами, содержат значительное количество мезопор. В свою очередь чешуйчатые частицы расширенного графита имеют четко выраженную слоистую структуру и практически не имеют микро- и мезопор.

Высокие значения адсорбции анионогенного ПАВ на активных углях, характеризующихся высокой удельной поверхностью и развитой микро- и мезопористостью, позволяют рекомендовать их в качестве эффективных сорбентов для очистки воды от растворенных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русьянова Н. Д. Углекислотная очистка воды. М.: Наука, 2003. 316 с.
2. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
3. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
4. Демина Н. В., Моторина А. В., Немченко Э. А., Новиков Н. А. Методы физико-химических испытаний химических волокон, нитей и пленок. М.: Изд-во «Легкая индустрия», 1969. 327 с.

УДК 546.562'39'185

Г. Л. КРУЛЬ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ,
А. Ф. СЕЛЕВИЧ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$

Настоящая работа является продолжением систематического изучения термического взаимодействия соединений металлов с полифосфатом аммония NH_4PO_3 (ПФА). Основной целью этих исследований является разработка эффективных способов получения известных и поиск новых двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов — перспективных огнеретардантов полимерных композиций на основе полиамида-6 [1—3]. В ходе проводимых экспериментов также отслеживается влияние различных факторов (температура реакции, соотношение реагентов в исходной смеси, время реагирования, природа металлсодержащего реагента и др.) на состав соединений, кристаллизующихся в расплаве ПФА. Кроме того, обязательным этапом является исследование термического разложения синтезированных двойных аммонийсодержащих фосфатов, поскольку их термическая стабильность является важной характеристикой, определяющей возможность использования вещества в качестве специальной добавки к полимеру (она должна быть выше температуры переработки соответствующего термопластика).

В данной работе рассматривается возможность получения двойных конденсированных фосфатов меди в реакциях с ПФА. Следует отметить, что к настоящему времени в литературе описаны только два представителя этой группы соединений: циклооктафосфат $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и полифосфат $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$, полученные взаимодействием основного карбоната меди(II) с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при 300 °С [4, 5]. Использование ПФА в качестве фосфатсодержащего реагента при получении этих соединений может не только упростить методику, но и дает шанс для синтеза новых соединений семейства (как это было в случае двойных аммонийсодержащих фосфатов бария, никеля, магния, кальция и др. [6]).

Цель данной работы — установление оптимальных условий получения двойных аммонийсодержащих фосфатов меди в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, а также изучение их термического разложения в интервале температур 30—600 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали оксид меди(II) Cu_2O ч. и полифосфат аммония NH_4PO_3 (Exflaim 201). Исходные смеси с мольным соотношением $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 6, 1 : 10$ и $1 : 16$ помещали в фарфоровые или стеклоуглеродные тигли и выдерживали при температуре 300 и 400 °С в течение заданного промежутка времени (температурный режим выбран на основании результатов исследований аналогичных систем [7—9]). Контроль взаимодействия веществ осуществляли визуально с помощью микрокристаллооптического (микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия) и/или рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр). При необходимости синтезированные фосфаты отмывали от избытка фосфатов аммония и полифосфорных кислот водой или ацетоном и сушили на воздухе.

Термическое разложение полученных конденсированных фосфатов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), используя синхронный термоанализатор NETZSCH STA449 Jupiter, Германия. Кривые ДСК и ТГ регистрировали в интервале температур 30—600 °С со скоростью нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рассмотреть результаты исследований взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{PO}_3$, следует отметить, что в изученной системе нами установлено образование нового соединения. Кристаллы этого фосфата имеют форму скошенных призм и хорошо растворимы в воде, что мало характерно для конденсированных фосфатов, получаемых кристаллизацией из высокотемпературных расплавов. Идентификации и изучению свойств нового соединения будет посвящено отдельное исследование. Для удобства в настоящей работе оно обозначено как X-фаза.

Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 и 400 °С при различных соотношениях компонентов и времени проведения реакции представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Как следует из приведенных данных, в системе кристаллизуются четыре фосфата меди: X-фаза, циклооктафосфат $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, полифосфат $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ и средний циклотетрафосфат $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. При 300 °С взаимодействие начинается с образования X-фазы, которая присутствует в смесях длительное время во всем диапазоне соотношений реагентов. По истечении 15 ч в смеси с соотношением 1 : 6 отмечается образование циклотетрафосфата $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, который легко может быть отделен от остаточных количеств X-фазы промыванием водой благодаря хорошей растворимости последней. В смеси с соотношением $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$ кристаллизуется полифосфат $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$, который может быть выделен в чистом виде. В смеси с большим избытком ПФА образуется смесь двойных фосфатов. Конечным кристаллическим продуктом при 300 °С во всем изученном диапазоне соотношений реагентов является циклотетрафосфат $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. В целом в системе при 300 °С с увеличением времени взаимодействия и избытка ПФА отмечается тенденция к последовательной кристаллизации соединений в ряду:

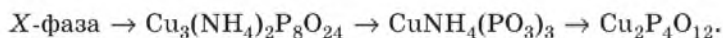


Таблица 1

Состав кристаллических фосфатов в системе $\text{Cu}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °С

Время, ч	Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 6	1 : 10	1 : 16
1	X-фаза	X-фаза	NH_4PO_3
2	X-фаза	X-фаза	X-фаза
6	X-фаза	X-фаза	X-фаза
15	X-фаза, $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	X-фаза, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	X-фаза
30	X-фаза, $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$
50	X-фаза, $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$
100	$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$, $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Таблица 2

Состав кристаллических продуктов в системе $\text{Cu}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 400 °С

Время, ч	Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 6	1 : 10	1 : 16
0,5	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
1	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
2	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
4	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

При 400 °С взаимодействие в смесях во всем диапазоне соотношений реагентов происходит быстро и завершается кристаллизацией циклотетрафосата $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ уже через 2 ч. При этом не удалось зафиксировать образование ни одного двойного фосфата.

В табл. 3 приведены оптимальные условия получения двойных фосфатов меди, определенные на основании данных табл. 1.

Таблица 3

Условия получения двойных фосфатов меди

Соединение	Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$	t , °С	Время, ч
$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	1 : 6	300	30
$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	1 : 10	300	30

На рис. 1 и 2 приведены данные синхронного термического анализа $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ соответственно. Судя по кривым ДСК и ТГ, оба вещества начинают разлагаться выше 400 °С с потерей аммиака и воды. При этом в конденсированной фазе образуется кристаллический $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и расплав полифосфорных кислот.

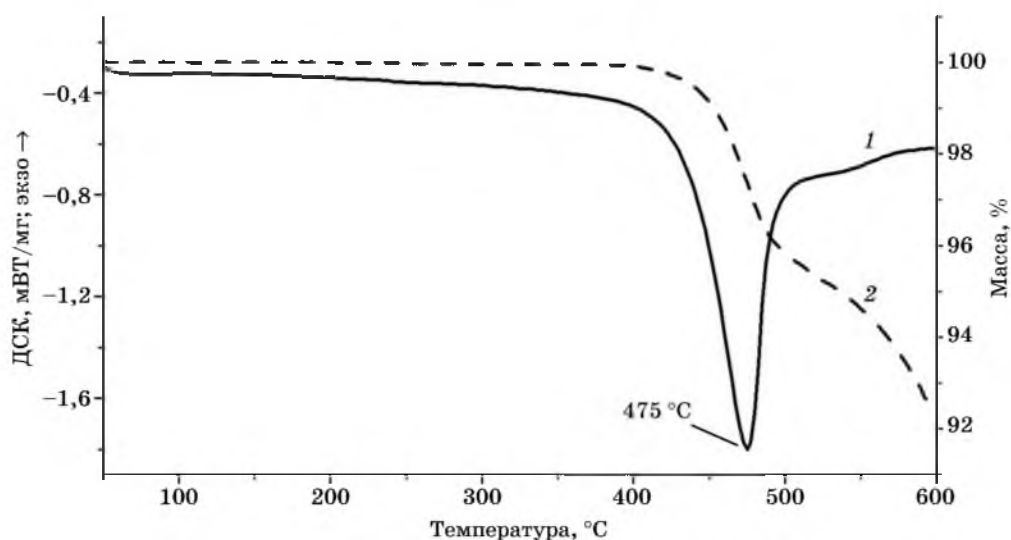


Рис. 1. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$

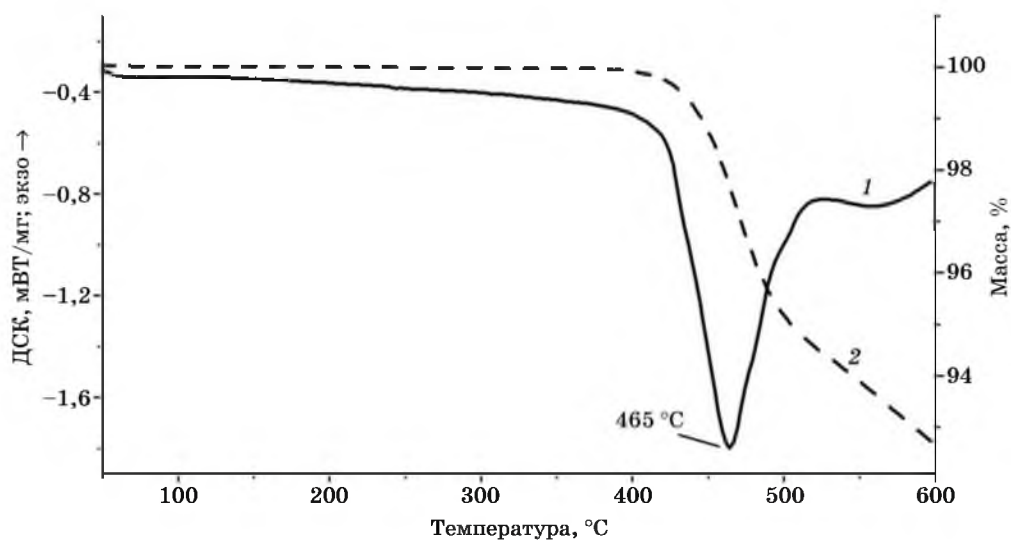


Рис. 2. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$

Поскольку и $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ характеризуются высокой термостабильностью, оба вещества могут быть использованы в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамида-6, рабочая температура переработки которого составляет 250 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования термического взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O—NH}_4\text{PO}_3$ определены оптимальные условия получения двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$. Изучение термического разложения синтезированных двойных циклотрифосфата и полифосфата меди-аммония показало, что, благодаря высокой термической стабильности, они могут быть использованы в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамида-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al. // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK): Royal Chem. Soc. 1998. P. 280—289.
2. Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R. // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 88—93.
3. Krul G. L., Balabanovich A. I., Lesnikovich A. I., Selevich A. F. // The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France. 2008. P. 1—15.
4. Tranqui D., Laugt M., Guitel J. C. // Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 1969. T. 92. P. 329—334.
5. Laugt M., Guitel J. C. // Z. Kristallogr. 1975. Bd. 141. S. 203—216.
6. Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L. S. et al. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 228—233.
7. Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 16—24.
8. Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 2. С. 45—50.
9. Селевич А. Ф., Круль Г. Л., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 172—175.

УДК 546.88'39'185

Е. А. АБРАМОВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ,
А. Ф. СЕЛЕВИЧ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ВИСМУТА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$

Конденсированные фосфаты висмута являются перспективными огнеретардантами полимерных композиций на основе полиамида-6 [1]. Традиционно соединения этого класса получают термическим взаимодействием оксида (гидроксида) висмута с фосфорной кислотой или монофосфатами аммония. Так были получены тетрафосфат $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, кислый трифосфат $\text{BiNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$, полифосфат $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$, кислый полифосфат $\text{BiH}(\text{PO}_3)_4$, двойной полифосфат $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, две кристаллические модификации ультрафосфата $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ [2—9].

В ходе предварительных исследований, проведенных в НИИ ФХП БГУ, было показано, что полифосфат аммония NH_4PO_3 (ПФА) обладает рядом пре-

имуществ перед традиционными фосфат-содержащими реагентами. При этом его использование при получении конденсированных фосфатов висмута (кислых, средних, двойных аммоний-содержащих) позволяет не только упростить методику синтеза, но и создать условия для кристаллизации нового соединения — двойного циклотетрафосфата $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ [10]. Однако имеющихся сведений о взаимодействии соединений висмута с ПФА недостаточно для практического использования предлагаемого метода.

Цель настоящей работы — изучение общих закономерностей кристаллизации фосфатов висмута в расплаве ПФА (влияние температуры взаимодействия, соотношения реагентов в исходных смесях, времени реакции), а также определение оптимальных условий их получения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали аналитически чистые гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и полифосфат аммония NH_4PO_3 (Exflaim 201). Исходные смеси с молярным соотношением $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$, $1 : 6$ и $1 : 10$ помещали в фарфоровые или стеклоуглеродные тигли и выдерживали при температуре 300 и 400 °С в течение заданного промежутка времени (температурный режим выбран на основании результатов ранее проведенных предварительных исследований [10]). Контроль взаимодействия веществ осуществляли визуально с помощью микрорентгенооптического (микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия) и/или рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр). При необходимости синтезированные фосфаты отмывали от избытка фосфатов аммония и полифосфорных кислот водой или водно-ацетоновой (ацетон : вода = 1 : 1) смесью и сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$ при 300 и 400 °С и молярном соотношении реагентов в исходных смесях $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$, $1 : 6$ и $1 : 10$.

Как следует из данных табл. 1, при 300 °С формирование фосфатов висмута в системе происходит спустя 6 ч и начинается с кристаллизации двойного циклотетрафосфата $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, который в смеси с соотношением $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$ постепенно замещается кристаллическим двойным полифосфатом $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$. Увеличение избытка ПФА в исходной смеси повышает устойчивость циклотетрафосфата: в смеси с соотношением $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 6$ даже через 100 ч присутствуют оба двойных фосфата: $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ и $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$. При соотношении $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$ на протяжении всего эксперимента единственной кристаллической фазой в смеси остается $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. Таким образом, при 300 °С в смесях, близких по составу к стехиометрическим, доминирующей кристаллической фазой является полифосфат $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, а увеличение избытка ПФА в исходных смесях способствует образованию циклотетрафосфата $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$.

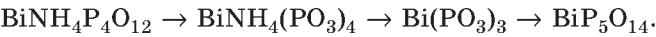
Таблица 1

Состав кристаллических продуктов взаимодействия
в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Мольное соотношение $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
		1 : 4	1 : 6	1 : 10
300	1	NH_4PO_3	NH_4PO_3	NH_4PO_3
	2	NH_4PO_3	NH_4PO_3	NH_4PO_3
	6	Кристаллические вещества отсутствуют		
	20	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}, \text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
	30	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}, \text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4, \text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
	50	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4, \text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
	100	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4, \text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$
400	8	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	—
	20	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$
	50	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$

При повышении температуры до 400 °С состав кристаллических продуктов взаимодействия в системе существенно меняется. Так, в смеси с соотношением $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$ и $1 : 6$ единственной кристаллической фазой является средний полифосфата $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$. Длительное выдерживание (более 20 ч) при этой температуре смеси с соотношением $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$ приводит к кристаллизации ультрафосфата $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$. Как следует из полученных данных, при 400 °С фактором, существенно влияющим на состав кристаллизующегося соединения, является избыток ПФА в смеси.

Таким образом, учитывая влияние температуры, соотношение реагентов и длительность взаимодействия, тенденцию к последовательной кристаллизации фосфатов висмута в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$ можно представить следующей схемой:



Определенные на основании данных табл. 1 условия получения кристаллизующихся в системе фосфатов висмута приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия получения фосфатов висмута в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$

Соединение	Соотношение $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч
$\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	1 : 10	300	20
$\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	1 : 4	300	50
$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$	1 : 4	400	8
$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$	1 : 10	400	20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе изучения взаимодействия в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{—NH}_4\text{PO}_3$ при 300 и 400 °С установлено, что с повышением температуры и/или увеличением продолжительности реакции проявляется тенденция к последовательной кристаллизации фосфатов висмута в ряду: двойной циклотетрафосфат $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, двойной полифосфат $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, средний полифосфат $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ и ультрафосфат $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$. Выявленные в ходе исследования закономерности кристаллизации конденсированных фосфатов висмута в реакциях с ПФА позволили определить оптимальные условия получения вышеперечисленных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al. // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK): Royal Chem. Soc., 1998. P. 280—289.*
2. *Schulz I. // Z. anorg. allg. Chem. 1956. Bd. 287. S. 106—112.*
3. *Тезикова Л. А., Чудинова Н. Н., Федоров П. М., Лавров А. В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10, № 11. С. 2057—2063.*
4. *Averbuch-Pouchot M.-T., Bagieu-Beucher M. // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd. 552. S. 171—180.*
5. *Palkina K. K., Jost K.-H. // Acta Crystallogr. 1975. Vol. B31. P. 2281—2285.*
6. *Palkina K. K., Jost K.-H. // Acta Crystallogr. 1975. Vol. B31. P. 2285—2290.*
7. *Tschudinowa N. N., Jost K.-H. // Z. anorg. allg. Chem. 1973. Bd. 400. S. 185—188.*
8. *Хильмер Н., Чудинова Н. Н., Иост К.-Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 8. С. 1507—1515.*
9. *Палкина К. К., Чудинова Н. Н., Литвин Б. Н., Виноградова Н. В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. С. 1501—1503.*
10. *Selevich A. F., Levchik S. V., Lyakhov A. S. et al. // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 125. P. 43—46.*

УДК 546.669'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, Д. О. ИВАШКЕВИЧ,
А. И. ЛЕСНИКОВИЧКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ЛЮТЕЦИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

Настоящая работа является продолжением систематических исследований взаимодействия в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ (М — трехвалентный металл) с применением метода тонкого слоя (МТС) [1] в широком интервале температур, охватывающем поля кристаллизации фосфатов различной степени гидратированности и конденсации аниона: от кристаллогидратов кислых монофосфатов до безводных полифосфатов и ультрафосфатов. К настоящему времени с применением МТС детально исследована кристаллизация фосфатов в системах для $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Yb}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [1—9], для которых построены поля кристаллизации стабильных фаз и установлена

последовательность кристаллизации фосфатов соответствующих металлов с повышением температуры и/или уменьшением влагосодержания исходных смесей. Предварительные результаты получены для остальных редкоземельных металлов [10, 11], а также для Al и Tl [12, 13]. Следует отметить, что МТС был разработан для изучения фазовых равновесий в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в нашем случае — H_2O). Как показали предварительные исследования [10], именно к такому типу относится и система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$.

Фосфаты лютеция, полученные к настоящему времени в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$, весьма немногочисленны [14—16]. Среди них ультрафосфат $\text{LuP}_5\text{O}_{14}$ (форма II) [17], полифосфат $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$ (форма C) [18], монофосфаты $\text{LuPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и LuPO_4 [19, 20]. Учитывая большое количество новых фосфатов иттербия, полученных в ходе исследования фазовых равновесий в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ методом тонкого слоя [7], и близость химических свойств Lu и Yb, можно с большой вероятностью ожидать, что применение МТС к системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ позволит, помимо выявления общих закономерностей кристаллизации, синтезировать также новые фосфаты лютеция.

Цель настоящей работы — исследование фазовых равновесий в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С в смесях с «умеренным» избытком фосфорной кислоты ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Lu}_2\text{O}_3 = 5 : 1$), выявление общих закономерностей кристаллизации фосфатов лютеция в системе, а также определение условий получения и идентификация новых соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовые равновесия в открытой системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С при мольном соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Lu}_2\text{O}_3 = 5 : 1$ исследованы с применением МТС [1]. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ х. ч. и концентрированную фосфорную кислоту H_3PO_4 ($\rho = 1,7$) квалификации х. ч. Исходные смеси заданного состава помещали в широкие плоскодонные тигли из кварца или стеклоуглерода и выдерживали при комнатной температуре до прекращения фазовых изменений, что контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, Германия; CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и микрокристаллооптического анализов (оптический микроскоп ERGAVAL, Германия). Затем температуру повышали с шагом 25 °С и повторяли наблюдения. Для проведения РФА образующиеся вещества отделяли от маточного раствора (расплава) водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе.

Для идентификации новых соединений использовали РФА (порошковые рентгенограммы записывали в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, для индексирования порошкограмм использовали программу TREOR90 [21]), количественную и качественную бумажную хроматографию (БХ) [22], синхронный термический анализ (СТА; NETZSCH STA449 Jupiter, Германия) и химический анализ (ХА). Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого ванадомолибдофосфатного комплекса [23], лютеция — комплексонометрически обратным титрованием избытка ЭДТА сульфатом цинка по методике, аналогичной определению алюминия [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, схема процессов, происходящих в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$, аналогична схеме для ранее изученной системы $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ [7]. В табл. 1 приведены температурные режимы кристаллизации фосфатов лютетия, установленные в ходе изучения фазовых равновесий в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С при мольном соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Lu}_2\text{O}_3 = 5 : 1$ с применением МТС. Ниже дано описание фосфатов лютетия, кристаллизующихся в системе в порядке уменьшения влагосодержания и/или повышения температуры смесей.

$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дигидрат кислого монофосфата лютетия кристаллизуется в виде тонких скошенных призм при 20 °С из разбавленных растворов и/или при относительной влажности порядка 100 %. Его дифрактометрические характеристики приведены в табл. 2. Сравнение их с аналогичными данными ранее синтезированного $\text{YbH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] указывает на сходство кристаллического строения соединений. В условиях эксперимента $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является метастабильной фазой и по мере приближения системы к равновесному состоянию постепенно растворяется, а в реакционной смеси появляются кристаллы нового вещества.

Таблица 1

Фосфаты лютетия, кристаллизующиеся
в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

t , °С	Стабильная фаза	Метастабильная фаза
300	$\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$	—
275		—
250		$\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$
225		
200		
175	LuHP_2O_7	—
150		—
125	$\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	—
100	$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$	—
75		—
50		—
20	$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Стабильной фазой при 20 °С является полугидрат кислого монофосфата лютетия, кристаллы которого имеют форму удлиненных скошенных призм. Как и в случае дигидрата, дифракционные характеристики $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) и аналогичной соли иттербия [7] также очень близки.

Таблица 2

Дифрактометрические характеристики
 $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$						$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$					
$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$
11,40	100	3,291	4	2,364	1	9,04	100	3,642	1	2,513	4
5,66	6	3,104	4	2,283	2	6,41	<1	3,421	2	2,497	2
4,92	1	2,830	2	2,217	2	5,35	1	3,305	15	2,428	4
4,44	2	2,778	2	2,149	4	4,90	3	3,254	4	2,319	2
3,958	10	2,610	1	2,090	2	4,53	20	3,200	3	2,270	1
3,782	7	2,587	1	2,000	4	4,36	1	3,030	4	2,199	4
3,501	15	2,529	3	1,926	1	4,01	2	2,801	8	2,184	3
3,428	4	2,447	1	1,856	3	3,712	15	2,610	5	2,164	2

$\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$. При повышении температуры до 50 °С вышеописанный полугидрат растворяется, а в смеси появляются иглоподобные кристаллы фосфата состава $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$. Как показал анализ его дифрактометрических данных (табл. 3), вещество изоструктурно с аналогичной солью итербия [7] и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 10,939(3)$, $b = 6,822(2)$, $c = 9,105(2) \text{ \AA}$; $\beta = 101,81(2)^\circ$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 27$, $F_{20} = 40$, $M_{30} = 18$, $F_{30} = 30$). $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$ является стабильной фазой вплоть до 100 °С.

Таблица 3

Дифрактометрические характеристики $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$
0 0 1	9,92	9,93	8,90	100	-2 1 3	33,99	33,98	2,636	2
0 1 1	16,35	16,37	5,41	2	-3 0 3	35,10	—	—	—
-2 0 1	17,48	17,52	5,06	3	1 2 2	35,14	35,15	2,551	2
0 0 2	19,91	—	—	—	-2 2 2	35,19	—	—	—
-1 0 2	19,94	19,93	4,45	20	1 1 3	35,47	35,46	2,530	2
2 0 1	21,02	21,03	4,22	1	-4 1 1	35,48	—	—	—
-2 1 1	21,82	21,83	4,07	<1	4 1 0	36,01	36,00	2,493	2
-2 0 2	23,19	23,20	3,831	25	2 0 3	37,48	37,47	2,398	2
0 1 2	23,83	—	—	—	4 1 1	39,32	39,32	2,290	1
-1 1 2	23,86	23,86	3,726	1	-1 2 3	39,78	—	—	—
2 1 1	24,77	24,77	3,592	10	2 1 3	39,82	39,82	2,262	2
0 2 0	26,10	26,11	3,410	2	-2 0 4	40,51	40,50	2,226	7
0 2 1	27,99	27,98	3,186	2	1 3 0	40,52	—	—	—
2 0 2	28,54	28,54	3,125	3	-2 2 3	41,18	41,17	2,191	2
0 0 3	30,06	30,06	2,970	3	0 1 4	42,66	—	—	—

Окончание табл. 3

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$
-2 0 3	31,28	31,28	2,857	10	-2 1 4	42,71	42,72	2,115	10
2 1 2	31,46	31,45	2,842	12	4 1 2	44,90	44,91	2,017	1
0 1 3	32,86	—	—	—	1 1 4	45,19	—	—	—
1 0 3	32,87	32,87	2,723	3	2 3 1	45,25	45,24	2,003	1
-4 0 1	32,88	—	—	—	-3 1 4	45,30	—	—	—
4 0 0	33,45	33,45	2,677	1	2 2 3	46,24	46,25	1,961	1

$\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Смешанный по аниону кислый монофосфат-дифосфат лютеция кристаллизуется при 125 °С в форме объемных скошенных призм. Предварительный анализ его дифрактограммы (табл. 4) позволил определить параметры тригональной элементарной ячейки $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: $a = 6,871(1)$, $c = 17,531(2)$ А (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 33$, $F_{20} = 37$, $M_{36} = 24$, $F_{36} = 36$). Вещество изоструктурно с аналогичным фосфатом иттербия [7] и также является стабильной фазой при 125 °С.

Таблица 4

Дифрактометрические характеристики $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$
0 0 2	10,08	10,09	8,76	1	3 0 5	47,37	47,36	1,918	14
1 0 1	13,83	13,86	6,38	15	3 2 1	47,98	47,97	1,895	2
1 0 3	19,93	19,93	4,45	30	1 0 9	48,54	48,54	1,874	20
0 0 4	20,25	20,25	4,38	30	2 0 8	49,28	49,29	1,847	8
1 1 2	20,89	20,90	4,25	15	3 1 5	49,30	—	—	—
2 0 0	25,91	25,92	3,435	95	3 2 3	50,32	50,33	1,812	8
1 0 5	28,56	28,55	3,124	100	2 2 7	52,43	52,43	1,744	30
2 1 1	29,49	29,51	3,025	7	3 1 6	52,44	—	—	—
2 1 3	32,91	32,92	2,719	7	4 0 0	53,29	53,30	1,717	9
2 0 4	33,11	33,12	2,703	8	3 2 5	54,78	54,77	1,675	8
0 0 7	35,83	—	—	—	4 1 1	55,33	55,34	1,659	2
1 1 6	35,83	35,84	2,504	50	2 1 9	55,84	55,83	1,645	10
2 2 0	36,97	36,98	2,429	15	2 2 8	56,51	56,52	1,627	1
1 0 7	38,22	38,22	2,353	2	4 1 3	57,46	57,45	1,603	2
2 1 5	38,94	38,95	2,311	15	0 0 1	57,81	—	—	—
3 0 1	39,65	39,67	2,270	4	3 3 2	57,85	57,84	1,593	4
0 0 8	41,16	41,17	2,191	15	1 0 1	59,49	59,50	1,552	7
3 0 3	42,35	42,35	2,133	12	4 2 0	60,18	60,17	1,537	7
3 1 2	42,85	42,84	2,109	15	4 1 5	61,57	61,57	1,505	4
2 1 7	46,76	46,75	1,942	3	3 0 9	62,55	62,54	1,484	5

LuHP_2O_7 . $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ медленно растворяется при повышении температуры до 150°C , и в смесях появляются кристаллы в виде тонких прямоугольных призм, принадлежащих кислому дифосфату LuHP_2O_7 . В табл. 5 приведены индексированные дифрактометрические данные LuHP_2O_7 , на основании которых вычислены параметры его орторомбической ячейки: $a = 11,969(2)$, $b = 6,856(1)$, $c = 6,825(2)$ Å (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 31$, $F_{20} = 44$, $M_{29} = 29$, $F_{29} = 48$). Сравнение соответствующих кристаллографических характеристик LuHP_2O_7 и ранее синтезированного YbHP_2O_7 [7] указывает на их изоструктурность. Следует отметить, что полученные нами кристаллографические характеристики $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и LuHP_2O_7 являются предварительными. Окончательные результаты будут получены в ходе выполнения полного рентгеноструктурного анализа соединений.

$\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$. В условиях эксперимента вышеописанный LuHP_2O_7 является стабильной фазой и при 175°C . Однако при повышении температуры до 200°C в системе отмечается ряд превращений. На первом этапе кристаллы дифосфата медленно растворяются, и в смеси появляются новые, имеющие форму объемных многогранников (циклотетрафосфат $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$). Количество последних проходит через максимум, и в системе отмечается появление кристаллов в виде скошенных ромбоэдров (полифосфат $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$) и далее — в виде удлинённых скошенных призм (полифосфат $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$). Благодаря низкой скорости превращений, нам удалось выделить каждое из промежуточных веществ (метастабильных фаз) в чистом виде.

Таблица 5

Дифрактометрические характеристики LuHP_2O_7

$h\ k\ l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}^*, \text{Å}$	$I, \%$	$h\ k\ l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}^*, \text{Å}$	$I, \%$
0 0 1	12,96	12,96	6,83	60	1 3 0	40,14	40,15	2,244	8
2 0 0	14,79	14,79	5,99	90	5 1 1	42,08	42,09	2,145	12
2 0 1	19,71	19,72	4,50	100	2 3 0	42,30	42,29	2,135	15
0 0 2	26,09	26,09	3,413	55	2 0 3	42,47	42,46	2,127	20
1 2 0	27,04	27,05	3,294	100	2 3 1	44,43	44,42	2,038	5
3 1 1	28,99	28,98	3,079	30	2 1 3	44,57	44,56	2,032	5
0 1 2	29,21	29,22	3,054	15	6 0 0	45,43	45,42	1,995	25
1 1 2	30,17	30,16	2,961	20	5 2 0	46,22	46,22	1,963	10
4 1 0	32,63	—	—	—	6 1 0	47,43	47,42	1,916	7
4 0 1	32,65	32,64	2,741	90	6 0 1	47,45	—	—	—
3 2 0	34,47	34,47	2,600	6	3 1 3	47,86	47,86	1,899	20
4 1 1	35,24	35,23	2,545	20	0 3 2	47,87	—	—	—
3 2 1	36,97	36,97	2,430	25	5 2 1	48,21	48,22	1,886	17
1 2 2	37,92	37,93	2,370	20	1 2 3	48,59	48,60	1,872	9
0 3 0	39,40	39,39	2,286	10	6 1 1	49,38	49,39	1,844	4
5 1 0	39,86	39,85	2,260	5	4 0 3	50,34	50,34	1,811	22
5 0 1	39,88	—	—	—	4 3 1	52,07	52,07	1,755	20

В табл. 6 приведены индексированные дифрактометрические данные циклотетрафосфата $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$. Вычислен параметр его кубической ячейки $a = 14,707(1) \text{ \AA}$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 38$, $F_{20} = 48$, $M_{41} = 24$, $F_{41} = 40$). Систематические погасания согласуются с выбором пр. гр. $I\bar{4}3d$. Таким образом, синтезированное вещество является новым членом семейства циклотетрафосфатов трехвалентных металлов $\text{M}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Yb}$) [7, 16].

Таблица 6

Дифрактометрические характеристики $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$I, \%$
2 1 1	14,74	14,74	6,00	90	7 3 0	47,02	47,01	1,931	4
2 2 0	17,04	17,04	5,20	2	6 5 1	48,71	48,72	1,868	10
3 1 0	19,07	19,07	4,65	100	7 4 1	50,37	50,37	1,810	15
3 2 1	22,60	22,61	3,93	100	8 2 0	51,18	51,19	1,783	3
4 0 0	24,19	24,19	3,676	90	6 5 3	51,98	51,98	1,758	25
4 2 0	27,09	27,09	3,289	13	6 6 0	52,77	52,78	1,733	45
3 3 2	28,44	28,45	3,135	30	7 4 3	53,56	53,56	1,710	40
4 2 2	29,74	29,74	3,002	20	7 5 2	55,11	55,11	1,665	20
4 3 1	30,98	30,96	2,886	60	8 4 0	55,87	55,86	1,645	3
5 1 0	30,98	—	—	—	9 1 0	56,63	56,64	1,624	5
5 2 1	33,34	33,34	2,685	50	8 4 2	57,38	57,39	1,604	4
4 4 0	34,47	34,46	2,601	25	6 5 5	58,12	58,13	1,586	15
5 3 0	35,57	35,55	2,523	55	6 6 4	58,86	58,87	1,567	7
5 3 2	37,67	37,66	2,387	60	7 5 4	59,59	59,60	1,550	30
5 4 1	39,69	39,68	2,270	7	7 6 3	61,04	61,03	1,517	15
6 3 1	41,62	41,62	2,168	35	8 4 4	61,75	61,75	1,501	6
4 4 4	42,55	42,56	2,123	12	8 5 3	62,46	62,45	1,486	20
5 4 3	43,48	43,48	2,080	45	7 7 2	63,87	63,86	1,457	4
5 5 2	45,27	45,28	2,001	50	8 6 2	64,57	64,56	1,442	15
6 4 2	46,15	46,16	1,965	10	9 4 3	65,27	65,26	1,429	11

$\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$. Полифосфат $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$ (форма C) — известное соединение [18]. Вещество принадлежит к обширному семейству полифосфатов трехвалентных металлов $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Mo}, \text{Rh}, \text{In}, \text{Nd—Lu}, \text{Tl}$) [16]. Оно является метастабильной фазой в широком интервале температур (табл. 1) и при длительном выдерживании смесей выше 200°C постепенно растворяется в маточном расплаве.

$\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$. Полифосфат $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$ (форма II) является стабильной фазой в интервале температур $200\text{—}300^\circ\text{C}$. Его индексированные дифрактометрические данные приведены в табл. 7. Найдено, что вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. Pm , параметры элементарной ячейки: $a =$

10,825(2), $b = 9,628(1)$, $c = 6,918(1)$ Å; $\beta = 91,75(1)^\circ$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 34$, $F_{20} = 76$, $M_{30} = 27$, $F_{30} = 70$, $M_{62} = 18$, $F_{62} = 59$). Полифосфат изоструктурен с известными соединениями семейства $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Er}$) [7, 25].

Таким образом, при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20—300 °С в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ последовательно кристаллизуются $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (метастаб.), $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, LuHP_2O_7 , $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$ или $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ (метастаб.) и $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С и при соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Lu}_2\text{O}_3 = 5 : 1$. Определены условия получения восьми фосфатов лютеция, семь из которых получены впервые. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20—300 °С в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ последовательно кристаллизуются $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (метастаб.), $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, LuHP_2O_7 , $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$ или $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ (метастаб.) и $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$.

Таблица 7

Дифрактометрические характеристики $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$

$h\ k\ l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	$h\ k\ l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
0 0 1	12,79	12,77	6,93	2	2 2 2	36,38	36,39	2,467	8
–1 0 1	14,98	14,98	5,91	4	–4 1 1	36,48	36,47	2,462	8
1 0 1	15,41	15,42	5,74	10	0 4 0	37,33	37,33	2,407	12
0 1 1	15,77	15,76	5,62	60	3 1 2	37,73	37,75	2,381	1
2 0 0	16,37	16,37	5,41	5	4 2 0	38,13	38,14	2,358	2
0 2 0	18,42	18,42	4,82	20	–1 3 2	38,99	38,98	2,309	3
2 1 0	18,80	18,80	4,72	30	1 3 2	39,34	39,35	2,288	3
–2 0 1	20,52	20,52	4,32	5	–1 0 3	39,70	39,70	2,269	12
0 2 1	22,49	—	—	—	0 1 3	40,20	—	—	—
–2 1 1	22,52	22,53	3,943	35	1 0 3	40,22	40,22	2,240	8
2 1 1	23,09	23,08	3,851	20	1 4 1	40,60	40,60	2,220	1
–1 2 1	23,82	23,83	3,731	5	4 2 1	40,72	40,72	2,214	2
1 2 1	24,10	24,09	3,691	3	2 4 0	41,01	41,01	2,199	9
2 2 0	24,74	24,73	3,597	100	5 0 0	41,71	—	—	—
0 0 2	25,75	25,75	3,457	50	–4 0 2	41,73	41,72	2,163	1
3 1 0	26,37	26,37	3,377	1	–2 0 3	42,11	42,12	2,144	1
–1 0 2	26,81	26,80	3,324	3	5 1 0	42,80	42,79	2,112	<1

Окончание табл. 7

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$
1 0 2	27,30	27,28	3,267	6	-4 1 2	42,82	—	—	—
-3 0 1	27,52	27,53	3,237	2	-2 1 3	43,19	43,20	2,093	2
-2 2 1	27,70	27,68	3,220	2	4 3 0	43,73	43,73	2,068	6
-1 1 2	28,39	28,38	3,142	25	-1 2 3	44,10	—	—	—
1 1 2	28,86	28,85	3,092	25	4 1 2	44,11	44,12	2,051	7
3 1 1	29,75	29,73	3,003	1	1 2 3	44,57	44,58	2,031	6
0 3 1	30,69	30,68	2,912	1	-4 3 1	45,44	45,44	1,994	10
-2 1 2	31,65	31,66	2,824	2	-3 0 3	46,04	46,05	1,969	10
-1 3 1	31,70	—	—	—	4 3 1	46,06	—	—	—
0 2 2	31,84	31,83	2,809	2	3 3 2	46,49	46,49	1,952	5
2 3 0	32,41	32,40	2,761	10	-3 4 1	47,00	46,99	1,932	1
4 0 0	33,09	33,09	2,705	6	3 0 3	47,42	—	—	—
3 2 1	33,92	33,93	2,640	5	3 4 1	47,45	47,45	1,915	4
4 1 0	34,41	34,41	2,604	6	5 2 1	48,26	48,27	1,884	3
-2 3 1	34,78	34,77	2,578	13	3 1 3	48,40	48,39	1,880	3
2 3 1	35,17	35,16	2,550	15	-2 4 2	48,76	48,75	1,867	2
-2 2 2	35,63	35,63	2,518	8	0 5 1	49,07	49,08	1,855	5
4 0 1	35,99	35,98	2,494	1	-3 2 3	49,99	49,99	1,823	5

ЛИТЕРАТУРА

1. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
2. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849—852.
3. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40, № 11. С. 1907—1913.
4. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
5. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2001. Vol. 12. P. 91—98.
6. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 231—234.
7. Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
8. Селевич А. Ф., Ивашкевич О. Д., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2007. С. 98—102.
9. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2—4 октября 2007 г.). Минск: Беларус. навука, 2008. С. 148—154.
10. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171—176.
11. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2005. С. 51—56.
12. Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 1996. Vol. 6. P. 277—280.

13. *Selevich A. F., Lyakhov A. S.* // The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France, 2008. P. O—7.
14. *Литвин Б. Н., Маслобоев В. А.* Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
15. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
16. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
17. *Bagieu-Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93, № 5—6. P. 505—508.
18. *Мельников П. П., Комисарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
19. *Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14, № 10. С. 2753—2757.
20. *Krstanovic J. R.* // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 896—897.
21. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
22. *Продан Е. А., Шашкова И. Л., Галкова Т. Н.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 12. С. 2304—2309.
23. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., 1974. 360 с.
24. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М., 1969. 1206 с.
25. *Дорохова Г. И., Карпов О. Г.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 677—680.

УДК 546.668'185

К. А. СЕЛЕВИЧ, К. И. ХУРС,
А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, А. Ф. СЕЛЕВИЧ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОГО МОНОФОСФАТА — ДИФОСФАТА ИТТЕРБИЯ $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Смешанный по аниону кислый монофосфат-дифосфат иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ кристаллизуется в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в качестве стабильной фазы при 125 °С в широком диапазоне соотношений реагентов [1]. Следует отметить, что фосфат иттербия с тождественной дифрактограммой ранее был идентифицирован как кислый дифосфат YbHPr_2O_7 [2], однако некоторые расхождения в данных химического анализа синтезированного вещества по сравнению с рассчитанными заставили усомниться в корректности предлагаемой формулы. В результате выполненного нами прецизионного анализа анионного состава с применением количественной бумажной хроматографии было установлено, что фосфор в веществе содержится в виде монофосфат- и дифосфат-анионов в соотношении $\text{PO}_4^{3-} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$ [1], а само соединение является смешанным по аниону фосфатом.

Смешанные по аниону и к тому же кислые фосфаты — достаточно малочисленная группа соединений [3]. При этом особый интерес представляет их термическое поведение, т. к. наличие различных по составу кислых анионов открывает дополнительные возможности для химических превращений при нагревании и образования промежуточных соединений.

Цель настоящей работы — изучение термического поведения смешанного по аниону монофосфата-дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в интервале температур 30—1000 °С.

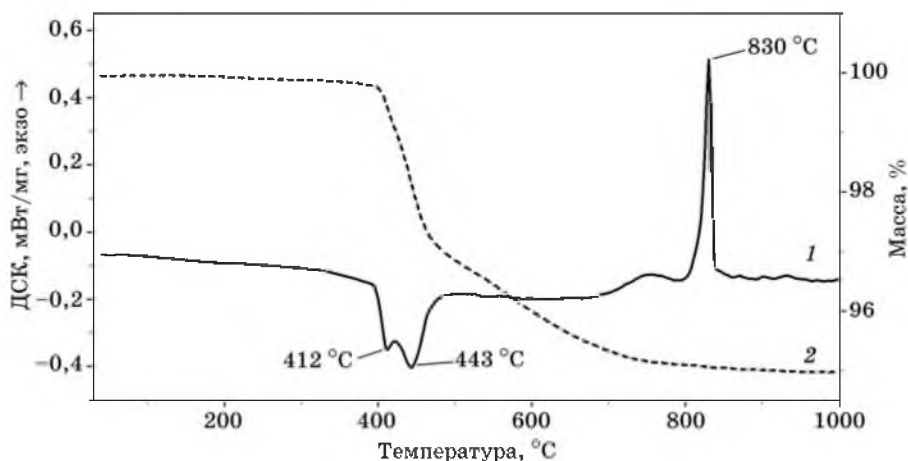
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ получали согласно [1] взаимодействием Yb_2O_3 о. с. ч. с концентрированной H_3PO_4 х. ч. ($\rho = 1,7$) при 125 °С с применением метода тонкого слоя [4]. Вещество отделяли от маточного раствора-расплава водно-ацетоновой смесью (вода : ацетон = 1 : 1) на стеклянном фильтре, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Чистоту полученного соединения контролировали с применением рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, Германия; CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и химического анализов.

Термическое разложение образца выполняли с применением синхронного термического анализа (СТА, термоанализатор NETZSCH STA449C Jupiter, Германия; скорость нагрева 10 К/мин, инертная атмосфера — N_2) в интервале температур 30—1000 °С. Фазовый состав промежуточных продуктов термического разложения контролировали с помощью РФА. При необходимости для идентификации соединений применяли количественную бумажную хроматографию [5], а индексирование порошковых дифрактограмм, записанных в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, выполняли с использованием программы TREOR90 [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные при нагревании смешанного по аниону кислого монофосфата-дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в интервале температур 30—1000 °С, приведены на рисунке.



Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Как следует из данных рисунка, вещество характеризуется высокой термической устойчивостью. Оно начинает терять вес выше 400°C , что весьма нехарактерно для кислых фосфатов, большинство которых разлагается в интервале температур $150\text{—}300^\circ\text{C}$ [7]. Терморазложение кислого монофосфата-дифосфата иттербия происходит в несколько этапов. На первом этапе ($400\text{—}450^\circ\text{C}$) отмечается быстрая потеря до $2/3$ содержащейся в нем воды (выраженная ступенька на кривой ТГ, которой соответствует комбинированный пик на кривой ДСК с минимумами при 412 и 443°C). Оставшаяся часть воды удаляется в широком интервале температур ($550\text{—}650^\circ\text{C}$), который также «сдвинут» в высокотемпературную область. Следует отметить, что конденсация РОН групп при терморазложении кислых фосфатов обычно завершается до $500\text{—}550^\circ\text{C}$ [7]. Однако в случае, когда РОН группы изолированы друг от друга, их конденсация, как правило, происходит выше 600°C . Подобное явление отмечалось при исследовании смешанного по аниону кислого дифосфата-циклотетрафосфата индия $\text{In}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{12})$ [8, 9]. Вероятно, и в нашем случае на первой стадии терморазложения $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ образуются кислые анионы, РОН группы которых удалены друг от друга. В результате их конденсация заканчивается при температуре $600\text{—}650^\circ\text{C}$.

Согласно данным РФА, продукт терморазложения, полученный при нагревании $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ до 650°C , представляет собой смесь кристаллических веществ, одно из которых идентифицируется как полифосфат иттербия $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ (форма С). В соответствии с результатами количественной бумажной хроматографии фосфор в исследованном продукте терморазложения находится в виде монофосфата и длинноцепочечного фосфата с молярным соотношением $1 : 3$. Эти данные свидетельствуют, что вторым продуктом в смеси является монофосфат иттербия, а сам продукт представляет собой эквимолекулярную смесь YbPO_4 и $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$. Поскольку дифрактограмма порошкового образца $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ известна [10, 11], нами предпринята попытка получить дифрактограмму (основные рефлексы) YbPO_4 путем вычитания последней из дифрактограммы смеси. В таблице приведены полученные нами дифрактометрические характеристики монофосфата иттербия, на основании которых вычислены параметры его тетрагональной ячейки: $a = 6,855(1)$, $c = 17,464(1)$ Å (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 63$, $F_{20} = 71$, $M_{25} = 62$, $F_{25} = 74$).

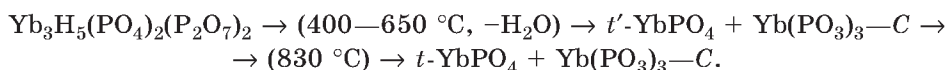
Таким образом, полученные данные по идентификации второго компонента смеси не противоречат тому, что им является новая кристаллическая модификация монофосфата иттербии. Как и известная модификация YbPO_4 (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/amd$, $Z = 4$ [12]), новая форма монофосфата иттербия также относится к тетрагональной сингонии, однако имеет другие параметры элементарной ячейки и, возможно, другую пространственную группу. Далее для удобства мы будем обозначать известную модификацию как $t\text{-YbPO}_4$, а новую — $t'\text{-YbPO}_4$. Следует отметить, что окончательные выводы о существовании $t'\text{-YbPO}_4$ и ее кристаллографических характеристиках даст полный рентгеноструктурный анализ вещества, однако для этого необходимо разработать методику получения его в чистом виде.

Дифрактометрические характеристики YbPO_4

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I, \%$
1 0 1	13,87	13,87	6,38	25	0 0 8	41,33	41,33	2,183	15
1 0 3	20,00	20,00	4,44	55	3 0 3	42,47	42,46	2,127	20
0 0 4	20,32	20,33	4,37	40	3 1 2	42,96	42,96	2,104	15
1 1 2	20,95	20,95	4,24	25	3 0 5	47,51	47,52	1,912	15
2 0 0	25,98	25,98	3,428	100	3 2 1	48,10	48,10	1,890	7
1 0 5	28,66	28,67	3,111	90	1 0 9	48,73	48,73	1,868	20
2 1 1	29,56	29,57	3,019	10	3 1 5	49,45	—	—	—
2 1 3	33,00	33,00	2,712	7	2 0 8	49,46	49,46	1,841	10
2 0 4	33,20	33,21	2,696	10	3 2 3	50,46	50,46	1,807	10
1 1 6	35,96	35,96	2,495	55	3 1 6	52,60	52,60	1,739	30
0 0 7	35,97	—	—	—	2 2 7	52,61	—	—	—
2 2 0	37,07	37,07	2,423	15	4 0 0	53,42	53,42	1,714	10
2 1 5	39,06	39,06	2,304	15	3 2 5	54,94	54,94	1,670	10
3 0 1	39,75	39,75	2,266	4	2 1 9	56,04	56,04	1,640	10

При дальнейшем повышении температуры на кривой ДСК отмечается интенсивный экзоэффект с максимумом при 830 °С (без потери веса на кривой ТГ), обусловленный полиморфным переходом t' - YbPO_4 в t - YbPO_4 . Последнее установлено по данным РФА: образец, нагретый до 850 °С, представляет собой смесь $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ и t - YbPO_4 .

Учитывая вышесказанное, термическое разложение $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ может быть представлено следующей схемой:



Таким образом, при нагревании $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ разлагается с образованием смеси полифосфата и монофосфата иттербия, существующего в двух кристаллических модификациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования термического разложения смешанного по аниону кислого монофосфата-дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в интервале температур 30—1000 °С установлено, что вещество разлагается выше 400 °С с образованием смеси полифосфата $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ и новой кристаллической модификации монофосфата YbPO_4 (тетрагональная сингония, параметры элементарной ячейки: $a = 6,855(1)$, $c = 17,464(1)$ А), претерпевающего полиморфный переход при 830 °С. Конечным продуктом терморазложения является смесь $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ и известного тетрагонального YbPO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
2. Чудинова Н. Н., Балагина Г. М., Шкловер Л. П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 11. С. 2075—2082.
3. Durif A. Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
4. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
5. Продан Е. А., Шашкова И. Л., Галкова Т. Н. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 12. С. 2304—2309.
6. Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
7. Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М. Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. Л.: Наука, 1984. 334 с.
8. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
9. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Z. Kristallogr. 2003. Vol. 218. P. 32—36.
10. Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
11. Чудинова Н. Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 5. С. 833—837.
12. Milligan W. O., Millica D. F., Beall G. W., Boatner L. A. // Acta Crystallogr. 1983. Vol. C39. P. 23—24.

УДК 541.138:544.164

Д. В. СВИРИДОВ, Т. В. СВИРИДОВА,
А. Л. БЕЛАНОВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРОДУКТАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработка методов инженерии поверхности металлов с целью придания им оптически-селективных свойств является одной из приоритетных задач при создании перспективных систем преобразования солнечной энергии. Актуальность поиска новых подходов, позволяющих эффективно управлять спектральными характеристиками металлических поверхностей с тем, чтобы обеспечить высокий уровень оптического поглощения в видимом спектральном диапазоне в сочетании с низкой излучательной способностью в инфракрасной области спектра (последнее необходимо для эффективной трансформации энергии солнечного излучения в тепловую [1]), обусловлена сложностью и энергоемкостью используемых для этого технологических приемов, включающих анодное окисление (в том числе и в экстремальных условиях), оксидирование (в том числе и высокотемпературное), плазменное на-

пыление либо создание многослойных структур и покрытий со сложной морфологией.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности использования процесса электрохимического осаждения нестехиометрического оксида молибдена из водных растворов полимолибденовой кислоты для создания оптически-селективных покрытий. Применение растворов электрохимического тонирования поверхности таких металлов, как цинк, алюминий, медь, никель, олово, серебро и др., содержащих в качестве активного компонента оксомолибдаты (в первую очередь молибдат аммония), известно давно [2], однако эти растворы характеризуются рядом недостатков: токсичность (поскольку в их состав входят соединения фтора, свинца, хрома (VI), тиосоли и т. д.), высокие рабочие температуры и плотности тока, что сдерживает их широкое использование на практике. Очевидно, что разработка способа осаждения оптически-селективных покрытий из неагрессивных растворов, в частности водных растворов полиоксокислот, является актуальной. Дополнительные возможности по управлению оптической селективностью, а также адгезионными и прочностными свойствами поглощающих покрытий связаны также с тем, что электрохимическое осаждение может быть распространено на широкий круг металлических подложек с различными геометрико-морфологическими характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Водный раствор молибденовой кислоты получали по ионообменной методике из 0,5 М раствора молибдата натрия (исходным соединением служил кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ч. д. а.) с использованием колонки с катионитом КУ-2 в Н-форме. Электрохимическое осаждение оксидных пленок из полученного таким образом раствора молибденовой кислоты проводили в гальваностатическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50. Величину плотности катодного тока варьировали в пределах 0,05—0,2 А/дм² при продолжительности осаждения от 15 мин до 2 ч. В качестве подложки использовали медную фольгу, на поверхность которой была электрохимически нанесена пленка никеля из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава (г/дм³): NiSO_4 — 200, NiCl_2 — 50, H_3BO_3 — 35; pH 4,5 — 5,5; плотность катодного тока — 2 А/дм² (подложка № 1). В качестве подложек были также использованы пленки никелированного анодированного оксида алюминия. Анодирование алюминия осуществляли описанными ранее способами [3] с использованием следующих растворов и условий осаждения: H_2SO_4 — 20 % раствор, напряжение — 13 В, продолжительность процесса — 40 мин (подложка № 2), или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 50 г/дм³, H_3BO_3 — 30 г/дм³, 30 мин при напряжении 45 В (подложка № 3), после чего в поры из раствора: NiSO_4 — 50 г/дм³, H_3BO_3 — 30 г/дм³ на переменном токе (частота 50 Гц, напряжение 13 В) осаждали металлический никель.

Микрорельеф поверхности подложек и полученных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Инфракрасные спектры регистрировали в режиме отражения с помощью спектрометра Midac M2000, оптическое отражение измеряли на длине волны 500 нм с помощью денситометра ДО-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в контакте с металлами, способными выступать в роли восстановителя, полиоксосоединения переходных элементов (в частности, молибдена, ванадия, вольфрама, др.) могут частично восстанавливаться и иммобилизоваться, в том числе за счет связывания с ионами металлов с образованием нерастворимых соединений, что приводит к интенсивному изменению окраски обрабатываемой поверхности. Такими восстановителями могут служить активные металлы (например, цинк или свежесажженный никель). В водном растворе нормального молибдата (с нейтральной реакцией среды) контактного осаждения продуктов частичного восстановления молибден-содержащих олигомеров на поверхности свежесажженного никеля не наблюдается, но в присутствии молибденовой кислоты постепенное растворение металлической подложки (идущее со сравнительно небольшой скоростью, вследствие слабости данной кислоты) сопровождается формированием поверхностной пленки из интенсивно окрашенных продуктов частичного восстановления полиоксомолибденовых олигомеров. Полученные таким образом на никеле пленки нестехиометрического гидратированного оксида молибдена характеризуются низкой кроющей способностью, что, очевидно, обусловлено недостаточной восстановительной способностью металла подложки. В то же время принудительное осаждение полиоксомолибденовых соединений в гальваностатических условиях позволяет получать компактные интенсивно окрашенные пленки с высокой адгезией к подложке. По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 1) формирова-

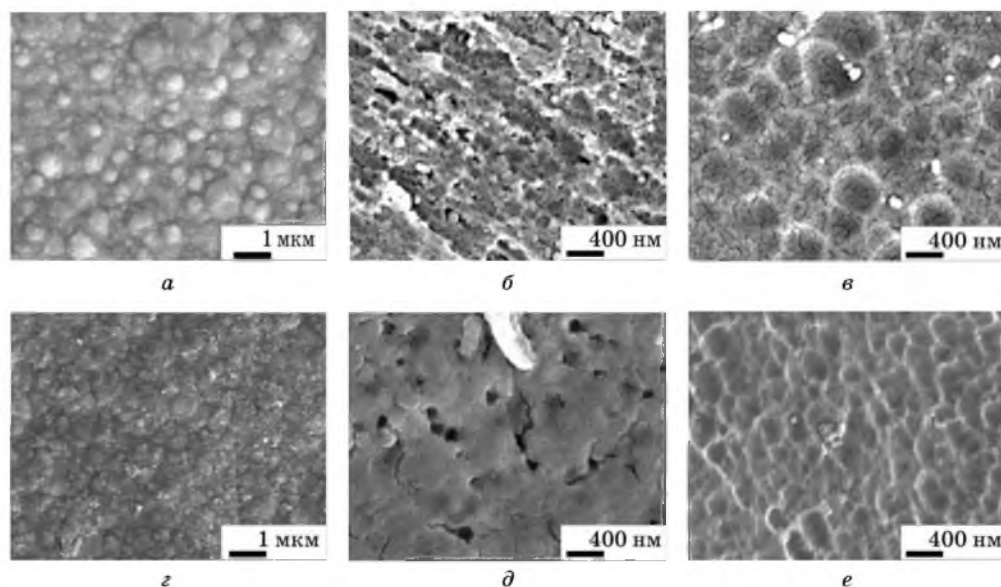


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности никеля (а, г) и полученных в растворе серной (б, д) и щавелевой (в, е) кислоты пленок оксида алюминия, в порах которых осаждался никель (а, б, в — до осаждения нестехиометрического оксида молибдена; г, д, е — после осаждения)

ние оксид-молибденовой пленки происходит по механизму эпитаксиального наслаивания, результатом чего является декорирование микрогеометрии поверхности подложки с сохранением основных морфологических элементов, различимых на фоне новых образований, обусловленных формированием пленки осаждаемого оксида. В отличие от поверхности индивидуального никеля эта пленка состоит из агломератов зародышей размером 0,5—1 мкм; на поверхности окрашенного образца различимы более мелкие образования со средним размером ~ 100 нм, представляющие собой зерна сформированной молибденсодержащей фазы. Такая морфология поверхности, по-видимому, обуславливает селективные оптические свойства, характерные для нестехиометрического оксида молибдена.

Следует отметить, что эффективное осаждение полиоксомолибденовых соединений на поверхности никеля возможно только в сравнительно узком диапазоне потенциалов. Как видно из рис. 2, восстановление молибденовой кислоты становится возможным при потенциалах катоднее $-0,05$ В, однако при потенциалах катоднее $-0,4$ В происходит интенсивное выделение водорода. В случае гальваностатического осаждения из 0,5 М раствора молибденовой кислоты оптимальной является плотность тока $0,1$ А/дм²: при меньших плотностях тока образующаяся пленка носит островковый характер, а пленки, полученные при плотности тока свыше $0,2$ А/дм², теряют адгезию к подложке вследствие интенсивного выделения водорода. Как следствие, пленки, полученные при $0,05$ А/дм², характеризуются относительно низкими значениями величины отражения, близкими к соответствующей характеристике, измеренной для поверхности индивидуального никеля (табл.). При этом основной характеристикой получаемой таким образом оксид-молибденовой пленки является вышеотмеченная неоднородность по толщине и окраске. Так, величина отражения, измеренная в районе контакта, была выше и

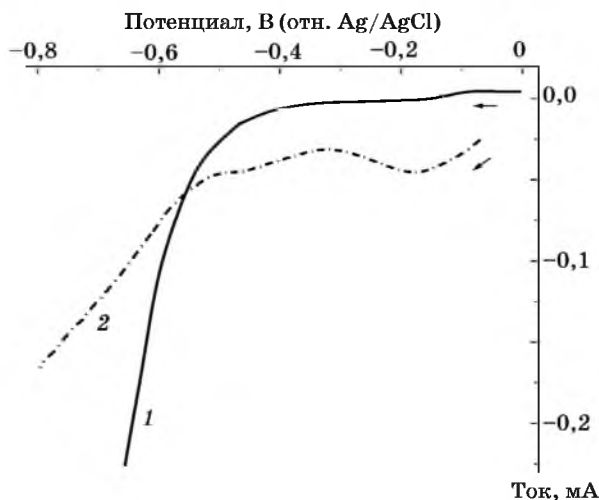


Рис. 2. Поляризационные потенциодинамические кривые для никелевого (1) и стеклогуглеродного (2) электродов в 0,5 М растворе молибденовой кислоты

**Величина оптической плотности отражения для покрытий,
модифицированных электроосаждением нестехиометрического оксида молибдена**

Материал (номер подложки)	Длительность осаждения, мин	Плотность тока, А/дм ²	Отражение	
			После осаждения	Через 2 недели
Ni (№ 1)	—	—	0,38	0,38
Ni (№ 1)	60	0,05	0,53—1,32	0,40—0,85
Ni (№ 1)	30	0,1	1,50	1,26
Ni (№ 1)	15	0,2	1,57	1,48
Al—Al ₂ O ₃ /Ni (№ 2)	—	—	1,10	1,10
Al—Al ₂ O ₃ /Ni (№ 3)	—	—	1,83	1,83
Al—Al ₂ O ₃ /Ni (№ 2)	30	0,1	2,25	1,23
Al—Al ₂ O ₃ /Ni (№ 3)	30	0,1	2,27	2,26

составляла порядка 1,32, в то время как периферическая область характеризовалась относительно низкими значениями величины отражения, сопоставимыми по величине с таковыми для никеля. Увеличение плотности катодного тока до величин 0,1 и 0,2 А/дм² приводит к возрастанию величины отражения получаемой оксид-молибденовой пленки до 1,50 и 1,57 соответственно.

Особенностью пленок нестехиометрического оксида молибдена, сформированных таким образом на поверхности никеля, является низкая стабильность центров окраски во времени вследствие их постепенного окисления молекулярным кислородом. Так, по результатам выполненных денситометрических измерений для всех пленок, сформированных на поверхности подложек № 1, величина отражения через две недели снизилась на ~ 0,09—0,47.

Защиту электроосажденных полиоксомолибденовых соединений от паразитного окисления кислородом воздуха можно обеспечить за счет перехода к покрытиям, представляющим собой никелевые волокна в порах анодного оксида алюминия. Такие пленки имеют высокую поглощательную способность, однако низкие величины отражения в ИК-диапазоне в их случае могут быть обеспечены только за счет растравливания оксида, высвобождающего волокна и приводящего к формированию развитой поверхности (в последнем случае покрытие, очевидно, обладает малой механической прочностью).

По данным электронно-микроскопического исследования оксидный слой, сформированный на поверхности алюминия в растворе серной кислоты (подложка № 2), характеризуется наличием мозаично расположенных пор, диаметром ~ 70 нм, в то время как слой оксида алюминия, выращенный в растворе щавелевой кислоты (образец № 3), пронизан порами в виде протяженных ветвевобразных образований с большим соотношением длина : диаметр. Осаждение никеля в порах приводит к вырождению внутреннего барьера, и дальнейшее электрохимическое осаждение из раствора молибденовой кислоты может быть выполнено на постоянном токе.

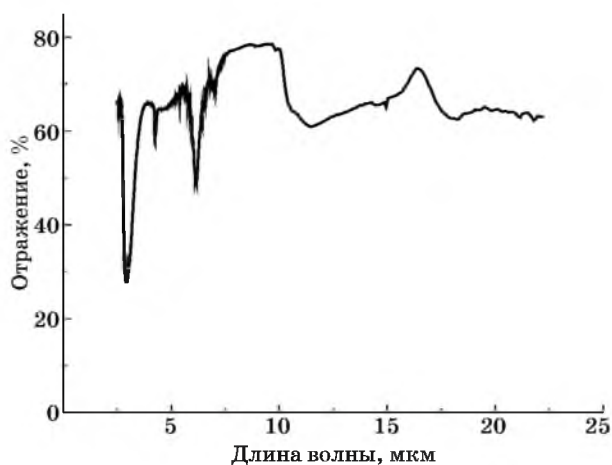


Рис. 3. Спектр отражения для поверхности образца Al—Al₂O₃/Ni, модифицированного осаждением нестехиометрического оксида молибдена

Как видно из приведенных на рис. 1 электронно-микроскопических изображений, гальваническое осаждение оксид-молибденовой фазы на модифицированный предварительным осаждением никеля оксид алюминия приводит либо к частичному (подложка № 2), либо к полному заполнению пор в оксидном слое, в результате чего микрорельеф поверхности подложки сглаживается, исчезают мелкие элементы ее микрогеометрии при полном сохранении исходных крупных элементов. По результатам денситометрических измерений указанные подложки характеризуются относительно высокими значениями величины плотности отражения. Так, если эта величина для подложек № 2 и 3 составляет 1,10—1,83, как свидетельствуют данные таблицы, то после нанесения соединений нестехиометрического оксида молибдена она возрастает до значений 2,25—2,27. Из приведенного на рис. 3 ИК-спектра следует, что за пределами полос поглощения, обусловленных колебаниями групп Mo—O—Mo и Mo=O, величина отражения находится на уровне ~ 20 %. При этом следует отметить, что даже после старения в течение двух недель величина отражения для указанных пленок снижается незначительно, что может быть объяснено самопроизвольным закрытием пор в пленках канального оксида алюминия и капсулированием электроосажденных оксид-молибденовых соединений. В пользу данного предположения свидетельствует и тот факт, что сохранение величины отражения происходит в большей мере для подложек № 3, характеризующихся меньшими по размерам порами, чем для образца № 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование свидетельствует о том, что поверхностное модифицирование гальванического никелевого осадка в порах оксида алюминия за счет электрохимического осаждения нестехиометрического оксида

молибдена из водного раствора молибденовой кислоты позволяет получить окрашенное покрытие с высокой селективностью оптических свойств (оптическая плотность отражения в видимой области спектра свыше 2-х при величине отражения в инфракрасном диапазоне ~ 20 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Серафин Б. В кн. Преобразование солнечной энергии. М.: Энергоиздат, 1982. С. 8—56.
2. Jahan F., Smith B. E. // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32. P. 3869—3874.
3. Жданок С. А., Горбатов С. В., Михайлов А. А. и др. // Инж.-физ. журн. 2007. Т. 80. С. 44—48.

УДК 621.357.7

Е. В. СКОРЬ, Т. В. СВИРИДОВА,
Д. В. СВИРИДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Ni–V₂O₅ И Ni–V₂O₅/MoO₃ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

ВВЕДЕНИЕ

Гальваническое осаждение композитов из суспензионных электролитов является высокотехнологичным способом получения функциональных покрытий в виде пленок матричного металла с инкорпорированными частицами оксидов (Al₂O₃ [1], ZrO₂ [2], MoO₃ [3, 4] др.), карбидов (SiC, WC [5]), нитридов (BN [6]), а также детонационных наноалмазов и слоистых соединений (MoS₂, WS₂, графит [7]). Покрытиям такого рода присущи высокая износостойкость, микротвердость, а в отдельных случаях — самосмазывающие свойства [3, 4, 7]. При этом высокие физико-механические характеристики, демонстрируемые указанными композиционными покрытиями, обусловлены не только индивидуальными свойствами фаз внедрения, но также эффектами дисперсионного упрочнения металлической матрицы, что позволяет рассматривать инкорпорирование инертных частиц в гальваническое покрытие как эффективное средство управления структурно-морфологическими характеристиками металлического осадка. Переход к композитам сопровождается не только улучшением триботехнических свойств гальванических покрытий, но в ряде случаев приводит к радикальному улучшению их защитно-коррозионных характеристик [8, 9]. В большинстве случаев указанные эффекты обусловлены обратным влиянием дисперсной фазы на структуру металлической матрицы, обеспечивающим уменьшение размеров металлических кристаллитов и (или) текстурирование поверхности композита, что предупреждает точечную коррозию либо блокирует диффузию ионов метал-

ла через межкристаллитные границы, снижая тем самым эффективность окисления металла-носителя.

Цель настоящей работы состояла в исследовании коррозионных свойств металл-оксидных композитов на основе V_2O_5 , в том числе с использованием метода картирования коррозионного тока, что позволяет установить роль точечной коррозии. Использование оксида ванадия в качестве фазы внедрения является малоизученным и при этом открывает широкие возможности для получения композиционных материалов вследствие характерной для него редокс-активности (такой же, как и в случае исследованных ранее в качестве фаз внедрения оксидов молибдена и вольфрама [3, 4]). Наличие этой активности обеспечивает эффективное внедрение оксидных частиц в растущий гальванический осадок и быстрое их зарастание матричным металлом. Отличительной особенностью оксида ванадия является присущая ему способность к образованию дисперсных фаз с различной морфологией: нано- и микрокристаллов различного габитуса, усов, др. Дополнительные возможности по управлению свойствами электроосажденных композитов открываются за счет целенаправленного создания гетерогенных частиц, являющихся комбинацией оксида ванадия с другими оксидами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные металл-оксидные покрытия наносились на фольгированный медью стеклотекстолит из следующего суспензионного электролита осаждения (г/дм³): $NiSO_4$ — 200 г/дм³, $NiCl_2$ — 50 г/дм³, H_3BO_3 — 35 г/дм³, содержание дисперсной фазы в электролите-суспензии — 0,5 г/дм³; pH 4,5 — 5,5; плотность катодного тока — 2 А/дм²; перемешивание отсутствовало. Полученные покрытия имели толщину 20 мкм. Используемый в качестве дисперсной фазы оксид ванадия был синтезирован следующим образом: полученный методом ионного обмена 0,5 М раствор ванадиевой кислоты выдерживали в течение недели в темноте для завершения поликонденсационных процессов, а затем, после ультразвукового суспендирования и разбавления 1 : 5, подвергали термообработке при температуре кипения в течение 4 ч при интенсивном перемешивании в условиях поддержания неизменным реакционного объема.

Осаждение на поверхность частиц V_2O_5 оболочек из MoO_3 выполняли из 0,2 М раствора молибденовой кислоты (также полученной методом ионного обмена) при 50 °С в условиях интенсивного перемешивания в течение 30—120 мин.

Концентрацию инкорпорированной оксидной фазы в пленке композита определяли эмиссионным методом с использованием спектрометра Spectro-flame ICP. Размерно-морфологические характеристики использованных оксидных дисперсий, а также микрорельеф поверхности электрохимически сформированных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Коррозионную устойчивость электрохимически осажденных покрытий оценивали по результатам ускоренных коррозионных испытаний в среде 0,5 М раствора H_2SO_4 при температуре 50—70 °С. Показателем коррозионной стабильности служила потеря массы образца (мг) за фиксированный

промежуток времени. Ускоренные коррозионные исследования были дополнены прямыми коррозионными измерениями, выполненными с помощью метода сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) на установке фирмы Applicable Electronics (США). Метод СВЭ позволяет получать карту распределения плотности токов в электролите вблизи поверхности изучаемого образца в процессе коррозии последнего. При измерении электрод вибрирует, что позволяет определить изменение потенциала и рассчитать из iR -падения величину локального тока. Результаты картирования плотности тока представляются в 3D формате с положительной и отрицательной компонентами по оси z , что соответствует анодной и катодной коррозии.

Измерения методом СВЭ выполняли при потенциале разомкнутой цепи. Зондовый электрод (черненная платина) имел диаметр 20 мкм, амплитуда колебаний составляла 60 мкм при частоте 655 Гц. Участок сканирования составлял $4,5 \times 4,5$ мм² при шаге сканирования 150 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поликонденсационный метод получения дисперсных частиц V₂O₅, включающий в качестве составного элемента стадию термостимулируемого диспергирования оксидной фазы, позволяет получать частицы с высоким уровнем монодисперсности и средним размером 0,07 мкм (рис. 1).

Указанные частицы образуют высокоустойчивые суспензии в электролите осаждения и, вследствие присущей оксиду ванадия собственной редокс-активности, эффективно внедряются в растущее никелевое покрытие. В результате даже при относительно небольшом содержании оксида в суспензионном электролите (0,5 г/дм³) обеспечивается высокая концентрация оксида ванадия в гальваническом покрытии (~ 11—15 масс. %). Внедрение частиц в гальванический осадок и их зарастание металлической фазой существенным образом сказывается на морфологии поверхности пленки, обеспечивая формирование зерен и их агрегатов размером 1—2 мкм (в то время, как на поверхности индивидуального никелевого осадка различимы морфологические элементы размером 0,5—1 мкм — рис. 2), однако не оказывает диспергирующего влияния на электрокристаллизующийся никель. По дан-

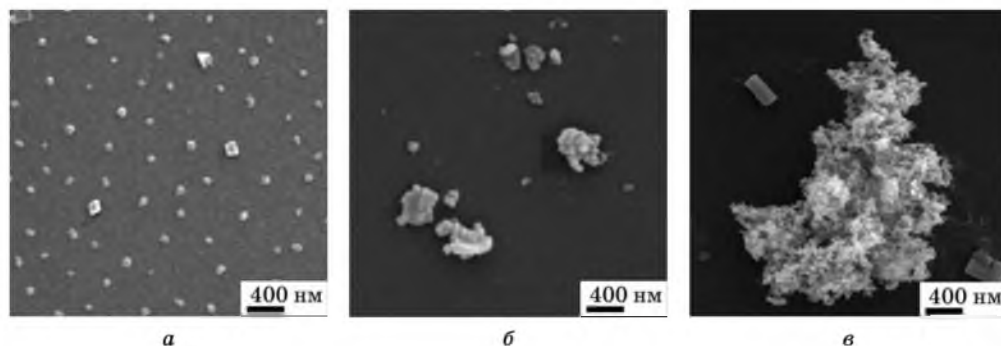


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц V₂O₅ (а) и V₂O₅/MoO₃ (б, в); время осаждения MoO₃-оболочки — 30 мин (б), 1 ч (в)

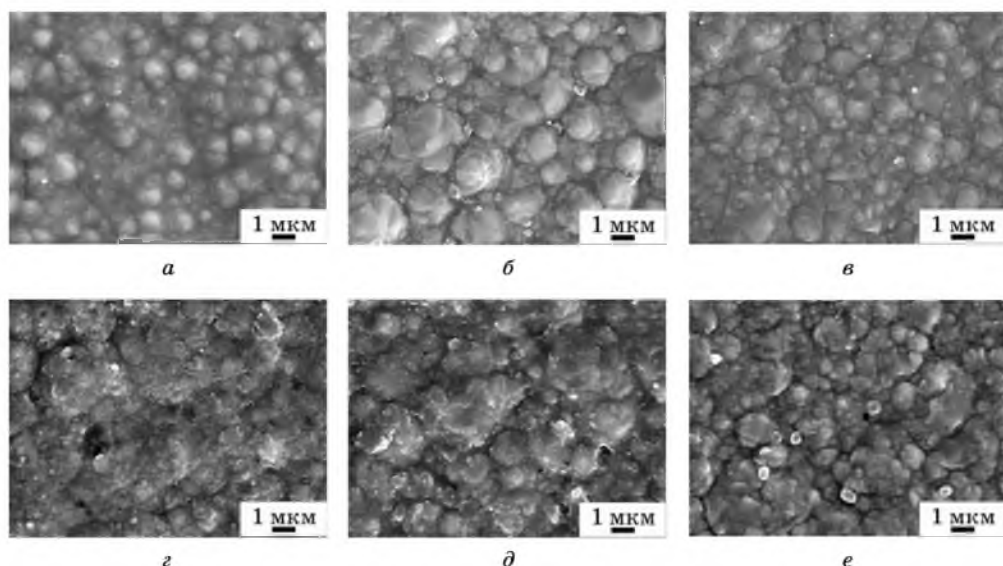


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности никеля (*а, г*), композитов $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$ (*б, д*) и $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ (*в, е*) до (*а—в*) и после выдерживания в 0,5 М растворе H_2SO_4 в течение 60 мин (*г—е*)

ным рентгенофазового анализа средние размеры области когерентного рассеяния при переходе от гальванического никеля к композиту остаются неизменными и составляют ~ 40 нм.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний (рис. 3) свидетельствуют о существенно меньшей устойчивости к коррозии композита $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$ по сравнению с гальваническим никелем, что находится в хорошем соответствии с имеющимися в литературе данными о низкой коррозионной стабильности указанного композита в агрессивных средах, в частности в хлорид-содержащих растворах [10]. При этом карты распределения коррозионного тока свидетельствуют о том, что коррозия в случае композита протекает равномерно по всей поверхности образца и, таким образом, морфологические элементы, формирующиеся на его поверхности в результате соосаждения металла с дисперсией оксида, не выступают в качестве центров развития коррозии. Можно предположить, что основной причиной снижения коррозионной стойкости в случае композиционных покрытий является их меньшая компактность по сравнению с пленками гальванического никеля, и, следовательно, возможность распространения коррозионных процессов по участкам срастания зерен матричного металла.

Ранее было показано [3], что композиты, полученные за счет электрохимического соосаждения никеля с оксидом молибдена, также обладающего редокс-активностью, стимулирующей осаждение матричного металла, характеризуются повышенной коррозионной стабильностью, превышающей стабильность гальванического никеля в 2 и более раз. Внедрение оксидных частиц при этом не сказывается на размере кристаллитов матричного металла, и это позволяет предположить, что основным фактором, влияющим на

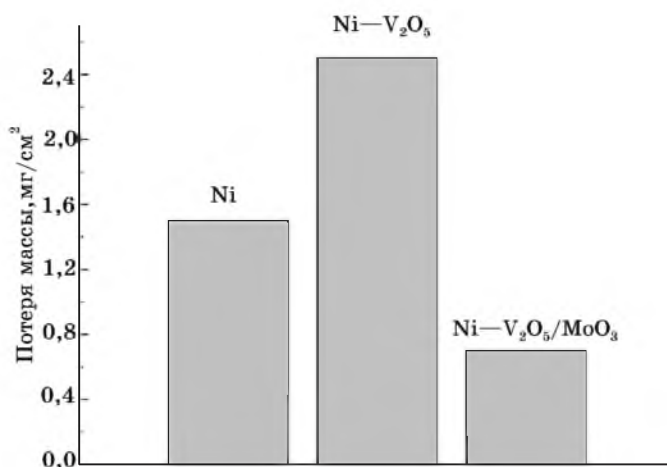


Рис. 3. Относительная коррозионная устойчивость гальванического никелевого покрытия и композитов $\text{Ni-V}_2\text{O}_5$ и $\text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ (по результатам ускоренных коррозионных испытаний)

защитно-коррозионные свойства композита, является пассивирующее действие молибдат-ионов, генерируемых частицами триоксида молибдена в агрессивной среде, которые способны выступать в качестве эффективных ингибиторов коррозии никеля [11]. Данный факт, в свою очередь, позволяет предположить, что за счет осаждения на поверхность частиц V_2O_5 оболочки триоксида молибдена, играющего роль источника молибдат-ионов, удастся обеспечить высокий уровень защиты от коррозии матричного металла при сохранении возможности редокс-медиированного восстановления ионов Ni^{2+} на стадии электрохимического соосаждения никеля и оксидной фазы.

Очевидно, что формирование компактных оксид-молибденовых оболочек на поверхности внесенных оксид-ванадиевых ядер может быть достигнуто только при условии наличия в растворе молибденовой кислоты метастабильного пересыщения, исключающего, однако, зародышеобразование в объеме раствора. Выполненные исследования показали, что указанные условия достигаются при использовании относительно низких концентраций раствора молибденовой кислоты (0,2 М) и при температуре меньше температуры кипения раствора. В отсутствие в системе гетерогенных центров кристаллизации в 0,2 М растворе молибденовой кислоты при 50 °С в течение длительного времени (5 ч и более) не наблюдается образование оксидной фазы. В то же время, по результатам электронно-микроскопического исследования, в таком растворе уже через 30 мин на поверхности оксид-ванадиевых частиц возникают зародыши фазы MoO_3 с последующим смыканием граней растущих частиц и образованием плотно упакованной триоксид-молибденовой оболочки (рис. 1, б).

Увеличение времени осаждения оболочки до 1 ч приводит к резкому увеличению размеров оксидных частиц вследствие разрастания триоксид-молибденовой оболочки, ведущего к появлению разветвленных дендритоподоб-

ных образований (рис. 1, *в*). Указанные образования характеризуются низкой компактностью и демонстрируют малую устойчивость на стадиях сушки и диспергирования в электролите никелирования. Увеличение концентрации раствора молибденовой кислоты (до 0,5 М), а также времени формирования триоксид-молибденовых оболочек (до 2 ч) приводит к формированию индивидуального триоксида молибдена в объеме раствора: по данным электронной микроскопии, наряду с частицами типа «ядро—оболочка» наблюдается формирование большого числа индивидуальных и объединенных в агрегаты кристаллитов, с характерным для триоксида молибдена пирамидальным габитусом.

Выполненное электронно-микроскопическое исследование показало, что инкорпорирование в электрохимически сформированное никелевое покрытие частиц V_2O_5/MoO_3 не сказывается кардинальным образом на морфологии металлической матрицы. Как и в случае индивидуального никеля, на поверхности композита $Ni-V_2O_5/MoO_3$ наблюдается формирование округлых морфологических элементов, образующихся, по-видимому, в результате процессов, вторичных зародышеобразованию, причем размер этих элементов колеблется в пределах 0,5—1 мкм. По данным ускоренных коррозионных испытаний (рис. 3), использование в качестве фазы внедрения частиц V_2O_5/MoO_3 (рис. 1, *б*) приводит к увеличению коррозионной стабильности покрытия в 2,0—2,5 и более раз по сравнению с композитом $Ni-V_2O_5$. В итоге покрытие $Ni-V_2O_5/MoO_3$ характеризуется в 1,5—1,7 раза более высокими защитными свойствами, чем гальванический никель.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний находятся в хорошем соответствии с данными, полученными с помощью электронно-микроскопического исследования. На поверхности композита $Ni-V_2O_5$ имеются протяженные участки, локализованные в местах срастания зерен, их агрегатов и вторичных зародышей, подверженные коррозионной деструкции, что при увеличении времени выдерживания в агрессивной среде приводит к растравливанию исходных морфологических элементов, увеличению дефектности и повышению пористости композита (рис. 2, *б, д*). Схожая картина, хотя и в несколько меньшей степени, наблюдается и в случае коррозии индивидуального никелевого покрытия (рис. 2, *а, г*). В то же время отличительной особенностью композитного покрытия $Ni-V_2O_5/MoO_3$ является то, что при его выдерживании в контакте с агрессивной средой на его поверхности наблюдается островковая локализация коррозионных процессов с сохранением всех морфологических особенностей исходной поверхности.

О высоких защитно-коррозионных свойствах покрытия $Ni-V_2O_5/MoO_3$ свидетельствуют также низкие значения коррозионных токов, регистрируемых методом СВА после длительного выдерживания образца в хлоридном растворе. При этом отличительной особенностью композита $Ni-V_2O_5/MoO_3$ являются отрицательные значения тока, регистрируемые в контакте с коррозионным раствором в начальный момент времени (рис. 4), которые можно объяснить тем обстоятельством, что в составе продуктов восстановления молекулярного кислорода с участием полиоксометаллатов значительная доля принадлежит пероксиду водорода [12]. В условиях, когда коррозионный процесс подавлен и его анодная стадия представляет собой медленное накоп-

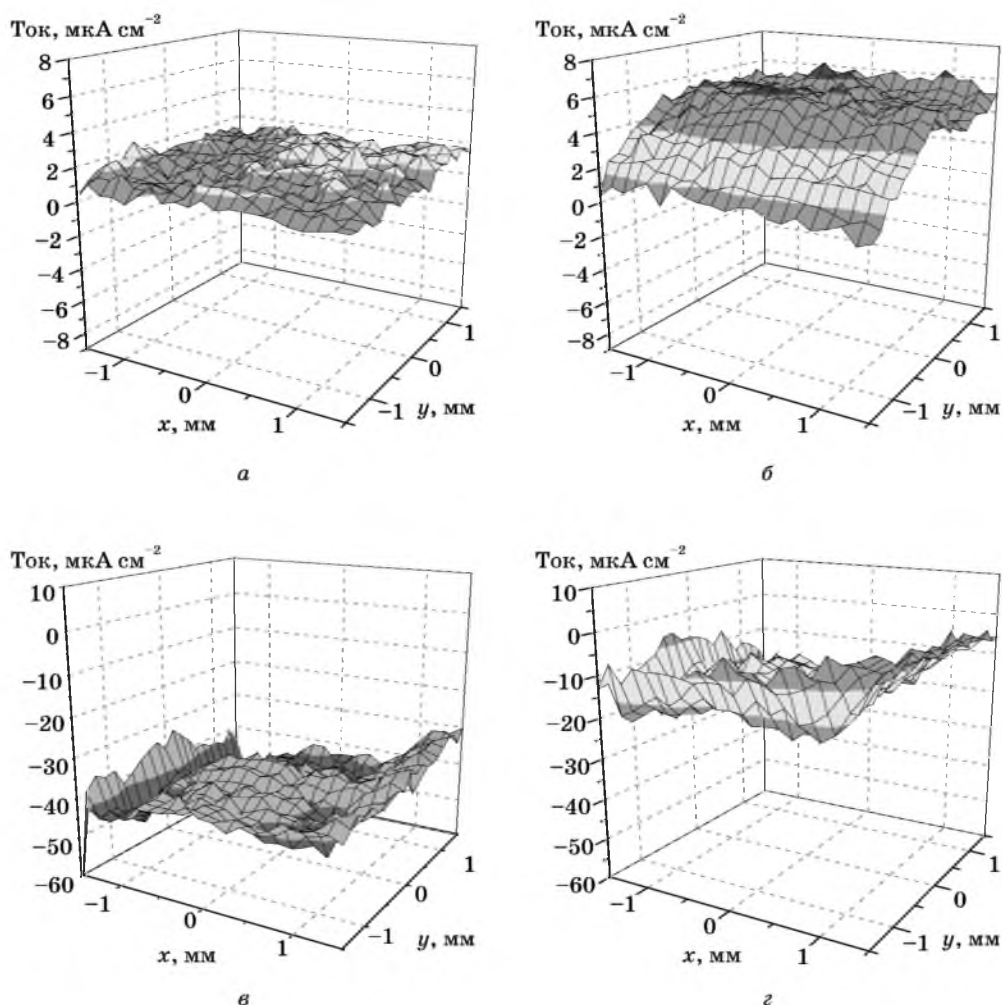


Рис. 4. Карты распределения коррозионного тока для поверхности гальванического никеля (а, б) и композитов $\text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ (в, г) в контакте с 0,1 М раствором NaCl (рН 3). а, в — в начальный момент времени, б, г — через 8 ч

ление нерастворимых форм Ni(II) на никелевой поверхности, электродный отклик, регистрируемый вибрирующим зондовым электродом, будет обусловлен разрядом пероксида водорода, образующегося в ходе сопряженного восстановления молекулярного кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование свидетельствует о том, что переход к наногетерогенным фазам внедрения оксид ванадия—оксид молибдена, построенным по схеме «ядро—оболочка», позволяет обеспечить высокую коррозион-

ную стабильность металл-оксидного покрытия $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ (снижение скорости коррозии в ~ 2 раза по сравнению с гальваническим никелем) при сохранении высоких физико-механических характеристик покрытия, определяющихся инкорпорированной оксидной фазой. Указанный подход, предполагающий возможность использования оболочки MoO_3 в качестве источника ингибитора коррозии (молибдат-ионов), может быть распространен на широкий круг гальванически осаждаемых композитов.

Работа была поддержана Белорусским республиканским Фондом фундаментальных исследований (грант Х08-110).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shao I., Vereecken P. M., Chien C. L. et al. // J. Mater. Res. 2002. Vol. 17. P. 1412—1418.
2. Angerer P., Simunkova H., Schafler E. et al. // Surf. Coat. Technol. 2009. Vol. 203. P. 1438—1443.
3. Степанова Л. И., Мозолева (Свиридова) Т. В., Бодрых Т. И. // В кн. Химические проблемы создания новых материалов. Под. ред. О. А. Ивашкевича. Вып. 2. Минск: БГУ. 2003. С. 122—134.
4. Свиридова Т. В., Степанова Л. И., Казаченко В. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 51—60.
5. Zimmerman A. F., Palumbo G., Aust K. T., Erb U. // Mater. Sci. Eng. A, 2002. Vol. 328. P. 137—146.
6. Shrestha N. K., Sakurada K., Masuko M., Saji T. // Surf. Coat. Technol. 2001. Vol. 140. P. 175—181.
7. Ghose M. // Metal Finish. 1980. Vol. 78. P. 55—60.
8. Garcia I., Conde A., Langelaan G., Franssaer J., Ceis J.P. // Corros. Sci. 2003. Vol. 45. P. 1173—1189.
9. Peng X., Ping D., Li T., Wu W. // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. P. 389—346.
10. Bapu G. N. K. R., Yusuf M. M. // Mater. Chem. Phys. 1993. Vol. 36. P. 134—138.
11. Mucos A. I., Anton J. G., Guinon J. L., Perez Herranz V. // Electrochimica Acta. 2004. Vol. 50. P. 957—959.
12. Shchukin D. G., Sviridov D. V. // Electrochem. Comm. 2002. Vol. 4. P. 402—405.

УДК 533.9.082; 535.37; 620.197.5

С. А. КАРПУШЕНКОВ, А. И. КУЛАК,
С. К. ПОЗНЯК, Г. Л. ЩУКИН

МИКРОДУГОВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

Микродуговое (микроплазменное, анодно-искровое, плазменно-электролитическое) анодирование «вентильных» металлов — алюминия и его сплавов, титана, циркония и магния при высоких напряжениях, достигающих 250—350 В, — хорошо известный метод получения оксидных покрытий, характеризующихся высокой термической, механической и коррозионной

стойкостью, электроизоляционными свойствами и низким коэффициентом трения [1—3]. Этот метод базируется на комбинированном действии электрохимического (анодного) окисления, высоковольтной искровой и высокотемпературной обработки. Он успешно используется в автомобиле- и авиационном, производстве электролитических конденсаторов, получении черных оптических покрытий для телескопов и солнечных коллекторов [4].

Вместе с тем применение микродугового метода для получения оксидных покрытий на «невентильных» металлах — железе и его сплавах, никеле и меди — является затруднительным, поскольку на начальной стадии процесса анодирования на этих металлах, в отличие, например, от алюминия, не образуется поверхностный диэлектрический (барьерный) слой оксида, наличие которого необходимо для реализации режима микродугового анодирования. В качестве одного из возможных путей решения этой проблемы нами было предложено осуществлять процесс микродуговой обработки «невентильных» металлов в растворах, содержащих алюминат либо силикат натрия [5], в которых под действием микродуговых разрядов образуются диэлектрические слои SiO_2 либо Al_2O_3 , выполняющие функцию, аналогичную роли барьерного слоя при анодировании «вентильных» металлов [6, 7].

Очевидно, что механизм образования диэлектрического слоя при анодировании «вентильных» и «невентильных» металлов существенно различается, поскольку в первом случае ключевой стадией является окисление металла, а во втором — разложение компонентов электролита. С учетом этого обстоятельства логично ожидать, что и плазменно-электролитический процесс в этих двух случаях будет существенно различаться. Принимая во внимание, что одним из наиболее информативных способов данных об особенностях микроплазменных процессов анодирования «вентильных» металлов является изучение эмиссии электромагнитного излучения в видимой и УФ-области спектра [7—10], нами впервые исследуется гальванолюминесценция в процессе микродугового формирования покрытия на поверхности «невентильного» металла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс микродуговой обработки железных электродов осуществляли с помощью двухполупериодного выпрямителя, позволяющего плавно варьировать выходное напряжение в пределах 10—300 В. Установка для одновременного определения вольт-амперных характеристик процесса, интенсивности световой и акустической эмиссии (рис. 1) включала электрохимическую ячейку объемом 500 см³, снабженную противоэлектродом из нержавеющей стали с площадью поверхности (20 см²), многократно превышающей площадь (1 см²) рабочего электрода, изготовленного из низкоуглеродистой стали Ст. 3 (примесный состав, масс. % : 0,35 С; 0,8 Мп; < 0,05 S, < 0,05 Р).

Температуру электролита поддерживали на уровне 25—50 °С путем циркуляции холодной воды в погружном теплообменнике; для снижения температурного градиента электролит перемешивали магнитной мешалкой. В качестве электролита использовали свежеприготовленный раствор, содержащий 0,1 моль/дм³ NaAlO_2 и 0,05 моль/дм³ NaOH . Толщину оксидного слоя,

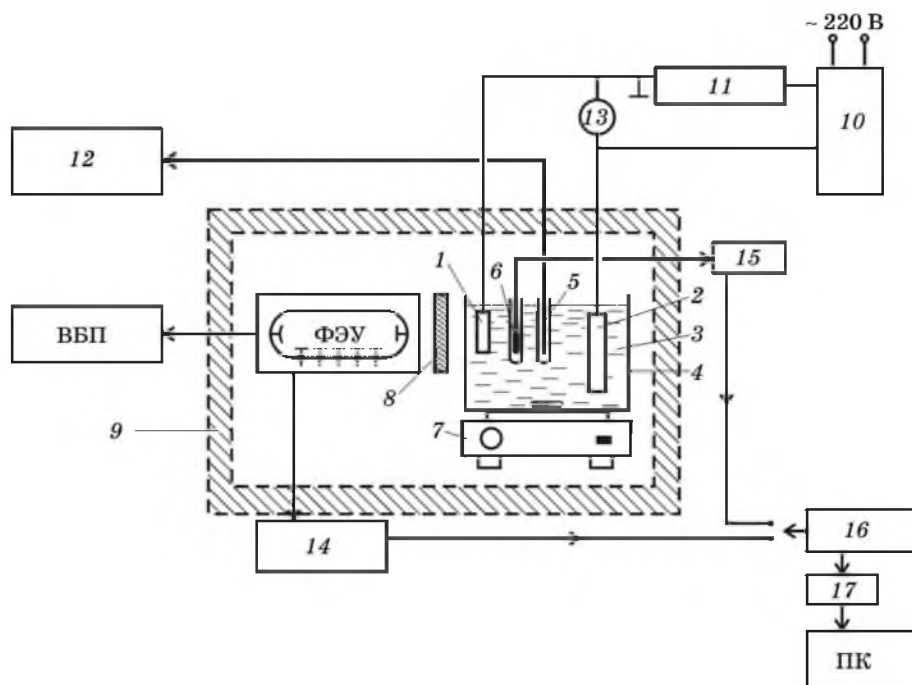


Рис. 1. Схема установки для проведения экспериментов по микродуговому анодированию:

ФЭУ — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-119; ВВП — высоковольтный блок питания; ПК — компьютер; 1 — анод (рабочий электрод); 2 — катод (противоэлектрод); 3 — электролит; 4 — электрохимическая ячейка; 5 — термопара; 6 — микрофон; 7 — магнитная мешалка; 8 — светофильтр (тип НС); 9 — светозвукоизоляционная камера; 10 — источник питания постоянного тока; 11 — шунт многопредельный R6; 12 — вольтметр В7-53; 13 — вольтметр ВК7-15; 14 — усилитель сигнала ФЭУ; 15 — микрофонный усилитель; 16 — осциллограф двухлучевой запоминающий С 9-8; 17 — копканал для передачи данных с осциллографа на компьютер

сформированного в процессе микродуговой обработки, определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии по отполированному поперечному срезу на электродах, залитых эпоксидным компаундом; ввиду заметного разброса значения толщины усредняли по результатам 10 измерений на различных участках поверхности электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При напряжении выше 240—250 В на поверхности железного анода, находящегося в алюминатном электролите, визуально обнаруживаются небольшие одиночные разряды в виде вспышек желтого цвета. Повышение напряжения приводит к усилению искрения и начиная с 320 В имеет место интенсивная эмиссия света, свидетельствующая о наличии микродугового процесса.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) электродной системы, полученные на различных временных этапах процесса, существенно различаются — на начальной стадии плавный рост тока с напряжением имеет место до начала появления визуально обнаруживаемых вспышек (240—250 В), в то время как по прошествии 5 либо 10 мин форма ВАХ соответствует наличию отрицательного дифференциального сопротивления, характеризуясь заметным спадом тока при увеличении напряжения выше 100—120 В (рис. 2, а). При напряжении выше 240—260 В виден второй аномальный участок — дальнейшее снижение плотности тока, с последующим постепенным выходом на насыщение.

Характерно, что для высоких значений напряжения (300—320 В) через 4—5 мин после начала процесса устанавливается почти неизменное во времени значение тока, и процесс роста оксидной пленки носит практически стационарный характер.

На рис. 2, б показана зависимость толщины пленки и кажущегося выхода по току от приложенного напряжения для фиксированного времени анодирования (10 мин). Видно, что резкий рост толщины начинается при напряжениях выше 250 В, что соответствует второму участку отрицательного дифференциального сопротивления на вольт-амперной кривой.

Для лучшего понимания причин существования на ВАХ двух аномальных участков из рис. 3 можно сопоставить зависимости плотности электрического заряда и средней мощности, затрачиваемой при анодировании, от приложенного напряжения. Видно, что их максимумы существенно различны — наибольшая мощность выделяется при 250—260 В, затем имеет место ее спад, в то время как наибольший электрический заряд протекает при 100 В. На этом основании можно предположить, что плотность мощности (на единицу электродной поверхности) является ключевым параметром, опреде-

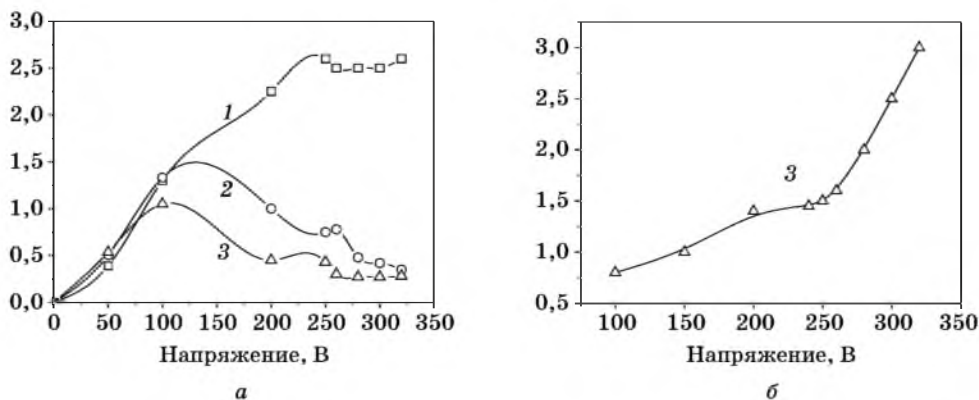


Рис. 2. Зависимость плотности тока (а) и толщины оксидного покрытия (б) от напряжения в процессе анодирования железного электрода в аллюминатном электролите: на начальной стадии процесса (1), на 5-й (2) и 10-й (3) минутах анодирования. Каждая точка ВАХ, соответствующая заданному времени анодирования, получена на новом электроде. Продолжительность регистрации значения тока при каждом фиксированном значении напряжения не превышала 10 с

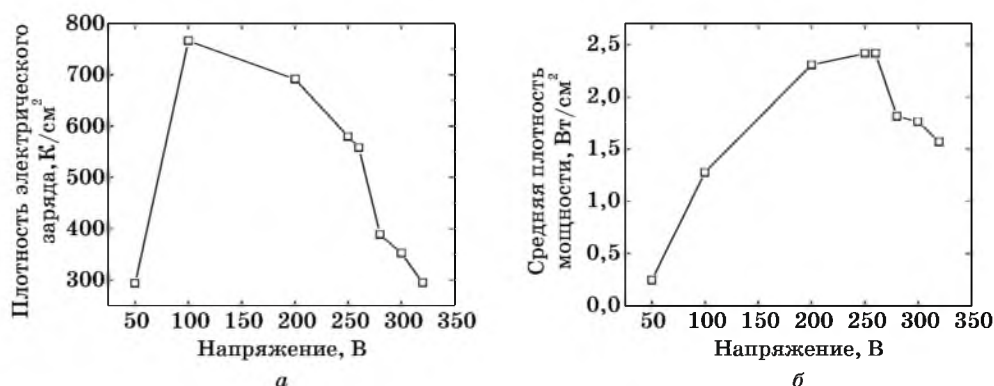
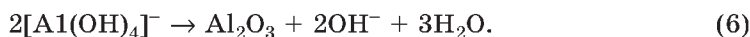
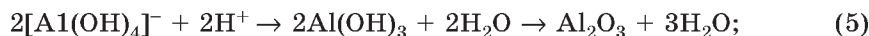
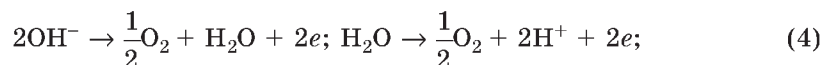
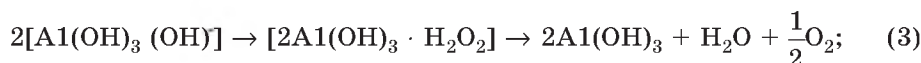
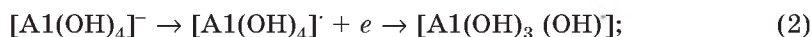
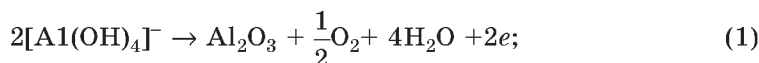


Рис. 3. Зависимость плотности электрического заряда (а) и средней плотности мощности электрического тока (б) от напряжения в процессе анодирования железного электрода в алюминатном электролите

ляющим возникновение микродугового режима анодирования. Это представляется вполне логичным, если учесть, что максимум мощности должен совпадать с максимумом выделения тепловой энергии, в то время как скорость ряда важных стадий процесса осаждения определяется не только интенсивностью зарядового транспорта (1), (2), (4), но и сильно зависит от температуры (3), (5), (6):



Именно наличием «нефарадеевских» процессов (3), (5), (6), и, возможно, их преобладанием над «фарадеевскими» (1), (2), (4), можно объяснить полное отсутствие корреляции между толщиной оксидной пленки и величиной электрического заряда, протекающего через электродную систему.

Исследование гальванолюминесценции в процессе анодирования железа в алюминатном электролите показало, что генерация отдельных световых вспышек происходит, начиная с напряжения около 50 В. Эти вспышки появляются хаотически, как по времени, так и по площади электрода, приблизительно 3—5 вспышек в минуту. Наряду с ними, возможно, генерируется и

некоторый дополнительный поток фотонов с большей частотой следования — в виде квазинепрерывного фона, однако со столь невысокой интенсивностью, что регистрация его использовавшимися в данной работе средствами возможна лишь путем интегрирования; при этом в усредненную величину сигнала вносят вклад и отдельные, более интенсивные вспышки.

Как видно из рис. 4, резкий (почти на три порядка) рост интенсивности гальванолюминесценции происходит при повышении напряжения с 75 до 100 В, выходя далее на насыщение, вплоть до напряжения 180 В. Однако следует отметить, что реальная интенсивность этого свечения невелика и визуально оно практически не обнаруживается. Причина роста интенсивности свечения в этом диапазоне напряжений пока не понятна, можно лишь предположить, что она связана с увеличением поверхностной концентрации и, соответственно, частоты слабых вспышек, обнаруживавшихся при напряжении около 50 В. Эти микроразряды, вероятно, можно рассматривать как результат электрических пробоев двойного электрического слоя на поверхности железа в местах острых выступов и других поверхностных неоднородностей — местах локализации повышенной напряженности электрического поля. Естественно предполагать, что при увеличении напряжения в данный процесс будут вовлекаться и другие участки электродной поверхности с менее выраженной степенью неоднородности.

При увеличении напряжения выше 190 В имеет место второй участок роста интенсивности свечения (приблизительно в 2,5—3 раза), визуально характеризующийся как появление слабых искр, быстро перемещающихся по электродной поверхности.

Третий участок роста интенсивности гальванолюминесценции — более чем на 3 порядка — в интервале 260—300 В (рис. 4) можно однозначно связать с переходом электродной системы в устойчивый режим микродугового анодирования. Этот процесс сопровождается заметным шумом, регистрация

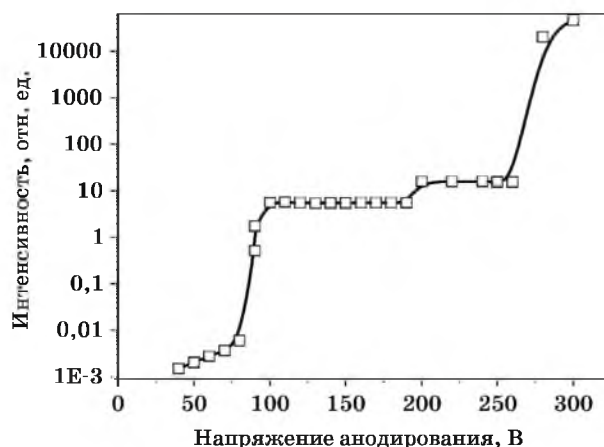


Рис. 4. Зависимость интенсивности гальванолюминесценции от напряжения в процессе анодирования железа в алюминатном электролите

которого с помощью широкополосного микрофона свидетельствует об отсутствии корреляции между частотной характеристикой шумового сигнала и формой электрического тока (рис. 5), соответствующей форме выходного напряжения двухполупериодного выпрямителя, сильно искаженной действием нелинейной нагрузки — электродной системы, функционирующей при высоких электродных потенциалах. Типично шумовой характер акустического отклика позволяет сделать вывод о его кавитационной природе, обусловленной генерацией и схлопыванием кавитационных пузырьков в местах электрических (микроплазменных) разрядов. В то же время хорошо видно наличие корреляции на временных зависимостях интенсивности гальванолюминесценции и электрического тока. Более острая форма пиков гальванолюминесценции по сравнению с пиками электрического тока, очевидно, обусловлена нелинейной зависимостью интенсивности свечения от напряжения (рис. 4).

Следует отметить, что гальванолюминесцентный отклик ранее наблюдался и был достаточно хорошо изучен для процесса микродугового анодирования «вентильных» металлов, прежде всего алюминия и тантала [7—10]. Однако при формировании алюмооксидных покрытий на железе в этот процесс практически не вовлекается металл подложки, в отличие от анодирования алюминия, где покрытие образуется непосредственно в результате интенсивного окисления металла. Отсутствие вклада достаточно высокой энергии, выделяющейся при окислении «вентильного» металла, в общий энергетичес-

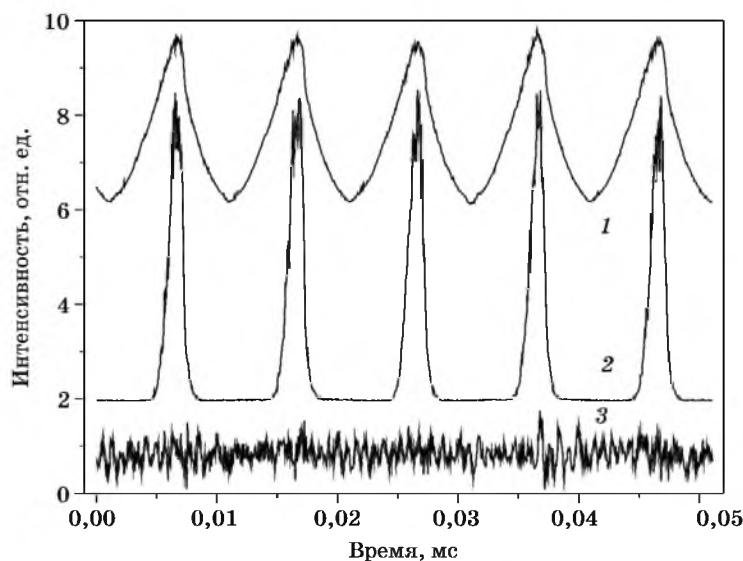


Рис. 5. Типичные временные диаграммы протекающего тока (1), интенсивности гальванолюминесценции (2) и звукового шума (3), генерированного в процессе анодирования железа в алуминатном электролите при напряжении 280 В

кий баланс в процессе анодирования «невентильного» металла, можно рассматривать как одну из причин различий в закономерностях гальванолуминесценции «вентильных» и «невентильных» металлов.

ВЫВОДЫ

1. Анализ вольт-амперных характеристик и зависимостей электрического заряда и мощности от напряжения в ходе анодирования железа в алюминатном электролите позволяет заключить, что наряду с «фарадеевскими» процессами (анодное окисление алюминатных и гидроксильных ионов) важную роль оказывают «нефарадеевские» процессы, связанные с гидролитическим и термическим разложением алюминатных ионов в зоне микродуговых разрядов.

2. Обнаружен эффект гальванолуминесценции при анодировании железа в алюминатном электролите, характеризующийся тремя ступенями резкого роста интенсивности эмиссии фотонов — при напряжениях 75, 90 и 260 В, отражающими изменение механизма анодирования при достижении этих напряжений.

3. Величина гальванолуминесцентного отклика возрастает более чем на 7 порядков при увеличении напряжения от 30—40 до 260—300 В; регистрация этого отклика является удобным высокочувствительным методом детектирования режима микродугового анодирования не только «вентильных», но и «невентильных» металлов.

4. Гальванолуминесцентный отклик в процессе анодирования железа в алюминатном электролите является импульсно-периодическим, с периодом, соответствующим периоду следования импульсов электрического тока, в то время как акустический отклик характеризуется шумовой (кавитационной) природой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П. С., Руднев В. С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток, 1999. 233 с.
2. Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
3. Баковец В. В., Поляков О. В., Долговесова И. П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 168 с.
4. Kuhn A. T. // Metal Finish. 2002. Vol. 100. № 11—12. P. 44—50.
5. Шукин Г. Л., Беланович А. Л., Карпушенков С. А. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 4. С. 5—7.
6. Brown S. D., Kuna K. J., Tran Bao Van // J. Am. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54, № 8. P. 384—390.
7. Shimizu K., Tajima S. // Electrochim. Acta. 1980. Vol. 25. № 3. P. 259—266.
8. Харитонов Д. Ю., Гогиш-Клушин С. Ю., Новиков Г. И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1988. № 3. С. 3—6.
9. Гардин Ю. Е., Кулабухов В. М., Одынец Л. Л. и др. // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 8. С. 1184—1185.
10. Гардин Ю. Е., Одынец Л. Л., Тумаков В. С. // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 10. С. 1562—1564.

УДК 541.124+546.431

Д. Д. ПОЛЫКО, Л. А. БАШКИРОВ,
С. В. ТРУХАНОВ, Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 6–308 К
В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 14 Т**

Феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым материалом и из него изготавливают керамические постоянные магниты, которые широко используются в различных областях науки и техники [1, 2]. В работе [3] впервые приведены результаты исследования магнитных свойств твердых растворов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в котором часть ионов Sr^{2+} замещена ионами La^{3+} и для сохранения условия электронейтральности эквивалентное количество ионов Fe^{3+} замещено двухвалентными ионами Zn^{2+} . Было показано, что постоянный анизотропный магнит, изготовленный из твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$, имеет величину энергетического произведения $(BH)_{\max} = 41$ кДж/м³, что значительно больше, чем у магнитов, изготовленных из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В последние годы опубликован ряд работ [3–5], посвященных в основном изучению кристаллической структуры, спектров Мессбауэра и в меньшей степени исследованию магнитных свойств ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (Ln—Pr, Nd).

Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры, намагнитченности насыщения, коэрцитивной силы, остаточной намагнитченности ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ в магнитных полях до 14 Т при температурах 6–308 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) синтезированы твердофазным методом из оксидов неодима, железа, кобальта (Co_3O_4) и карбоната стронция. Все реактивы имели квалификацию ч. д. а. Перемешивание и помол исходных соединений, взятых в необходимом соотношении с добавлением этанола, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» фирмы Fritsch. Полученную шихту (с добавлением этанола для улучшения прессуемости) прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 19 и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и обжигали на подложках из оксида алюминия при температуре 1473 К на воздухе в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, мололи, прессовали и обжигали при 1473 К в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы образцов ферритов получены на дифрактометре Bruker D8 (излучение CuK_α) при комнатной температуре. Намагниченность насыщения и параметры петли гистерезиса намагнитченности об-

разцов ферритов цилиндрической формы длиной 5,0—5,4 мм и диаметром 1—1,2 мм были измерены вибрационным методом в Институте физики твердого тела и полупроводников Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению при температурах 6—308 К в магнитном поле до 14 Т на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ однофазными являются образцы при $x \leq 0,3$, а при $x = 0,4; 0,5$ наблюдается присутствие рентгеновских рефлексов, относящихся к самым интенсивным линиям $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 (рис. 1, кривые 5, 6). Это хорошо согласуется с данными по рентгенофазовому анализу ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, проведенному в работах [4, 5].

В области однофазности ($0 \leq x \leq 0,3$) параметр кристаллической решетки a твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, рассчитанный по рефлексу (220), при увеличении степени замещения x увеличивается линейно по уравнению $a(\text{\AA}) = 5,8870 + 0,0167x$ (рис. 2, a). При степенях замещения $x = 0,4; 0,5$ параметр a одинаков и немного больше, чем для феррита со степенью замещения $x = 0,3$. На рис. 2, a пересечение прямолинейных зависимостей параметра a от x в однофазной ($0 \leq x \leq 0,3$) и гетерофазной областях ($x = 0,4; 0,5$) показывает, что граница перехода однофазной области в гетерофазную наблюдается при $x \leq 0,35$. Параметр кристаллической решетки c , рассчитанный по рефлексу (205) (рис. 2, b , кривая 1), и объем элементарной гексагональной ячейки V (рис. 2, b , кривая 2) ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при увеличении

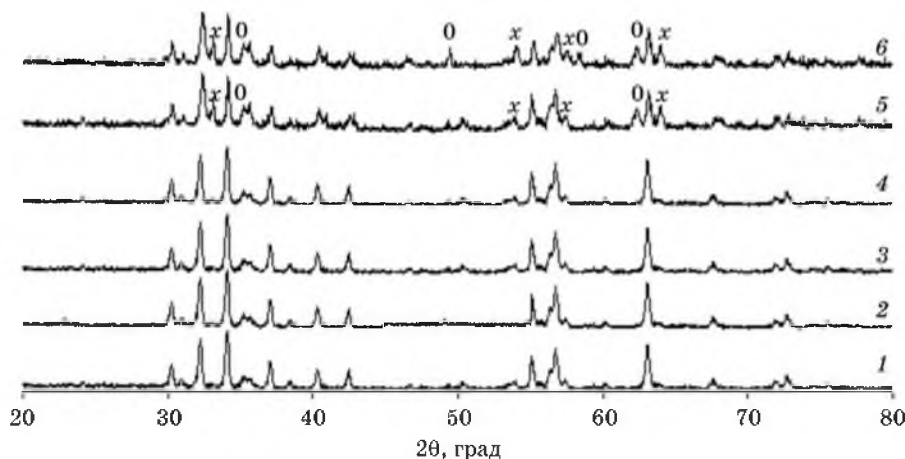


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$:
1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,1$; 3 — $x = 0,2$; 4 — $x = 0,3$; 5 — $x = 0,4$; 6 — $x = 0,5$;
 x — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 0 — CoFe_2O_4

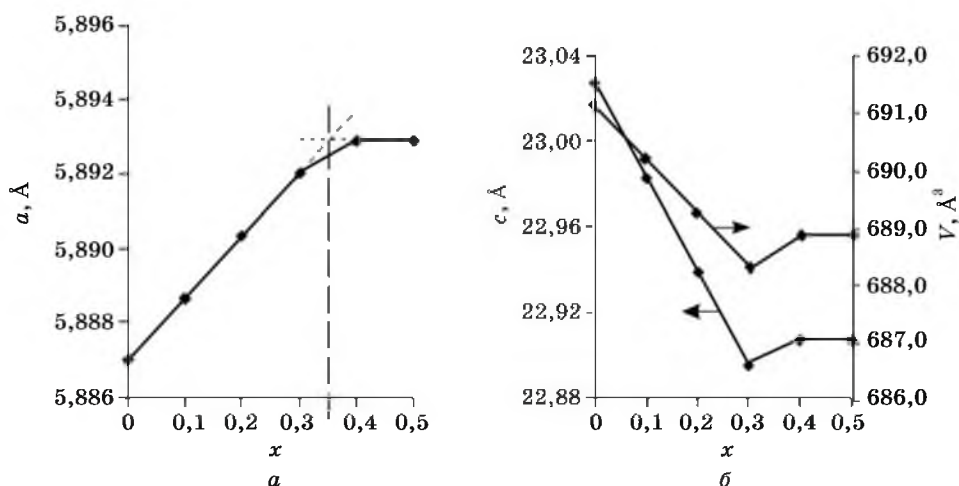


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки $a(a)$, $c(b, 1)$ и объема элементарной гексагональной решетки $V(b, 2)$ от состава для ферритов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

степени замещения x до 0,3 уменьшаются линейно по уравнениям $c(\text{Å}) = 23,027 - 0,4425x$, $V(\text{Å}^3) = 691,12 - 9,3057x$ соответственно. При дальнейшем увеличении x до 0,4 параметр c и объем V несколько возрастают, а при $x = 0,5$ они остаются такими же, как при $x = 0,4$. Для феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ полученные значения параметров a , c , объема элементарной кристаллической ячейки (V) и рассчитанная рентгеноструктурная плотность (ρ) равны 5,8870 Å, 23,027 Å, 691,12 Å³, 5,101 г/см³ соответственно. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными ($a = 5,8844(6)$ Å, $c = 23,05(3)$ Å, $V = 691,20$ Å³, $\rho = 5,102$ г/см³) [6].

Измерения удельной намагниченности (σ), проведенные в интервале температур 6—308 К в магнитных полях до 14 Т, показывают, что намагниченность насыщения для ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ достигается в поле около 3 Т, выше которого наблюдается небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности. По полученным петлям гистерезиса определены удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила (σH_C). По формуле

$$n_s = \frac{\sigma_s \cdot M}{N_A \mu_B}, \quad (1)$$

где M — молярная масса соответствующего феррита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, рассчитана намагниченность насыщения (n_s), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита. По формуле (1) рассчитана также остаточная намагниченность (n_r), выраженная в магнетонах Бора на одну формульную единицу (табл.).

Намагниченность насыщения (n_s), остаточная намагниченность (n_r),
коэрцитивная сила (σH_c) при температуре 6 и 308 К ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, x	T = 6 К			T = 308 К			
	n_s , μ_B	σH_c , Э	n_r , μ_B	n_s , μ_B	σH_c , Э	n_r , μ_B	n_r/n_s
0	19,77	2012	9,53	13,80	3022	6,47	0,469
0,1	19,90	2542	9,52	15,09	3598	7,67	0,508
0,2	19,43	3021	10,14	15,20	4560	8,14	0,535
0,3	19,10	2407	9,86	14,57	4239	8,12	0,557
0,4	15,12	1925	6,07	9,87	4227	4,78	0,484
0,5	12,17	1724	5,39	9,36	3849	4,30	0,459

В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [7] намагниченность n_s одной формульной единицы феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре 0 К теоретически равна $20 \mu_B$ и определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A , в которых расположены соответственно 8 и 4 иона Fe^{3+} , магнитный момент которых равен $5 \mu_B$ ($n_s = (8 - 4) \cdot 5 = 20 \mu_B$). В подрешетке B семь ионов Fe^{3+} находятся в октаэдрических позициях $12k$, $2a$ и один ион Fe^{3+} окружен пятью ионами кислорода (позиция $2b$). В подрешетке A два иона Fe^{3+} находятся в тетраэдрических и два в октаэдрических позициях, которые принято обозначать как $4f_1$ и $4f_2$ соответственно.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что намагниченность одной формульной единицы феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 6 К в поле 3 Т равна $19,77 \mu_B$, что близко к теоретическому значению, равному $20 \mu_B$. Замещение 10 % ($x = 0,1$) ионов Sr^{2+} ионами Nd^{3+} и эквивалентное замещение ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит при 6 К к увеличению намагниченности до $19,90 \mu_B$. Такое возрастание намагниченности указывает на то, что ионы Co^{2+} в высокоспиновом состоянии, магнитный момент которых равен $3 \mu_B$, преимущественно располагаются в A подрешетке и тем самым уменьшается магнитный момент этой подрешетки, направленный антиферромагнитно магнитному моменту B подрешетки. Например, согласно этой модели, намагниченность насыщения n_s при 0 К феррита $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ определяется соотношением $n_s = (8 \cdot 5 - 3,9 \cdot 5 - 0,1 \cdot 3) = 20,20 \mu_B$, которое показывает, что при $x = 0,1$ намагниченность n_s увеличивается на $0,20 \mu_B$. Данные, приведенные в таблице, показывают, что экспериментально полученные в работе значения намагниченности n_s феррита $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{11,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{19}$ на $0,13 \mu_B$ больше, чем феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Если предположить, что ионы Co^{2+} равновероятно располагаются в B и A подрешетках, то величина n_s должна остаться равной $20 \mu_B$.

При температуре 308 К величина намагниченности насыщения n_s при увеличении степени замещения x до 0,2 постепенно увеличивается от $13,80 \mu_B$ для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до $15,20 \mu_B$ и при дальнейшем увеличении x намагниченность n_s

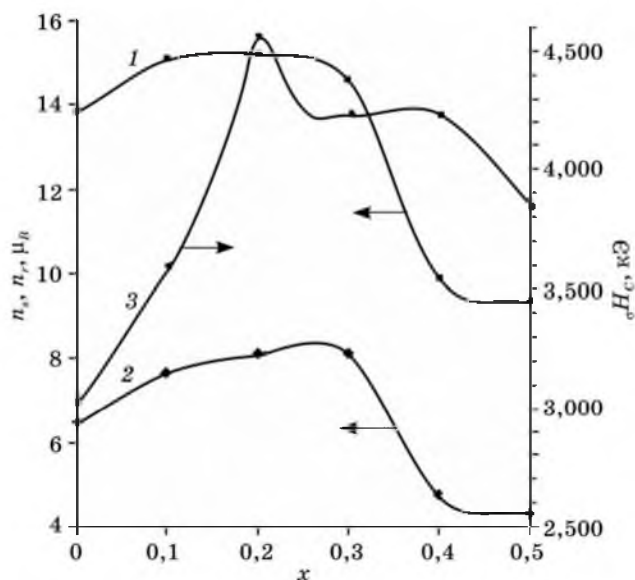


Рис. 3. Зависимость магнитных параметров ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x при температуре 308 К:

1 — намагниченности насыщения n_s, μ_B ; 2 — остаточная намагниченности n_r, μ_B ; 3 — коэрцитивная сила H_C

уменьшается (рис. 3, кривая 1). Такая же закономерность наблюдается для остаточной намагниченности n_r (рис. 3, кривая 2), для коэрцитивной силы σH_C (рис. 3, кривая 3), а также для коэффициента квадратности петли гистерезиса (n_r/n_s) изотропных образцов ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Это показывает, что энергетическое произведение $(BH)_{max}$ постоянного магнита, изготовленного из твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1; 0,2$), вероятнее всего, будет больше, чем у магнитов из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы ферриты $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). На основе данных рентгеновских дифрактограмм установлено, что однофазные образцы гексаферритов образуются при степени замещения $x \leq 0,3$. При увеличении значения степени замещения x , в области однофазности, параметр гексагональной кристаллической решетки a линейно возрастает по уравнению $a(\text{\AA}) = 5,8870 + 0,0167 x$, а параметр c и объем элементарной ячейки V линейно убывают по уравнениям $c(\text{\AA}) = 23,027 - 0,4425 x$, $V(\text{\AA}^3) = 691,12 - 9,3057 x$ соответственно. На основе зависимости параметра a от степени замещения x показано, что граница перехода однофазной области в гетерофазную наблюдается при $x \approx 0,35$.

2. Установлено, что при температуре, близкой к комнатной, удельная намагниченность и величина коэрцитивной силы ферритов со степенью замещения $x = 0,1; 0,2$ больше, чем у феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на их перспективность для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ, 1962. 504 с.
2. Летюк Л. М. и др. Технология производства материалов магнито-электроники. М.: Металлургия, 1994. 416 с.
3. Taguchi H. et al. // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3—6 september, 1996: Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3—4.
4. Mocuta H. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 364, Iss. 1—2. P. 48—52.
5. Lechevallier L. et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 316, Iss. 2. P. e109—e111.
6. Lechevallier L. et al. // J. of Phys: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 175203—175212.
7. ICDD JCPDS № 84—1531.
8. Горпер Е. В. // УФН. 1955. Т. 57, № 2. С. 279—346.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Н. Н. ЛУБИНСКИЙ, Г. С. ПЕТРОВ, Л. А. БАШКИРОВ,
Е. В. ИВАНОВА, И. А. ВЕЛИЧКО, И. Н. КАНДИДАТОВА

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПО КОБАЛЬТУ КОБАЛЬТИТОВ ПРАЗЕОДИМА

Известно, что электрофизические свойства кобальтитов лантана и других редкоземельных элементов со структурой перовскита в значительной степени определяются спиновым состоянием ионов Co^{3+} , находящихся при температурах, близких к 0 К, в низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$), вследствие чего их электропроводность мала. При повышении температуры ионы Co^{3+} постепенно переходят в промежуточно- ($t_{2g}^5 e_g^1$) и высокоспиновое ($t_{2g}^4 e_g^2$) состояние [1—5]. При таком спиновом переходе на t_{2g} -орбиталях образуются дырки, ответственные за p -тип проводимости, а перешедшие на e_g -орбиталь электроны ответственны за n -тип проводимости [1—5]. В зависимости от интервала температур электроны на t_{2g} -, e_g -орбиталях являются локализованными на ионах кобальта или находятся в делокализованном состоянии и образуют σ -зону проводимости. Кроме этого, электропроводность кобальтитов зависит от протекания реакции диспропорционирования типа $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Все это приводит к тому, что при повышении температуры в кобальтитах со структурой перовскита протекает размытый фазовый переход полупроводник — металл, связанный с резким возрастанием концентрации носителей тока в зоне

проводимости, и их электропроводность увеличивается на несколько порядков, а затем начинается постепенное ее уменьшение [6].

В литературе хорошо освещено влияние нестехиометрии по кислороду на электронную и кислород-ионную электропроводность кобальтитов [3, 4]. Вместе с тем влияние нестехиометрии в катионной подрешетке кобальтитов на их электропроводность и другие физико-химические свойства изучено недостаточно [7—9].

Целью настоящей работы является изучение влияния избытка ионов Co^{3+} в катионной подрешетке кобальтитов празеодима $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$) на их кристаллическую структуру, электропроводность и термо-ЭДС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные образцы получали керамическим методом из оксидов Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Co_3O_4 . Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали, добавляли этанол и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6». Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50—75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5—7 мм и затем отжигали при 1473 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1473 К на воздухе в течение 6 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения пошаговым методом съемки (с шагом по углу 2θ , равным 0,03 градуса, и выдержкой в каждой точке 3 с) в диапазоне углов 2θ от 20 до 80 градусов.

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки Международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов празеодима измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300—1050 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$ путем вжигания серебряной пасты.

Коэффициент термо-ЭДС (S) определяли относительно серебра в интервале температур 300—1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $(3\text{—}5) \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ при градиенте температур 20—25 К на образцах размером $5 \times 5 \times 27 \text{ мм}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов показал, что все образцы были однофазными и кристаллизовались в кубической структуре перовскита. Параметры элементарной ячейки кобальтитов $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ и

$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ приведены в табл. 1. Данные свидетельствуют, что параметры кристаллической ячейки практически не изменяются при варьировании содержания избыточного кобальта в образцах.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки (a)
и объем элементарной ячейки (V) кобальтитов $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$

Соединение $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$	a , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³	Соединение $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$	a , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³
PrCoO_3	0,75691	433,643	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{CoO}_3$	0,75520	430,707
$\text{PrCo}_{1,05}\text{O}_3$	0,75668	433,242	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,05}\text{O}_3$	0,75540	431,051
$\text{PrCo}_{1,10}\text{O}_3$	0,75675	433,370	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,10}\text{O}_3$	0,75548	431,82
$\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$	0,75688	433,600	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,15}\text{O}_3$	0,75522	430,753

Результаты измерений удельной электропроводности (σ , См/см) образцов (рис. 1) показали, что зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} носят S-образный характер, при этом наблюдается размытый фазовый переход полупроводник — металл, сопровождающийся значительным увеличением σ с ростом температуры. Для трех линейных участков зависимостей $\ln\sigma$ от T^{-1} были рассчитаны значения энергии активации электропроводности ($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$), которые приведены в табл. 2. Данные свидетельствуют, что максимальные значения энергии активации электропроводности наблюдаются в области промежуточных температур, где наиболее интенсивно происходит переход полупроводник — металл. При этом величина энергии активации электропроводности в области низких и промежуточных температур слабо зависит от величины x .

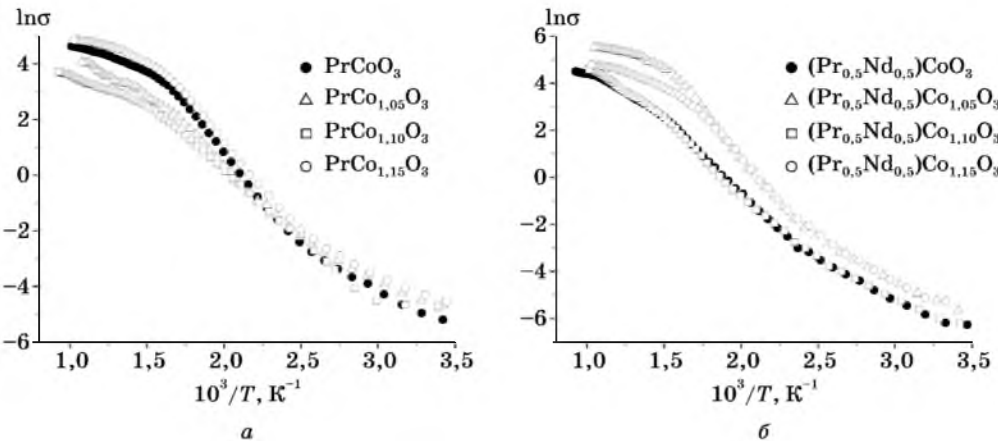


Рис. 1. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для кобальтитов систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б)

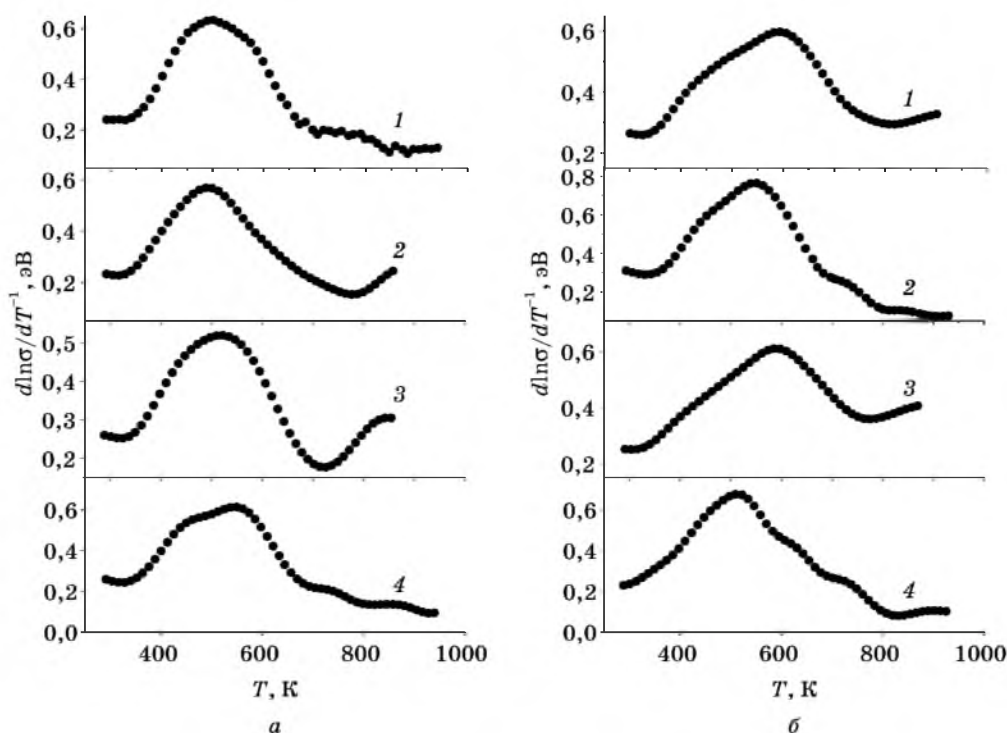


Рис. 2. Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A), рассчитанной по значениям производной $d \ln \sigma / dT^{-1}$ для кобальтитов систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б) при $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,15 (4)

В настоящей работе также рассчитаны значения энергии активации электропроводности по значениям производной $d \ln \sigma / dT^{-1}$ в отдельных точках зависимости $\ln \sigma = f(T^{-1})$, которые приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что зависимости E_A от T для обеих систем имеют максимум, температура которого ($T_{\text{АОаФбж}}$) соответствует температуре фазового перехода полупроводник — металл. Следует отметить, что этот переход совершается не скачком, а постепенно. При температурах выше $T_{\text{АОаФбж}}$ энергия активации электропроводности в широком интервале температур уменьшается монотонно, что указывает на постепенное увеличение доли фазы с металлическим типом проводимости в образцах. В табл. 3 приведены значения энергии активации электропроводности для кобальтитов празеодима: в случае $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ при температурах 350, $T_{\text{АОаФбж}}$, 700 К и в случае $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ при температурах 350, $T_{\text{АОаФбж}}$, 800 К.

Сравнение данных по энергиям активации, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что значения E_A , рассчитанные по линейным участкам зависимости $\ln \sigma = f(T^{-1})$, близки к значениям E_A (при соответствующих температурах), полученным при дифференцировании этих зависимостей.

Таблица 2

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в области низких, промежуточных, высоких температур ($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$ соответственно) для кобальтитов $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$

Соединение, $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$	E_A , эВ			Соединение, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$	E_A , эВ		
	E_{A_1}	E_{A_2}	E_{A_3}		E_{A_1}	E_{A_2}	E_{A_3}
PrCoO_3	0,25	0,62	0,12	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{CoO}_3$	0,28	0,54	0,32
$\text{PrCo}_{1,05}\text{O}_3$	0,23	0,53	0,16	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,05}\text{O}_3$	0,31	0,69	0,10
$\text{PrCo}_{1,10}\text{O}_3$	0,19	0,49	0,18	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,10}\text{O}_3$	0,32	0,55	0,37
$\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$	0,25	0,57	0,14	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,15}\text{O}_3$	0,31	0,62	0,09

Таблица 3

Энергии активации электропроводности (E_A) кобальтитов, рассчитанные по производной $d\ln\sigma/dT^{-1}$: для $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ при температурах 350, $T_{E_{A\text{макс}}}$, 700 К и для $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ при температурах 350, $T_{E_{A\text{макс}}}$, 800 К

Соединение, $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$	E_A , эВ			Соединение, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$	E_A , эВ		
	350 К	$T_{E_{A\text{макс}}}$, К	700 К		350 К	$T_{E_{A\text{макс}}}$, К	800 К
PrCoO_3	0,26	0,63	0,19	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{CoO}_3$	0,28	0,60	0,30
$\text{PrCo}_{1,05}\text{O}_3$	0,27	0,57	0,21	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,05}\text{O}_3$	0,29	0,76	0,11
$\text{PrCo}_{1,10}\text{O}_3$	0,27	0,52	0,19	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,10}\text{O}_3$	0,28	0,61	0,37
$\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$	0,26	0,61	0,22	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,15}\text{O}_3$	0,31	0,68	0,10

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС (S) приведены на рис. 3. Из полученных данных видно, что вблизи комнатной температуры величина S отрицательна, при увеличении температуры от 300 до ≈ 350 К S принимает минимальное значение, при дальнейшем росте температуры он возрастает,

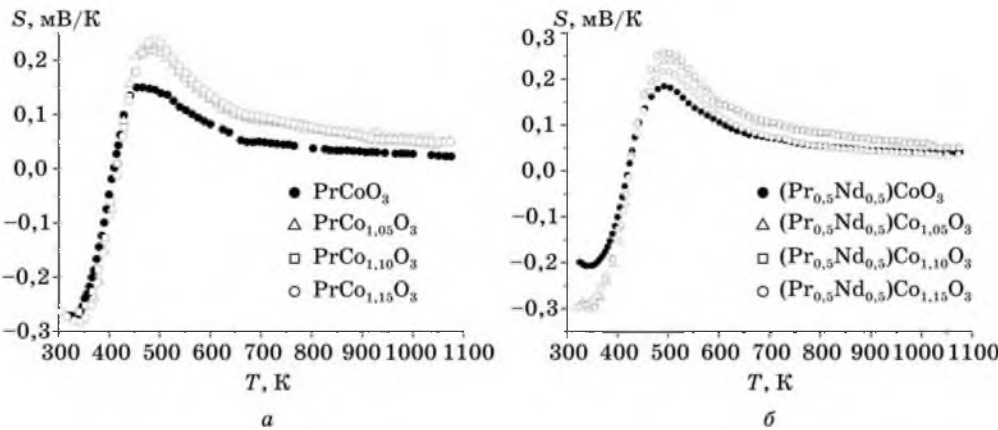


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) кобальтитов систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б)

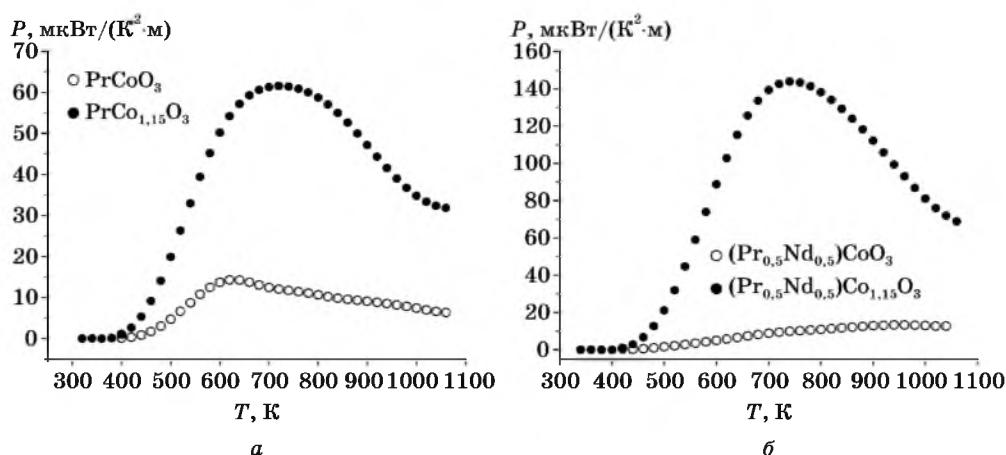


Рис. 4. Температурная зависимость фактора мощности (P) для систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б)

при ≈ 430 К проходит через 0, при ≈ 480 К достигает своего максимального значения, а затем постепенно уменьшается. При этом максимальные значения S для стехиометричных образцов PrCoO_3 и $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{CoO}_3$ несколько меньше, чем для нестехиометричных.

На основании значений σ и S по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$ были рассчитаны значения фактора мощности (P) (рис. 4). Из рис. 4 видно, что нестехиометричные образцы имеют гораздо большее значение фактора мощности, чем стехиометричные. Максимальные значения фактора мощности для образцов $\text{PrCo}_{1.15}\text{O}_3$ и $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Co}_{1.05}\text{O}_3$ (≈ 60 и ≈ 140 $\text{мкВт}/(\text{К}^2 \cdot \text{м})$ соответственно) значительно превышают известные максимальные значения P для кобальтитов состава $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2.86}$, $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ ($P = 28,2$ и $9,5$ $\text{мкВт}/(\text{К}^2 \cdot \text{м})$ соответственно) [10], рекомендуемых для практического использования в термоэлектрических устройствах. Поэтому указанные выше кобальтиты празеодима являются более перспективными термоэлектриками.

ВЫВОДЫ

Установлено, что нестехиометричные по кобальту кобальтиты празеодима $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ кристаллизуются в кубической структуре перовскита, параметры элементарной ячейки которых слабо зависят от величины x .

Показано, что зависимость логарифма удельной электропроводности (σ) от обратной температуры носит S -образный характер, на ней наблюдается размытый фазовый переход полупроводник — металл, сопровождающийся значительным увеличением электропроводности с ростом температуры. По трем линейным участкам зависимости $\ln \sigma = f(T^{-1})$, а также путем дифференцирования данных зависимостей рассчитаны величины энергии активации электропроводности (E_A). Установлено, что величина E_A слабо зависит от содержания избыточного кобальта в образце.

Показано, что коэффициент термо-ЭДС (S) вблизи комнатной температуры отрицательный, при увеличении температуры от 300 до ≈ 350 К S принимает минимальное значение, при дальнейшем росте температуры он возрастает, проходит через 0 при ≈ 430 К, при ≈ 480 К достигает своего максимального значения, а затем постепенно уменьшается.

На основании рассчитанных значений фактора мощности (P) показано, что нестехиометричные по кобальту кобальтиты празеодима $\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,05}\text{O}_3$ являются перспективными для практического применения оксидными термоэлектрическими материалами.

Настоящая работа выполнена в рамках программы ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» (задание № 47).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, № 3. P. 1021—1032.
2. Radaelli P. G., Cheong S.-W. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 6. P. 094408-1—094408-9.
3. Zobel C., Kriener M., Bruns D. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 3. P. 020402-1—020402-3.
4. Itoh M., Mori M., Yamaguchi S., Tokura Y. // Physica B. 1999. Vol. 259. P. 902—903.
5. Sun J. R., Li R. W., Shen B. G. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89, № 2. P. 1331—1335.
6. Raccah P. M., Goodenough J. B. // Phys. Rev. 1967. Vol. 115, № 3. P. 932—943.
7. Шевченко С. В., Башкиров Л. А., Петров Г. С. и др. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 1. С. 88—94.
8. Петров Г. С., Шевченко С. В., Лубинский Н. Н. и др. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. веществ. 2007. Вып. XV. С. 12—16.
9. Шевченко С. В., Лубинский Н. Н., Башкиров Л. А. и др. // Труды БГТУ. Сер. III. Химическая технология неорган. веществ. 2008. Вып. XVI. С. 21—24.
10. Robert R., Bocher L., Trottmann M. et al. // J. Solid State Chem. Vol. 179. 2006. P. 3893—3899.

УДК 621.793.3+546.98

О. В. РЕВА, Т. Н. ВОРОБЬЕВА

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОДЛОЖКИ

ВВЕДЕНИЕ

Осажденные из растворов пленки палладия характеризуются высокой износ- и коррозионной стойкостью, твердостью, хорошей электропроводностью и способностью к пайке. По этим причинам они перспективны для замены золота в электрических контактах и микросхемах, нанесения защитных и функциональных покрытий в циркониевых трубках реакторов при по-

лучении изотопов водорода, изготовления датчиков и др. [1—5]. Химическое осаждение светлых мелкозернистых пленок палладия особенно привлекательно, поскольку, в отличие от электрохимически осажденных пленок палладия, они однородны по толщине даже на изделиях сложного профиля, могут быть получены на поверхности различных, в том числе непроводящих материалов, являются более плотными и менее пористыми [6, 7].

Известно, что химическое восстановление палладия из растворов может протекать с участием гидразина и его производных, формальдегида, борогидрида, гипофосфита. В качестве лигандов ионов палладия могут использоваться аммиак, этилендиамин, цианид-, хлорид-ионы, EDTA [7—12]. В большинстве случаев предпочтение отдается наиболее стабильным щелочным электролитам, содержащим смешанные хлоридно-аммиачные комплексы палладия и гипофосфит [7—9]. Побочными процессами в аммиачно-хлоридных гипофосфитных растворах палладиования являются осаждение фосфора, содержание которого в покрытиях может достигать от 1,5 до 15 мол. %, и в очень малой степени — выделение водорода [7, 8].

Используемые растворы обеспечивают рост пленок до толщины 10—20 мкм на подложках с развитой поверхностью, но не выше 0,5—0,8 мкм на диэлектриках и полупроводниках с гладкой поверхностью. Более толстые пленки отслаиваются из-за внутренних напряжений и плохого сцепления с основой [9—12].

Химическое осаждение палладия из гипофосфитных растворов протекает в автокаталитическом режиме, а для инициирования процесса необходим свежеполученный палладиевый катализатор. На его активность в реакции окисления гипофосфит-ионов сильно влияет происхождение катализатора. Так, пленки палладия растут на металлической поверхности, предварительно обработанной слабокислым разбавленным раствором PdCl_2 и содержащей зародыши палладия — продукт контактного вытеснения. Вместе с тем палладий не осаждается на диэлектриках, активированных обработкой в раздельных или совмещенных растворах хлоридов олова (II) и палладия (II) [6].

Существенным недостатком растворов химического осаждения палладия является невысокая стабильность: как правило, они разлагаются с выделением палладия в объеме раствора через 1,5—2 ч работы. Данный факт объясняется большим положительным значением электродного потенциала $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0}^0 = 0,915 \text{ В}$, что обуславливает быстрое восстановление Pd(II) , а также автокаталитическим характером роста частиц палладия в объеме растворов.

Целью данной работы было изучение влияния добавок на стабильность гипофосфитного аммиачно-хлоридного раствора химического осаждения палладия, на микроструктуру пленок палладия, скорость их осаждения и предельную толщину, а также выявление факторов, обеспечивающих получение пленок палладия повышенной толщины (до 3 мкм и более) на трудно металлизированных подложках полупроводников и диэлектриков с гладкой поверхностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение палладия проводили из рекомендуемого в работе [8] аммиачно-хлоридного гипофосфитного раствора с концентрацией PdCl_2 0,01 моль/дм³ при рН 9,6—10,0 и температуре $50 \pm 2^\circ \text{C}$. Для повышения стабильности раствора и

улучшения качества пленок палладия и прежде всего — их адгезии к подложкам в раствор вводили следующие добавки, играющие роль лигандов ионов палладия, ПАВ и блескообразователей (моль/дм³): ЭДТА 0,03—0,09, сахарин 0,005—0,01, моноэтаноламин (МЭА) 0,002—0,03, бутиндиол 0,001—0,01 и сульфосалициловая кислота (ССК) 0,005—0,03. Стабильность раствора в присутствии каталитически активной поверхности определяли как время от момента погружения образца до формирования центров кристаллизации в объеме электролита.

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, силикатное стекло и нанесенный на алюминий электрохимическим окислением в щавелевой кислоте слой оксида алюминия толщиной ~ 30 мкм, а также для сравнения — металлургическую медную фольгу. Предварительно на все подложки методом химического осаждения из растворов в соответствии с рекомендациями работ [6—9] был нанесен слой никеля толщиной ~ 1,0 мкм. Для инициирования осаждения никеля все подложки последовательно обрабатывали в подкисленных растворах SnCl₂ и PdCl₂ по традиционной методике [6, 7].

Все подложки с подслоем никеля перед осаждением палладия активировали в слабокислом $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе PdCl₂ в течение 5—10 с. За это время изменений, заметных визуально или методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), не происходило, но контактное вытеснение следовых количеств палладия из раствора обеспечивало появление каталитической активности обработанной поверхности. Отметим, что контактное осаждение палладиевого катализатора на медь было возможным и без нанесения никелевого подслоя, однако в данной работе такой подслоем наносили с целью создания однотипных условий подготовки разных подложек.

Толщину осаждаемых пленок палладия определяли гравиметрически с помощью аналитических весов ВЛР-200. Толщину пленок считали предельной, если после их доращивания еще на 0,1 мкм происходило растрескивание или отслаивание пленки палладия. Убыль палладия в растворе рассчитывали по количеству осажденного на подложки металла из раствора заданного объема.

Микроструктуру полученных пленок исследовали методом СЭМ на приборе LEO-1420. Количество фосфора в пленках определяли методом рентгено-спектрального анализа (EDX) на микроанализаторе RONTec — приставке к электронному микроскопу. Фазовый состав пленок изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на кобальтовом излучении со скоростью записи 1 град/мин. Адгезионную прочность системы пленка палладия — подложка определяли, отслаивая пленки с помощью клейкой ленты или нанесением сетки царапин на расстоянии 0,5 мм друг от друга. Мерой адгезионной прочности была также предельная толщина пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рекомендуемый в работе [8] и взятый за основу аммиачно-гипофосфитный раствор химического осаждения палладия хотя и превосходит по своим эксплуатационным характеристикам и качеству получаемых пленок палладия ряд других растворов, тем не менее имеет множество недостатков. Главные из

них — невысокие стабильность (не более двух часов), скорость осаждения (1,5 мкм/ч), адгезия пленок палладия и предельная толщина пленок (0,8 мкм) на подложках из кремния и стекла с гладкой поверхностью (табл. 1).

Таблица 1

Влияние добавок в раствор химического осаждения палладия на его стабильность, скорость роста и предельную толщину пленок палладия

Добавка*	Стабильность р-ра, мин или сут.	Скорость роста пленок, мкм/ч	Предельная толщина пленок, мкм	
			Si и стекло	Al ₂ O ₃ и Cu(фольга)
Исходный раствор	100—120 мин	1,5	0,8	2,5
Сахарин	30—40 мин	0,9	0,7	2,0
ЭДТА	100—120 мин	1,8	0,8	2,5
МЭА	2—3 сут.	2,1	2,5	5,0
ССК	60—80 мин	2,5	2,5	5,0

*Данные в таблице приведены для растворов с добавками в количестве, обеспечивающем наилучшие механические характеристики.

Для устранения этих недостатков в раствор вводили модифицирующие добавки, обеспечивающие, судя по литературным данным [6, 7], выравнивающее или блескообразующее действие и способные связывать ионы палладия в комплексные соединения. Особенно важным представлялось выявить стабилизирующие добавки, увеличивающие скорость осаждения пленок палладия и обеспечивающие повышение адгезии пленок. Результаты исследования, часть которых приведена в табл. 1, свидетельствуют, что скорость роста пленок палладия возрастает при введении в раствор ЭДТА, МЭА и ССК в 1,2, 1,4 и 1,7 раза соответственно. Скорость осаждения снижается в 1,6 раза в присутствии сахарина и падает до нуля при введении бутиндиола.

По влиянию на устойчивость раствора (время образования палладия в объеме электролита) добавки располагаются в другой последовательности. Наиболее стабилен раствор, содержащий МЭА. Устойчивость раствора не меняется при введении ЭДТА и уменьшается в присутствии ССК и сахарина. Увеличить предельную толщину пленок палладия удалось при введении в раствор МЭА и ССК, в то время как другие испытанные добавки на предельную толщину пленок не влияют. Отметим, что пленки с указанной в табл. 1 предельной толщиной выдерживают адгезионные испытания, описанные в разделе «Методика эксперимента».

Данные свидетельствуют, что наилучшей добавкой, положительно влияющей на стабильность раствора и на скорость роста пленок палладия, является МЭА.

Приведенные на рис. 1 кривые зависимости толщины пленок палладия от длительности осаждения свидетельствуют, что в течение одного часа пленки осаждаются с постоянной скоростью, которая в присутствии ЭДТА, МЭА и ССК выше, а при наличии сахарина ниже, чем в случае исходного раствора без добавок. При более длительном осаждении скорость роста пленок из всех исследованных растворов замедляется, что можно объяснить снижением концентрации восстанавливаемых ионов палладия и гипофос-

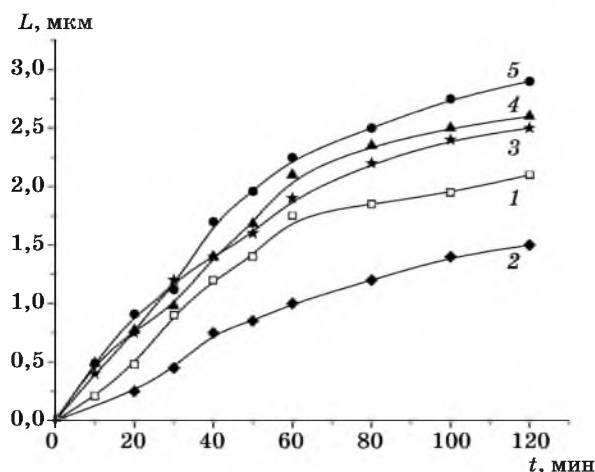


Рис. 1. Зависимость толщины пленок осажженного палладия (L) от времени осаждения (t) на медной фольге в присутствии различных добавок:
1 — исходный раствор без добавок, 2 — сахарин,
3 — EDTA, 4 — МЭА, 5 — ССК

фит-ионов в растворе, пассивацией поверхности растущих пленок, а также уменьшением площади растущей поверхности вследствие структурных перестроек. Снижение концентрации ионов палладия действительно имеет место: к моменту достижения пленками толщины ~ 2 мкм концентрация уменьшается почти вдвое. Вместе с тем это не является единственной причиной, поскольку более быстро растущие пленки достигают большей толщины до момента начала уменьшения скорости осаждения (загибы на кривых, рис. 1). Вторая причина — пассивация растущей поверхности пленок может быть следствием адсорбции компонентов раствора и включения в пленки побочных продуктов реакции, в том числе фосфора. Данные рентгеноспектрального анализа свидетельствуют, что содержание фосфора в пленках по мере их роста от 0,5 до 3 мкм возрастает от 1,8 до 5,6 ат. %. Этот факт также свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о влиянии состава пленок на скорость их осаждения.

Исследование фазового состава пленок методом рентгенографии позволило установить, что все пленки палладия, осажденные на подложки с развитым рельефом (медную фольгу, оксид алюминия), являются рентгеноаморфными (рис. 2, а). На рентгенограммах имеется гало в области 2θ , соответствующей металлическому палладию. Пленки, осажденные на гладкие подложки (кремний, стекло), состоят из дефектных кристаллов палладия с небольшой долей фосфидов палладия Pd_5P_2 и Pd_9P_2 (рис. 2, б). Наличие в растворе добавок практически не сказывается на фазовом составе пленок.

Микрофотографии поверхности всех четырех изученных подложек после нанесения подслоя никеля толщиной 1 мкм (рис. 3, а—г) свидетельствуют о плотной упаковке зерен округлой формы, отсутствии в пленках никеля заметных пор и зависимости размеров зерен никеля от морфологии поверхнос-

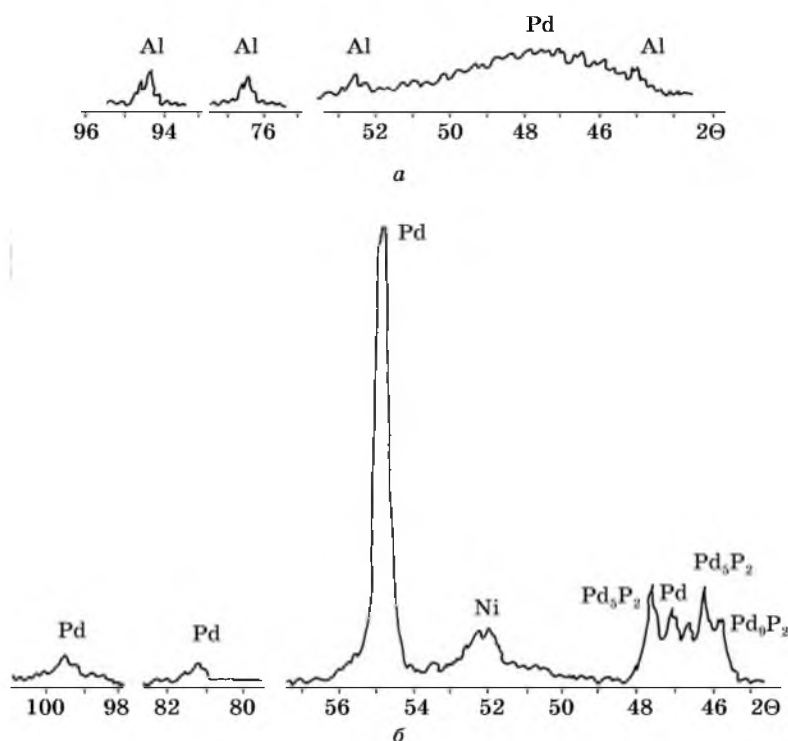


Рис. 2. Рентгенограммы пленок палладия
толщиной 2,5 мкм, осажденных:
на оксиде алюминия (а), кремнии (б)

ти подложки. Так, на гладких поверхностях стекла и кремниевых пластин более 90 % зерен не превышает 20—40 нм в диаметре; на поверхности Al₂O₃ и медной фольги зерна в основном имеют размеры до 60—80 нм, но их отдельные агрегаты достигают 150 нм на Al₂O₃ и 400 нм на медной фольге.

Пленки палладия толщиной 0,5 мкм, осажденные на никелевый подслой, имеют значительно более крупнозернистую структуру (рис. 3, *д—з*); размеры зерен палладия на порядок больше. Так, размеры зерен палладия в пленках на стекле и кремнии находятся в пределах 200—1000 нм, хотя средние размеры зерен составляют в обоих случаях около 500 нм, что соответствует толщине пленок палладия. Наиболее крупные из указанных зерен являются конгломератами из нескольких частиц. На увеличенных фотографиях пленок палладия на кремнии (рис. 2, *е*) заметно наличие на поверхности зерен многочисленных зародышей палладия с размерами ~ 100 нм, плотно сросшихся друг с другом, хотя на других подложках такое зародышеобразование не характерно.

При такой же толщине пленок палладия (~ 0,5 мкм) на более развитых поверхностях Al₂O₃ и медной фольги формируются значительно более крупные зерна с большим разбросом размеров (150—2500 нм на Al₂O₃ и 300—3500 нм на меди). Пленки имеют многочисленные поры с диаметром, сопоставимым с размерами самых мелких зерен (рис. 3, *ж*, табл. 2). Поскольку размеры круп-

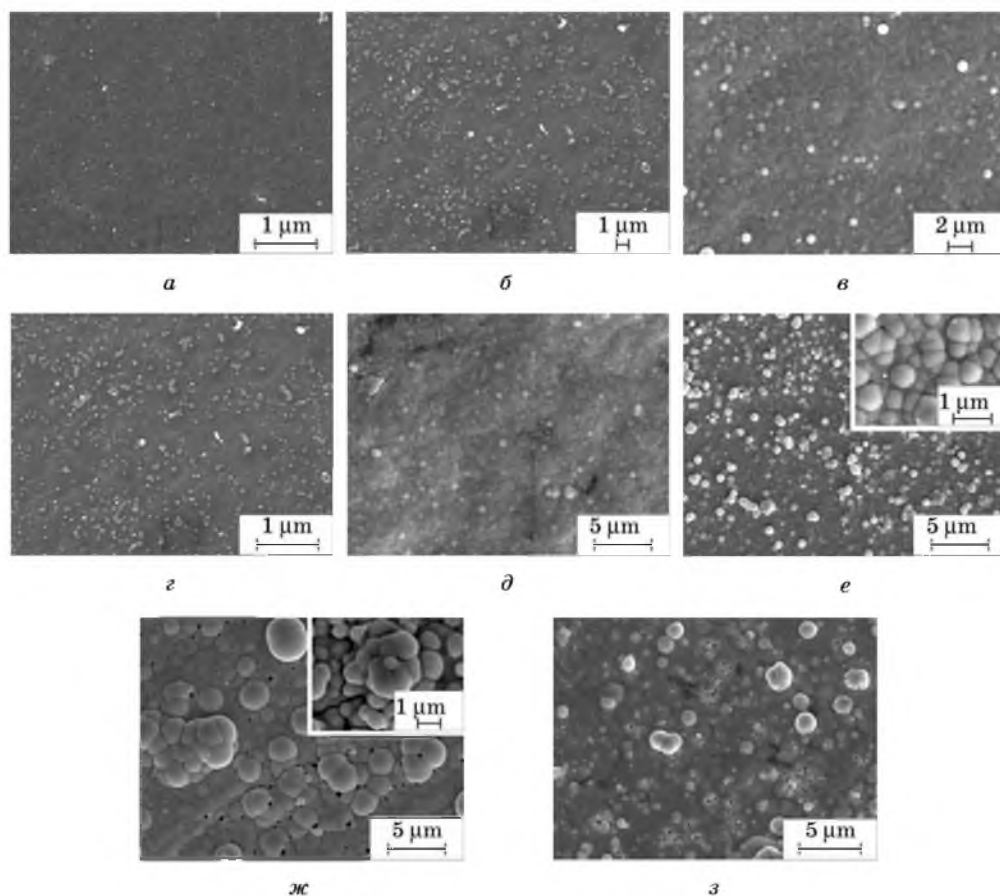


Рис. 3. СЭМ фотографии поверхности пленок никеля толщиной 1 мкм (*а, б, в, г*) и палладия толщиной 0,5 мкм (*д, е, ж, з*); химически осажденных: *а, д* — на стекле, *б, е* — кремнии, *в, ж* — медной фольге, *з* — Al_2O_3

ных зерен больше толщины пленок палладия, логично предположить, что эти зерна плоские, а зародыши палладия склонны к срастанию друг с другом.

Результаты исследования свидетельствуют, что природа и микроструктура поверхности подложки существенным образом влияет на микроструктуру подслоя никеля, которая, в свою очередь, определяет закономерности формирования, роста и срастания частиц палладия, а следовательно, морфологию поверхности формируемых пленок.

Представленные в табл. 2 данные о размерах зерен и пор в пленках палладия на различных стадиях их роста свидетельствуют об изменениях микроструктуры пленок по мере увеличения их толщины. Так, при увеличении толщины пленок палладия, осажденных из исходного раствора, от 0,5 до 2,0 мкм на медной фольге с подслоем никеля наблюдается рост размеров зерен, число пор при этом незначительно уменьшается, а размеры наиболее крупных из них возрастают.

Таблица 2

**Концентрация пор и пределы размеров зерен в пленках палладия
на разных стадиях их роста на медной фольге**

Толщина пленок, мкм	Концентрация пор, мкм ⁻²	Пределы размеров зерен, нм	Пределы размеров пор, нм
0,5	4—5	300—3500	200—500
1,0	4—5	400—4000	200—700
2,0	2—3	700—8000	300—1000

Выявленные закономерности проливают свет на возможные причины ухудшения адгезии пленок палладия по мере роста толщины пленок и сильную зависимость адгезии от природы и морфологии поверхности подложки. Рекристаллизационные явления процесса роста могут быть причиной снижения адгезии по мере осаждения палладия. Отметим, что на развитой поверхности подложек частицы палладия срastaются лишь в плоские образования, что обеспечивает прочное адгезионное взаимодействие пленок палладия с поверхностью Al_2O_3 медной фольги и благодаря чему достигается большая предельная толщина пленок на этих подложках по сравнению со стеклом и кремниевыми пластинами.

Характерной особенностью пленок палладия на гладких подложках (кремний, стекло) является формирование мелких кристаллических зерен по 3D механизму, тогда как пленки на развитых поверхностях (Al_2O_3 , медная фольга) формируются в процессе разрастания плоских зерен на поверхности подложки, что напоминает известный 2D механизм Странского — Крастанова. Учитывая, что во всех случаях осаждение палладия происходит на подслои никеля толщиной 1 мкм, влияние природы подложки, по-видимому, не может быть выраженным. Следовательно, закономерности формирования и роста зерен пленки определяются рельефом поверхности подложки и, в свою очередь, определяют степень кристалличности.

Причина ускорения роста пленок палладия в присутствии ЭДТА и особенно — МЭА и ССК может заключаться как в особенностях состояния поверхности, так и микроструктуры пленок.

Из представленных на рис. 4 фотографий поверхности пленок палладия следует, что введение в раствор МЭА и ССК сильно влияет на микроструктуру пленок. Так, в пленках толщиной 2 мкм, полученных из растворов с добавками ССК и МЭА, практически полностью отсутствуют крупные плоские зерна, концентрация зерен с диаметром 1—3 мкм составляет всего лишь 0,2—1,0 мкм⁻² вместо 10 мкм⁻² в случае пленок, осажденных из исходного раствора. Средние размеры зерен в пленках, полученных из растворов с указанными добавками, составляют ~ 300 нм и не меняются при увеличении толщины пленок от 0,5 до 2,0 мкм.

Аналогичное изменение микроструктуры пленок палладия с формированием монодисперсных мелкозернистых плотно упакованных пленок в присутствии ССК и МЭА происходит на всех исследованных подложках и приводит к существенному снижению внутренних напряжений, и соответственно к увеличению предельной толщины пленок (см. табл. 1). Данный факт свидетельствует о подавлении в присутствии добавок процесса срастания зерен и формирования конгломератов. Таким образом, микроструктура пленок не меняется

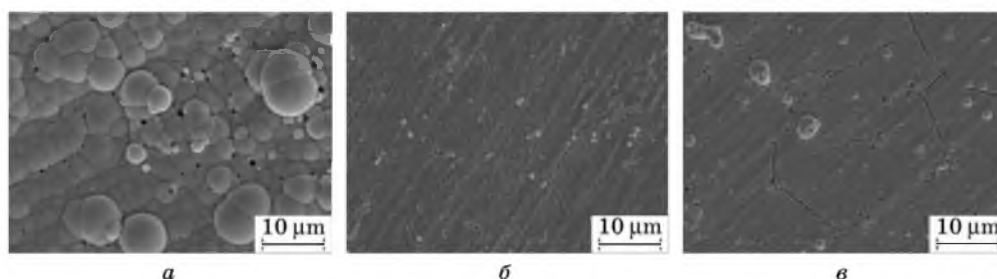


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности пленок палладия
толщиной 2 мкм, осажденных на медную фольгу:
а — из исходного раствора, *б* — с добавкой МЭА, *в* — с добавкой ССК

по мере их роста и отсутствует важнейшая причина возможного появления внутренних напряжений в пленках и их отслаивания от подложки.

Вероятно, мелкозернистая структура пленок палладия является важнейшим условием их высокой каталитической активности в реакции окисления гипофосфит-ионов и, соответственно, восстановления палладия, о чем свидетельствуют высокие скорости роста пленок из растворов в присутствии МЭА и ССК (см. табл. 1). Сильное стабилизирующее действие добавки МЭА по отношению к самопроизвольному восстановлению ионов палладия в объеме раствора, по-видимому, обусловлено возможной прочностью комплексных соединений. По этой причине в отсутствие катализатора (свежевосстановленного палладия) процесс окисления гипофосфит-ионов сильно заторможен и раствор стабилен.

ВЫВОДЫ

1. Изучено химическое осаждение пленок палладия из аммиачно-гипофосфитного раствора на подложки, различающиеся химической природой и морфологией поверхности: оксид алюминия, силикатное стекло, кремниевые пластины и медная фольга. Показано, что введение добавки моноэтаноламина позволяет увеличить устойчивость раствора от двух часов до двух суток, скорость осаждения от 1,5 до 2,1 мкм/ч, предельную толщину пленок палладия с удовлетворительной адгезией от 0,8 до 2,5 мкм на подложках с гладкой поверхностью (кремний, стекло) и от 2,5 до 5 мкм на подложках с более развитой поверхностью (оксид алюминия, полученный анодированием алюминия, и медная фольга).

2. Предложены подготовительные операции, обеспечивающие получение пленок палладия на подложках различной химической природы (диэлектрики, металлы, полупроводники), которые включают химическое осаждение подслоя никеля и контактное вытеснение палладия из раствора.

3. Определены структурные особенности пленок палладия, осажденных из аммиачно-гипофосфитного раствора на подложках, различающихся химической природой и рельефом поверхности. Установлено, что размеры зерен палладия в пленках, осажденных на гладкие поверхности монокристаллического кремния и стекла, составляют 200—1000 нм (средний размер зерен равен толщине пленок); на Al_2O_3 и Cu -фольге образуются более полидисперсные зерна 150—3500 нм в диаметре, средний размер которых существ-

венно превышает толщину пленок. Показано, что крупные зерна являются конгломератами более мелких частиц.

4. Установлено, что кристалличность химически осажденных пленок палладия резко возрастает при переходе от подложек из оксида алюминия к кремниевым подложкам.

5. Установлен факт укрупнения зерен палладия по мере роста толщины пленок, что является причиной ухудшения адгезионного взаимодействия пленок с подложкой и их отслаивания. Определено, что добавки моноэтаноламина и сульфосалициловой кислоты в раствор химического осаждения палладия обеспечивают мелкозернистость пленок палладия и постоянство микроструктуры пленок по мере их роста, позволяют повысить адгезию пленок и их предельную толщину.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sabina K. Gade, Paul M. Thoen, J. Douglas Way // J. of Membrane Sci. 2008. Vol. 316, № 1—2. P. 112—118.
2. Heng-Ing Chen, Yen-I Chou, Chin-Ji Chu // Sensors and Activators B: Chemical. 2002. Vol. 85, № 1—2. P. 10—18
3. Cristina M., Oliveira F. // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, № 28. P. 8138—8143.
4. Alvar E. Navaei, Reza M., Rezaei G. M. et al. // J. of Natural Gas Chemistry. 2008. Vol. 17, № 4. P. 321—326.
5. Masahiro Senshimo, Minori Ozawa, Masato Sone et al. // J. of Membrane Sci. 2008. Vol. 324, № 1—2. P. 181—187.
6. Electroless Plating: Fundamentals & Applications / Ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. American Electroplaters and Surface Finishers Society: Orlando F 1. 1990. 273 p.
7. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск, 1987. 270 с.
8. Athavale S. N., Totlani M. K. // Metal Finish. 1989. Vol. 87, № 1. P. 23—27.
9. Kolertic E., Fundo A. M., Motheo A. J., Abrantes L. M. // J. Braz. Chem. Soc. 2005. Vol. 16, № 1. P. 103—107.
10. Ikeda Y., Nawafune H., Mizumoto S. et al. // J. of Adhesion and Adhesives. 2001. Vol. 21, № 3. P. 233—239.
11. Kordas K., Nanaia L., Balia K. et al. // Applied Surface Sci. 2000. Vol. 168. P. 66—70.
12. Lim V. W., Kang E. T., Neoh K. G. // Synthetic Metals. 2001. Vol. 123. P. 107—115.

УДК 621.793.3+546.98

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ, Т. Н. ВОРОБЬЕВА

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ—НИКЕЛЬ ИЗ ЭТИЛЕНДАМИНОВЫХ РАСТВОРОВ

Метод химического осаждения пленок металлов и сплавов из растворов востребован не только в традиционных областях нанесения защитно-декоративных покрытий, металлизации пластмасс, получения токопроводящих промежуточных слоев, но и в электронной технике. Поскольку этот метод требует меньших энергозатрат и значительно более дешевого оборудования

по сравнению с вакуумными технологиями нанесения металлов, а также с электрохимическим осаждением из растворов, он все чаще используется для обеспечения сборки печатных плат и интегральных микросхем.

Покрытия из никеля, палладия, золота, платины необходимы в производстве соединительных устройств (электроконтактов, разъемов и др.) для обеспечения электропроводности, пайки, сварки, защитных свойств и сохранности этих качеств в течение длительного времени. Для снижения себестоимости продукции с сохранением высокого качества изделий перспективным является уменьшение потребления драгоценных металлов. Одним из путей решения данной задачи является получение сплавов на основе благородных металлов с неблагородными.

Известно, что электрохимически осажденные покрытия из сплава палладий—никель характеризуются значительно большей износостойкостью, микротвердостью, меньшими внутренними напряжениями, меньшей склонностью к наводороживанию, чем чистый палладий [1]. Благодаря вышеперечисленным свойствам и низкому переходному сопротивлению покрытия из сплава палладий—никель рекомендуется использовать в качестве финишных при сборке печатных плат, а также в качестве подслоя для химического осаждения тонких пленок золота [2, 3].

Процессы электрохимического осаждения сплава палладий—никель описаны в литературных источниках достаточно подробно [1, 4, 5], однако информация относительно совместного химического осаждения палладия и никеля представлена единичными работами, в основном патентами, содержащими сведения об эмпирически подобранных составах растворов [6—9].

Анализ патентной литературы свидетельствует о том, что совместное восстановление палладия и никеля, как и индивидуального палладия, проводят в основном из гипофосфитных растворов, содержащих аммиачные и/или этилендиаминовые комплексы обоих металлов, а также дополнительные лиганды, стабилизирующие раствор (этилендиаминтетрауксусную кислоту, хлорид-, пирофосфат-ионы). Неполные и разрозненные литературные данные не позволяют прогнозировать элементный и фазовый состав осаждаемого сплава, не содержат сведения о влиянии состава растворов и условий осаждения на закономерности и скорость роста пленок палладий—никель.

В связи с вышеуказанным целью данной работы являлось изучение влияния ряда факторов (рН раствора, концентрация солей палладия и никеля, их мольное соотношение) на скорость совместного восстановления палладия и никеля из гипофосфитных этилендиаминовых растворов, их стабильность, элементный и фазовый состав сплава и микроструктуру пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Раствор химического осаждения сплава палладий—никель был подобран на основе анализа литературных рекомендаций и предварительного поискового эксперимента. Наилучшее качество покрытий обеспечивал близкий к рекомендуемому в работе [6] раствор состава (моль · дм⁻³): PdCl₂ — 0,01, NiCl₂ — 0,01 ÷ 0,17, NH₄Cl — 0,05, NaH₂PO₂ — 0,12, этилендиамин — 0,4; рН раствора изменяли в пределах 7,1—12,0 путем добавления 34,5 % раствора HCl или 25 % раствора NH₃ в воде. Осаждение проводили при темпера-

туре 60 ± 2 °С. В качестве подложки использовали медную фольгу (99,9 ат. % Cu), активированную в 0,01 М растворе PdCl_2 в соответствии с рекомендациями в работе [10].

О скорости осаждения сплава судили по результатам гравиметрических измерений с точностью 10^{-4} г. Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора LEO 1420. Элементный анализ сплава определяли методом микрорентгеноспектрального анализа, используя приставку ROENTEX к указанному электронному микроскопу. Фазовый состав покрытий определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение CuK_α , скорость записи 1 град/мин). Идентификацию линий осуществляли с использованием данных картотеки ISPDS.

Электрохимические измерения проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке со вспомогательным платиновым электродом, хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали медную фольгу площадью 1 см^2 . Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты элементного анализа сплавов палладий—никель, полученных при различных мольных соотношениях солей палладия и никеля в растворе в пределах от 1:1 до 1:17, приведены в табл. 1. Данные свидетельствуют, что доля никеля в сплаве растет с увеличением концентрации соли никеля в растворе. Так, в случае раствора с pH 9,8 содержание никеля в сплаве можно увеличить от 1,0 до 5,3 ат. % за счет повышения концентрации соли никеля от 0,01 до 0,17 моль·дм⁻³. Дальнейшее повышение этой концентрации ограничено резким падением устойчивости раствора.

Таблица 1

Зависимость элементного состава пленок сплава Pd—Ni толщиной 1 мкм от концентрации Ni^{2+} и мольного соотношения Pd : Ni в растворах с pH 9,8

Конц. Ni^{2+} , моль·дм ⁻³	Мольн. соотн. Pd : Ni	Состав сплава, ат. %		
		Pd	Ni	P
0,01	1:1	92,4	1,0	6,6
0,08	1:8	91,8	3,8	4,4
0,17	1:17	91,0	5,3	3,7

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о сильной зависимости доли никеля в сплаве от pH раствора при постоянной концентрации соли никеля. Так, с уменьшением pH раствора содержание никеля в сплаве увеличивается, причем при изменении pH от 9,8 до 7,6 наблюдается скачкообразный рост содержания никеля от 3,8 до 81,8 ат. %. Относительно малое содержание никеля в сплаве в интервале значений pH 9,5—11,2 может быть обусловлено пониженной именно в этом интервале скоростью восстановления никеля из этилендиаминовых растворов, что замечено ранее авторами работы [11]. Скорость восстановления палладия при pH > 9 значительно выше, чем никеля.

Таблица 2

Состав пленок сплава Pd—Ni толщиной 1 мкм,
в зависимости от pH раствора, при концентрации NiCl_2 0,08 моль·дм⁻³

pH	Состав сплава, ат. %		
	Pd	Ni	P
11,2	94,9	0,3	4,8
10,6	94,2	1,0	4,8
9,8	91,8	3,8	4,4
8,5	57,2	36,0	6,8
7,6	10,7	81,8	7,5

Отметим, что содержание фосфора в сплаве меняется в довольно небольшом диапазоне — от 3,7 до 7,5 ат. % и зависит как от соотношения солей палладия и никеля в растворе, так и от pH раствора, монотонно увеличиваясь с уменьшением концентрации соли никеля и pH раствора (табл. 1 и 2).

Растворы с молярным соотношением Pd(II) : Ni(II), равным 1 : 8, могут использоваться многократно, они значительно более устойчивы, чем растворы с молярным соотношением солей 1 : 1 и 1 : 17. Устойчивость растворов существенно зависит от pH. Так, при pH < 8 устойчивость электролита невелика, и после их эксплуатации в течение 1,5—2,0 ч металл выделяется в объеме раствора, в то время как растворы с pH > 9 устойчивы в присутствии каталитически активной поверхности более 24 ч.

Скорость роста пленок Pd—Ni зависит как от концентрации соли никеля в растворе, так и от молярного соотношения Pd(II) : Ni(II). С наибольшей скоростью (~ 1,0 мкм·ч⁻¹) пленки сплава осаждаются из раствора, содержащего 0,08 моль·дм⁻³ Ni(II), причем скорость более чем в два раза превышает характерную для электролитов с концентрацией Ni(II) 0,01 и 0,17 моль·дм⁻³ (рис. 1, а). С понижением pH электролита скорость роста пленок сплава уменьшается (рис. 1, б).

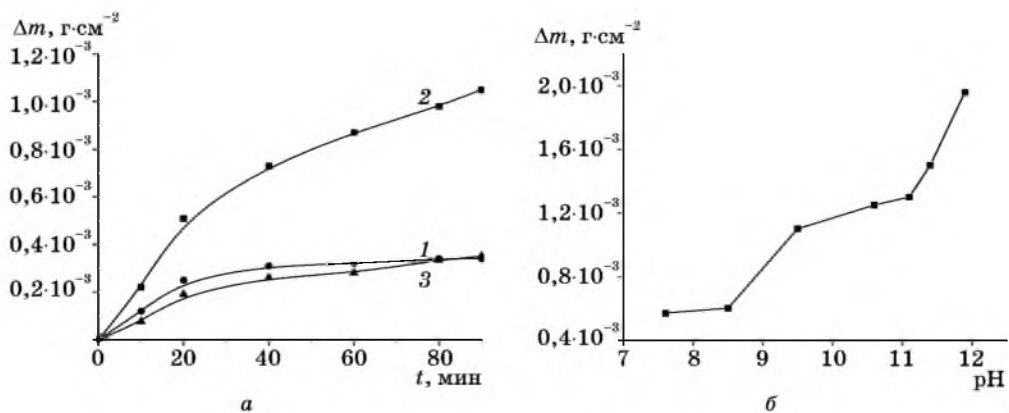


Рис. 1. Изменение массы пленок сплава Pd—Ni (Δm):

а — от времени осаждения (t) из электролитов с pH 9,8 и концентрацией Ni(II), моль·дм⁻³:
1 — 0,01, 2 — 0,08, 3 — 0,17; б — от pH электролита с концентрацией
Ni(II) 0,08 моль·дм⁻³, при длительности осаждения сплава 60 мин

С наименьшей скоростью ($\sim 0,4 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$) пленки растут в растворах с рН 7,6—8,6; осаждаемый в этих условиях сплав обогащен никелем (см. табл. 2). В диапазоне рН 9,5—11,0 скорость осаждения сплава мало меняется с ростом рН раствора и происходит предпочтительное восстановление палладия. С наибольшей скоростью ($\sim 1,6 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$) пленки Pd—Ni растут из растворов с рН выше 11,0, но при этом содержание в сплаве никеля составляет менее 1 ат. %. Эти данные прямым образом подтверждают различия в зависимости скорости восстановления палладия и никеля от рН раствора. Можно сделать заключение, что скорость восстановления палладия из этилендиаминовых растворов растет с увеличением рН среды, а никеля — наоборот, падает, хотя эти зависимости не монотонны. Результаты свидетельствуют о возможности регулирования скорости роста пленок Pd—Ni и их элементного состава путем варьирования рН раствора с сохранением его основного состава.

На рис. 2 приведены катодные ветви вольт-амперных кривых, характеризующих раздельное и совместное восстановление Pd^{2+} и Ni^{2+} .

Потенциал начала восстановления палладия из раствора составляет -800 мВ независимо от наличия или отсутствия восстановителя (гипофосфит-ионов) в растворе (табл. 3). Введение гипофосфит-ионов в раствор осаждения палладия не влияет на величину катодного тока восстановления палладия.

Потенциал начала восстановления никеля сдвинут по отношению к соответствующему потенциалу для палладия в более электроотрицательную область (табл. 3), причем введение гипофосфит-ионов усиливает этот сдвиг с -900 до -1120 мВ , а также обуславливает уменьшение катодного тока восстановления никеля. По-видимому, данное явление поляризации связано с ингибирующим влиянием соосаждаемого с никелем фосфора — продукта диспропорционирования гипофосфит-ионов.

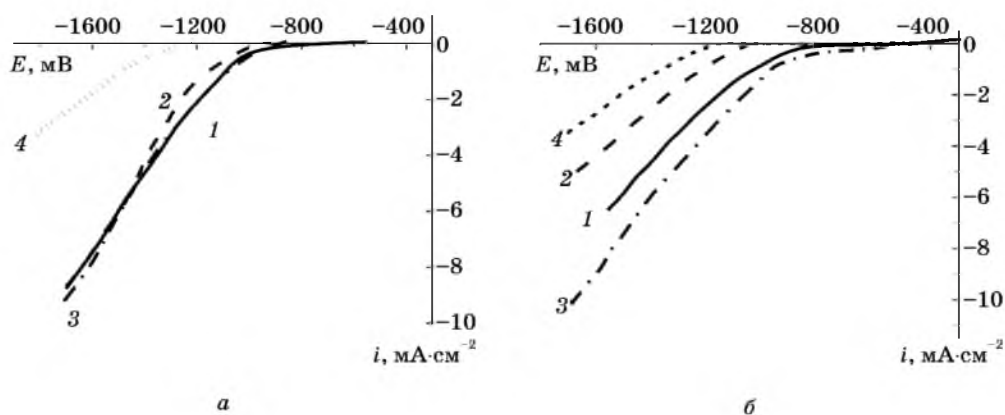


Рис. 2. Катодные ветви вольт-амперных кривых, характеризующих поведение медно-го электрода в этилендиаминовых электролитах с концентрацией NiCl_2 $0,08 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ при рН 9,8, в отсутствие H_2PO_2^- (а) и в присутствии H_2PO_2^- (б):
1 — восстановление Pd^{2+} , в растворе отсутствует Ni^{2+} ; 2 — восстановление Ni^{2+} , в растворе отсутствует Pd^{2+} ; 3 — совместное восстановление Pd^{2+} и Ni^{2+} ;
4 — восстановление водорода из фонового электролита

В электролите, не содержащем гипофосфит-ионы, поляризационные кривые восстановления палладия и совместного восстановления палладия с никелем почти совпадают (рис. 2), что соответствует доминированию процесса восстановления палладия. Небольшое различие состоит лишь в сдвиге потенциала начала совместного осаждения металлов в более отрицательную область по сравнению с этим потенциалом для палладия, что можно объяснить осаждением сплава.

Введение гипофосфит-ионов в раствор, содержащий ионы никеля(II) и палладия(II), существенно влияет на форму вольт-амперной кривой (рис. 2): потенциал начала совместного восстановления палладия и никеля сильно сдвинут в менее отрицательную область (от -830 мВ до -480 мВ), а катодный ток вдвое выше, чем в отсутствие восстановителя (табл. 3). Данные свидетельствуют о деполаризации восстановления не только никеля, но и палладия.

Таблица 3

Результаты вольтамперометрического исследования процессов восстановления в этилендиаминовых электролитах палладия, никеля, их сплава, а также выделения водорода из фонового электролита

Восстанавливаемое вещество	Pd		Ni		Pd—Ni		H ₂	
Потенциалы* и плотность тока**	E_i^* , мВ	i^{**} , мА·см ⁻²	E_i , мВ	i , мА·см ⁻²	E_i , мВ	i , мА·см ⁻²	E_i , мВ	i , мА·см ⁻²
H ₂ PO ₂ ⁻ отсутств.	-800	4,5	-900	4,0	-830	4,5	-1225	0,6
H ₂ PO ₂ ⁻ присутств.	-800	4,5	-1120	2,4	-480	5,7	-1150	1,2

* E_i — потенциал начала восстановления.

** i — плотность тока при потенциале -1400 мВ.

Процесс совместного восстановления никеля и палладия сопровождается выделением водорода. Начало восстановления последнего при введении в раствор гипофосфит-ионов сдвигается в область менее отрицательных потенциалов (от -1225 мВ до -1150 мВ). Введение восстановителя в раствор приводит также к увеличению катодного тока восстановления водорода от 0,6 до 1,0 мА·см⁻². Тем не менее катодный ток выделения водорода из этилендиаминового гипофосфитного раствора примерно в 5 раз меньше тока совместного восстановления никеля и палладия, в 4 раза меньше тока восстановления палладия в отсутствие ионов никеля и вдвое меньше тока восстановления никеля в отсутствие ионов палладия. Данные показывают, что сплавообразование способствует снижению вклада процесса выделения водорода в суммарный процесс восстановления палладия и никеля.

Подтверждение факта сплавообразования было получено методом рентгенофазового анализа. Установлено, что при содержании никеля в сплаве менее 7 ат. % осаждаемые покрытия рентгеноаморфны: на рентгенограммах наблюдается только гало, соответствующее аморфному палладию. Пленки палладий—никель с содержанием никеля в сплаве от 7 до 12 ат. % включают кристаллическую фазу — твердый раствор палладия в никеле с концентрацией палладия 20 ат. % ($a_{\text{cub}} = 3,612$ Å) и аморфный палладий, о чем сви-

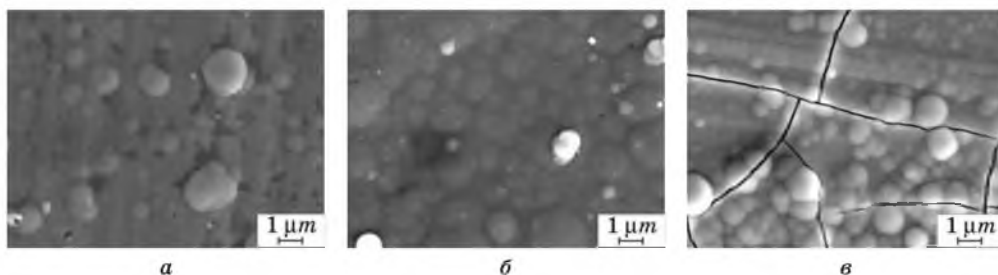


Рис. 3. СЭМ фотографии поверхности пленок Pd—Ni толщиной 1 мкм, осажденных из растворов с концентрацией NiCl_2 , моль·дм⁻³:
а — 0,01, б — 0,08, в — 0,17

детельствует наличие соответствующего гало. При содержании никеля 36—82 ат. % на рентгенограммах сплава, помимо гало аморфного палладия, наблюдаются характеристические пики кристаллической фазы Ni_3P .

СЭМ исследование показало, что морфология поверхности пленок существенным образом зависит от условий осаждения сплава (концентрации соли никеля, pH электролита). Пористые покрытия с размерами пор 0,05—0,20 мкм и размерами зерен 0,5—2,5 мкм формируются из растворов с концентрацией соли никеля 0,01 моль·см⁻³ (рис. 3). При концентрации Ni(II) 0,08 моль·дм⁻³ происходит формирование очень малопористых плотноупакованных покрытий с единичными порами диаметром менее 0,03 мкм. Размеры зерен находятся в пределах 0,7—2,0 мкм (основная масса зерен 1 мкм). На поверхности зерен имеются многочисленные зародыши с размерами 0,07—0,20 мкм.

Из раствора с концентрацией Ni(II) 0,17 моль·см⁻³ осаждаются покрытия с размерами зерен 1—2 мкм, характеризующиеся высокими внутренними напряжениями, о чем свидетельствует наличие множества трещин.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности химического осаждения сплава палладий—никель из гипофосфитных этилендиаминовых растворов, выявлены простые и эффективные способы управления соотношением металлов в сплаве, его фазовым составом, микроструктурой и скоростью роста пленок, а также стабильностью растворов. Показано, что наибольшая стабильность (более 24 ч в присутствии каталитически активной поверхности) в сочетании с высокой скоростью осаждения ~ 1 мкм/ч характерна для растворов с соотношением $\text{Pd(II)} : \text{Ni(II)}$, равным 1 : 8, при pH 9,8; мольная доля никеля в сплаве, осаждаемом в таких условиях, составляет ~ 4 ат. %.

2. Установлена сильная зависимость содержания никеля в сплаве и скорости роста пленок от pH раствора. Уменьшение pH раствора от 12 до 7,6 и менее приводит к резкому снижению парциальной скорости восстановления палладия и к обогащению сплава никелем (от десятых долей до 82 ат. %); скорость роста пленок и стабильность растворов при этом уменьшаются в 2—4 раза.

3. Определено, что в состав пленок Pd—Ni входит 3,7—7,5 ат. % фосфора, содержание которого увеличивается при уменьшении концентрации соли

никеля и pH раствора. Показано, что все сплавы, независимо от мольной доли никеля, содержат фазу аморфного палладия; в сплавах с содержанием никеля 7—12 ат. %, кроме того, присутствует фаза твердого раствора палладия (20 ат. %) в никеле, а в сплавах с содержанием никеля более 36 ат. % имеется фаза Ni_3P .

4. Определено, что пленки сплава Pd—Ni, полученного из растворов с оптимальным соотношением концентраций солей палладия и никеля, равным 1 : 8, состоят из плотно упакованных зерен с размерами 0,7—2,0 мкм, имеющих многочисленные зародыши величиной 0,07—0,20 мкм. Микроструктура пленок существенным образом зависит от концентрации соли никеля в растворе: покрытия пористы при ее недостатке и содержат трещины при ее избытке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С. Н. Электроосаждение сплавов палладия. Саратов, 1978. 91 с.
2. Fan C., Xu C., Abur I. A., Blair A. Chinchankar // *Plat. Surf. Finish.* 2000. Vol. 88, № 7. P. 64—58.
3. Graham A. H. Dike-Bieganski, Updegraff S. W. // *Plat. Surf. Finish.* 1987. Vol. 70, № 12. P. 52—57.
4. Fukumoto Y., Kawashima, Hayashi T. // *Surf. Coat. Technol.* 1986. Vol. 27. P. 145—150.
5. Виноградов С. Н., Старилов В. Н. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1998. Т. 6, № 2. С. 28—31.
6. Синяков Д. Ю., Кругликов С. С., Головчанская Р. Г. // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2001. С. 33—36.
7. Pat. 5342504 USA Palladium-nickel alloy plating solution.
8. Pat. 4100039 USA Method for plating palladium-nickel alloy.
9. Pat. 3418143 USA Bath for electroless deposition of palladium.
10. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск, 1987. 270 с.
11. Вашкалис А. Ю., Ягмине А. В., Прокопчик А. Ю. // *Материалы 16-й Респ. конф. электрохим. Лит. ССР. Вильнюс, 1978. С. 184—187.*

УДК 546.145+541.182+535.37

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Л. Т. ПОТАПЕНКО,
Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные пленки, активированные ионами лантаноидов, характеризуются высокими эксплуатационными параметрами, однако из-за малой ширины и сечения внутриконфигурационных полос поглощения этих активаторов они не обеспечивают высокую интенсивность люминесценции. Одним из

путей преодоления этого недостатка является использование подходящих сенсibilизаторов люминесценции. Перспективным в этом плане представляется дополнительное легирование таких пленок наночастицами серебра и золота. Ранее нами обнаружено многократное (до 1000 и более раз) увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в пленках GeO_2 в присутствии серебра (10—20 мольн. %) после их прогрева на воздухе при 650—750 °С [1, 2]. Аналогичный эффект имеет место и в пленках GeO_2 , допированных одновременно серебром и золотом [3—5]. При этом оказалось, что даже небольшие добавки золота (0,3 мольн. %) существенно влияют на люминесценцию европия и сдвигают температурную область появления эффекта до 800—900 °С. Наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в указанных системах предположительно связано с формированием сложных оптических центров, включающих ионы Eu^{3+} и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , образующиеся на поверхности наночастиц серебра или сплава Ag—Au в результате их окисления в процессе термообработки на воздухе. Особенностью таких сложных центров является эффективная внутрицентровая сенсibilизация люминесценции Eu^{3+} указанными олигомерными кластерами.

Цель данной работы — изучение влияния термостимулируемых структурно-фазовых превращений в системе $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$, допированной наночастицами золота на ее спектрально-люминесцентные свойства. Сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки и ксерогели $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ получали из соответствующих композитных золей, для формирования которых использовали золь SiO_2 (рН 8,5, $\omega = 3,0$ масс. %), полученный ионообменным способом из силиката натрия, и GeO_2 (рН 7,5, $\omega = 7,0$ масс. %), полученный переосаждением GeO_2 в присутствии аммиака. Eu(III) в виде раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ медленно при интенсивном перемешивании вводили в золь SiO_2 , а затем смешивали полученный композитный золь с золем GeO_2 . В смесь оксидных золей, как указано выше, вводили Au(III) в виде раствора HAuCl_4 и перемешивали для равномерного распределения компонентов. Пленки наносили послойно методом центрифугирования на кварцевые подложки (толщина пленки ~ 100 нм) с сушкой каждого слоя на воздухе при 300 °С в течение 5 мин и подвергали термической обработке в кумулятивном режиме при температурах 300—800 °С в течение 1 ч.

В работе исследовали пленки, расчетные соотношения в которых (мольн. %) составили: $85\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2$; $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$; $80\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$.

Оптические спектры поглощения снимали на спектрофотометре Cary 500. Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 290$ нм.

Размеры и форму частиц в золях и пленках определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-100. Для идентификации продуктов, формируемых в изучаемой системе в процессе термообработки на воздухе, использовали РФА, ДСК, ИК-исследования порошков ксеро-

гелей, выделяемых из соответствующих золей, которые высушивали и прогревали на воздухе в тех же условиях, что и пленки. Размер частиц дисперсной фазы в исходных оксидных золях составлял 5—35 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$. В пленках $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ во всем исследуемом интервале температур 300—900 °С присутствуют наночастицы Au, что подтверждается данными оптической спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 1, а и 2, а, б), и их размер в зависимости от температуры прогрева изменяется с 10—25 нм (300 °С) до 25—50 нм (800 °С). Форма частиц при этом изменяется от овальной до сферической с четкой огранкой с одновременным уменьшением их полидисперсности.

По данным термического анализа ксерогелей $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$, проведенного на воздухе в интервале температур 100—900 °С (рис. 3), наблюдаются эндозэффект при 100 °С и экзоэффекты с максимумами при 240, 750 и 800 °С. Эндозэффект при 100 °С и экзоэффект при 240 °С сопровождаются потерей массы и их можно отнести соответственно к удалению воды и разложению HAuCl_4 с образованием Au. Экзоэффекты при 750 и 800 °С, для которых не наблюдается потери массы, указывают на протекание структурно-фазовых процессов в исследуемой системе.

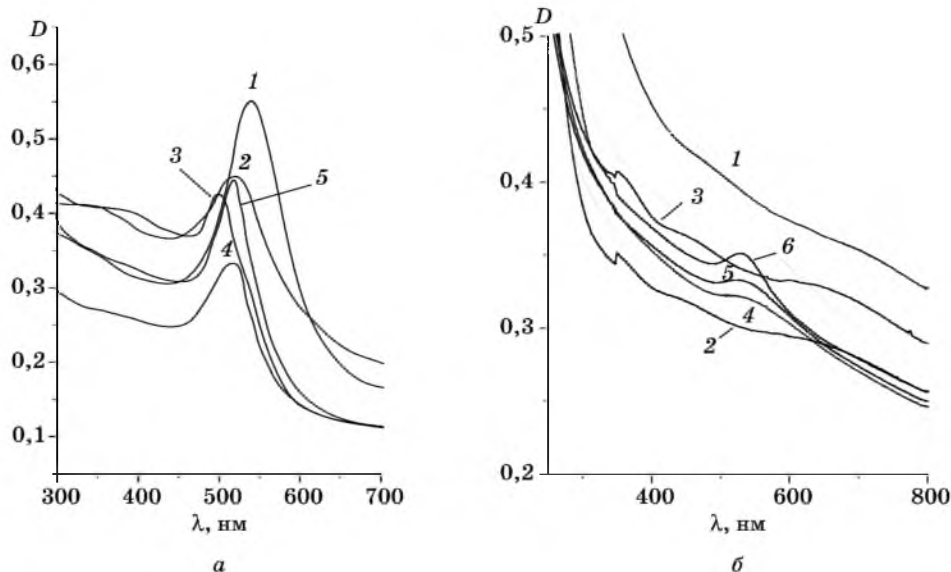


Рис. 1. Оптические спектры поглощения трехслойных пленок:
а — $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$, б — $80\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1, 2, 3) и
 $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$ (4, 5, 6), прогретых на воздухе
при температурах, °С: 300 (1, а), 400 (2, а), 500 (3, а), 600 (1, б; 4, б);
700 (4, а; 2, б; 5, б), 800 (5, а; 3, б; 6, б)

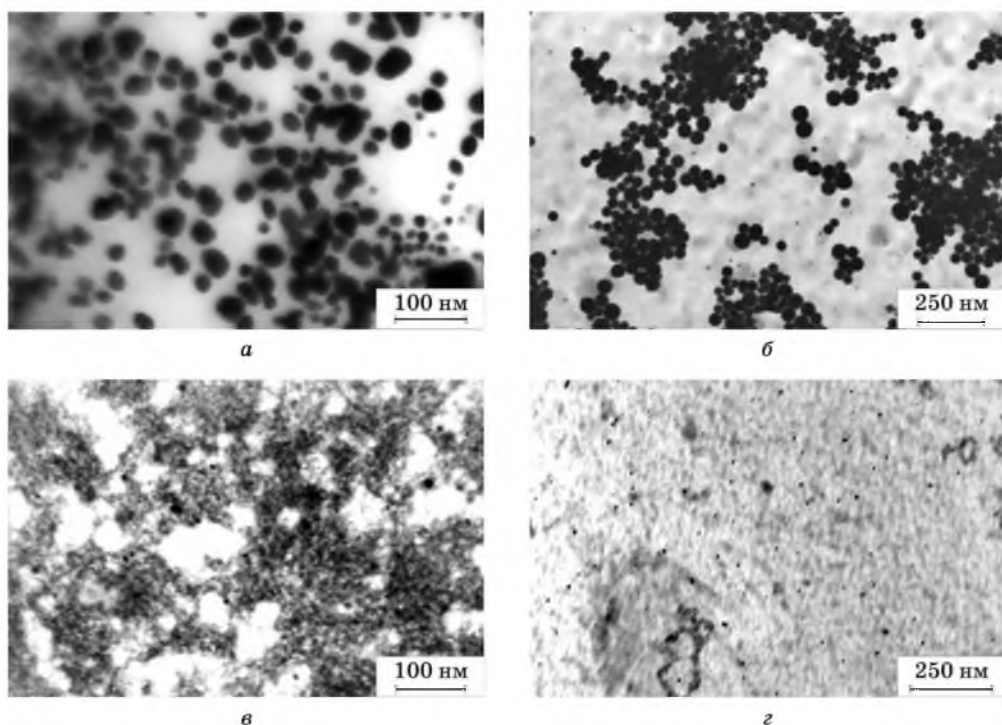


Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ (а, б) и $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$ (в, з), прогретых на воздухе при температурах °C: а — 300, б — 800, в — 400, з — 600

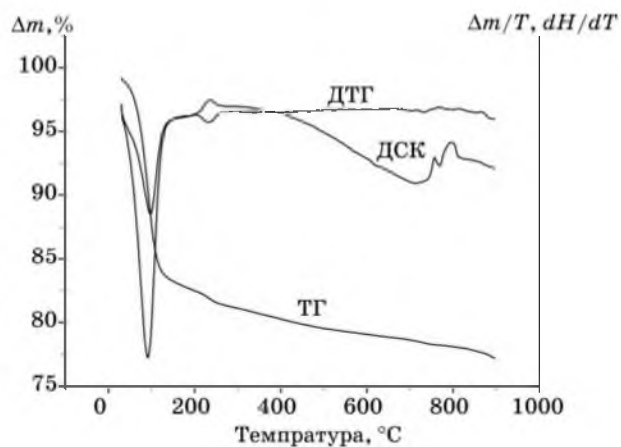


Рис. 3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов ксерогелей $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$

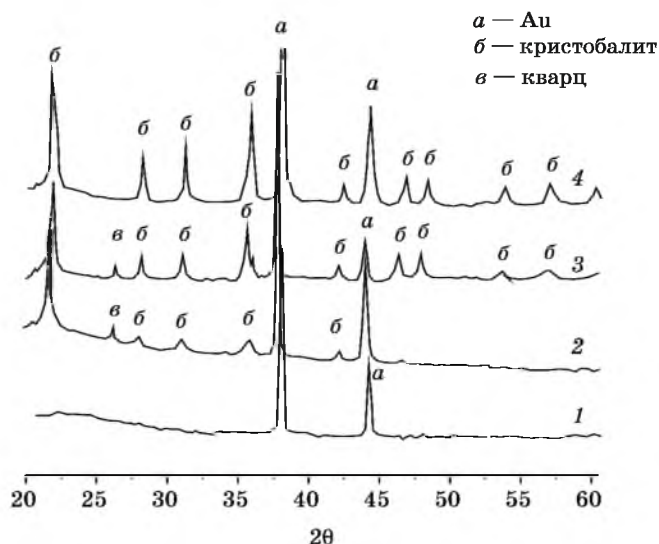


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, выделенных из композитных золь $84\text{SiO}_2\text{—}15\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ и прогретых на воздухе в кумулятивном режиме °C: 300 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4)

Действительно, по данным РФА в интервале 300—600 °C SiO_2 и GeO_2 рентгеноаморфны (рис. 4), а при 700—800 °C формируется кристаллическая фаза SiO_2 со структурой кварца и кристобалита, GeO_2 остается аморфным. При 900 °C SiO_2 полностью трансформируется в кристобалит. Такие же продукты формируются при уменьшении концентрации Au в ксерогелях до 0,3 мольн. %. По данным ИК-спектроскопии в спектрах образцов (рис. 5), прогретых при 600 °C, наблюдаются полосы поглощения при 460, 792, 1068 см^{-1} и 550, 876 см^{-1} , характерные соответственно для колебаний связей Si—O—Si и Ge—O—Ge [6]. В спектрах образцов, прогретых при 700 °C, появляются полосы поглощения в области 600 и 990 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи Si—O—Ge , при этом полосы, характерные для связей Ge—O—Ge , исчезают. С учетом данных ИК-спектроскопии можно предположить, что при $T > 700$ °C в исследуемой системе формируется твердый раствор $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ со структурой кристобалита.

Система $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$.

В пленках $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$ во всем исследуемом интервале температур в соответствии с данными электронной микроскопии (рис. 2, в, г) присутствуют наночастицы Au, однако их размер значительно (в 2—3 раза) меньше, чем в пленках без Eu_2O_3 . Так, при 300—600 °C размер частиц золота лежит в пределах 3—5 нм, и увеличивается до 35—50 нм при 700—800 °C. В оптических спектрах (рис. 1, б) только при 700 °C наблюдается появление слабого поглощения в области 500—600 нм, которое при 800 °C становится более выраженным с $\lambda_{\text{max}} = 516$ нм, и его можно отнести к плаз-

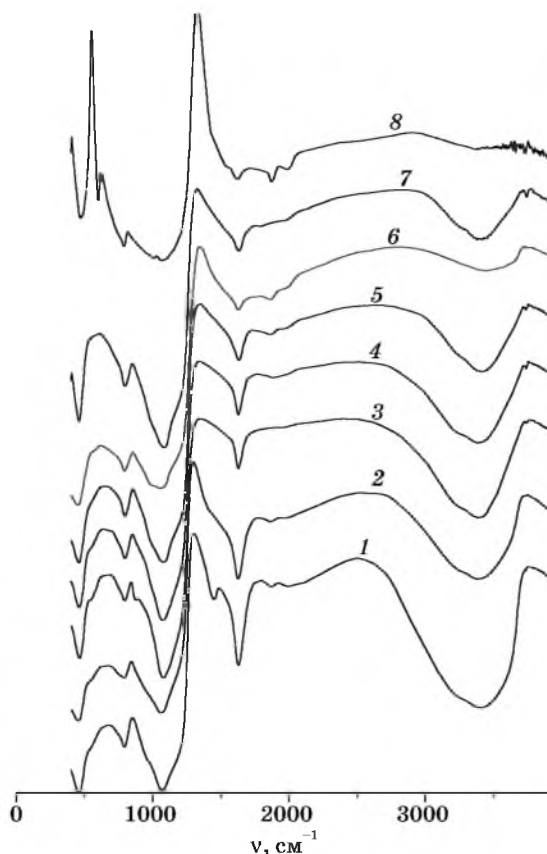


Рис. 5. ИК-спектры образцов ксерогелей $84\text{SiO}_2-15\text{GeO}_2-1\text{Au}$, прогретых на воздухе в кумулятивном режиме: 80 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5), 700 (6), 800 (7), 900 °C (8)

монному поглощению наночастиц золота. По данным РФА образцы ксерогелей, прогретые в том же интервале температур, являются аморфными, и фаза золота в них не определяется, т. е. присутствие в матрице $\text{Eu}(\text{III})$ препятствует кристаллизации компонентов системы.

На рис. 6 приведены спектры люминесценции пленок, отожженных при различных температурах, иллюстрирующие влияние наночастиц Au на люминесценцию Eu^{3+} . В присутствии Au в пленках наблюдается перераспределение относительных интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\lambda \approx 590$ нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ($\lambda \approx 615$ и 700 нм) ионов Eu^{3+} . Это указывает на изменение структуры оптических центров Eu^{3+} при отжиге в температурном диапазоне $T_{\text{отж}} = 300-800$ °C. Кроме того, при $T_{\text{отж}} = 300$ °C (кривая 1) в спектре присутствуют относительно слабые узкие полосы и в более коротковолновой

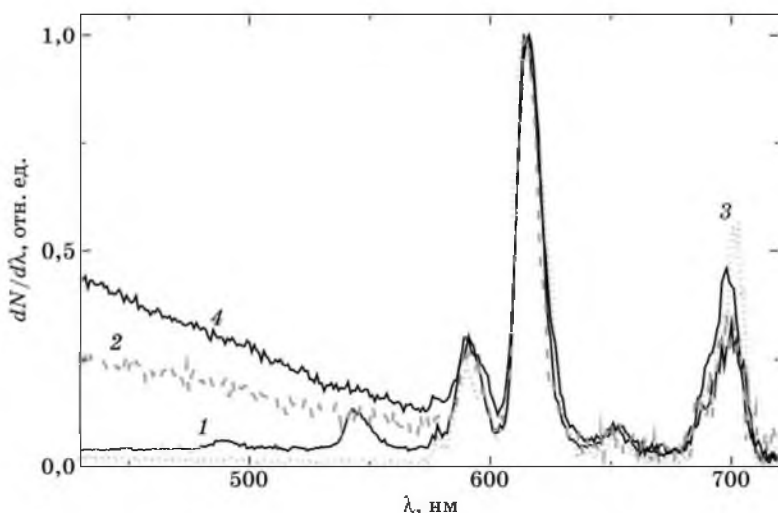


Рис. 6. Спектры люминесценции пленок $79,7\text{SiO}_2\text{—}10\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0,3\text{Au}$, отожженных при различных температурах: 300 (1), 500 (2), 600 (3), 800 °C (4), $\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$

области спектра, которые можно приписать переходам $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda \approx 545 \text{ нм}$), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ либо $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda \approx 490 \text{ нм}$) и $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda \approx 450 \text{ нм}$) ионов Eu^{3+} , которые отсутствуют в спектрах люминесценции пленок, не содержащих золота. Указанные коротковолновые полосы исчезают при температуре отжига 500 °C и выше, когда в оптических спектрах этих пленок появляется плазменная полоса, характерная для наночастиц Au с размерами $\sim 10 \text{ нм}$. Можно предположить, учитывая температуру разложения HAuCl_4 [7], что при $T_{\text{отж}} = 300 \text{ °C}$ в пленке формируются очень малые частицы Au, которые приводят к кардинальному изменению локального окружения ионов Eu^{3+} и соответственно его спектрально-люминесцентных свойств. Этот вопрос требует специального исследования.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза стабильных композитных зольей $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$ и $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ и пленок на их основе.
2. Установлено, что при термообработке в интервале 300—900 °C на воздухе нанокомпозитной системы $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$, сформированной золь-гель методом, образуются наночастицы золота, оказывающие существенное влияние на структурно-фазовые превращения матрицы $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$, способствуя ее кристаллизации.
3. Установлена зависимость спектрально-люминесцентных свойств Eu-содержащих пленок $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$ от размеров формируемых в них наночастиц золота. Показано, что присутствие европия (III) препятствует кристаллизации компонентов системы в интервале 300—900 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Malashkevich G. E., Shevchenko G. P., Serezkina S. V., Pershukovich P. P.* // The 13th Int. Workshop on Sol—Gel Science and Technology, Los Angeles, 2005. P. 140.
2. *Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сережкина С. В. и др.* // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, № 10. С. 1804—1814.
3. *Malashkevich G. E., Shevchenko G. P., Serezkina S. V., Denisenko G. A.* // The 2nd International Conference of Physics of Laser Crystals. Yalta, Crimea. 2005. P. IOT4.
4. *Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сережкина С. В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 20, № 11. С. 1662—1667.
5. *Бокишиц Ю. В., Ващенко С. В., Ступак А. П., Шевченко Г. П.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 3. С. 528—533.
6. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А. Г. Власова, В. А. Флоринской. Л.: Химия, 1972. 304 с.
7. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1971. 480 с.

УДК 541.136

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Е. В. ТРЕТЬЯК, А. В. ПРУДНИКОВ,
Л. С. ИВАШКЕВИЧ, М. В. КОРЖИК, В. А. МЕЧИНСКИЙ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ,
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ**

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуален вопрос создания энергосберегающих технологий производства оптических материалов широкого применения. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является создание оптически прозрачных керамик. В мире уже накоплен достаточный опыт по производству скинтилляционных керамик из порошков микронной дисперсности [1—3], однако не вызывает сомнения тот факт, что использование нанотехнологий позволит существенно расширить ассортимент таких материалов за счет использования наноразмерных порошков и получить керамики, сочетающие в себе высокий выход скинтилляций, быстродействие и высокую тормозную способность.

Имеется много публикаций, касающихся методов синтеза различных неорганических соединений в ультрадисперсном состоянии, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств, не характерных для их массивных аналогов. В частности, проводятся детальные исследования соединений со структурой граната с общей формулой $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$, полученных разными способами [4—7]. Наиболее изученным из данного класса гранатов является алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, активированный ионами редкоземельных элементов, в частности церием (YAG/Ce), который исполь-

зуется в качестве люминофора для светоизлучающих диодов белого цвета свечения [8]. Недавно нами показана возможность получения прозрачной скнтилляционной керамики на основе нанодисперсных порошков гранатов, синтезированных коллоидно-химическим способом [9]. Однако физико-химические параметры, определяющие эффективность YAG/Ce в качестве скнтилляционного материала, изучены недостаточно. Кроме того, не выработаны требования к морфологии и размеру частиц YAG/Ce для получения прозрачной керамики.

В связи со сказанным цель настоящей работы заключалась в проведении исследований по влиянию условий синтеза на дисперсность, структуру и спектрально-люминесцентные свойства YAG/Ce.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, активированного церием, получали с использованием коллоидно-химических подходов к их синтезу: соосаждением гидроксидов из водных растворов соответствующих солей.

Для совместного осаждения использовали 0,1 М растворы нитратов иттрия и алюминия, полученные растворением их оксидов в воде в присутствии HNO_3 , растворы аммиака ($\rho = 0,983$) и гидрокарбоната аммония (0,1 М раствор). В качестве соли активатора использовали $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, который добавляли к смеси растворов нитратов из расчета 5 ат. % Ce по замещаемому иону Y^{3+} . Все реактивы были марки «х. ч.».

Осаждение проводили следующим образом. Исходные растворы солей $Y(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении по оксидам ($Y_2O_3 : Al_2O_3 = 3 : 5$), сливали при перемешивании, добавляли навеску $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, и выдерживали в течение суток при постоянном перемешивании для гомогенного распределения компонентов в растворе (раствор А). Затем к свежеприготовленному раствору аммиака (образец 1) или гидрокарбоната аммония (образец 2) прикапывали раствор А со скоростью $\sim 3 \text{ см}^3/\text{мин}$ (обратное осаждение) до pH конечного раствора 8,5—9,0. Полученные золи совместно осажденных гидроксидов оставляли на сутки для лучшего отделения осадков от раствора. После этого осадки выделяли центрифугированием, промывали 2 раза дистиллированной водой, спиртом и высушивали на воздухе при 60—80 °С в течение суток. Формирующиеся стеклообразные (образец 1) и порошкообразные (образец 2) ксерогели тщательно растирали в агатовой ступке и прогревали на воздухе в интервале температур 760—1000 °С, и в H_2 — при 950—1000 °С. Кроме того, были получены образцы, представляющие собой монодисперсные сферические частицы SiO_2 , с нанесенными на их поверхность частицами YAG/Ce.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения. Морфологию и размер частиц исследуемых образцов определяли методом электронной микроскопии на приборах LEO-1420 и ЭМВ-100ЛМ. ИК-спектры снимали методом диффузного отражения (с тонкого слоя порошка) на спектрометре Thermo Nicolet «Avatar FTIR-330» в области 400—4000 см^{-1} . Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались

на спектрофлуориметре СДЛ-1, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dN/d\lambda$ от длины волны. СЛ и СВЛ записывались при температуре образцов 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов ксерогелей совместно осажденных гидроксидов (СОГ), отожженных при различных температурах на воздухе. Независимо от типа осадителя, используемого при их синтезе, образцы, прокаленные до 800 °С, являются рентгеноаморфными.

После прокаливания образцов, полученных осаждением аммиаком, при 860 °С в течение 2,5 ч на рентгенограмме регистрируется фаза граната $Y_3Al_5O_{12}$ кубической структуры [PDF 33—40], однако дифракционные пики уширены и малоинтенсивны. В результате прогрева при 900 °С интенсивность пиков увеличивается и они становятся более узкими. Рассчитанное значение элементарной ячейки YAG/Ce при 900 °С составляет $12,02 \pm 0,30$ Å, а после дополнительного прогрева в H_2 (900 °С, 2,5 ч) — $12,014 \pm 0,130$ Å, что близко к этой величине для кубической структуры YAG [PDF 33—40]. Для образцов, полученных осаждением гидрокарбонатом аммония и отожженных при 900 °С (1 ч) регистрируется фаза $YAlO_3$ гексагональной структуры [PDF 16—219], который при 1000 °С (1 ч) превращается в $Y_3Al_5O_{12}$ кубической структуры с параметром элементарной ячейки, равным $12,06 \pm 0,30$ Å.

Электронно-микроскопическое исследование. Исходные золи соосажденных гидроксидов алюминия и иттрия состоят из агрегированных частиц размером 15—20 нм. Морфология и размеры формирующихся из них ксерогелей в зависимости от типа осадителя существенно различаются (рис. 2, а, в)

Ксерогели образца 1 состоят из плотных, хорошо очерченных конгломератов плотноупакованных округлых частиц размером 100 нм, размер конгломератов лежит в пределах 0,5—5 мкм (рис. 2, а). Ксерогели образца 2 слабо агрегированы и состоят из сферических частиц размером не более

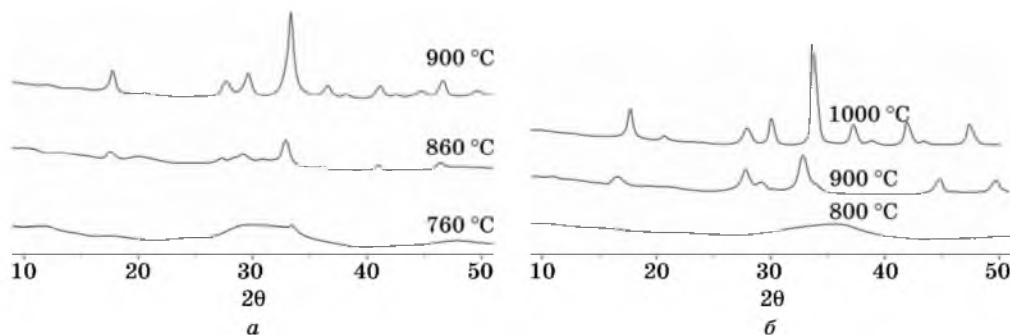


Рис. 1. Рентгенограммы порошков YAG/Ce:

а — образец 1 (время отжига 2,5 ч); б — образец 2 (время отжига 1 ч)

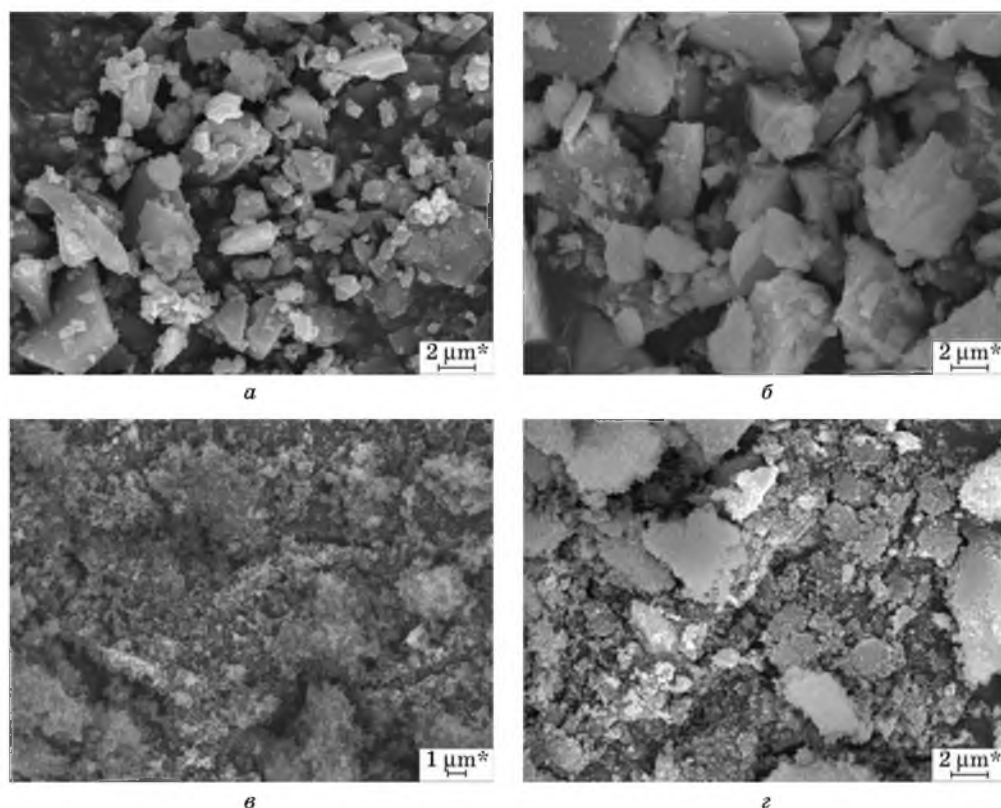


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки порошков YAG/Ce и их прекурсоров:

a — образец 1; *б* — образец 1, термообработанный при 860 °C;
в — образец 2; *г* — образец 2, термообработанный при 1000 °C

60 нм (рис. 2, *в*). Морфология и размер частиц, образующихся в процессе термообработки YAG, существенно не меняется (рис. 2, *б*, *г*). Для образцов 1 поверхность конгломератов становится более гладкой и их размер незначительно увеличивается. Для образцов 2 наблюдается более заметная агрегация частиц, образуются агрегаты небольших размеров (не более 2 мкм), характеризующиеся рыхлой структурой. Размер частиц, составляющих эти агрегаты, не увеличивается.

ИК-спектроскопическое исследование. На рис. 3 представлены ИК-спектры исходных и термообработанных образцов 1 и 2. Анализ этих спектров указывает на то, что исходные образцы ксерогелей (кривые *a* и *б*) независимо от типа осадителя характеризуются наличием широкой полосы поглощения в области частот 2800—3700 см⁻¹ и узкой полосы при 1629—1631 см⁻¹, относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп воды. Это свидетельствует о том, что на поверхности осаждаемых частиц формируются гидратные оболочки, которые образуют систему водородных связей при переходе золя в гель, за счет которых эти частицы удерживаются.

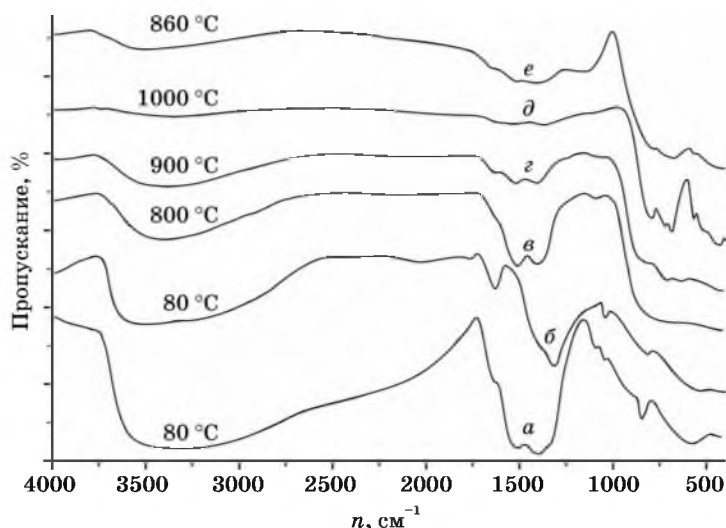


Рис. 3. ИК-спектры исходных и термообработанных образцов:
а, в, з, д — образец 2; б, е — образец 1

живаются во взвешенном состоянии и при высушивании ксерогеля формируют стеклообразные осадки. Это более характерно для образца 1.

Полосы поглощения в области $818\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям связей N—H , N—O и C=O групп [10]. Наличие полос поглощения в области $428\text{--}520\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям связей Y—O—H , Al—O—H .

После прогрева этих образцов при 1000 °C (кривая д) интенсивность полос поглощения в областях $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ и $1629\text{--}1631\text{ см}^{-1}$ значительно уменьшается, а полосы поглощения в областях, указанных для связей N—H , N—O и C=O групп, исчезают. При этом появляются полосы поглощения в области $421\text{--}785\text{ см}^{-1}$. Полосы при частотах $784\text{--}785\text{ см}^{-1}$, $679\text{--}683\text{ см}^{-1}$, 448 см^{-1} , согласно литературным данным, относятся к колебаниям связей Al—O , Y—O в структуре граната [6]. Полосы при $564\text{--}566\text{ см}^{-1}$, $512\text{--}520\text{ см}^{-1}$, $421\text{--}426\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебанию связей Al—O—Y .

Отметим тот факт, что при температуре прогрева 900 °C образца 2 наблюдаемое положение максимумов поглощения в области $421\text{--}785\text{ см}^{-1}$ отличается от положения максимумов в этом же образце, прогревом при 1000 °C . Это можно объяснить тем, что по данным РФА при 900 °C образуется не фаза граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, а фаза YAlO_3 .

Заметим, что точная интерпретация полос поглощения в ИК-спектрах затруднена, поскольку их максимумы могут изменяться от условий синтеза.

Спектрально-люминесцентные свойства. Для ионов Ce^{3+} , как активаторов, характерны две линии возбуждения люминесценции при 340 нм и 460 нм в соединениях со структурой граната. В системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, помимо граната, возможно формирование устойчивых моноклинной и перовскитовой фаз, для которых характерны различные спектрально-люминесцен-

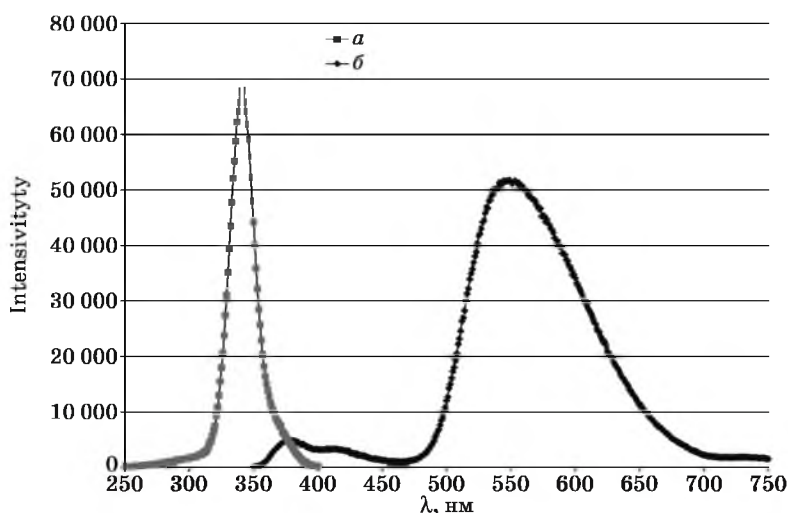


Рис. 4. Спектры возбуждения (длина волны регистрации 600 нм) (а) и испускания (б) люминесценции образца 1 (длина волны возбуждения 330 нм)

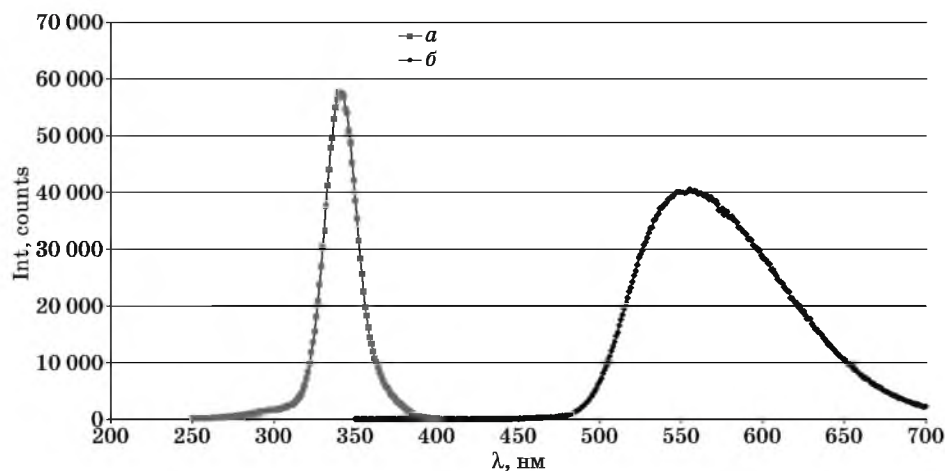


Рис. 5. Спектры возбуждения (длина волны регистрации 550 нм) (а) и испускания (б) люминесценции образца 2 (длина волны возбуждения 340 нм)

тные свойства. Для $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ с кубическим типом элементарной ячейки межконфигурационной $D \rightarrow F$ люминесценции ионов Ce^{3+} соответствует полоса с максимумом 530—560 нм, а перовскитовой фазе — 350—360 нм. Наличие обоих максимумов люминесценции, при смещении полосы возбуждения в коротковолновую область, свидетельствует об отклонении стехиометрического состава в соединении YAG/Ce, что и наблюдается для образца 1.

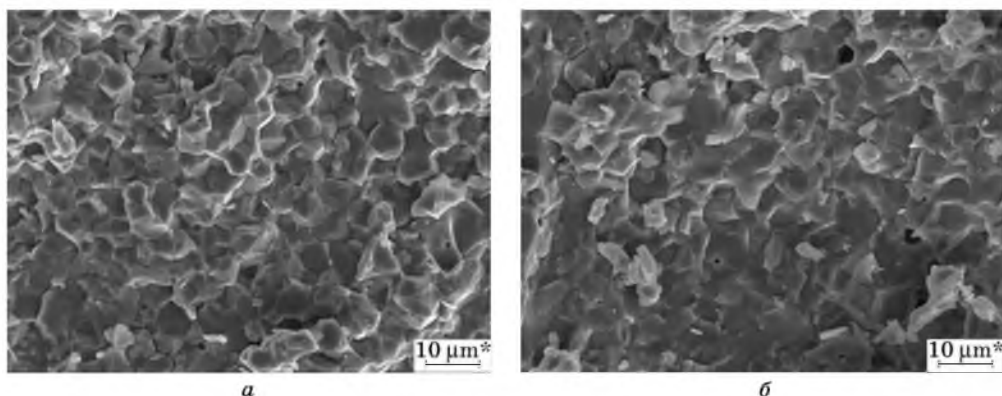


Рис. 6. Керамика, полученная из:
а — образца 1; б — образца 2

Для образцов 1 и 2 изучена возможность получения керамики. С этой целью образцы YAG/Ce компактировались методом импульсного прессования до плотности 60 % от теоретической и сплавлялись при 1750 °С в вакууме. ЭМ-снимки полученной керамики представлены на рис. 6.

Размер кристаллитов, образующих керамику, существенно зависит от способа получения исходного прекурсора и составляет 5—7 мкм для образца 1 и 4—5 мкм для образца 2. На изломе наблюдается характерный структурный мотив граната. Также следует отметить практически полное отсутствие пор, что позволяет использовать образцы 1 и 2 для получения оптически прозрачной керамики на основе YAG/Ce. Однако для образца 2, для которого характерны меньшие размеры частиц, наблюдается более эффективное спекание.

Формирование частиц «ядро (SiO_2) — оболочка (YAG/Ce)» и их спектрально-люминесцентные свойства. Монодисперсные сферические частицы диоксида кремния с размером ~ 430 нм получали методом Штобера [11] (рис. 7, а). Полученные частицы SiO_2 помещали в золь карбонатного прекурсора YAG/Ce, обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, сушили 10 ч при 60 °С и прокаливали на воздухе в две стадии: при температуре 600 °С и 950 °С по 2 ч на каждой стадии. Прокаливание на первой стадии проводилось для удаления органических остатков, на второй — для формирования кристаллической фазы граната. Затем образцы прогревали в токе водорода при 1000 °С в течение 15 мин. Количество прекурсора брали из расчета содержания граната в конечном продукте 10 и 50 % по массе.

По данным электронной микроскопии (рис. 7), установлено, что размер формируемой оболочки граната составляет 15—25 нм независимо от количества YAG/Ce в образце (см. врезку 7, б). В случае 50 % весового содержания YAG/Ce в образце (рис. 7, б) он формируется не только на поверхности SiO_2 -сфер, но и в объеме между ними.

По данным РФА, точный фазовый состав синтезируемых образцов установить трудно, так как дифракционные пики слабоинтенсивные и сильно

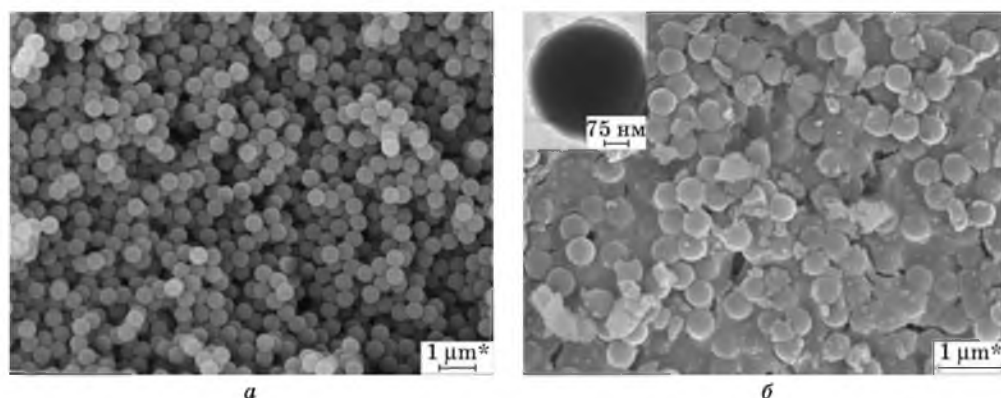


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки:
а — исходные частицы SiO_2 , б — частицы «ядро (SiO_2) — оболочка ($\text{YAlO}_3 + \text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$)»
(50 вес. % граната)

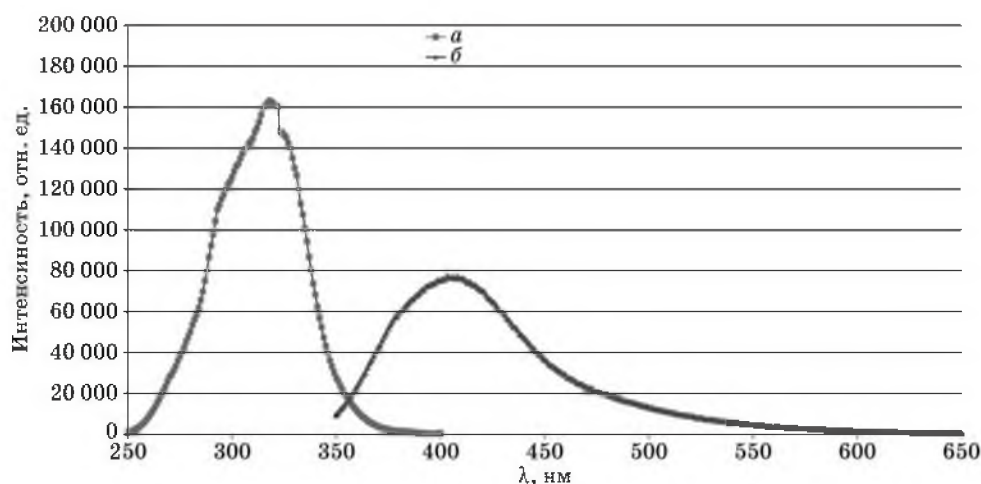


Рис. 8. Спектры возбуждения (длина волны регистрации 410 нм) (а)
и люминесценции (длина волны возбуждения 290 нм) (б)
образца «ядро (SiO_2) — оболочка ($\text{YAlO}_3 + \text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$)»

уширены. Наиболее вероятно формируется фаза YAlO_3 [PDF 33—41] с примесью фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ или их твердый раствор [12]. Спектр возбуждения полученных частиц типа ядро—оболочка характеризуется несимметричной полосой возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 325$ нм (рис. 8, а). Спектр испускания люминесценции (рис. 8, б) сформирован наложением полос люминесценции в гранатовой и перовскитовой фазах и имеет результирующий максимум при 420 нм. Это свидетельствует о значительном содержании фазы перовскита в полученном соединении. Работа по изучению условий формирования и свойств данных структур будет продолжена в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данной работе результаты получения коллоидно-химическими методами высокодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, активированного Ce^{3+} (YAG/Ce), показали возможность их применения для формирования высокоплотной керамики. Изучено влияние pH на полноту соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в качестве прекурсоров YAG/Ce, а также времени их старения, сушки и условий термообработки на дисперсность и агрегированность получаемых порошков YAG/Ce.

Установлено, что основными факторами, отвечающими за дисперсность образующихся порошков YAG/Ce, являются тип осадителя и время старения. Показано, что образец YAG/Ce, полученный при использовании аммиака в качестве осадителя, характеризуется наличием примесной фазы YAlO_3 и состоит из частиц размером ≤ 80 нм, собранных в агрегаты размером до 5 мкм. Для получения высокоплотной керамики из этого образца необходимо дополнительное диспергирование на планетарной мельнице в течение 15 ч. Образец YAG/Ce, полученный осаждением гидрокарбонатом аммония, состоит из частиц размером ≤ 60 нм, собранных в агрегаты размером ~ 2 мкм, и не требует диспергирования. Керамика на его основе характеризуется малым количеством пор и лучшей спекаемостью. Разработана методика синтеза порошков на основе частиц типа «ядро (SiO_2) — оболочка (YAG/Ce)», которые могут оказаться перспективными в качестве новых люминесцирующих материалов благодаря их меньшей стоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lukin E. S. // Refractories and Industrial Ceramics. 1997. Vol. 38, № 7—8. P. 253—259.
2. Lemeshev D. O., Lukin E. S., Makarov N. A. et al. // Glass and Ceramics. 2008. Vol. 65, № 3—4. P. 128—130.
3. Hua Gong et al. // J. Electroceram. 2008, doi:10.1007/s10832-008-9545-8.
4. Teiichi Kimura, Hirotsugu Takizawa, Kyota Uheda et al. // Journal of Materials Synthesis and Processing. 2001. Vol. 9. P. 57—61.
5. Xia G. et al. // Journal of Crystal Growth. 2005. Vol. 279. P. 357—362.
6. Lee H.-M. et al. // Mater. Res. Bull. 2008, doi:10.1016/j.materresbull.2008.10.006.
7. Purwanto A. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 463. P. 350—357.
8. Nakamura S. et al. The blue laser diode: GaN laser light emitters. Berlin: Springer-Verlag. 1997. 330 p.
9. Korzhik M. V. et al. On the development of Heavy and Fast scintillation Nano-Ceramics. Conference Program of IEEE 2008 International Conference, 19—25 October 2008, Dresden Germany. P. 69—70.
10. Liao Y. et al. // Materials Letters. 2005. Vol. 59. P. 3724—3727.
11. Stober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid and Interface Sci. 1968. Vol. 26. P. 62—69.
12. Keiht M. L., Roy R. // Amer. Mineralogist. 1954. Vol. 39, № 1—2. P. 1—23.

УДК 546.736

Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХСТРУКТУР ПОЛИФОСФАТОВ $M(PO_3)_3-C$ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Кристаллическая структура веществ, как правило, определяется дифракционными методами на монокристаллах. Однако в тех случаях, когда вещества доступны только в поликристаллическом виде, метод порошковой дифрактометрии, несмотря на свою сложность, не имеет альтернативы. В эту категорию часто попадают вещества, важные для разработки новых технологий, для получения новых материалов и др., что обуславливает развитие структурного анализа поликристаллов и расширение границ его применения.

В настоящее время предпринимаются попытки использования метода порошковой дифрактометрии для определения все более сложных кристаллических структур. В частности, достигнуты определенные успехи в изучении структур низкой симметрии, содержащих большое число атомов в асимметрической ячейке. Достаточно сложными для структурного исследования являются также сверхструктуры, которые характеризуются специфической упаковкой атомов в кристалле, обуславливающей определенные трудности даже для рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Исследования сверхструктур порошковым методом весьма немногочисленны [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможностей метода порошковой рентгенографии при исследовании сверхструктур фосфатов металлов — полифосфатов трехвалентных металлов $M(PO_3)_3$ структурного типа C . В литературе отсутствуют сведения об определении их структуры порошковым методом, однако структура некоторых представителей ряда $M(PO_3)_3-C$ изучена с использованием монокристаллов (см. работу [2] и ссылки в ней). Наличие этой структурной информации является благоприятным обстоятельством для изучения возможностей метода порошковой дифрактометрии.

Для решения поставленной задачи нами использовано моделирование порошковых рентгенограмм для одного из представителей полифосфатов структурного типа C , а именно — $In(PO_3)_3$, для которого базовая структура и сверхструктура изучены в работах [3] и [4] соответственно. Обе структуры принадлежат к пр. гр. Cc и имеют следующие параметры элементарных ячеек: $a = 13,55(2)$, $b = 6,538(1)$, $c = 10,894(5)$ Å, $\beta = 135,03(9)^\circ$, $V = 682,07$ Å³, $Z = 4$ (базовая структура [3]); $a = 13,545(6)$, $b = 19,603(7)$, $c = 9,672(4)$ Å, $\beta = 127,196(4)^\circ$, $V = 2045,70$ Å³, $Z = 12$ (сверхструктура [4]).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование порошковой рентгенограммы. Моделирование рентгенограмм базовой структуры и сверхструктуры $In(PO_3)_3$ проведено с помощью программы FULLPROF [5] при использовании структурных данных [3] и [4] соответственно. Ввиду различного выбора осей a и c в работах [3] и [4], в базовой структуре и сверхструктуре направления полифосфатных цепей не совпада-

ют. В целях удобства сопоставления обеих структур нами сделано преобразование ячейки базовой структуры согласно матричному соотношению

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где a' , b' , c' — параметры элементарной ячейки после преобразования осей. В результате были получены следующие параметры элементарной ячейки: $a' = 13,55(2)$, $b' = 6,538(1)$, $c' = 9,665(5)$ Å, $\beta' = 127,19(9)^\circ$. Соответствующим образом были преобразованы также координаты атомов базовой структуры. В новой ячейке полифосфатные цепи направлены вдоль оси c , т. е. как и в сверхструктуре в работе [4]. Следует отметить, что переход к новой ячейке требует использования пространственной группы Cn .

Моделирование рентгенограмм осуществлено для $\text{CuK}\alpha$ излучения в области углов рассеяния $2\theta = 5\text{--}90^\circ$. Поляризационный фактор введен для случая фильтрации излучения, однако компонент $\text{K}\alpha_2$ в модель рассеяния не вводился. Использовалась функция профиля рефлекса pseudo-Voigt с коэффициентом смещения $\gamma = 0,5$. Параметры полуширины профиля U , V , W приняты равными 0,05, $-0,03$ и 0,02 соответственно. Фон вводился как произвольная линейная функция. Асимметрия профиля не вводилась. При моделировании рентгенограмм использовались значения масштабных множителей, которые обеспечивали различную статистику счета квантов рентгеновского излучения ($0,02 < R_{\text{exp}} < 0,06$).

Для максимального приближения модельных рентгенограмм к реальным был симулирован «случайный шум». Данная симуляция осуществлена при использовании процедуры генерации случайных чисел в коридоре $N \pm \sigma(N)$, определяемом случайной ошибкой для числа квантов излучения $\sigma(N) = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Определение структурных параметров. Модельная рентгенограмма сверхструктуры $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ была использована для изучения возможности метода рентгеноструктурного анализа поликристаллов при исследовании полифосфатов структурного типа C с утроенной ячейкой. С этой целью был осуществлен полнопрофильный анализ [6] сверхструктуры $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ с использованием программы FULLPROF. В качестве начальных значений координат атомов и их тепловых параметров использованы данные работы [4], которые, однако, были несколько изменены для приближения процесса уточнения к реальной ситуации (например, когда в качестве начального приближения используются данные другого изоструктурного соединения).

Уточнение структуры проводилось в условиях введения «мягких ограничений» («soft restrains»), налагаемых на длины связей P—O полифосфатных цепей, с использованием результатов статистического анализа для большого числа полифосфатов [7]. Необходимость использования «мягких ограничений» обусловлена большим числом атомов в элементарной ячейке сверхструктуры (39 атомов).

Молекулярная графика выполнена с помощью программ ORTEP-3 [8] и PLATON [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В обеих структурах $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ параметры элементарных ячеек a , c и β практически одинаковы, однако параметр b в сверхструктуре в три раза превышает таковой в базовой структуре. При этом отчетливо прослеживается близкое сходство двух структур (рис. 1, 2). Их главное отличие состоит в том, что в базовой структуре элементарную ячейку пересекают две полифосфатные цепи, а в сверхструктуре — шесть (за счет утроения параметра ячейки b).

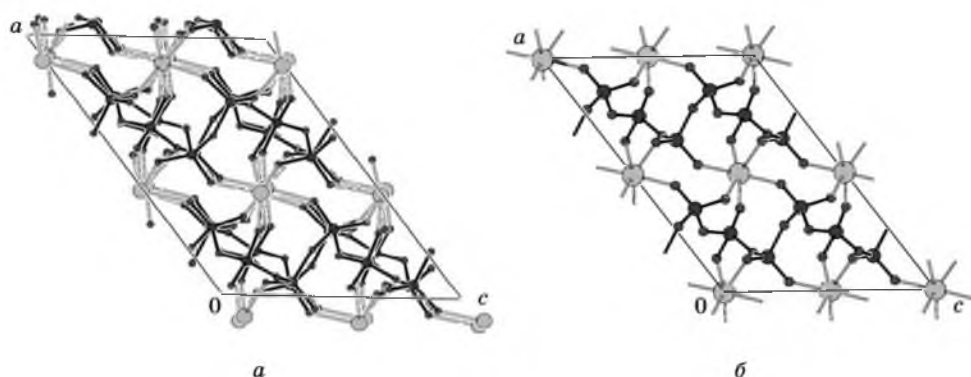


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ вдоль оси b :
 a — сверхструктура [4], b — базовая структура [3]

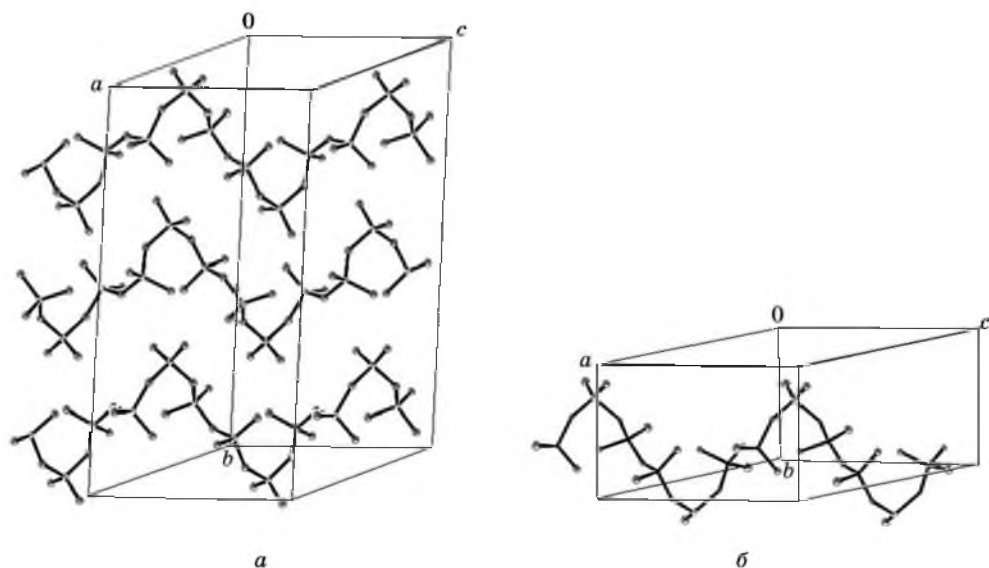


Рис. 2. Полифосфатные цепи $(\text{PO}_3)_n$ в кристаллической структуре $\text{In}(\text{PO}_3)_3$:
 a — в сверхструктуре [4]; b — в базовой структуре [3]

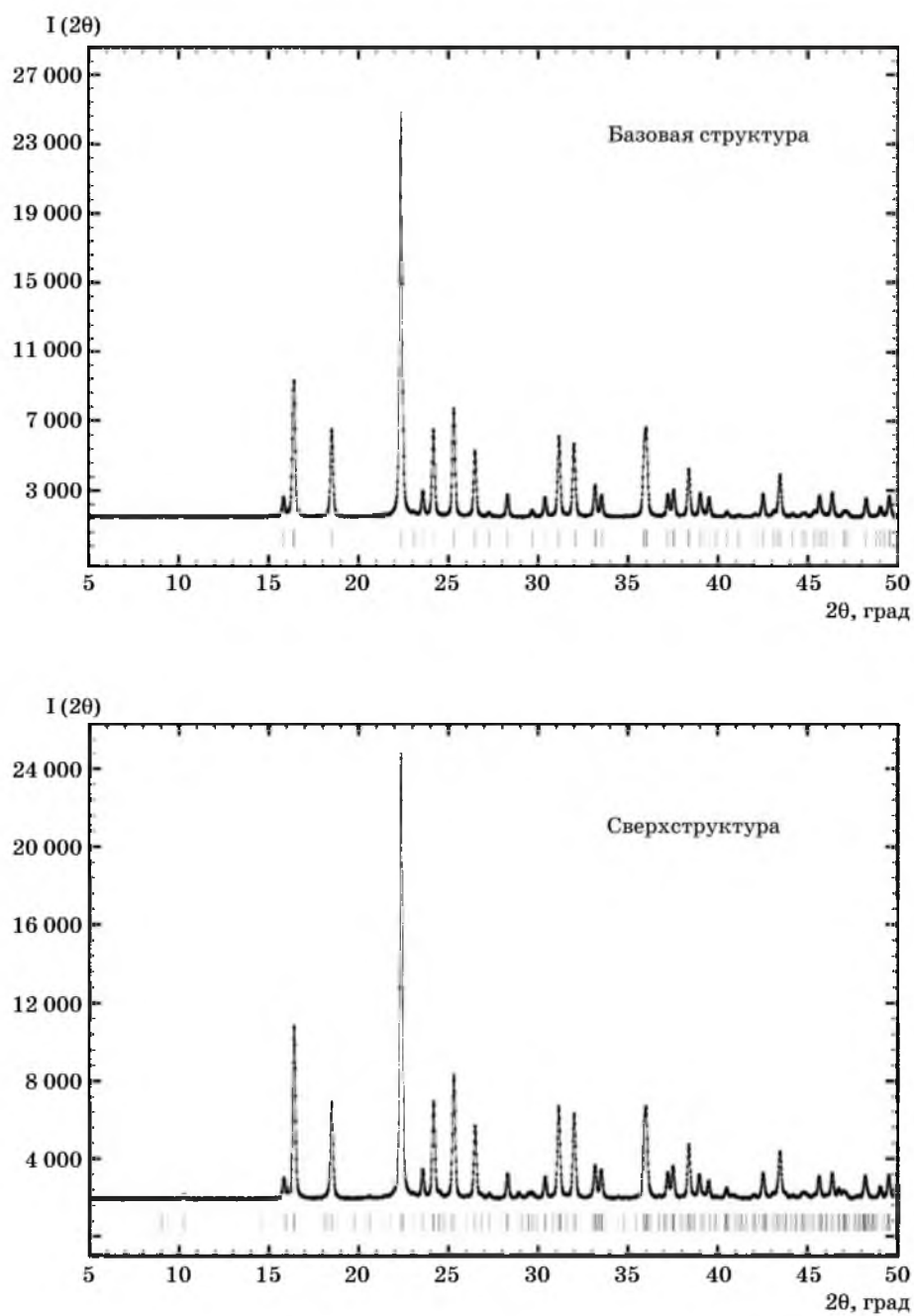


Рис. 3. Модельные рентгенограммы базовой структуры и сверхструктуры $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ в области углов рассеяния $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ ($R_{\text{exp}} \approx 0,02$)

Сходство обеих структур обуславливает близкое сходство их рентгенограмм, что видно из рис. 3. В связи с этим важными являются следующие вопросы: 1) какие отличительные черты рентгенограммы сверхструктуры могут быть использованы для ее идентификации? 2) могут ли эти черты быть обнаружены на фоне «шума»?

Как показывает сопоставление рентгенограмм сверхструктуры и базовой структуры, такие отличительные черты в виде дополнительных (аналитических) рефлексов существуют и принципиально могут быть использованы для идентификации сверхструктуры (рис. 4). Однако следует отметить, что рентгенограммы, которым соответствуют значения фактора $R_{\text{exp}} > 0,05$, практически не могут быть использованы для этой цели. Это связано с недостаточной статистикой счета, не позволяющей обнаружить малоинтенсивные аналитические рефлексы на фоне «шума». Следовательно, сверхструктура может быть обнаружена только при использовании экспериментальных данных с хорошей статистикой счета.

Ответ на вопрос, позволяют ли порошковые данные определить структурные характеристики сверхструктуры, дают результаты полнопрофильного анализа. В целом процесс уточнения структуры в условиях использования «мягких ограничений» протекал без особых проблем и отличался хорошей сходимостью. Для полного уточнения структуры потребовалось 90 циклов. На рис. 5 показано монотонное уменьшение фактора рассогласования R_{Bragg} в процессе уточнения. В результате сознательно искаженная нами структура приблизилась к реальной (табл.). Отметим, что при отказе от введения «мягких ограничений» процесс уточнения имел крайне неустойчивый характер.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование порошковых данных позволяет получать структурные характеристики полифосфатов $M(PO_3)_3-C$ с утроенной ячейкой методом полнопрофильного анализа. Однако точность их определения достаточно низка (табл.). Прежде всего, это обусловлено большим числом атомов в асимметрической ячейке и, как следствие, большим числом уточняемых параметров.

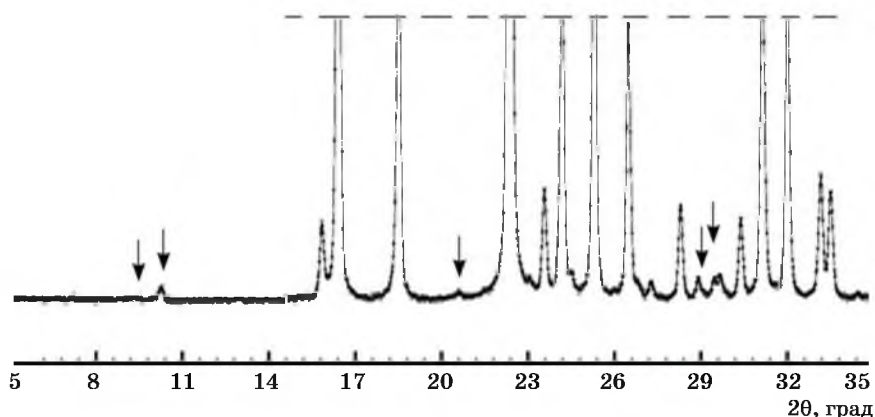


Рис. 4. Фрагмент рентгенограммы сверхструктуры $In(PO_3)_3$ с указанием рефлексов, отсутствующих в базовой структуре (модель с $R_{\text{exp}} \approx 0,02$)

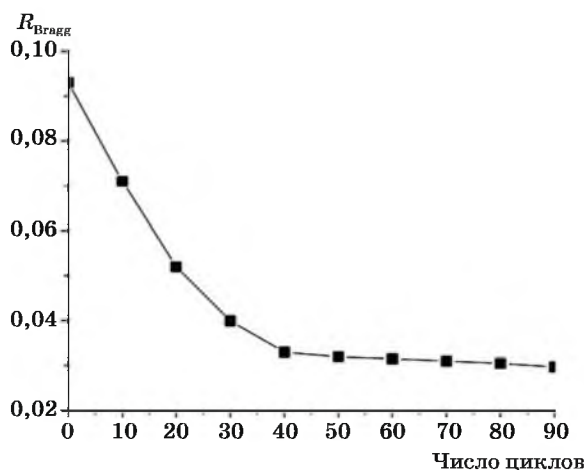


Рис. 5. Фактор рассогласования R_{Bragg} на разных стадиях уточнения сверхструктуры $\text{In}(\text{PO}_3)_3$

Эволюция длин некоторых связей (А) в процессе уточнения сверхструктуры $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (N — число циклов уточнения)

Тип связи	$N = 0$	$N = 90$	Данные работы [4]
In—O	1,89—2,32	1,97(4)—2,24(4)	2,092(3)—2,141(4)
$\text{P—O}_{\text{мост}}$	1,49—1,72	1,51(3)—1,62(3)	1,568(4)—1,603(4)
$\text{P—O}_{\text{ср}}$	1,38—1,62	1,45(6)—1,50(5)	1,470(3)—1,488(5)

Примечание. $\text{P—O}_{\text{мост}}$ и $\text{P—O}_{\text{ср}}$ — соответственно мостиковые и срединные связи P—O в полифосфатной цепи. Ввиду наличия в кристаллической структуре нескольких связей каждого типа, в таблице указан интервал значений длин связей.

Большое количество атомов — это значительная проблема в структурном анализе поликристаллов. Однако для сверхструктур существует возможность обойти эту проблему. Речь идет о возможности описания сверхструктуры в $(3+n)$ -мерном пространстве — т. е. как модулированные структуры. Аппарат описания модулированных структур работает с «усредненной» (т. е. маленькой) ячейкой и тем самым позволяет уменьшить количество уточняемых параметров. Этот путь представляется наиболее перспективным для повышения точности определения структурных параметров сверхструктур порошковым методом.

ВЫВОДЫ

1. Используя моделирование порошковых рентгенограмм сверхструктуры и базовой структуры полифосфата индия $\text{In}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$, изучена возможность порошкового метода для структурной характеристики сверхструктур $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ с утроенной ячейкой.

2. Установлено, что отличить рентгенограмму сверхструктуры от базовой структуры возможно только при статистике счета квантов рентгеновского излучения, соответствующей фактору $R_{\text{exp}} < 0,05$.

3. Показано, что при введении «мягких ограничений» на длины связей Р—О метод полнопрофильного анализа позволяет получать адекватные структурные характеристики сверхструктур $M(\text{PO}_3)_3\text{—C}$, однако точность их определения достаточно низка.

4. Точность определения структурных характеристик сверхструктур может быть повышена использованием аппарата описания их структуры в $(3+n)$ -мерном пространстве (модулированные структуры).

ЛИТЕРАТУРА

1. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, 2007.
2. Мурашова Е. В., Чудинова Н. Н., Илюхин А. Б. // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 229—232.
3. Палкина К. К., Максимова С. М., Чибискова Н. Т. и др. // Журн. структ. химии. 1993. Т. 38. С. 1270—1272.
4. Kan Ziguì, Cheng Wendan, Wu Dongsheng et al. // Jiegon Huaxue. 2005. Vol. 24. P. 1468—1475.
5. Rodriguez-Carvajal J. // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse, France, 1990. P. 127—132.
6. Rietveld H. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
7. Durif A. Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. New York and London: Plenum Press. 1995. 408 p.
8. Farrugia L. J. // J. Appl. Cryst. 1997. Vol. 30. P. 565—571.
9. Spek A. L. // J. Appl. Cryst. 2003. Vol. 36. P. 7—13.

УДК 541.183.12

Т. И. РАДКЕВИЧ, Н. А. САНКЕВИЧ, А. Н. ТРИФОНОВА,
А. В. РАДКЕВИЧ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ

ПРОТОННЫЕ БАРЬЕРЫ В СИСТЕМАХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИМЕР — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Расширение сферы применения природных и синтетических полифункциональных ионообменных материалов определяет необходимость разработки новых подходов в исследовании их свойств. При варьировании в широких пределах природы и концентрации сорбируемых компонентов, фоновых электролитов и кислотности среды существенно изменяется сорбционная способность этих материалов. Предсказуемость эффектов среды в системах такого рода ограничена. В связи с этим все большую значимость приобретает поиск методов, позволяющих с единых позиций оценивать наиболее существенные изменения характеристик сорбционных центров, степени

их взаимного влияния как во взаимодействии с сорбируемыми компонентами, так и в отклике на варьирование свойств контактируемой с сорбентом жидкой фазы.

Кислотно-основные характеристики сорбентов и растворов электролитов относятся к числу фундаментальных [1]. Они доступны количественному измерению. Это обеспечивает возможность выработки эффективных средств контроля структурно-химических изменений как в гомогенных, так и в гетерофазных системах.

Важной особенностью сорбентов всех разновидностей является развитая поверхность контакта со средой, поэтому кислотно-основные характеристики граничных слоев контактирующих фаз можно рассматривать в качестве ключевых при оценке сорбционной способности полимеров. Весьма существенно в этих условиях учитывать возможность взаимного влияния твердых и жидких фаз [2]. Сильные межмолекулярные, межмолекулярное и ион-молекулярное взаимодействия в зоне контакта фаз способны вызывать значительные изменения в строении надмолекулярных структур [2, 3] и связанных с этим структурно-чувствительных характеристик, из которых к числу наиболее важных можно отнести протолитические и донорно-акцепторные взаимодействия. Правомерно считать, что эти эффекты в рассматриваемых системах взаимозависимы.

В протолитических эффектах весьма важную роль играет ступенчато-прерывистый [1] характер взаимодействия протон — электрон. Это определяет реальность существования «микроскопических» [4] констант протонирования сорбционных центров, что составляет основу метода бренстедовской рК-спектроскопии, эффективно используемого в последнее время в исследовании сорбционных процессов [5, 6].

Коллективный характер протонного транспорта в полимерах с преобладанием функциональных групп гидрофильной природы [4, 7] приводит к усложнению ионообменного процесса. Проявляется это в первую очередь в нелинейной зависимости между степенью протонирования протофильных центров и протонной активностью жидкой фазы [8]. Уровень нелинейности данных функций можно рассматривать в качестве энергетической характеристики протонных барьеров, поскольку он количественно отражает изменения энергии замещения протона на положительный ион металла при изменении степени замещения протона на металл на один десятичный порядок [8].

В данной работе изучено влияние ионов щелочных и щелочно-земельных металлов на протолитические и сорбционные свойства синтетического фенолформальдегидного катионообменника АРП (алкилрезорциновый пенопласт [9]), обладающего высокой селективностью к ионам Cs^+ и Sr^{2+} , и гуминовых кислот, выделенных методом щелочной экстракции из верхового торфа.

Сходство этих материалов состоит в их полифункциональности и высокой значимости с точки зрения возможности производства дешевых сорбентов экологического назначения (очистка производственных отходов и загрязненных радионуклидами и тяжелыми металлами почв, моделирование процессов обмена протон — металл в природных объектах).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилрезорциновый пенопласт синтезирован в Лаборатории физико-химии полимерных материалов НИИ прикладных физических проблем А. Н. Севченко Белгосуниверситета. Для исследования сорбционных свойств материал измельчался и отбиралась фракция 0,1—0,25 мм. С целью удаления примесей органической природы измельченный образец трехкратно промывался водно-ацетоновой смесью (концентрация ацетона 0,3 мольных долей) при отношении массы сорбента (г) к объему промывной жидкости (см^3) 1 : 10 и времени контакта (при перемешивании) 10—12 ч. В том же режиме образец промывался также при содержании ацетона 0,8 мольных долей. Составы растворителей соответствовали экстремальным величинам теплот их смешения, что согласуется с максимальной растворимостью полярных и малополярных примесей.

Гуминовые кислоты были выделены из верхового торфа методом щелочной экстракции. Для этой цели навеска торфа (1025 г) заливалась 0,1 М раствором гидроксида натрия (20 дм^3). Время контакта (при периодическом перемешивании) составляло 5 сут. Экстракт был отделен от твердой фазы и обработан избытком раствора соляной кислоты (1 : 5) до pH 2. Масса выделенных гуминовых кислот составила 29,8 г.

Изучение протолитических свойств полученных образцов АРП и гуминовых кислот проводилось методом непрерывного потенциометрического титрования [9], что отвечает общепринятой методике исследования быстро протекающих протолитических процессов, в том числе и с участием высокодисперсных и пористых функциональных полимеров [6, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные путем непрерывного потенциометрического титрования экспериментальные данные, обработанные согласно [5], представлены на рис. 1 и 2.

Показатели кислотности (рК) функциональных групп сорбентов на приведенных диаграммах соотнесены с емкостными характеристиками процес-

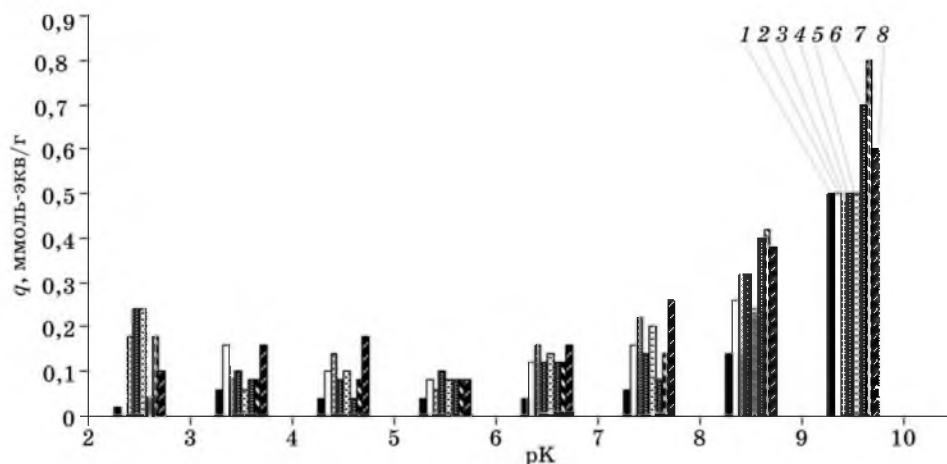


Рис. 1. рК-спектры АРП на фоне солей щелочных и щелочно-земельных металлов:
1 — Li^+ , 2 — Na^+ , 3 — K^+ , 4 — Rb^+ , 5 — Cs^+ , 6 — Ca^{2+} , 7 — Sr^{2+} , 8 — Ba^{2+}

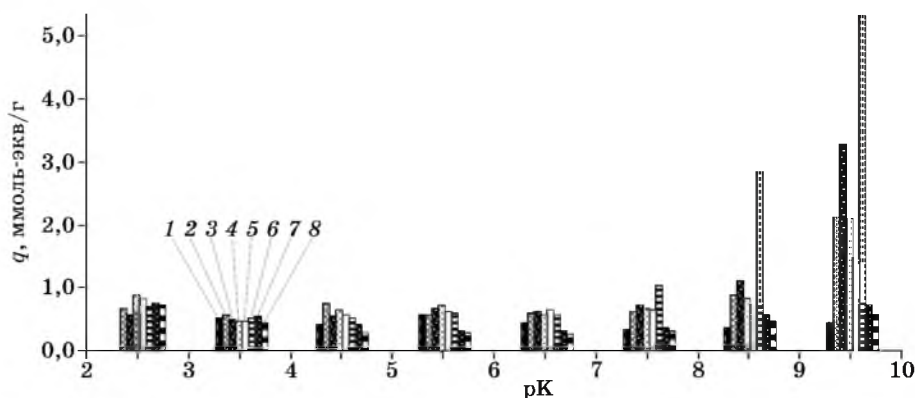


Рис. 2. рК-спектры гуминовых кислот на фоне солей щелочных и щелочно-земельных металлов:
1 — Li^+ , 2 — Na^+ , 3 — K^+ , 4 — Rb^+ , 5 — Cs^+ , 6 — Ca^{2+} , 7 — Sr^{2+} , 8 — Ba^{2+}

сов замещения протона на ион металла (q , ммоль-экв/г) при варьировании ионного радиуса и заряда металла в пределах двух групп элементов периодической системы (s -элементы).

Для обоих типов сорбентов характерен широкий диапазон величины констант кислотности — доступные измерению величины pK_a распределены в интервале 2—10. Особенностью сорбента АРП является относительно высокая емкость обмена в интервале рК 8—10 при четко выраженном преобладании величин q для двухзарядных металлов. Последнее соответствует высокому содержанию фенольных групп сорбента. При этом в случае обмена $\text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{2+}$ емкость в зависимости от радиуса катиона проходит через максимум, что, очевидно, связано с конкурирующим влиянием процесса образования гидроксокомплексов, наиболее характерным для ионов Ca^{2+} . Для ионов щелочных металлов в области pK_a 9—10 эффект ионного радиуса практически не проявляется, но по мере смещения в нейтральную и слабокислую области величины q заметно варьируются.

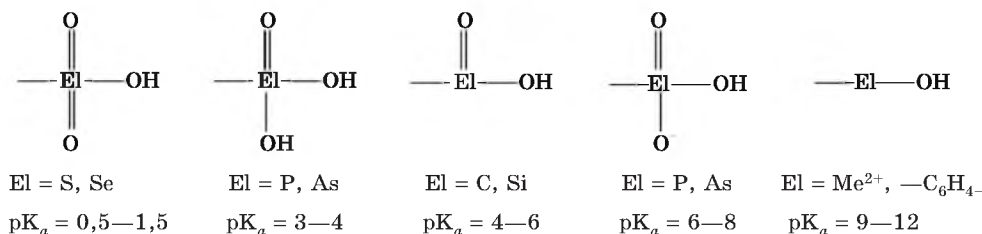
В случае гуминовых кислот (рис. 2) эффекты ионного радиуса в слабощелочной области проявляются в значительно большей мере. Так, в ряду Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} величины q относятся как 10 : 1,4 : 0,9. Для ряда Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ это соотношение составляет 1,4 : 6,4 : 10 : 6,4 : 4,5. По мере снижения кислотности среды емкость обмена приобретает размытый характер и влияние ионного радиуса и заряда несущественно.

Зависимость интенсивности переноса ионов металла в фазу сорбента от степени превращения функциональных групп из Н-формы в металл-форму принято характеризовать по величине углового коэффициента n в модифицированном уравнении Гендерсона — Хассельбаха (уравнение Грегора [8]), имеющего форму:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

где pH — показатель кислотности контактирующей с сорбентом жидкой фазы; α — степень превращения функциональных групп в металл-форму.

Параметр n принято считать [8] показателем, характеризующим уровень кооперативных взаимодействий в фазе функционального полимера. При этом ионогенные группы полимера могут быть представлены различными величинами pK_a , значения которых определяются степенью окисления и поляризационной способностью центрального атома функциональной группы:



Чем больше число электроотрицательных групп у центрального атома, тем большей силой кислотности обладает функциональная группа и, следовательно, ниже величина pK_a . Таким образом, распределение функциональных групп по величинам показателей pK и q , а также варьирование параметра n в уравнении Грегора определяются не только природой функциональной группы, но и химическими свойствами окружения. При этом эффекты кооперативности могут быть связаны как с электродонорной способностью функциональных групп, так и с коллективной природой водородных связей между молекулами воды и функциональными группами [3, 8]. Имеются основания полагать, что теми же эффектами определяются и функции протонных барьеров в композиционных ионизированных материалах [7].

В системах такого строения реализуется принцип суммирования величин электрических эффектов входящих в полимер полярных группировок, и это находит свое отражение как в характере pK -спектров бренстедовской кислотности, так и в особенностях функций «степень химической проработки системы — показатель кислотности».

На рис. 3 приведены примеры графического изображения функций Грегора. Для обоих исследуемых сорбентов при одной и той же природе металла, замещающего протон в процессе потенциометрического титрования, изломы на кривых $pH = f(a)$ соотносятся практически с одними и теми же уровнями кислотности жидкой фазы. Характерно при этом, что в щелочной и сильно кислой средах угловые коэффициенты рассматриваемых функций близки к единице. Это согласуется с законом действующих масс, на основе которого выведены уравнение Гендерсона—Хассельбаха и уравнение Грегора.

В интервале pH 3—9 характер зависимости pH от степени превращения протонированных функциональных групп в металл-форму контрастен по отношению к тем же функциям в щелочной и сильно кислой средах. Параметры нелинейности в данной области при замещении протона на ион Cs⁺ составляют 6,1 (АРП) и 5,1 (гуминовые кислоты).

Наблюдаемые эффекты отображают весьма сильное проявление водородной буферности сорбентов [5], что правомерно рассматривать как следствие формирования протонных барьеров [7]. Таким образом, действие ионов Cs⁺ в рассматриваемых системах проявляется как негативный фактор, существен-

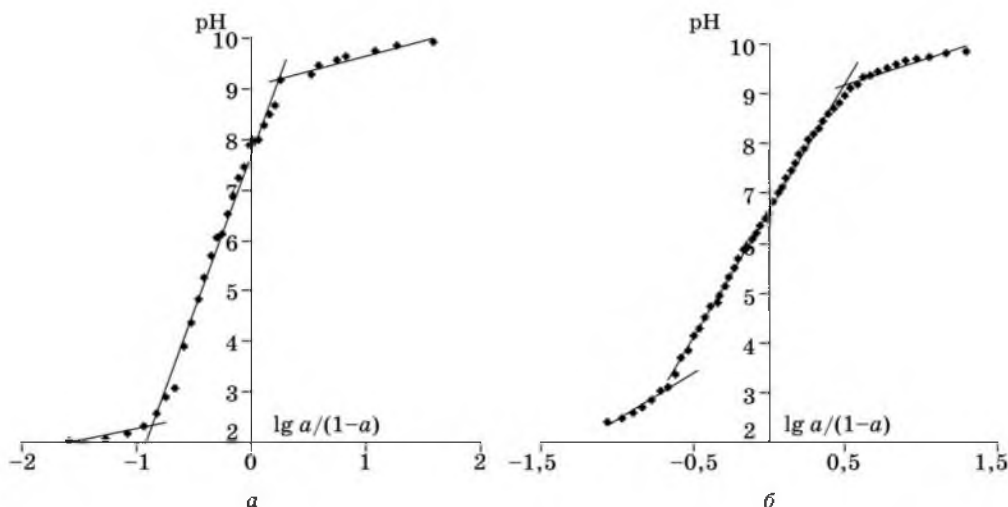


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования на фоне солей цезия в координатах Грегора.

ным образом влияющий на структурную организацию набухшего в воде сорбента. Для других щелочных и щелочно-земельных металлов на исследуемых сорбентах установлены сходные закономерности. Очевидно, наиболее существенная роль в формировании протонных барьеров принадлежит лабильным супрамолекулярным структурам, обусловленным сочетанием действия полярных групп сорбента и коллективной организации водородных связей в системе [3, 5].

Величины угловых коэффициентов функций Грегора [8], отвечающие интервалам рН, в которых линейность между pK_a и $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ соблюдается, приведены на рис. 4. Как видно, для изученных систем характерна четко выраженная общность форм рН-зависимости параметров n , которые правомерно рассматривать в качестве критериев, позволяющих сопоставлять энергетические уровни протонных барьеров, функционирующих при солевом воздействии на систему. Численное значение величины n соответствует приращению величины pK_a (ΔpK_a со знаком «+» или «-») при изменении $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ на единицу. Как показывают экспериментальные данные (рис. 4), эти приращения весьма существенны в областях рН, близких к нейтральным. В энергетическом аспекте они соответствуют уровню водородных связей.

В кислых и щелочных средах величины n отличаются от единицы в пределах $(-0,5) \text{—} (+1,7)$. Отрицательные величины ΔpK_a , характерные для систем обменивающихся ионов $H^+ - Cs^+$, $H^+ - Rb^+$, $H^+ - K^+$ и $H^+ - Na^+$, свидетельствуют о предпочтительности сольватирующих эффектов фазы сорбента (в отношении ионов щелочных металлов) в сравнении с внешним раствором. Исключение составляет Li^+ , для которого отрицательное значение ΔpK обнаруживается только в щелочной среде. В этом проявляется сходство Li^+ и Cs^+ .

Влияние ионного радиуса на величину параметра n иллюстрируют данные, приведенные на рис. 5. В кислой области прослеживается тенденция к снижению данного параметра с увеличением радиуса обменного противо-

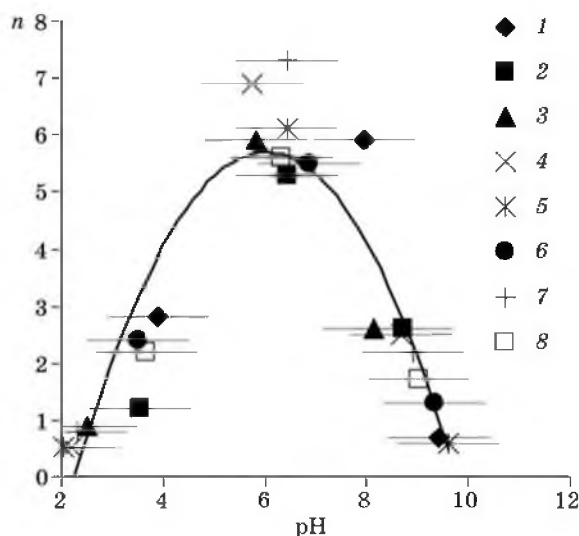


Рис. 4. Параметры Грегора в зависимости от pH жидкой фазы:

1 — Li^+ , 2 — Na^+ , 3 — K^+ , 4 — Rb^+ , 5 — Cs^+ ,
6 — Ca^{2+} , 7 — Sr^{2+} , 8 — Ba^{2+}

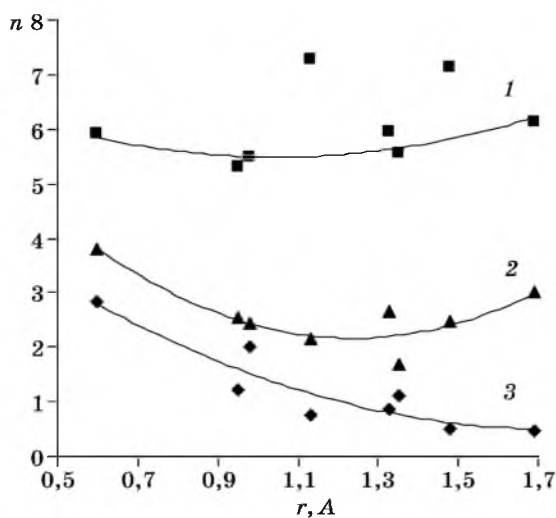


Рис. 5. Влияние ионного радиуса на параметры Грегора:

1 — pH 4 — 8, 2 — pH 8 — 9, 3 — pH 2 — 4

иона. С увеличением рН имеет место тенденция к изгибу кривой $n = f(r)$, что указывает на существенное влияние не только собственного, но и гидратированного катиона. В интервале рН 4—8 проявляется «расслоение» функций. Из общего набора противоионов выделяются необычно большими n ионы Rb^+ и Sr^{2+} , принадлежащие к 5 периоду Периодической системы Менделеева. Вероятно, это обусловлено появлением вакантных f -орбиталей в электронной оболочке данных катионов, имеющей конфигурацию инертного газа криптона. Таким образом, появляется возможность дополнительного донорно-акцепторного взаимодействия $\text{M} \leftarrow \text{L}$.

ВЫВОДЫ

1. С применением метода брэнстедовской рК-спектроскопии охарактеризованы протолитические и ионообменные свойства синтетического полифункционального сорбента алкилрезорцинового пенопласта и обладающих сходными показателями смесей гуминовых кислот.

2. Оценено влияние радиуса и заряда противоиона (катионы щелочных и щелочно-земельных металлов), а также протолитической активности фазы сорбента и внешнего раствора на емкостные и энергетические характеристики обмена протон — ион металла.

3. По уровням нелинейности функциональной связи между константами кислотности и степенью замещения протона на ион металла оценены области рН среды, характеризующиеся максимальными энергетическими ресурсами протонных барьеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нечипоренко А. П. // Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды: Материалы Междунар. конф. Минск, 1994. С. 31—33.
2. Залкин В. М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 9. С. 1638—1642.
3. Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Манелис Г. Б. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. 2006. № 4. С. 577—601.
4. Шатаева Л. К., Хавинсон В. Х., Ряднова И. Ю. Пептидная саморегуляция живых систем (факты и гипотезы). СПб., 2003. 222 с.
5. Shamrikova E. V., Ryazanov M. A., Vanchikova E. V. // Chemosphere. 2006. Vol. 65. P. 1426—1431.
6. Мечковский С. А., Козыревская А. Л., Божко О. В., Карпукович Н. В. // Выбранные научные работы БДУ. Минск, 2001. Т. 5. С. 536—547.
7. Цыганов А. Р., Гордеев А. М., Вильдфлуш И. Р. Биофизические основы рациональных способов внесения минеральных удобрений. Горки, 2006. С. 39—80.
8. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4, вып. 5. С. 625—638.
9. Пат. 1669171. Российская Федерация. МКИ C08J 9/09. Композиция для получения фенольного пенопласта. // Ксенофонтов М. А., Лапшин А. Н., Хатенко А. С., Островская Л. Е. Заявл. 11.07.89. Опубл. 04.07.93.

УДК 541.182:546.824-31

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, О. А. АЛИСИЕНОК,
И. М. ЖАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

Гидрозоли диоксида титана являются полупродуктами при получении нанопорошков, применяемых в качестве пигментов, наполнителей для бумаг и пластиков, адсорбентов, оптических, сенсорных и мембранных покрытий [1—3], фотокатализаторов и катализаторов в процессах разложения воздушных загрязнителей (NO_x , ароматические хлор-, фторсодержащие углеводороды), токсичных компонентов сточных вод [4—6]. Известно несколько методов синтеза гидрозолей диоксида титана: гидролиз тетрахлорида титана и последующее электрохимическое удаление хлора из раствора [2], гидролиз органических и неорганических производных титана с использованием в качестве стабилизатора различных кислот [1], получение диоксида титана в виде гидратированного осадка с последующей его пептизацией [3]. Наиболее важные свойства получаемых золей: размер, структура и заряд частиц, их стабильность во времени. Первый из упомянутых методов не позволяет получать золи, свободные от анионов хлора. Получение золей гидролизом алкоксидов титана — длительный (1—2 недели) процесс, к тому же они являются дорогими и не всегда доступными компонентами. К сожалению, сейчас отсутствует надежная и простая методика получения концентрированных золей диоксида титана, а золи, получаемые известными методами, характеризуются сравнительно низкой агрегативной устойчивостью.

Целью данной работы является исследование влияния условий получения золей и осадков TiO_2 , условий пептизации последних на свойства гидрозоля диоксида титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали два основных метода получения гидрозолей диоксида титана: гидролиз титансодержащего компонента с образованием золя и пептизацию предварительно полученных осадков гидратированного диоксида титана.

В первом случае титансодержащим компонентом являлся тетрабутоксид титана (ТБТ), к которому добавляли концентрированную хлороводородную кислоту ($[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,2$, где $[\text{H}]/[\text{Ti}]$ — молярное отношение водорода и TiO_2), а далее по каплям воду.

При получении золя TiO_2 вторым методом проводили осаждение диоксида титана карбонатом аммония в условиях интенсивного перемешивания из растворов тетра- или трихлорида титана, фильтрацию, промывку осадков до отрицательной реакции на ион хлора и последующую пептизацию при перемешивании в присутствии азотной кислоты ($[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,2—0,8$).

Удельную поверхность осадков, высушенных до постоянной массы при 120 °С, измеряли методом адсорбции фенола из раствора в гептане. Оптические характеристики золей были исследованы на спектрофотометре Metertech SP8001 при концентрации твердой фазы 0,2 мас. % TiO_2 [1] и затем рассчитаны эффективные диаметры частиц золей.

Фотокаталитическую активность золей TiO_2 оценивали по реакции разложения Родамина FL-BW — аминоксантенового красителя, широко применяемого в текстильной промышленности и являющегося нежелательным компонентом сточных вод и в этой связи значимым фактором в загрязнении окружающей среды. Начальная концентрация Родамина составила 10^{-5} М, концентрацию золя изменяли в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-4} М TiO_2 . В качестве источника УФ-излучения использована ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золи, полученные гидролизом ТБТ в присутствии хлороводородной кислоты и высушенные при комнатной температуре, обладали свойством самопроизвольно пептизироваться и сохранять размер частиц (10—15 нм) в течение 10 месяцев. Длительность процесса получения золя в данном случае составляла 7—9 дней. Поскольку сушка при комнатной температуре — длительный и малопродуктивный процесс, то проверена возможность дегидратации золей при более высоких температурах. Сушка золя при температуре 40 °С позволяла получать ксерогели, способные к пептизации, однако золь характеризовался повышенной мутностью и большим размером частиц (от 50 до 95 нм). Увеличение температуры сушки до 90 °С или СВЧ-обработка приводят к полной потере образцами способности к самопроизвольной пептизации.

В таблице представлены результаты исследования осадков гидратированного диоксида титана, полученных из растворов три- и тетрахлорида титана, используемых в дальнейшем для получения золей пептизацией. Все образцы

Условия осаждения и основные свойства TiO_2

Образец	Исходные компоненты	Конц. тв. фазы в пересчете на оксид, мас. %	pH	$S_{уд}$, м ² /г	Примечание
1	TiCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,7	7,4	249	осадок
2	TiCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,7	7,7	234	осадок
3	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2,2	8,0	245	осадок
4	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,5	6,0	214	осадок
5	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,6	5,0	—	осадок
6	TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3,7	4,5	208	гель

осажденного диоксида титана имеют развитую поверхность. Для осадка, полученного из тетрахлорида титана, прослеживается тенденция к росту удельной поверхности с увеличением pH осаждения. При этом концентрация дисперсной фазы снижается (до двух раз в условиях эксперимента), что может свидетельствовать о некотором увеличении дисперсности осадка. К тому же диоксид титана, полученный при pH 4,5, является гелеобразным в отличие от продуктов, осажденных при более высоких значениях pH, что позволяет предположить формирование в данных условиях агрегатов первичных частиц меньшего размера, которые будут пептизироваться с большей скоростью.

Пептизацию осадка диоксида титана, полученного из раствора трихлорида титана, проводили при концентрации диоксида титана в золе 5,8 мас. %. Так как для титана характерна высокая комплексообразующая способность, то принимали во внимание, что кислота, используемая в качестве стабилизатора, должна быть сильной, чтобы обеспечить необходимый заряд частиц золя, однако анион кислоты не должен образовывать прочных комплексов с титаном. В этой связи в качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой характеризуется минимальной комплексообразующей способностью по отношению к титану в ряду $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^-$ [3]. Значение H/Ti варьировали в интервале 0,2—0,8.

Как видно на рис. 1, пептизация осадка при концентрации кислоты, соответствующей $[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,2$, не приводит к образованию однородного золя в исследованном временном интервале (160 ч). Невысокий период стабильности золя и снижение его длительности при увеличении отношения H/Ti , по всей видимости, связаны с высокой концентрацией анионов NO_3^- . Оптимальным с точки зрения стабилизации свойств золя во времени на данном этапе

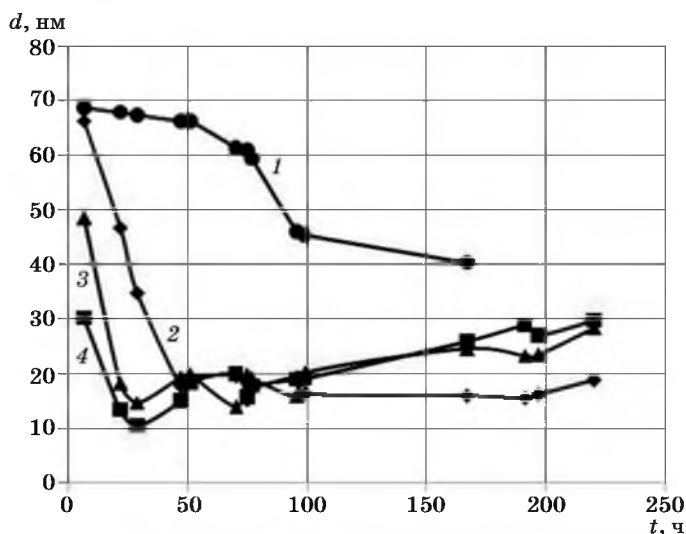


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты на изменение среднего эффективного диаметра частиц золя TiO_2 в процессе пептизации: $[\text{H}]/[\text{Ti}]$
1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8

можно считать количество кислоты, соответствующее $H/Ti = 0,4$, хотя скорость пептизации здесь ниже, по сравнению с $H/Ti = 0,8$.

Исследование пептизации осадков, полученных из $TiCl_4$, показывает, что при снижении pH раствора осаждения в ряду 8 — 6 — 5 — 4,5 скорость их пептизации увеличивается как в случае 1,5 %, так и 3 % золей (рис. 2), что, очевидно, связано с уменьшением размера частиц осадков, полученных при низких значениях pH дисперсионной среды. При этом независимо от pH раствора осаждения средний эффективный диаметр частиц золя составляет 10—20 нм.

Более высокая скорость пептизации 3 % золя в исследованном интервале значений pH раствора осаждения TiO_2 связана с тем, что при сохранении отношения $[H]/[Ti] = 0,8$ увеличивается абсолютное количество кислоты по

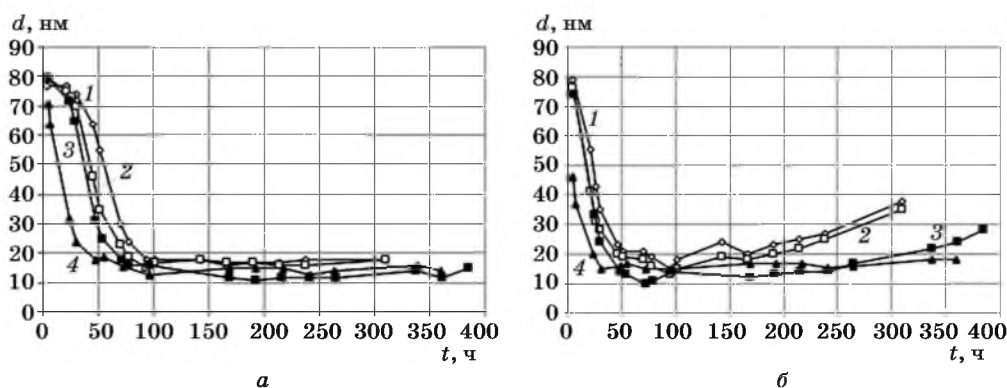


Рис. 2. Изменение среднего эффективного диаметра частиц золя TiO_2 от времени при $[H]/[Ti] = 0,8$ и различных pH осаждения: 1 — 8, 2 — 6, 3 — 5, 4 — 4,5. Концентрация TiO_2 : а — 1,5; б — 3 мас. %

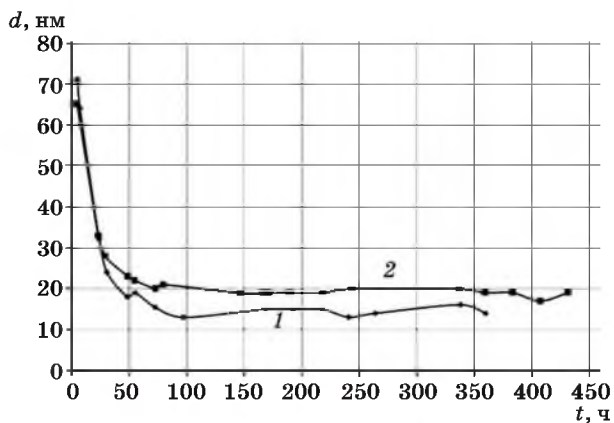


Рис. 3. Влияние длительности старения осадка на изменение среднего эффективного размера частиц золя: 1 — 9 сут., 2 — 59 сут.

сравнению с 1,5 % золями. Однако такие золи, как видно на рис. 2, б, проявляют меньшую устойчивость и достаточно быстро укрупняются. Через 200 ч в 3 % золях частично образуется белый осадок.

Как видно на рис. 3, скорость пептизации гидратированного осадка после хранения в закрытой емкости в течение 9 и 59 сут. практически не изменяется, а размер частиц золя при этом увеличивается до 20 нм.

Введение в золь, содержащий 3 % TiO_2 и имеющий $[\text{H}]/[\text{Ti}] = 0,8$, раствора нитрата циркониила в количестве 0,087 мас. % повышает агрегативную устойчивость золей. Дальнейшее увеличение концентрации нитрата циркониила в два раза приводит к уменьшению скорости пептизации осадков диоксида титана, при этом их агрегативная устойчивость увеличивается незначительно (рис. 4).

На рис. 5 показано изменение степени разложения Родамина FL-BW в зависимости от времени облучения в присутствии наночастиц диоксида титана. В холостом опыте степень разложения Родамина (кривая 5) составляет около 30 %. В присутствии золя диоксида титана скорость разложения значительно увеличивается и через 1,5 ч степень разложения Родамина FL-BW составляет более 80 % при концентрации TiO_2 10^{-4} моль/дм³. Несмотря на высокую фотокаталитическую активность золь диоксида титана, использование его в реальных процессах затруднено из-за невозможности отделения катализатора от субстрата после протекания реакции. Возможное решение этой проблемы — использование композитов со структурой ядро—оболочка, где диоксид титана, сохраняя небольшой размер частиц, распределен на поверхности частиц диоксида кремния, размеры которых превышают несколько сотен нанометров. Такой продукт легко фильтруется, что позволит значительно упростить процессы разделения компонентов системы. В данном аспекте проведенные исследования фотокаталитической активности можно рассматривать как предварительные, предшествующие исследованию покрытых структур.

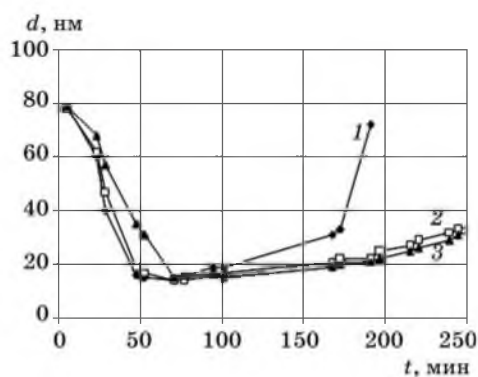


Рис. 4. Изменение скорости пептизации и агрегативной устойчивости золей TiO_2 при введении нитрата циркониила: концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (мас. %): 1 — 0; 2 — 0,087; 3 — 0,177

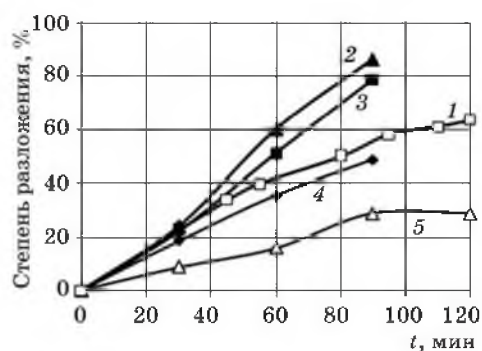


Рис. 5. Динамика разложения Родамина FL-BW золем TiO_2 различной концентрации (моль/дм³): 1 — 10^{-4} ; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-4} ; 4 — $5 \cdot 10^{-5}$; 5 — без TiO_2 ; 1 — рутил; 2—4 — золь TiO_2

ВЫВОДЫ

1. Получены золи диоксида титана с использованием производных титана различной природы. Размер частиц золь находится в интервале 10—20 нм, концентрация TiO_2 в растворе — до 40 мас. % в случае тетрабутоксид титана с промежуточной сушкой золя при температуре 20—25 °С и 1,5—5,8 мас. % при использовании хлоридов титана в качестве прекурсоров.

2. По технико-экономическим показателям наиболее перспективным является получение золя диоксида титана пептизацией осадка, полученного из три- или тетрагидрохлорида титана при низких значениях pH осаждения. В данном случае можно получать наиболее чистые золи в течение 4—5 сут., в то время как продолжительность процесса в случае органических производных больше в два раза.

3. Скорость пептизации осадков растет с увеличением количества вводимой кислоты, причем стабильность золя уменьшается.

4. Агрегативную устойчивость золя можно повысить введением на этапе пептизации осадка TiO_2 ионов циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлова-Веревкина О. Б., Политова Е. Д., Назаров В. В. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61, № 3. С. 389—392.
2. Шарыгин Л. М., Малых Т. Г., Логунцев Е. Н., Штин А. П. // Журн. прикл. химии. 1980. № 6. С. 1277—1281.
3. Мальченко С. Н., Есмаиел Е., Ивановская М. И. и др. // Неорган. матер. 1991. Т. 37, № 11. С. 2327—2331.
4. Павлова-Веревкина О. Б., Рогинская Ю. Е., Лопухина Г. В., Перцов А. В. // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58, № 6. С. 801—811.
5. Локин Э. П., Седнева Т. А. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 8. С. 1238—1241.
6. Jing-yu Wang, Jun-xia Yu, Zhi-hong Li et al. // Semicond. Sci. Technol. 2005. Vol. 20. P. 36—39.

УДК 541.135

А. К. БОЛВАКО, А. А. ЧЕРНИК,
И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Широкое распространение анодных электродных материалов на основе PbO_2 обуславливает интерес к возможности повышения их электрокаталитической активности [1]. Свойства $\beta\text{-PbO}_2$ как анодного материала в значительной степени зависят от структуры, морфологии и фазового состава активного покрытия, а также наличия допирующих добавок различной природы [2]. Использование допирования позволяет существенно увеличить электроката-

литическую активность PbO₂ в процессах окисления Mn²⁺ [3], Cr(III) [4], диметилсульфоксида, толуола, фенола [5], этилендиаминтетрауксусной кислоты [6], электрохимического синтеза озона [7], которые обусловлены процессом переноса кислорода, высоким перенапряжением кислорода на PbO₂, образованием активных радикалов ·ОН на поверхности электрода.

Электрохимический синтез PbO₂, как правило, проводят из разбавленных растворов Pb²⁺ в среде хлорной [3] либо азотной [5, 7, 8] кислот. При этом в качестве подложки используются благородные металлы или платинированный титан. В работах [9—11] было показано, что коррозионно-стойкие, обладающие высокой каталитической активностью аноды возможно синтезировать из борфтористоводородных электролитов на графитовой основе.

В работе [12] было показано, что в присутствии соединений олова в диоксиде свинца изменяется стехиометрическое соотношение Pb : O в кристаллической решетке PbO₂, что оказывает существенное влияние на электрохимические свойства PbO₂-анодов.

Многие реакции переноса кислорода, в частности процессы окисления органических веществ, протекают с большей скоростью, если в качестве фонового электролита используется серная кислота [13]. Поэтому было изучено электрохимическое поведение синтезированных PbO₂/SnO₂ анодов в растворах H₂SO₄ с целью определения их электрокаталитической активности в анодном процессе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы PbO₂/SnO₂ электрохимически осаждались на подложке из графита марки МПГ-6 с видимой площадью поверхности 1—4 см² при постоянном перемешивании электролита согласно [14, 15]. В качестве катодов использовались свинцовые пластины. Наиболее прочно сцепленные с основой, гладкие и беспористые покрытия, с дефектной структурой, образованной обогащенными оловом кристаллитами размером до 10 мкм, были получены из раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ Sn²⁺. Максимальный выход по току анодной композиции при толщине покрытия до 1 мм составлял 94—96 %, что обусловлено протеканием парциальной реакции выделения кислорода.

Для проведения поляризационных измерений использовали потенциостат IPC Pro-M с установкой вращающегося дискового электрода ВЭД-06. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке. Термостатирование осуществляли с помощью термостата UTU-2/77 с точностью 0,2 °C. Рабочий электрод — углесталловый с видимой площадью поверхности 0,06 см². В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода.

Анализ морфологии синтезированных покрытий и элементный анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201; исследование кристаллографической структуры образцов осуществляли с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в излучении CuK_α.

Определение гетерогенной константы скорости (k , см/с) и эффективного числа электронов электродного процесса (n) осуществляли по уравнению Кутецакого — Левича [13]:

$$\frac{1}{I/SC} = \frac{1}{nkF} + \left(\frac{1}{0,62nD^{2/3}\nu^{-1/6}} \right) \left(\frac{1}{\omega^{1/2}} \right),$$

где I — ток, А; S — площадь поверхности диска, см²; C — объемная концентрация реагента, моль/см³; F — постоянная Фарадея, 96 480 Кл/моль·экв; ω — скорость вращения, рад/с; D — эффективный коэффициент диффузии реагента, см²/с; ν — кинематическая вязкость раствора, см²/с. Значения D и ν были приняты на основании данных [13].

Энергию активации (E_a) при различных температурах (T) определяли согласно уравнению Аррениуса аналогично [2] из соотношения:

$$\lg i = - \frac{E_a}{2,303RT} + const,$$

где i — плотность тока, R — универсальная газовая постоянная.

Для приготовления всех растворов использовались реактивы квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» и бидистиллированная вода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния концентрации H_2SO_4 на электрохимическое поведение PbO_2/SnO_2 осуществляли с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). На рис. 1 представлены ЦВА кривые в электролите с различной концентрацией H_2SO_4 .

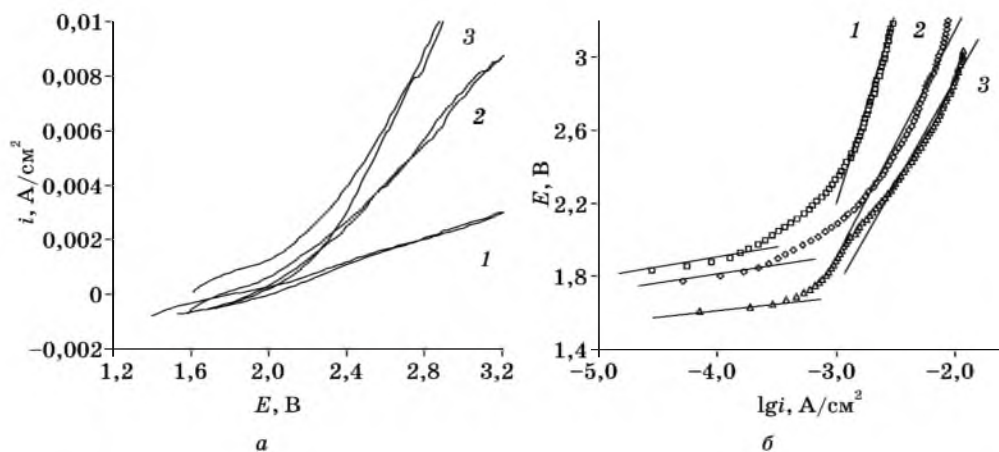
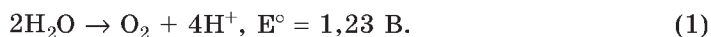


Рис. 1. Циклические вольтамперометрические кривые для PbO_2/SnO_2 -электрода, полученные при скорости развертки 100 мВ/с, прямой и обратный ход (а) и поляризационные кривые в тафелевских координатах (б) в растворах H_2SO_4 с концентрацией: 1 (1); 2 (2); 5 моль/дм³ (3)

Заметный анодный процесс наблюдается при потенциале около 2 В в 1 М растворе H₂SO₄. При этом процесс протекает со значительным перенапряжением. С ростом концентрации кислоты начало электродного процесса сдвигается в катодную сторону на 100—300 мВ.

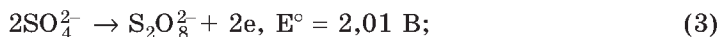
Как следует из рис. 1, при изменении концентрации серной кислоты в значительной степени изменяется скорость анодного процесса. До потенциалов 2,0—2,2 В наблюдаются незначительные токи, что может быть обусловлено началом адсорбции кислородсодержащих частиц на поверхности и началом образования кислорода по реакции:



Значительное смещение потенциала начала интенсивного анодного процесса в электроположительную сторону обусловлено высоким значением перенапряжения выделения кислорода на PbO₂. Как следует из рис. 1, б, поляризационные кривые в тафелевских координатах имеют излом в области 2,1—2,3 В, что может свидетельствовать об изменении механизма суммарного процесса. Увеличение скорости анодного процесса наблюдается при потенциалах более 2,2 В. При этом может происходить адсорбция на поверхности серосодержащих радикалов ·HSO₄ и ·SO₄, а также возможно начало образования озона по реакции:



Изменение скорости анодной реакции в зависимости от концентрации серной кислоты (рис. 1) может быть обусловлено участием в анодном процессе сульфат-анионов [9]:



При увеличении концентрации H₂SO₄ от 1 до 5 моль/дм³ скорость анодного процесса возрастает приблизительно в 3 раза при потенциале 2,5 В.

Для определения эффективной энергии активации анодного процесса в 2 М растворе серной кислоты были получены квазистационарные поляризационные кривые при температурах 16—45 °С (рис. 2).

Как следует из рис. 2, с ростом температуры на 30 °С поляризация анодного процесса снижается на 200—300 мВ, что хорошо согласуется с данными [2] для PbO₂, допированного фтором.

Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса в 2 М растворе H₂SO₄ от потенциала приведена на рис. 3. Как следует из приведенных данных, зависимость энергии активации от потенциала имеет экстремальный вид и при потенциалах 2,2—2,4 В кривая выходит на плато на уровне 20—30 кДж/моль. Численное значение энергии активации для PbO₂/SnO₂ больше соответствующей энергии активации для чистого PbO₂, синтезированного из нитратного электролита [2], но сопоставимо со значениями энергии активации анодного процесса на PbO₂, синтезированном из борфтористоводородного электролита [10].

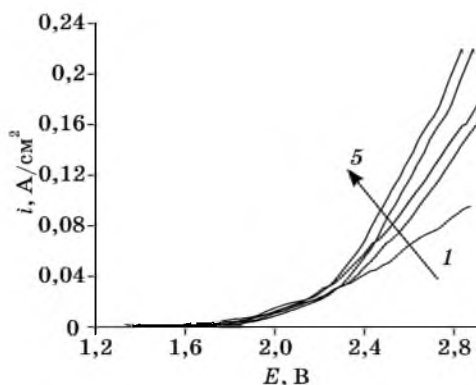


Рис. 2. Поляризационные кривые для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в 2 М растворе H_2SO_4 при температурах, °C: 1 — 16; 2 — 30; 3 — 35; 4 — 40; 5 — 45

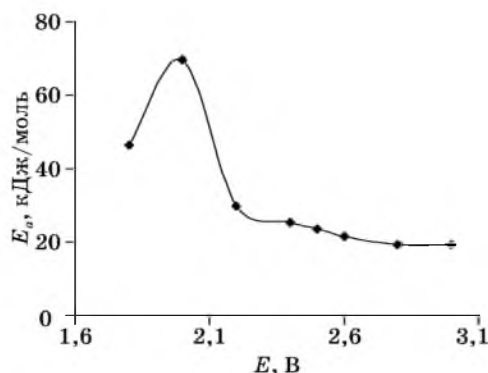


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса от потенциала в 2 М растворе H_2SO_4 для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$

Для выявления влияния диффузионных ограничений на анодный процесс были проведены исследования с помощью вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Композиция $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ анодно осаждалась на ВДЭ при плотности тока 1 А/дм^2 в течение 30 мин. Как следует из рис. 4, увеличение скорости вращения ВДЭ интенсифицирует анодный процесс при потенциалах более 2 В, что может свидетельствовать о влиянии диффузионной составляющей.

Как следует из рис. 5, графики Коутецкого — Левича для суммарного анодного процесса на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в 2 М растворе H_2SO_4 удовлетворительно линейризируются, что позволяет оценить величину константы скорости анодной реакции. При этом, как следует из рис. 5, происходит значительное измене-

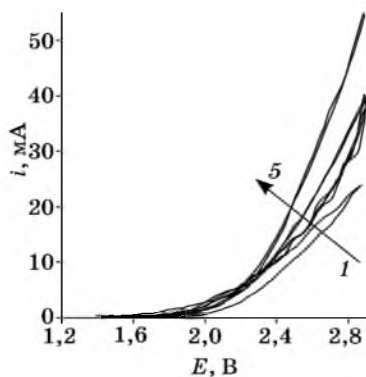


Рис. 4. Циклические вольтамперометрические кривые для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электрода, полученные при скорости развертки 100 мВ/с в 2 М растворе H_2SO_4 при скоростях вращения, об/мин: 1 — 1000; 2 — 2000; 3 — 3000; 4 — 4000; 5 — 6000

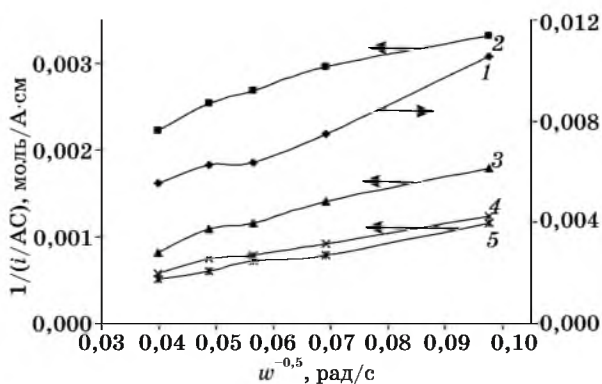


Рис. 5. Графики Коутецкого — Левича для анодного процесса в 2 М растворе H_2SO_4 в случае электрода $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$. Анодный потенциал, В: 1 — 2,2; 2 — 2,4; 3 — 2,7; 4 — 2,9; 5 — 3,1

ние углов наклона зависимостей при увеличении анодного потенциала от 2,2—2,4 В до 2,9—3,1 В. Малый угол наклона графика при потенциалах 2,2—2,4 В может быть обусловлен тем, что процесс адсорбции и начало образования O_2 (реакция 2) подвержен влиянию диффузии в незначительной степени. В этой области потенциалов происходит пассивация поверхности электрода электроактивными частицами. При потенциалах, превышающих 2,4 В, возможна адсорбция и увеличение влияния серосодержащих радикалов на анодный процесс (реакции 3, 4). Как следует из рис. 5, гидродинамические условия оказывают значительное влияние на анодный процесс при 2,4—3,1 В, а также значительно увеличивается общая скорость электродного процесса. Можно предположить, что интенсификация подвода сульфат-анионов к поверхности электрода вызывает увеличение их поверхностной концентрации, и, как следствие, возрастают парциальные токи образования пероксосоединений (реакции 3 и 4), может также ускоряться процесс образования озона.

Данные, полученные с помощью ВДЭ, хорошо согласуются с зависимостью энергии активации от потенциала. При потенциалах 2,2—2,6 В суммарный анодный процесс протекает в кинетической области и характеризуется меньшими значениями констант скорости реакции (табл.) по сравнению с областью потенциалов 2,7—3,1 В.

Изменение энергии активации в зависимости от потенциала и влияние гидродинамических условий на анодный процесс подтверждается данными о величине выхода по току (ВТ) озона от анодного потенциала.

Как следует из рис. 6, зависимость ВТ озона от анодного потенциала для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в 2 М растворе имеет экстремальный вид. При потенциалах

Зависимость константы скорости анодной реакции от потенциала

Потенциал, В	$n \cdot k$, см/с
2,2	$5,46 \cdot 10^{-3}$
2,4	$6,48 \cdot 10^{-3}$
2,7	$3,45 \cdot 10^{-2}$
2,9	$1,04 \cdot 10^{-1}$
3,1	$1,04 \cdot 10^{-1}$

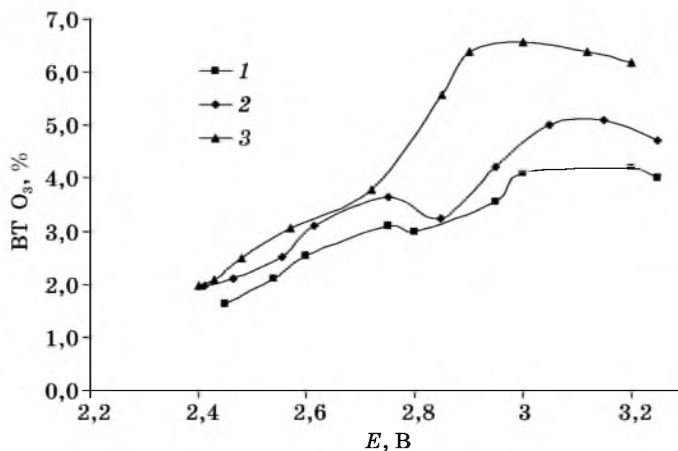
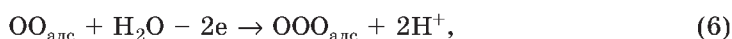
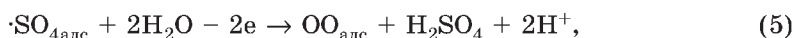


Рис. 6. Зависимость выхода по току озона от анодного потенциала для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в растворе H_2SO_4 , моль/дм³:
1 — 1; 2 — 2; 3 — 5

2,4—2,7 В не наблюдается значительного влияния концентрации кислоты на величину ВТ O_3 , но при потенциалах, более электроположительных, чем 2,8 В, увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к возрастанию выхода по току озона. Анализируя данные таблицы, можно видеть, что значительное увеличение скорости суммарного анодного процесса происходит при потенциалах 2,9—3,1 В, и на зависимостях ВТ — E при данных значениях потенциалов фиксируются максимальные значения ВТ озона. Следовательно, увеличение скорости суммарного анодного процесса обусловлено в том числе и возрастанием парциальных токов образования озона.

Влияние концентрации H_2SO_4 на ВТ озона может быть связано с увеличением поверхностной концентрации сульфат-анионов при увеличении их объемной концентрации в растворе электролита и участием адсорбированных серосодержащих частиц SO_4^{2-} и HSO_4^- в реакции переноса кислорода по схеме [11]:



Как следует из рис. 3, при потенциалах 2,8—3,1 В суммарный анодный процесс лимитируется диффузионными ограничениями доставки частиц к поверхности электрода, и наибольшее влияние на процесс разряда-ионизации будут оказывать гидродинамические условия (что подтверждается данными, приведенными на рис. 4) и концентрация серной кислоты (рис. 1, 6).

Помимо того, что серосодержащие частицы SO_4^{2-} и HSO_4^- могут принимать участие в образовании озона, они, вероятно, могут оказывать стабилизирующее действие на кислородные соединения типа $-O-O-$, ингибируя реакцию их разрушения по схеме [11]:



Для оценки стабильности синтезированных анодных материалов при анодной поляризации в сернокислых растворах были проведены коррозионные испытания покрытий. Как следует из микрофотографий, представленных на рис. 7, после 50 ч поляризации в 2 М растворе H_2SO_4 морфология поверхности значительно изменяется. Вероятно, в первую очередь происходит разрушение поверхностных кристаллических образований (рис. 7, а).

На основании данных элементного анализа, при анодной поляризации происходит изменение состава поверхности. При незначительном изменении содержания Pb (40,9 и 37,27 ат. % до и после коррозионных испытаний соответственно) возрастает содержание в поверхностном слое кислорода (с 31,94 до 46,35 ат. %) и поверхность значительно обедняется оловом (3,5 и 0,06 ат. % до и после испытаний) и фтором (1,86 и 0,17 ат. % соответ-

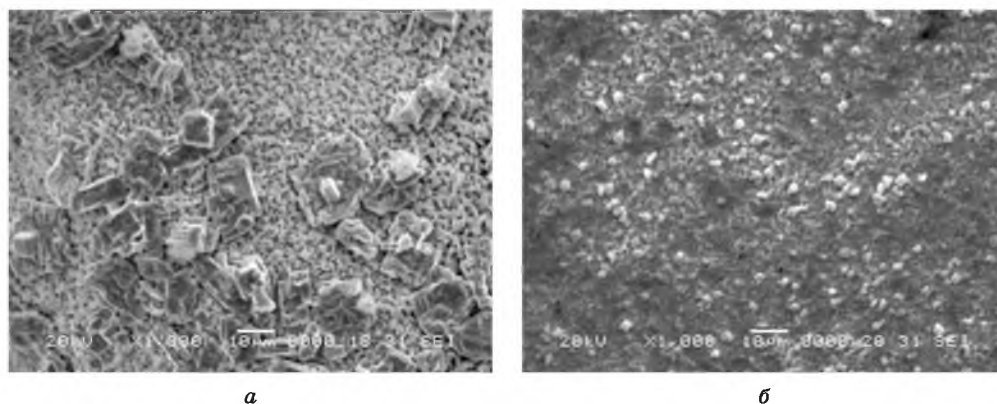


Рис. 7. Микрофотографии $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ до поляризации (а) и после 50 ч поляризации в 2 М растворе H_2SO_4 (б)

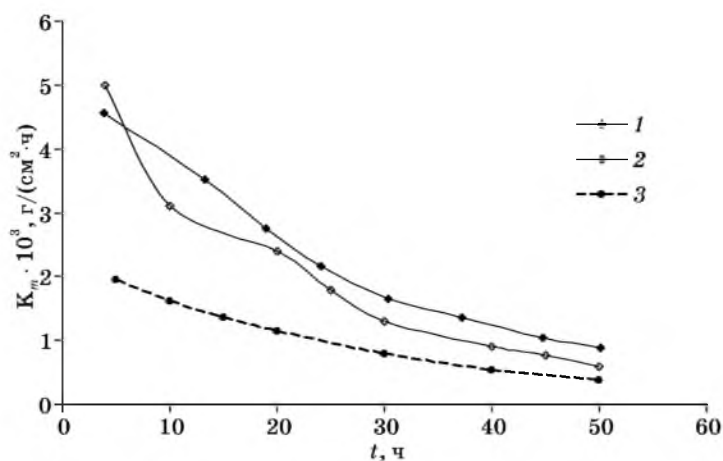


Рис. 8. Зависимость массового показателя коррозии от времени при различной токовой нагрузке в 2 М растворе H_2SO_4 :
1 — PbO_2 (500 mA/cm^2) [9]; 2 — $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ (500 mA/cm^2);
3 — $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ (200 mA/cm^2)

ственно). Это свидетельствует о том, что преимущественно происходит переход в раствор катионов олова с одновременным насыщением поверхностного слоя PbO_2 кислородом. Соотношение $\text{Pb} : \text{O}$ в неполяризованном образце и образце после анодной поляризации в течение 50 ч увеличивается в 1,3–1,5 раза. На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что основной кристаллографической формой активного покрытия остается $\beta\text{-PbO}_2$.

На рис. 8 приведена зависимость массового показателя коррозии от продолжительности электролиза в 2 М растворе H_2SO_4 . Как следует из рис. 8,

PbO₂/SnO₂ анод обладает повышенной коррозионной устойчивостью по сравнению с PbO₂ [9]; при токовой нагрузке 200 мА/см² величина K_m составляет около $2 \cdot 10^{-3}$ г/см²ч в течение первых 10 ч электролиза и в дальнейшем снижается.

ВЫВОДЫ

1. На основании данных о зависимости эффективной энергии активации от анодного потенциала и анализа влияния гидродинамических условий на суммарный анодный процесс установлено, что образование озона на электроде PbO₂/SnO₂ может протекать с участием сульфат-анионов. При этом в области потенциалов до 2,4—2,6 В наблюдается область пассивации, а при потенциалах, более электроположительных, чем 2,7 В, процесс протекает в диффузионной области.

2. Синтезированные покрытия обладают повышенной коррозионной устойчивостью в растворах серной кислоты и могут найти применение в электрохимических производствах в качестве электродного материала с высокой электрокаталитической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н. В., Касаткин Э. В. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4. С. 448—460.
2. Shaoping T., Tieming Z., Chun'an M. A. // Chinese J. Chem. Engin. 2008. Vol. 16. P. 885—889.
3. Mohd Y., Pletcher D. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. P. D97—D102.
4. Devilliers D., Dinh Thi M. T., Mahe E., Le Xuan Q. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 4301—4309.
5. Andrade L. S., Rocha-Filho R. C., Bocchi N. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 153. P. 252—260.
6. In-Hyeong Yeo, Yoon Sun Lee, Sun-II Mho, Johnson D. C. // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol. 139. P. L49—L50.
7. Xiang Li, Wang J., Guo L., Luo X. // App. Surf. Sc. 2008. Vol. 254. P. 6666—6670.
8. Velichenko A. B., Amadelli R., Zucchini G. L. et al. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 4341—4350.
9. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 284—288.
10. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 289—292.
11. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 4. С. 436—441.
12. Delmastro A., Maja M. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. P. 2756—2760.
13. Feng J., Johnson D. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 3328—3337.
14. Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. // Вестн. Нац. техн. ун-та Украины «Харьковский политехнический институт». 2008. № 39. С. 18—22.
15. Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. // Свиридовские чтения: Сб. статей. 2008. Вып. 4. С. 199—204.

УДК 532:135

Л. С. ЕЩЕНКО, Е. В. КОРОБКО,
Н. А. БЕДИК

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Применение электрореологических суспензий (ЭРС) для различных технических целей весьма перспективно, в частности, они смогут заменить часть используемых жидкостей для гидравлических систем. Возможность управления в широком диапазоне вязкопластичными свойствами, с одной стороны, и простота изготовления индуктора электрического поля — с другой, позволяет создавать легкие и надежные вибро- и шумопоглощающие конструкции, использующие ЭРС как составной элемент. Уже разработаны и внедряются различные гидравлические устройства на основе ЭРС, такие как гидроприводы роботов, тормоза, клапаны без движущихся деталей и др. Однако, несмотря на заманчивые перспективы гибкого управления течением электрочувствительных сред, последние до сих пор не получили значительного применения. Отчасти это объясняется отсутствием достаточно эффективных рецептов электрореологических композиций, по своим эксплуатационным свойствам удовлетворяющих запросу пользователей в широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, влажности и т. д.).

Обычные электрореологические суспензии состоят из твердых частиц дисперсной фазы, непроводящей жидкости и, при необходимости, добавок ПАВ и активаторов. Дисперсная фаза выполняет главную роль в обеспечении высокого реологического отклика на электрическое воздействие. Известно, что диэлектрическая проницаемость и поверхностная проводимость твердых частиц должны быть существенно выше, чем у дисперсионной среды [1, 2]. Благодаря этому при наложении электрического поля на границе раздела фаз возникает разность потенциалов. Частицы наполнителя поляризуются, что приводит к формированию двойного электрического слоя и ориентации электрических моментов частиц вдоль силовых линий поля. Вследствие взаимодействия поляризованных частиц между электродами формируются мостиковые структуры. Дисперсной фазой могут служить водосодержащие соединения, такие как гидратированные оксиды металлов, алюмосиликаты, силикагель, аэросил, диатомит и др. Одним из перспективных и малоизученных направлений создания высокоэффективных электрореологических суспензий является использование в качестве дисперсной фазы высокодисперсных материалов. В этой связи особое внимание привлекают гидратированные оксиды металлов, в частности алюминия.

Согласно литературным данным [3] из всех известных оксидов и гидроксидов алюминия устойчивые гидрозоли образует только кристаллический

оксигидроксид γ - AlOOH (бемит). Ранее [4] было высказано предположение, что молекулы воды, локализованные в межслоевом пространстве решетки бемита, являются активаторами частиц дисперсной фазы, создавая ее повышенную проводимость. Исходя из этого, целью данной работы явилось получение наполнителей ЭРС на основе высокодисперсного пептизированного и непептизированного псевдобемита, в котором вода является активатором и способствует проявлению электрореологического эффекта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидратированные оксиды алюминия, в частности псевдобемит, получали золь-гель методом, основой которого является процесс гидролитической поликонденсации гидроксо соединений алюминия, приводящий к образованию полиядерных гидроксокомплексов, агрегация которых приводит к формированию зародышей и появлению частиц малых размеров. Гидратированный оксид алюминия получали путем осаждения с использованием растворов сульфата алюминия и гидроксида аммония. Значение pH в процессе синтеза было постоянным и составляло 9,0—9,2. Образовавшуюся гелеобразную массу подвергали старению в гидротермальных условиях при температуре 100 °C в течение 10—12 ч. В результате старения происходило разделение твердой и жидкой фазы, т. е. образовывался осадок, который отделяли от жидкой фазы фильтрованием, затем его отмывали от сульфат-ионов. Часть осадка сушили при 80 °C до постоянной массы, а часть пептизировали. Пептизацию осуществляли путем добавления к осадку раствора кислоты (HCl или H_3PO_4) в мольном соотношении кислота: Al_2O_3 , равном 1 : 10, после чего смесь тщательно перемешивали, выдерживали в течение 10—12 ч и сушили. После сушки образцы измельчали и просеивали. Некоторые образцы подвергали механической активации в планетарной мельнице марки Pulverisette 6 фирмы FRITSCH. Содержание Al_2O_3 в полученных гидратированных оксидах алюминия анализировали по известным методикам [5]. Общее содержание воды, присутствующей в образцах, определяли их термообработкой при 800 °C. При определении истинной плотности в качестве рабочей жидкости применяли бензол, навеска образца составляла 0,5—0,7 г, объем пикнометра — 3 см³.

Идентификацию продуктов синтеза и определение их фазового состава осуществляли с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия), исследование размеров и формы частиц выполняли методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM — 5610LV». Инфракрасные спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS компании NICOLET (США). Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

Полученные высокодисперсные гидратированные оксиды алюминия с различным содержанием H_2O использовали в качестве дисперсной фазы для приготовления суспензий. Дисперсионной средой служило трансформаторное масло, обладающее необходимыми свойствами: неполярностью, нетоксичностью, высоким электрическим сопротивлением, диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2,3$, максимумом диэлектрических потерь на частоте 10 Гц,

пробойным напряжением 50 кВ/см, доступностью. Содержание частиц дисперсной фазы во всех случаях составляло 20 масс. %. Поскольку дисперсионная среда для всех образцов была одна и та же, то отличие в проявлении электрореологического (ЭР) эффекта связано только с различной ЭР-активностью наполнителей. Под последней понимается способность к увеличению эффективной вязкости в электрическом поле. Сравнительную оценку ЭР-активности суспензий на основе полученных образцов проводили по значениям эффективной вязкости:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0 + \mu \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}}.$$

Экспериментальную оценку ЭР-активности ЭРС проводили в диапазоне скоростей сдвига 1,5—674,9 с⁻¹ на ротационном вискозиметре «Реотест» с рабочим узлом соосно-цилиндрического типа с радиальным зазором между цилиндрами, равным 0,7 мм, модифицированным для подачи электрического поля от специально разработанного источника высокого напряжения в диапазоне напряжений 0—2,5 кВ. Для измерения тока в зазоре между цилиндрами использовали миллиамперметр М1109.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что свежееосажденные осадки, полученные путем гидролиза соли алюминия, являются рентгеноаморфными. После их старения рентгенографически идентифицируется незакристаллизованная фаза гелеобразного псевдобемита состава $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Структура псевдобемита идентична структуре бемита состава AlOOH или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Согласно [6] псевдобемит имеет слоистую структуру, слои которой образованы двойными полимерными молекулами; взаимодействие слоев обеспечивается водородными связями, в межслоевом пространстве находится сверхстехиометрическая вода. Количество сверхстехиометрической воды (n) может изменяться в зависимости от условий получения псевдобемита.

Согласно экспериментальным данным, остаточное содержание воды в образцах псевдобемита, высушенных при 80 °С, включая и химически связанную воду в виде ОН-групп, составляет 2,7—3,0 моля на 1 моль Al_2O_3 . Сушка образцов псевдобемита при 100 °С сопровождается потерей массы образцов с отщеплением 0,50—0,75 моля H_2O . Следовательно, доля воды, локализованной, в основном, в межслоевом пространстве структуры, составляет 1,0—1,25 моля по отношению к 1 молю Al_2O_3 . Удаление сверхстехиометрической воды происходит в интервале 100—300 °С, при этом структура псевдобемита сохраняется. Нагревание псевдобемита свыше 300 °С связано с отщеплением химически связанной воды и образованием оксида алюминия.

Из анализа ИК-спектров псевдобемита следует, что в области деформационных колебаний молекул воды присутствует полоса 1625—1630 см⁻¹, которая оказывается достаточно термоустойчива и исчезает в спектрах образцов, нагретых выше 150 °С. Кроме того, в ИК-спектре имеется широкая

полоса в области $3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями ОН-групп в молекулах H_2O , связанных водородной связью. Следовательно, на основании данных ИК-спектров можно полагать, что сверхстехиометрическая вода в гелеобразном псевдобемите связана водородными мостиками в межслоевом пространстве решетки бемита, что отмечалось и ранее [6]. Термической дегидратацией псевдобемита получены образцы наполнителя для ЭРС, содержащие как только межслоевую и химически связанную воду (образцы № 1 и 5, табл.), так и дополнительно адсорбированную (образец № 2, табл.).

Содержание H_2O в образцах пептизированного псевдобемита, термообработанных при одинаковых условиях, несколько различается в зависимости от типа использованной кислоты-пептизатора (табл.). Это может быть обусловлено тем, что фосфат-анионы, в отличие от хлорид-иона, обладают комплексообразующей способностью, в результате чего возможно формирование акваалюмофосфатных комплексов, термически устойчивых в интервале исследуемых температур.

Дисперсный состав полученных образцов — как наполнителей ЭРС — несколько различается в зависимости от условий их получения (табл.). Пептизированные образцы имеют дисперсный состав, близкий к монодисперсному: на долю частиц с диаметром, равным $1,0\text{ мкм}$ и менее, приходится около $90,0\%$; преобладающий диаметр частиц непептизированных образцов составляет примерно $1,7\text{ мкм}$. В таблице представлена характеристика гидратированных оксидов алюминия, исследованных в качестве дисперсной фазы электрореологических суспензий.

**Условия получения и характеристика образцов
псевдобемита как наполнителей ЭРС**

№ образца	Условия получения				Характеристика образцов			
	Температура термообработки	Продолжительность термообработки, мин	Пептизатор	Концентрация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, моль	Химический состав	Истинная плотность, г/см^3	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц, мкм
1	150	15	—	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$	2,34	220	1,66
2	100	180	—	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,60	204	1,70
3	150	10	H_3PO_4	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,78\text{H}_2\text{O}$	2,30	245	1,38
4	150	10	HCl	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,51\text{H}_2\text{O}$	2,72	235	1,35
5	150	15	—	0,5	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,49\text{H}_2\text{O}$	2,40	236	1,49
6*	150	10	—	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,78\text{H}_2\text{O}$	2,32	231	1,60

* Образец подвергался механической активации.

На рис. 1 приведены кривые течения ЭРС на основе образца № 5. Видно, что в отсутствие электрического поля кривая течения может быть описана стандартной реологической моделью Балкли — Гершеля: $\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}^n$ с заметным пределом текучести τ_0 .

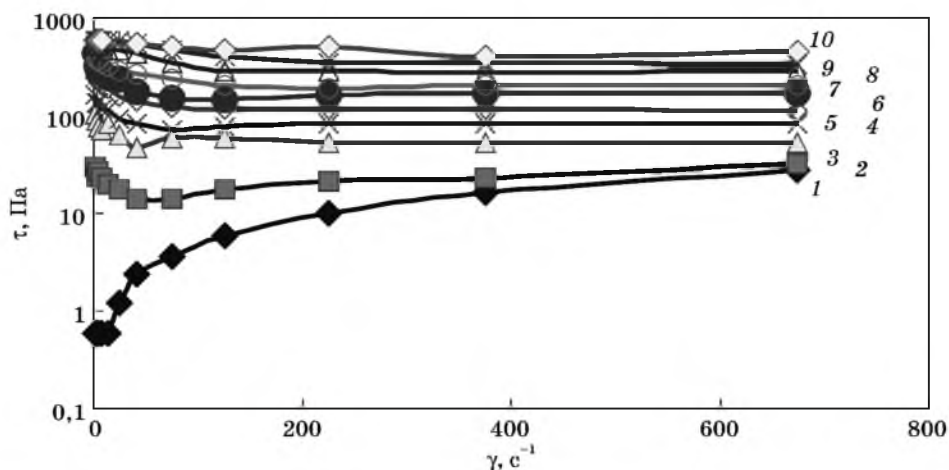


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига ЭРС на основе образца № 5:

1 — $E = 0$ кВ/мм; 2 — 0,8; 3 — 1,5; 4 — 1,9; 5 — 2,3;
6 — 2,6; 7 — 3,0; 8 — 3,4; 9 — 3,8; 10 — 4,2

Воздействие электрического поля приводит к резкому увеличению значений τ_0 . С повышением напряженности поля τ_0 возрастает. Значения напряжения сдвига несколько снижаются при увеличении скорости сдвига до 125 с^{-1} . При дальнейшем увеличении $\dot{\gamma}$ напряжение сдвига практически не меняется. Поэтому прирост напряжения сдвига ЭРС в электрическом поле при высоких скоростях сдвига слабее, чем при низких.

Зависимость эффективной вязкости и плотности тока от напряженности электрического поля для ЭРС представлена на рис. 2, 3. Наибольшая ЭР-активность (эффективная вязкость увеличивается до $14 \text{ Па}\cdot\text{с}$) характерна для образца № 5 состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,49\text{H}_2\text{O}$ (общее содержание воды — $20,89 \%$). Несколько более низкий эффект ($8,4$ и $9,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$) наблюдается у образцов № 6 и № 1, содержащих $23,91$ и $21,47 \%$ воды соответственно. Значения силы тока у образцов № 5, 6 и 1 составляют от $0,55$ до $13,1 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$ при $E > 2 \text{ кВ}/\text{мм}$ (рис. 3).

Самую низкую ЭР-активность (эффективная вязкость увеличивается до $1,7 \text{ Па}\cdot\text{с}$) проявила суспензия на основе образца № 2, содержащего $30,61 \%$ H_2O . У этой суспензии также были отмечены самые высокие значения величины силы тока — порядка $52 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$ при $E < 1 \text{ кВ}/\text{мм}$ (рис. 3). Следует отметить, что при $E = 0,75 \text{ кВ}/\text{мм}$ значения η данного образца выше, чем у остальных образцов. Однако приложение более высоких полей к данной ЭРС невозможно из-за превышения пороговых значений проводимости.

Значения эффективной вязкости суспензий на основе образцов № 3 и 4 лежат в диапазоне значений $3,5\text{--}4,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Наибольшие значения величины силы тока у образца № 3 — $14,7 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$, а у образца № 4 — $40 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$. Реологическое поведение в поле суспензий на основе этих образцов отличается неустойчивостью.

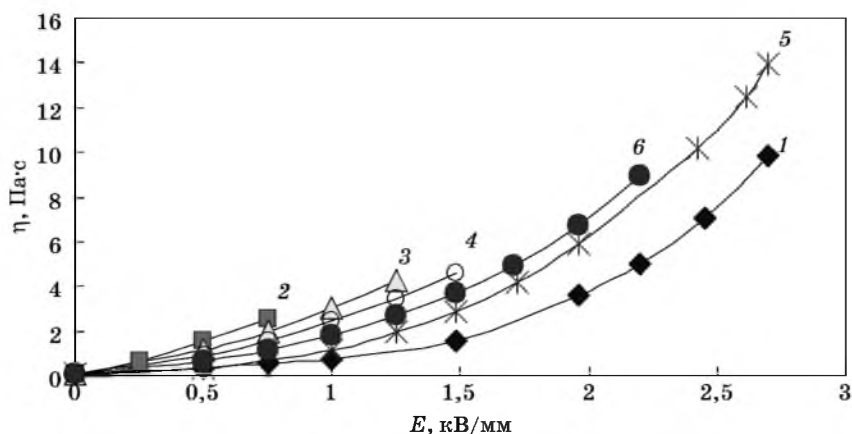


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости ЭРС на основе гидратированного оксида алюминия от напряженности электрического поля, скорость сдвига $41,7 \text{ с}^{-1}$:
1 — образец № 1; 2 — № 2; 3 — № 3; 4 — № 4; 5 — № 5; 6 — № 6

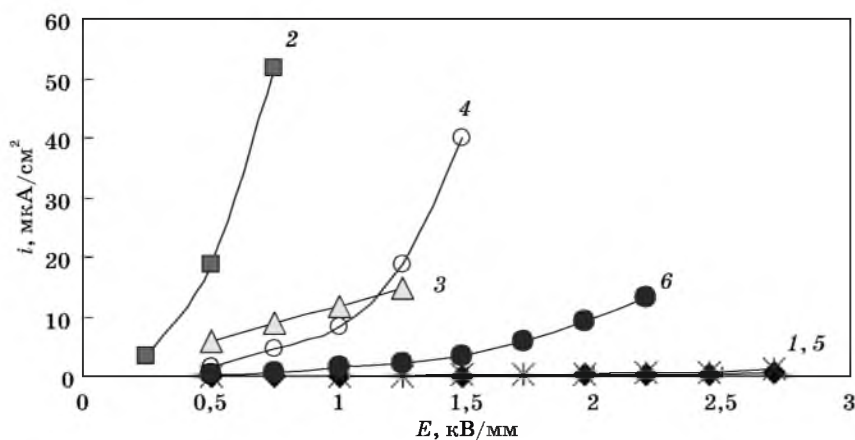


Рис. 3. Зависимость плотности тока ЭРС на основе гидратированного оксида алюминия от напряженности электрического поля, скорость сдвига $41,7 \text{ с}^{-1}$:
1 — образец № 1; 2 — № 2; 3 — № 3; 4 — № 4; 5 — № 5; 6 — № 6

Различие в проявлении ЭРЭ суспензиями на основе гидратированных оксидов алюминия, несмотря на схожесть их химического, фазового, дисперсного состава, можно объяснить следующим. Образцы № 1 и № 5 получены осаждением из 1 М и 0,5 М растворов сульфата алюминия с последующими стадиями старения, сушки, термообработки при 150°C , измельчения. Количество сверхстехиометрической воды, локализованной в межслоевом пространстве псевдобемита, одинаково и составляет около 0,5 моля H_2O на моль

Al_2O_3 . Образцы имеют близкую истинную плотность, но несколько отличаются удельной поверхностью и, следовательно, средним размером частиц (табл.). Исходя из предположения о протолитической диссоциации в электрическом поле молекул H_2O , локализованных в межслоевом пространстве и имеющих водородные связи, можно полагать, что при одинаковой степени протолитической диссоциации величина заряда единицы поверхности всех коллоидных частиц образцов № 1 и № 5 будет примерно одинаковой, что проявляется в близком ЭР-эффекте суспензий.

Анализ образцов № 2 и 4 как наполнителей ЭРС показал, что между собой они отличаются количеством молей H_2O , образец № 2 дополнительно содержит адсорбированную воду. Кроме того, образец № 4 пептизирован HCl и, согласно данным [7], на его поверхности концентрация адсорбированных протонов H^+ может быть практически равна концентрации протонов в растворе. Так как одна коллоидная частица бемита содержит $\sim 10^4$ атомов алюминия [8], то вследствие пептизации, а также протолитической диссоциации молекул воды на поверхности появляется избыточный положительный заряд. Наличие избыточных протонов возможно и на поверхности образца № 2, который содержит 1,5 моля сверхстехиометрической воды, из которой около 1 моля приходится на долю свободной H_2O . По всей вероятности, данный факт и является причиной низкого прироста η на фоне нестабильного поведения и высоких величин силы тока.

Реологические свойства ЭРС, полученных с использованием образцов № 3 и № 6, отличаются как по приросту эффективной вязкости, так и по величине силы тока в пределах исследуемой напряженности. Образцы № 3 и № 6 имеют одинаковое количество сверхстехиометрической воды, равное $\sim 0,8$ моля (табл.). В то же время образец № 3 пептизирован фосфорной кислотой, образующей с ионами алюминия устойчивые комплексные соединения, в которых может участвовать и межслоевая вода, что существенно изменяет химические свойства поверхности наполнителя. Как следует из рис. 2, для ЭРС, содержащей в качестве наполнителя образец № 6, характерен довольно высокий прирост η , но при этом течение происходит в неустойчивом предстационарном режиме. Поскольку данный образец в ходе его приготовления подвергался механической активации, то можно полагать, что энергетическое и геометрическое состояние молекул воды в составе псевдобемита изменено.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ЭРС на основе высокодисперсного псевдобемита, содержащего межслоевую воду, проявляют высокий электрореологический эффект и обладают суспензионной устойчивостью.

2. Показано, что суспензии на основе пептизированных образцов отличаются нестабильным поведением и низкими значениями прироста эффективной вязкости на фоне высоких значений силы тока, что обусловлено наличием на поверхности частиц дисперсной фазы избыточной концентрации ионов водорода.

3. Отмечено, что присутствие в образцах наполнителей, кроме межслоевой и химически связанной, дополнительно адсорбированной воды, также приводит к снижению ЭР-эффекта из-за превышения пороговых значений проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hao Tian* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 97. P. 1—35.
2. Электрореологический эффект / Под ред. А. В. Лыкова. Минск: Наука и техника, 1972. 176 с.
3. Назаров В. В., Павлова-Веревкина О. Б. // *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60. С. 797—807.
4. Коробко Е. В., Ещенко Л. С., Бедик Н. А., Жук Г. М. // *Коллоидный журнал*. 2007. Т. 69. С. 201—205.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1966. 976 с.
6. Линсен Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, М.: Мир, 1973. С. 196.
7. Соколов Н. Д., Вайнштейн Б. К., Озеров Р. П. Водородная связь, М.: Наука, 1964. С. 26, 73.
8. Захарченя Р. И. // *Коллоидный журнал*. 1993. Т. 55. С. 54—59.

3. Отмечено, что присутствие в образцах наполнителей, кроме межслоевой и химически связанной, дополнительно адсорбированной воды, также приводит к снижению ЭР-эффекта из-за превышения пороговых значений проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hao Tian* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 97. P. 1—35.
2. Электрореологический эффект / Под ред. А. В. Лыкова. Минск: Наука и техника, 1972. 176 с.
3. Назаров В. В., Павлова-Веревкина О. Б. // *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60. С. 797—807.
4. Коробко Е. В., Ещенко Л. С., Бедик Н. А., Жук Г. М. // *Коллоидный журнал*. 2007. Т. 69. С. 201—205.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1966. 976 с.
6. Линсен Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, М.: Мир, 1973. С. 196.
7. Соколов Н. Д., Вайнштейн Б. К., Озеров Р. П. Водородная связь, М.: Наука, 1964. С. 26, 73.
8. Захарченя Р. И. // *Коллоидный журнал*. 1993. Т. 55. С. 54—59.

II

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



УДК 541.49:546.9+547.796.1

Т. В. СЕРЕБРЯНСКАЯ, П. Н. ГАПОНИК,
Е. Н. АЛЕКСАНДРОВА, О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ БИСТЕТРАЗОЛИЛДИАЗЕНАМИ

Комплексные соединения гетероарилдiazенов с металлами платиновой группы привлекают внимание сочетанием интересных оптических свойств с потенциально высокой противоопухолевой активностью.

Ряд уникальных характеристик гетероароматических азосоединений связан с наличием в их структуре азоиминной группировки, выраженный π -акцепторный характер которой обеспечивает сильное взаимодействие данных лигандов с металлическими центрами в низких степенях окисления (Ru(II), Os(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I), Cu(I)). Для комплексов гетероарилдiazенов характерны длинноволновые переходы с переносом заряда, различные виды изомерии, а также относительно малое расстояние между металлическими центрами, что делает их интересными объектами для исследований в области магнетохимии [1]. В то же время обнаружение противоопухолевой активности комплексов Ru(II) с фенилазопиридином [2] пробудило интерес к изучению цитотоксических свойств комплексных соединений других платиновых металлов с различными гетероароматическими азосоединениями [3].

Комплексные соединения N-замещенных бистетразолилдiazенов, сочетающих в своей структуре diaзеновый и тетразольный фрагменты, являются крайне малоизученными. К настоящему времени известны только координационные полимеры бис(1-метилтетразол-5-ил)дiazена (L^1) с хлоридом меди(I) $[(CuCl)_2L^1]_n$ и $[CuClL^1]_n$, строение которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа [4].

Целью настоящей работы является синтез комплексных соединений платины(II) и палладия(II) с N-замещенными бистетразолилдiazенами, исследование их строения, физико-химических свойств и цитотоксической активности *in vitro*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бис(1-метилтетразол-5-ил)дiazен (L^1) и бис(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)дiazен (L^2) получены разработанным нами методом из соответствующих N-замещенных 5-аминотетразолов [5]. Для синтеза комплексов исполь-

зовали дигидрат хлорида палладия(II) квалификации «ч. д. а.» и тетрахло-роплатинит калия, полученный из платиновой фольги по методике [6]. Содержание платины в комплексах определяли методом эмиссионного спектрального анализа на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Liberty Series II фирмы «Varian Optical Spectroscopy Instruments», палладия — гравиметрически, путем осаждения спиртовым раствором диметилглиоксима. ИК-спектры в области частот $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ снимали на спектрометре IR «Thermo Avatar 330» фирмы «Nicolet» в кюветках из SiC. ИК-спектры в области частот $400\text{—}50\text{ см}^{-1}$ снимали на спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker Optik GmbH» между полиэтиленовыми окнами. УФ-спектры в диапазоне длин волн $200\text{—}900\text{ нм}$ снимали на спектрофотометре Specord M40; в качестве растворителя использовали ацетонитрил. Комплексный термический анализ комплексов проводили на совмещенном термическом анализаторе «STA 449» фирмы NETZSCH в атмосфере азота. Навески образцов не более $10\text{—}15\text{ мг}$ нагревали в тиглях из Al_2O_3 в интервале температур $30\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин .

Синтез комплексов хлорида палладия(II). 1 ммоль (214 мг) $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 30 см^3 1 % соляной кислоты при нагревании. К полученному раствору при перемешивании добавляли раствор 1 ммоль диазена в 20 см^3 этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали $20\text{—}30\text{ мин}$, после чего при помощи 10 % водного раствора NaOH доводили pH смеси до 7, при этом ее окраска изменялась от светло-коричневой до красно-коричневой. Затем в случае диазена L¹ реакционную смесь упаривали для удаления этилового спирта, а образовавшийся красно-коричневый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этилацетата и ацетонитрила (1:1). В случае диазена L² после удаления этанола из реакционной смеси продукт экстрагировали хлористым метилом, затем экстракт упаривали досуха, а образовавшийся продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Получены комплексы со следующими характеристиками.

PdL^1Cl_2 . Выход 80,2 %; Pd %: найдено 29,8, вычислено 28,76; $t_{\text{нач.разл.}} = 237\text{ }^\circ\text{C}$; УФ-спектр: λ , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$) = 290 (8,3), 400 (5,6).

PdL^2Cl_2 . Выход 78,4 %; Pd %: найдено 24,5, вычислено 23,46; $t_{\text{нач.разл.}} = 177\text{ }^\circ\text{C}$; УФ-спектр: λ , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$) = 290 (10,3), 400 (3,6), 510 (2,7).

Синтез комплексов хлорида платины(II). К раствору 1 ммоль (415 мг) K_2PtCl_4 в 20 см^3 воды при перемешивании добавляли раствор 1 ммоль диазена в 20 см^3 этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, при этом смесь приобретала темно-зеленую окраску, затем ее упаривали для удаления этанола, а выделение продуктов проводили так, как описано выше для комплексов палладия. Получены комплексы со следующими характеристиками.

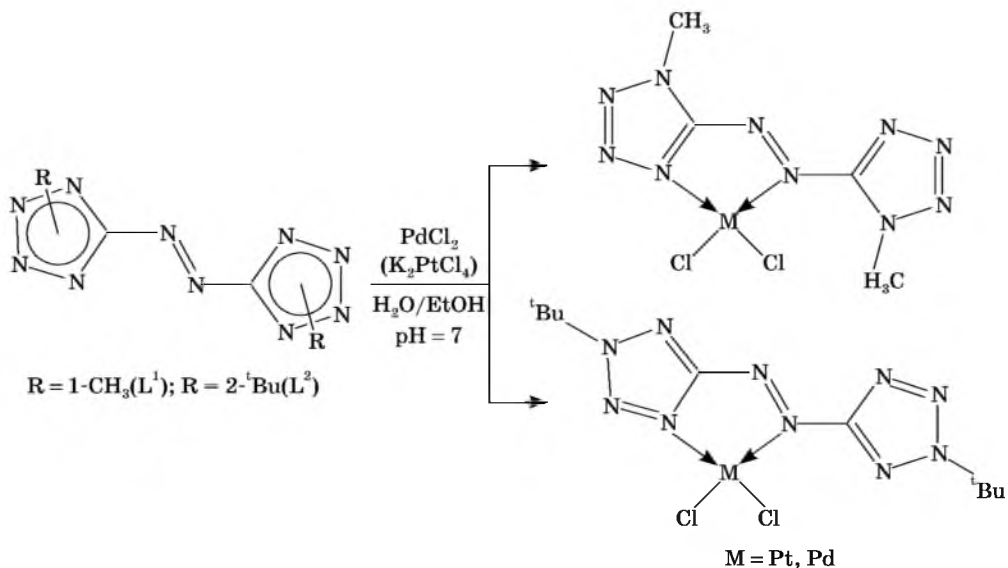
PtL^1Cl_2 . Выход 70,7 %; Pt %: найдено 41,2, вычислено 42,39; $t_{\text{нач.разл.}} = 273\text{ }^\circ\text{C}$; УФ-спектр: λ , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$) = 280 (12,4), 380 (4,0), 650 (3,8).

PtL^2Cl_2 . Выход 92,3 %; Pt %: найдено 34,5, вычислено 35,85; $t_{\text{нач.разл.}} = 169\text{ }^\circ\text{C}$; УФ-спектр: λ , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$) = 280 (15,8), 380 (3,1), 625 (1,7).

Цитотоксическая активность комплексов. Исследование проводилось в РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александро́ва на монослойной культуре опухолевых клеток HeLa (эпителиоидная карцинома шейки матки человека, клон М), полученной из коллекции клеточных культур НИИ эпидемиологии и микробиологии. Культуру клеток выращивали в питательной среде 199 с добавлением 10 % сыворотки крови плодов коровы и 50 мкг/см³ канамицина. Для экспериментов культуру клеток рассевали в пенициллиновые флаконы, по 200 тыс. клеток в 2 см³ питательной среды. Через 24 ч после посева культуры во флаконы с монослоем клеток добавляли растворы исследуемых комплексов и цисплатина в качестве положительного контроля. Навески препаратов растворяли в диметилсульфоксиде до концентрации 10⁻² М непосредственно перед добавлением во флаконы с клетками. Последующие разведения (1:10, а затем еще 1:10 или 1:25) проводили в дистиллированной воде. Во флаконы с клетками растворы препаратов добавляли в количестве 50, 100 или 200 мкл до конечной концентрации 1—50 мкМ. Клетки в контрольных и опытных флаконах инкубировали в течение 48 ч в термостате при температуре 37 °С, затем монослой обрабатывали 0,02 % раствором версена, добавляли в полученную взвесь клеток 0,1 % раствор трипанового синего (1:10) и проводили подсчет живых (не окрашенных трипановым синим) клеток в камере Горяева [7]. На каждую концентрацию препарата использовали по 2—3 флакона с клетками. Показатели эффективности противоопухолевого действия комплексов ИК₅₀ (концентрация, вызывающая ингибирование пролиферации на 50 %) рассчитывали методом регрессионного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее при изучении комплексообразующих свойств N-замещенных бистетразолилдиазенов обнаружено, что данные соединения в условиях, характерных для других N-замещенных тетразолов, не взаимодействуют с солями



меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II), а проявляют склонность к образованию комплексов с мягкими металлическими центрами, в частности медью(I) [4, 5]. В данной работе показано, что N-замещенные бистетразолил-диазены образуют комплексы и с такими мягкими комплексообразователями, как хлориды платины(II) и палладия(II). Найдено, что диазены L^1 и L^2 реагируют с тетрахлоороплатинитом калия и хлоридом палладия(II) в нейтральных водно-спиртовых средах при комнатной температуре с образованием ярко окрашенных комплексов состава $MLCl_2$ ($M = Pt, Pd$; $L = L^1, L^2$) с выходом 70—90 %.

Строение комплексов предложено с учетом данных элементного анализа, комплексного термического анализа, ИК- и УФ-спектроскопии.

В ИК-спектрах полученных комплексов по сравнению со спектрами исходных диазенов наблюдаются значительные изменения (табл. 1). Вносимая координацией асимметрия приводит к тому, что в спектрах комплексов появляются полосы валентных колебаний $\nu(N=N)_{azo}$ азо-группы ($1540—1570\text{ см}^{-1}$), которые в случае некоординированных диазенов не проявляются из-за их симметричного строения. Полосы валентных колебаний $\nu(C=N)$ и $\nu(N=N)$ тетразольного кольца при координации сдвигаются в область больших частот на $5—25\text{ см}^{-1}$, а в ряде случаев наблюдается расщепление полос, что также может быть связано со снятием вырождения двух тетразольных колец при координации. Комплексообразование приводит к существенным изменениям частот и интенсивностей валентно-деформационных и внеплоскостных колебаний тетразольного кольца, что также указывает на его вовлечение в координацию.

В длинноволновых спектрах комплексов валентные колебания $\nu(M-Cl)$ наблюдаются в виде двух полос средней интенсивности в области $260—300\text{ см}^{-1}$, что согласуется с *цис*-плоскоквадратным строением координационных узлов. Сдвиг данных колебаний в низкочастотную область по сравнению с характерным диапазоном ($300—330\text{ см}^{-1}$), вероятно, вызван *транс*-влиянием π -акцепторного лиганда. Валентные колебания $\nu(M-N)$ проявляются в виде широких интенсивных полос, положение которых ($\sim 340\text{ см}^{-1}$) практически постоянно для всех полученных комплексов за исключением PtL^2Cl_2 , в спектре которого данное колебание также расщепляется на две составляющие.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что в образовании координационной связи принимают участие как атомы азота азо-группы, так и тетразольного цикла. По геометрическим соображениям наиболее вероятна координация по N(4)-атому тетразольного кольца, который вместе с соседним C(5)-атомом углерода и атомами азота азо-группы образует так называемую азоиминную группировку $-N=C-N=N-$. Предложенный способ координации хорошо согласуется с литературными сведениями о строении комплексов гетероароматических азосоединений, в соответствии с которыми для подобных лигандов характерен N,N' -бидентатно-хелатирующий способ координации с участием атомов азота азоиминного фрагмента [1]. Кроме того, как было установлено рентгеноструктурным анализом, аналогичная бидентатно-хелатирующая координация за счет N(4)-атомов тетразольного цикла и атомов азота азо-группы реализуется в комплексах диазена L^1 с хлоридом меди(I) [4].

Таблица 1

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах N-замещенных
бистетразолилдiazенов L¹, L² и их комплексов
с хлоридами платины(II) и палладия(II)

L ¹	PdL ¹ Cl ₂	PtL ¹ Cl ₂	L ²	PdL ² Cl ₂	PtL ² Cl ₂	Отнесение
—	1565 с	1572 ос	—	1542 с	1544 с	$\nu(\text{N}=\text{N})_{\text{азо}}$
1513 с 1448 ос 1406 ср	1530 с 1464 с 1440 с 1408 ср	1510 ср 1470 с 1440 с 1411 сл	1458 с 1399 с 1375 ос	1476 с 1460 с 1403 ср 1373 ос	1460 ос 1400 ср 1375 с	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{цикл}} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{ас}}$
1283 с 1248 ср	1344 ср 1328 ср 1265 сл	1314 ср 1262 ср	1304 с 1273 ср 1238 ср	1306 с 1236 ср	1305 ср 1236 ср	$\nu(\text{N}=\text{N})_{\text{цикл}} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{с}}$
1185 с 1043 с	1232 ср 1184 сл 1110 ср	1222 с 1147 с 1094 с	1217 ср 1190 с 1147 ср 1076 ср	1182 ос 1145 ср	1211 ср 1186 с 1147 ср 1078 ср	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{цикл}}$ $\nu(\text{N}-\text{N})_{\text{цикл}}$
757 с 687 с 547 с	750 ср 743 ср 713 ср 700 ср 556 ср	746 ср 710 ср 687 ср 596 ср	1029 ср 775 ср 749 с 600 ср 566 ср	1033 ср 1018 ср 753 ср 572 ср	1018 ср 747 ср 719 ср 575 ср	$\delta_{\text{цикл}}$
—	341 сш	339 с	—	341 сш	325 ср 314 ср	$\nu(\text{M}-\text{N})$
—	299 ср 284 ср	272 сл 260 ср	—	299 ср 284 ср	273 ср 254 ср	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$

Примечание. ос — очень сильная; с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; ш — широкая.

В электронных спектрах комплексов наблюдается ряд полос высокой и средней интенсивности (рис. 1). Полосы высокой интенсивности в ультрафиолетовой части спектра (280—380 нм) относятся к внутрилигандным $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ -переходам. По сравнению со спектрами свободных diazenов их интенсивность возрастает и наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг. В видимой области спектра находятся полосы, соответствующие переносу заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ) [1, 3]. В спектрах платиновых комплексов они проявляются в диапазоне 625—650 нм, а в случае комплексов палладия полосы ПЗМЛ-переходов (~ 400 нм) частично или полностью перекрываются с полосами внутрилигандных $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Согласно данным термического анализа разложение комплексов происходит в экзотермическом режиме без предварительного плавления. Комплексы PdL¹Cl₂ и PtL¹Cl₂ разлагаются в одну стадию при 237—340 °C и 272—360 °C соответственно. Разложение комплексов PdL²Cl₂ и PtL²Cl₂ (рис. 2) проходит в несколько стадий и начинается при 177 и 169 °C, что

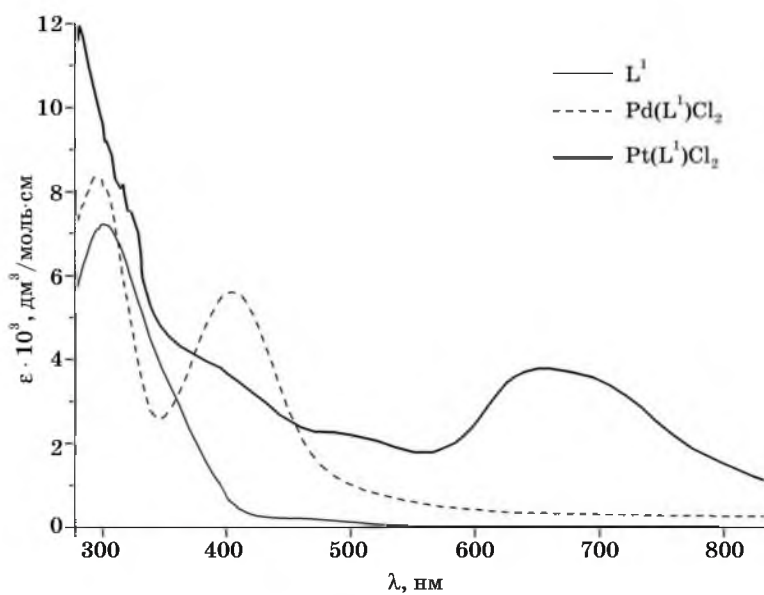


Рис. 1. УФ-спектры диазена L^1 и его комплексов $\text{Pt}L^1\text{Cl}_2$ и $\text{Pd}L^1\text{Cl}_2$

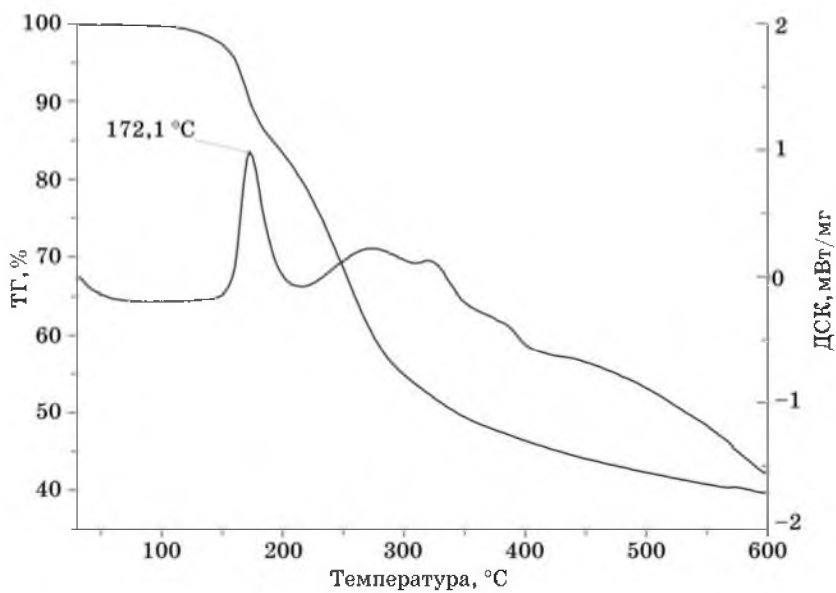


Рис. 2. Кривые комплексного термического анализа комплекса $\text{Pt}L^2\text{Cl}_2$

близко к температуре разложения диазена L^2 (181 °C). Масса остатка после разложения коррелирует с содержанием металлов в комплексах.

Цитотоксическая активность полученных комплексов определена *in vitro* по отношению к культуре опухолевых клеток HeLa. Установлено, что заметную антипролиферативную активность проявляют только платиновые комплексы N-замещенных бистетразолидiazенов (табл. 2). Наибольшей цитотоксической активностью среди изученных соединений обладает комплекс хлорида платины(II) с бис(1-метилтетразол-5-ил)дiazеном PtL^1Cl_2 , цитотоксичность которого ($ИК_{50} = 3,3$ мкМ) оказалась близка к таковой для цисплатина ($ИК_{50} = 1,1$ мкМ).

Таблица 2
Цитотоксическая активность
комплексов платины(II) и палладия(II)
с N-замещенными
бистетразолидiazенами L^1 и L^2

Комплекс	ИК ₅₀ , мкМ
PdL^1Cl_2	>50
PdL^2Cl_2	>50
PtL^1Cl_2	3,3
PtL^2Cl_2	21,5
Цисплатин	1,1

ВЫВОДЫ

1. С помощью разработанных нами методик синтезировано четыре новых комплексных соединения платины(II) и палладия(II) с N-замещенными бистетразолидiazенами состава $MLCl_2$.

2. На основании данных элементного анализа, комплексного термического анализа, УФ- и ИК-спектроскопии установлено, что комплексы имеют *цис*-плоскоквадратную геометрию координационной сферы, причем бистетразолидiazены выполняют роль бидентатно-хелатирующих лигандов за счет участия в координации атомов азота азоиминной группировки.

3. В результате исследования антипролиферативной активности *in vitro* показано, что комплекс PtL^1Cl_2 проявляет цитотоксическую активность, близкую к таковой для цисплатина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaim W. // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 219—221. P. 463—488.
2. Velders A. H., Kooijman H., Spek A. L. et al. // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. P. 2966—2967.
3. Pal S., Das D., Chattopadhyay P. et al. // Polyhedron. 2000. Vol. 19. P. 1263—1270.
4. Lyakhov A. S., Serebryanskaya T. V., Gaponik P. N. et al. // Acta Cryst. 2006. Vol. C62. P. m223—m226.
5. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С. // XXIII Международная Чугаевская конф. по координационной химии: Тез. докл. Одесса, 2007. С. 655.
6. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1812, 1814.
7. Istomin Yu. P., Zhavrid E. A., Alexandrova E. N. et al. // Exp. Oncol. 2008. Vol. 30. P. 56—59.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

Т. В. СЕРЕБРЯНСКАЯ, П. Н. ГАПОНИК,
С. В. ВОЙТЕХОВИЧ, А. С. ЛЯХОВ, О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ ЦИСПЛАТИНА И ИХ *ТРАНС*-ИЗОМЕРОВ

В связи с широким распространением онкологических заболеваний в мире одной из наиболее актуальных задач современной медицинской химии является поиск новых противоопухолевых препаратов и исследование механизма их действия [1]. С появлением в конце 1960-х годов работ Б. Розенберга [2] внимание исследователей сосредоточилось на изучении канцеростатической активности соединений платины и, в частности, *цис*-плоскоквадратных аминок комплексов. В результате выполненных исследований в международную клиническую практику внедрены три препарата, первым из которых стал цисплатин [3]. Синтезировано несколько тысяч его аналогов, поиск которых не прекращается до настоящего времени в связи с токсичностью и побочными эффектами известных цитостатиков, а также наличием естественной и появлением приобретенной резистентности многих распространенных типов опухолей к их действию [3—5].

Интерес исследователей к комплексным соединениям платины с плоскими гетероциклическими аминами обусловлен способностью данных лигандов создавать стерические затруднения для нуклеофильной атаки и снижать скорость реакций замещения и гидролиза, которая обеспечивает уменьшение токсичности получаемых соединений, а также расширение спектра их действия [6]. Кроме того, замещение молекул аммиака на гетероциклические амины позволяет повысить активность *транс*-платиновых комплексов [7]. К настоящему времени исследована активность как *цис*-, так и *транс*-комплексов платины(II) со многими азотсодержащими гетероциклами, включая пиридин и его производные, тиазол, имидазол, пиразол, хинолин и изохинолин [8].

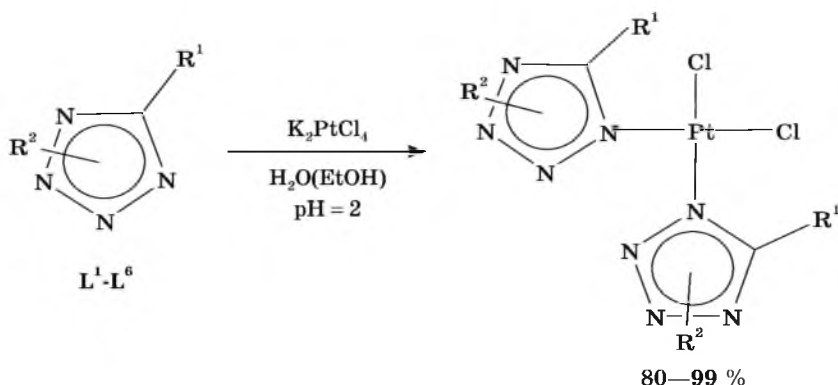
Первой попыткой обратиться к тетразолсодержащим аналогам цисплатина стала работа [9], посвященная исследованию продуктов взаимодействия комплексов пентаметилтетразола ML_2Cl_2 ($M = Pt, Pd$) с нуклеозидами. Однако продолжения данная работа не имела. Несколько лет назад сообщалось также о синтезе ряда комплексов платины и палладия с 5-замещенными тетразолами, представлявших интерес с точки зрения изучения их противоопухолевых свойств [10].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие тетрахлороплатинита калия с рядом N-моно- и C, N-дизамещенных тетразолов, разработаны эффективные методики синтеза комплексов хлорида платины(II) *цис*- и *транс*-строения, и определена их цитотоксическая активность *in vitro*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

5-Амино-1-метилтетразол (L^1) [11], 5-амино-1-фенилтетразол (L^2) [12], 5-амино-2-метилтетразол (L^3) [11], 5-амино-2-*трет*-бутилтетразол (L^4) [13], 1-(2-гидроксиэтил)тетразол (L^5) [14] синтезировали по известным методикам. Для синтеза комплексов использовали тетрахлороплатинит калия, полученный из платиновой фольги по методике [15]. Содержание платины(II) в комплексах определяли методом эмиссионного спектрального анализа на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Liberty Series II фирмы «Varian Optical Spectroscopy Instruments». Индивидуальность продуктов контролировали хроматографически на жидкостном хроматографе Agilent 1200, оборудованном детектором на основе диодной матрицы и колонкой Zorbax-NH₂ (150 × 4,6 мм, размер частиц 5 мкм). Хроматографирование проводили при следующих условиях: подвижная фаза — вода — ацетонитрил (10 : 90), скорость подачи подвижной фазы 1 см³/мин, температура колонки 30 °С, детектирование при длине волны 220 нм. ИК-спектры в области частот 4000—400 см⁻¹ снимали на спектрометре IR «Thermo Avatar 330» фирмы «Nicolet» в кюветах из SiC. ИК-спектры в области частот 400—50 см⁻¹ снимали на спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker Optik GmbH» между полиэтиленовыми окнами. Термический анализ комплексов проводили на совмещенном термическом анализаторе «STA 449» фирмы NETZSCH в атмосфере азота. Навески образцов не более 10—15 мг нагревали в тиглях из Al₂O₃ в интервале температур 30—600 °С со скоростью 10 град/мин. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор; $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\max} = 55—60^\circ$). Исследование цитотоксической активности выполнено в РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова на монослойной культуре опухолевых клеток HeLa, как описано в [16]. Показатели эффективности противоопухолевого действия комплексов ИК₅₀ (концентрация, вызывающая ингибирование пролиферации на 50 %) рассчитывали методом регрессионного анализа.

Синтез *цис*-PtL₂Cl₂ ($L = L^1, L^2, L^3, L^5$). 1 ммоль (415 мг) K₂PtCl₄ растворяли в 10 см³ 1 % раствора соляной кислоты при комнатной температуре. К полученному раствору при перемешивании добавляли раствор 2 ммоль тетразола в 5 см³ воды (для тетразолов L^1, L^3, L^5) или в 10 см³ этилового спирта (для тетразола L^2). Реакционную смесь перемешивали 4—6 ч до формирования светло-желтого осадка, при этом окраска раствора изменялась от красной до светло-желтой. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Ниже приведена схема химических превращений при синтезе этого и других исследованных в данной работе комплексов.



L^1 : $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = 1\text{-CH}_3$; L^2 : $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = 1\text{-Ph}$; L^3 : $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = 2\text{-CH}_3$;
 L^5 : $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 1\text{-(CH}_2)_2\text{OH}$.

Синтез *транс*- PtL_2Cl_2 ($\text{L} = \text{L}^2, \text{L}^3, \text{L}^4$). К суспензии 0,5 ммоль PtCl_2 в 10 см³ толуола при перемешивании добавляли раствор 1 ммоль тетразола в 20 см³ ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 1—2 ч при небольшом нагревании до растворения PtCl_2 , при этом в случае тетразола L^3 образующийся светло-желтый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила. В случае лигандов L^2 и L^4 по мере растворения PtCl_2 раствор приобретал светло-желтую окраску. Реакционную смесь отфильтровывали, а через несколько дней выпавший из фильтрата светло-желтый кристаллический продукт отделяли. При этом комплекс *транс*- $\text{PtL}^4_2\text{Cl}_2$ был получен в виде монокристаллов, пригодных для РСА, а *транс*- $\text{PtL}^2_2\text{Cl}_2$ перекристаллизовывали из смеси толуол-ТГФ (1:1).

Синтез *транс*- PtL_2Cl_2 ($\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^5$). Комплексы *цис*- PtL_2Cl_2 ($\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^5$), синтезированные как описано выше, перекристаллизовывали из ацетонитрила. При этом в случае лиганда L^5 получены монокристаллы, пригодные для РСА.

Сведения о выходе синтезированных комплексов и содержании платины приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав, выход, время выхода, температуры плавления и разложения
 и цитотоксическая активность комплексов хлорида платины(II)
 с N-замещенными тетразолами $\text{L}^1\text{—L}^5$

Комплекс	Выход, %	R_f , мин	Содержание Pt, %		$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{нач. разл.}}$, °C	ИК ₅₀ , мкМ
			Найдено	Вычислено			
<i>цис</i> - $\text{Pt}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$	64,6	2,51	41,8	42,03	—	274,7	40
<i>цис</i> - $\text{Pt}(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2$	91,2	2,02	32,8	33,16	—	229,1	4,6
<i>цис</i> - $\text{Pt}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2$	81,9	2,21	42,2	42,03	—	289,8	33
<i>цис</i> - $\text{Pt}(\text{L}^5)_2\text{Cl}_2$	61,2	2,77	39,4	39,47	182,6	257,1	>50
<i>транс</i> - $\text{Pt}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$	97,7	2,38	41,7	42,03	—	272,7	>50
<i>транс</i> - $\text{Pt}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2$	74,2	2,12	41,5	42,03	—	288,5	45
<i>транс</i> - $\text{Pt}(\text{L}^4)_2\text{Cl}_2$	79,4	1,93	35,7	35,58	—	248,7	5,6
<i>транс</i> - $\text{Pt}(\text{L}^5)_2\text{Cl}_2$	98,3	2,55	39,1	39,47	192,8	256,0	>50

Примечание. Для цисплатина ИК₅₀ = 0,7 мкМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее распространенные методы синтеза *цис*-плоскоквадратных комплексов хлорида платины основаны на эффекте *транс*-влияния и предполагают использование тетрахлороплатинита калия. Согласно методу [17] тетрахлороплатинит калия предварительно переводят в тетрайодоплатинит действием избытка йодида калия, а затем образовавшийся при взаимодействии тетрайодоплатинита с амином *цис*-дийодидный комплекс переводят в дихлорид последовательной обработкой нитратом серебра и хлоридом калия. Применение данной методики для синтеза тетразолсодержащих комплексов хлорида платины затруднено в связи с образованием при взаимодействии дийодидного комплекса с AgNO_3 тетразолсодержащих комплексов серебра [9]. В связи с этим нами для синтеза тетразолсодержащих аналогов цисплатина был выбран метод [18], который заключается в непосредственном взаимодействии тетрахлороплатинита калия с двумя эквивалентами амина.

В большинстве случаев обе методики с участием как алифатических, так и гетероциклических аминов приводят к образованию комплексов *цис*-строения, что обусловлено закономерностями *транс*-влияния, а также разностью в энергиях связей платина—амин и платина—галоген. Однако в ряде описанных в литературе примеров в результате применения тех же методик для синтеза комплексов алициклических (циклогексиламин [19], циклобутиламин [20]) и гетероциклических [21, 22] аминов в качестве продуктов реакции были выделены *транс*-изомеры. При этом в ряде случаев было показано, что изомеризация образующегося продукта *цис*-строения протекает во время его перекристаллизации [20]. Правильное отнесение продуктов реакции к ряду *цис*- либо *транс*-изомеров имеет решающее значение, так как геометрия комплексов платины оказывает большое влияние на их цитотоксическую активность. Поскольку определение геометрии комплекса на основании интерпретации ИК-спектров в длинноволновой области не всегда приводит к однозначным результатам, а получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа не всегда возможно и часто сопряжено с высокой вероятностью изомеризации продукта в процессе перекристаллизации, данная задача в ряду полученных нами комплексов решалась на основании совокупности данных жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии в области $4000\text{—}50\text{ см}^{-1}$, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

В результате проведенных исследований показано, что тетрахлороплатинит калия вступает в реакцию с N-моно- и C, N-дизамещенными тетразолами $\text{L}^1\text{—L}^5$ с образованием кристаллических комплексов состава PtL_2Cl_2 с высоким выходом 60—90 % (табл. 1). Реакция протекает в подкисленных водных средах при комнатной температуре в течение 4—6 ч.

Тетразолы L^1 , L^2 , L^3 , L^5 взаимодействуют с тетрахлороплатинитом калия с образованием комплексов *цис*-строения, на что указывает наличие в ИК-спектрах данных комплексов двух полос в области валентных колебаний связей Pt—Cl (табл. 2). В то же время в случае 5-амино-2-*трет*-бутилтетразола (L^4) в результате той же реакции выделен комплекс *транс*-строения, причем его отнесение к ряду *транс*-изомеров было сделано на основании данных рентгенофазового анализа, показавшего его изоструктурность полученному ранее палладиевому комплексу *транс*- $\text{Pd}(\text{L}^4)_2\text{Cl}_2$ [23].

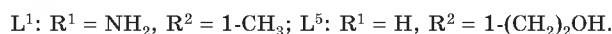
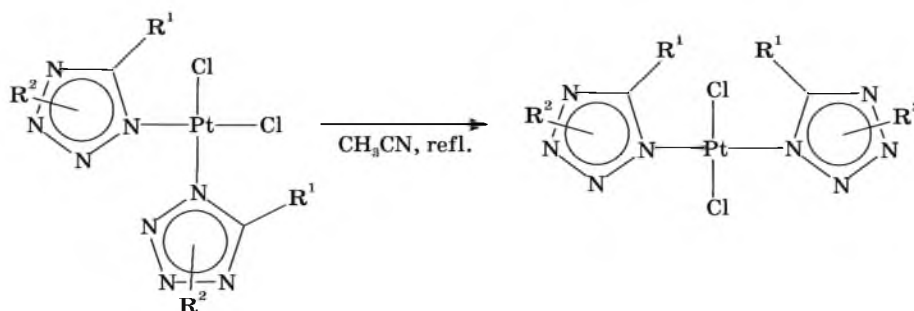
Таблица 2

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах комплексов
хлорида платины(II) с N-замещенных тетразолами *цис*-PtL₂Cl₂

<i>цис</i> -Pt(L ¹) ₂ Cl ₂	<i>цис</i> -Pt(L ²) ₂ Cl ₂	<i>цис</i> -Pt(L ³) ₂ Cl ₂	<i>цис</i> -Pt(L ⁵) ₂ Cl ₂	Отнесение
1664 ос 1605 ср 1580 ср	1673 с 1639 с 1563 ср	1630 осш 1556 с	—	δ(NH ₂) + ν(C—NH ₂)
—	—	—	1513 с	δ(OH)
1509 с 1447 ср	1504 с 1462 с	1436 с	1450 с 1435 с	ν(C=N) + δ(CH ₃) _{ас}
1363 сл 1343 ср	1378 ср 1350 сл	1379 с 1334 ср	1385 ср 1360 ср	ν(N=N) _{цикл} + δ(CH ₃) _с
1293 сл 1085 ср 1053 с	1294 ср 1126 с 1072 с 1041 ср	1195 с 1091 ср	1288 с 1189 с 1099 с 1063 ос	ν(C-N) _{цикл} ν(N-N) _{цикл}
785 с 692 с 653 с	779 с 761 с 696 с	822 ср 647 ср	1019 с 863 с 675 с 651 с	δ _{цикл}
497 с 479 с	400 ос	402 ср	498 ср	ν(Pt—N) + δ _{цикл}
332 с 315 сл	332 ср 315 ср	341 с 328 с	345 ср 329 с	ν(Pt—Cl)

Примечание: ос — очень сильная; с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; ш — широкая.

Попытки получить монокристаллы комплексов *цис*-PtL₂Cl₂ (L = L¹, L², L³, L⁵) для подтверждения их *цис*-конфигурации с помощью РСА не дали положительного результата в связи с изомеризацией комплексов в процессе перекристаллизации. На образование при перекристаллизации комплексов *транс*-строения указывают характерные изменения в ИК-спектрах продуктов по сравнению со спектрами исходных комплексов. Изменения затрагивают области валентных колебаний связей Pt—Cl, Pt—N, а в случае *цис*- и *транс*-PtL¹₂Cl₂ также деформационных колебаний аминогруппы тетразольного лиганда. Изомеризация также сопровождается уменьшением хроматографического времени выхода комплексов, что обусловлено меньшей полярностью комплексов *транс*-строения по сравнению с их *цис*-изомерами. Так, на хроматограмме продукта перекристаллизации комплекса *цис*-Pt(L³)₂Cl₂ видны два пика, что указывает на частичную изомеризацию данного комплекса по схеме:



В случае тетразола L^5 образование в результате перекристаллизации *транс*-изомерного комплекса подтверждено данными РСА (рис. 1), при этом показано, что лиганд координируется посредством N(4)-атома тетразольного кольца.

Для тетразолов L^2 , L^3 , L^4 , для которых комплексы *транс*-строения не были получены перекристаллизацией соответствующих *цис*-изомеров, синтез таких комплексов был осуществлен взаимодействием соответствующих тетразолов с хлоридом платины(II) в среде органических растворителей. Полученный данным методом комплекс *транс*-Pt(L^4) $_2$ Cl $_2$ оказался идентичным выделенному при взаимодействии тетразола L^4 с тетрахлороплатинитом калия.

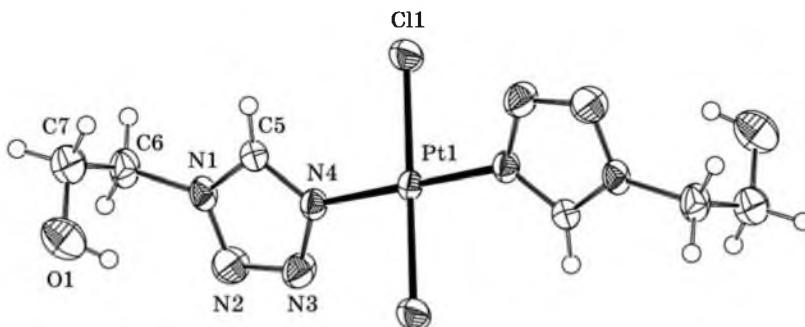
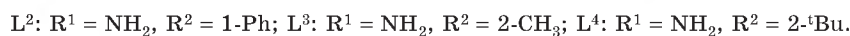
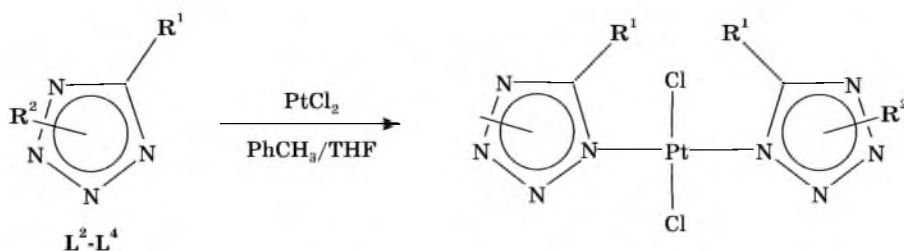


Рис. 1. Строение координационного узла комплекса *транс*-Pt(L^5) $_2$ Cl $_2$

Строение всех полученных комплексных соединений изучали с помощью ИК-спектроскопии (табл. 2 и 3). В целом ИК-спектры *цис*- и *транс*-изомерных комплексов хлорида платины(II) с N-замещенными тетразолами в области $4000\text{—}500\text{ см}^{-1}$ очень похожи между собой. Кроме того, в данной области спектры комплексов платины, имеющих *транс*-строение координационной сферы, практически идентичны таковым для своих палладиевых аналогов [23]. Как и в случае тетразолсодержащих комплексов хлорида палладия(II), наблюдаемые изменения в области валентных ($1600\text{—}1200\text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1100\text{—}900\text{ см}^{-1}$) колебаний тетразольного кольца свидетельствуют о его участии в образовании координационной связи. Характерные различия между *цис*- и *транс*-изомерами тетразолсодержащих комплексов платины заметны в области деформационных колебаний аминогруппы N-замещенных 5-аминотетразолов. Особенно наглядно данная закономерность прослеживается на примере комплекса *цис*-Pt(L¹)₂Cl₂, в спектре которого ряд полос, связанных с колебаниями аминогруппы, расщепляется на две составляющие по сравнению со спектром своего *транс*-изомера.

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах комплексов
хлорида платины(II) с N-замещенными тетразолами *транс*-PtL₂Cl₂

<i>транс</i> -Pt(L ¹) ₂ Cl ₂	<i>транс</i> -Pt(L ³) ₂ Cl ₂	<i>транс</i> -Pt(L ⁴) ₂ Cl ₂	<i>транс</i> -Pt(L ⁵) ₂ Cl ₂	Отнесение
1645 ос 1589 ср	1613 ос 1539 с	1618 ос 1550 ср	—	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C—NH}_2)$
—	—	—	1513 с	$\delta(\text{OH})$
1507 с 1453 ср	1437 с	1455 с 1429 сл	1460 с 1432 ср	$\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{CH}_3)_{\text{ас}}$
1365 с 1345 с	1377 с 1332 ср	1371 с 1331 с	1362 с 1319 с	$\nu(\text{N=N})_{\text{цикл}} + \delta(\text{CH}_3)_{\text{с}}$
1291 ср 1147 ср 1086 с 1052 с	1211 с 1096 ср	1298 с 1189 ос	1183 с 1099 с 1064 с 1046 с	$\nu(\text{C-N})_{\text{цикл}}$ $\nu(\text{N-N})_{\text{цикл}}$
784 ср 692 с	1019 ср 823 ср 642 ср	1022 ср 827 ср 790 ср 572 ср	1026 с 903 ср 870 ср 680 ср 657 с	$\delta_{\text{цикл}}$
450 с	453 срш	475 сл	506 с	$\nu(\text{Pt—N}) + \delta_{\text{цикл}}$
325 с	338 с	342 ср	352 с	$\nu(\text{Pt—Cl})$

Примечание: ос — очень сильная; с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; ш — широкая.

Наиболее яркие различия между *цис*- и *транс*-изомерами наблюдаются в длинноволновой области $500\text{—}100\text{ см}^{-1}$, где находятся полосы валентных и деформационных колебаний связей Pt—Cl и Pt—N. Известно, что в соответствии с правилами симметрии в спектрах комплексов *транс*-строения колебания $\nu(\text{Pt—N})$ и $\nu(\text{Pt—Cl})$ проявляются в виде нерасщепленных полос, в то

время как в спектрах *цис*-изомеров должно наблюдаться по две полосы для каждого колебания. Однако на практике интерпретация длинноволновых спектров платиновых комплексов с гетероциклическими аминами часто затруднена в связи с уширением полос колебаний, а также наложением полос деформационных колебаний гетероциклического лиганда [24].

В длинноволновых спектрах полученных комплексов геометрия координационной сферы в наибольшей степени сказывается на числе, положении и форме валентных колебаний связи Pt—Cl, а также смешанного колебания $\nu(\text{Pt—N}) + \delta_{\text{цикл}}$. В спектрах комплексов *транс*-строения оба колебания проявляются в виде нерасщепленных полос высокой интенсивности в области 320—350 и 440—460 см^{-1} соответственно. В спектрах *цис*-изомерных комплексов полосы тех же колебаний, как правило, расщепляются на две составляющие либо наблюдаются в виде уширенных полос, сдвинутых в длинноволновую часть спектра.

Полученные комплексы представляют значительный интерес с точки зрения исследования их цитотоксических свойств. Цитотоксическая активность комплексов была определена *in vitro* по отношению к культуре опухолевых клеток HeLa. В результате показано, что комплексы *цис*-строения в целом проявляют большую антипролиферативную активность, чем их *транс*-изомеры (табл. 1), однако гораздо большее влияние на цитотоксичность полученных комплексов оказывает их липофильность. Так, наибольшую активность проявили комплексы 5-амино-1-фенилтетразола *цис*-Pt(L²)₂Cl₂ (ИК₅₀ = 4,6 мкМ) и 5-амино-2-*трет*-бутилтетразола *транс*-Pt(L⁴)₂Cl₂ (ИК₅₀ = 5,6 мкМ), что, вероятно, обусловлено их способностью лучше проникать сквозь клеточную мембрану. Несмотря на то что цитотоксическая активность указанных комплексов ниже, чем у цисплатина, она все же превышает активность другого широко используемого в медицинской практике препарата — карбоплатина (ИК₅₀ = 12,5 мкМ) и сопоставима с цитотоксичностью других комплексных соединений платины с гетероциклическими аминами как *цис*-, так и *транс*-строения [25, 26].

ВЫВОДЫ

1. С использованием разработанных нами методик синтезировано восемь новых комплексов хлорида платины(II) с N-моно- и C, N-дизамещенными тетразолами. Показано, что их состав соответствует формуле PtL₂Cl₂.

2. На основании данных ИК-спектроскопии в области 4000—50 см^{-1} и РСА установлено, что комплексы имеют плоскоквадратную геометрию координационной сферы, и выполнено их отнесение к ряду *цис*- и *транс*-изомеров.

3. В результате исследования антипролиферативной активности *in vitro* найдено, что среди вышеуказанных комплексов наибольшей цитотоксичностью обладают наиболее липофильные комплексы *цис*-Pt(L²)₂Cl₂ и *транс*-Pt(L⁴)₂Cl₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guo Z., Sadler P. J. // Adv. Inorg. Chem. 1999. Vol. 49. P. 183—306.
2. Rosenberg B., van Camp L., Trosko J. E., Mansour V. H. // Nature 1969. Vol. 222. P. 385—389.
3. Wiltshaw E. // Platinum Metals Rev. 1979. Vol. 23. P. 90—98.
4. Wong E., Giandomenico C. M. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2451—2466.
5. Hambley T. W. // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 166. P. 181—223.

6. Hotze A. C. G., Chen Y., Hambley T. W. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. P. 1035—1039.
7. Natile G., Coluccia M. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 216—217. P. 383—410.
8. Kalinowska-Lis U., Ochocki J., Matlawska-Wasowska K. // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. P. 1328—1345.
9. Pneumatikakis G. // *Inorg. Chim. Acta.* 1980. Vol. 46, № 6. P. 243—247.
10. Морозова С. Е., Демидов В. Н., Кузнецова Т. В. и др. // XXII Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии: Тез. докл. Кишинев, 2005. С. 440—441.
11. Ronald A. H., William G. F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 923—926.
12. Воробьев А. Н., Гапоник П. Н., Петров П. Т. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2003. № 2. С. 50—53.
13. Корень А. О., Гапоник П. Н. // *ХГС.* 1990. № 12. С. 1643—1647.
14. Гапоник П. Н., Каравай В. П. // *ХГС.* 1985. № 10. С. 1422—1424.
15. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1812, 1814.
16. Voitekhovich S. V., Serebryanskaya T. V., Lyakhov A. S. et al. // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28. P. 3614—3620.
17. Dhara S. C. // *Indian J. Chem.* 1970. Vol. 8. P. 193—194.
18. Connors T. A., Jones M., Ross W. et al. // *Chem. Biol. Interact.* 1972. Vol. 5. P. 415—424.
19. Lock C. J. L., Zvagulis M. // *Acta Cryst.* 1980. Vol. B36. P. 2140—2142.
20. Lock C. J. L., Zvagulis M. // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. P. 1817—1823.
21. Rakic G. M., Grguric-Sipka S., Kaluceric G. N. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. Vol. 44. P. 1921—1925.
22. Budzisz E., Malecka M., Nawrot B. // *Tetrahedron.* 2004. Vol. 60. P. 1749—1759.
23. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск., 2008. Вып. 4. С. 119—125.
24. Engelter C., Hutton A. T., Thornton D. A. // *J. Mol. Struct.* 1978. Vol. 44. P. 23—30.
25. Beusichem M. V., Farrell N. // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. P. 634—639.
26. Holford J., Sharp S. Y., Murrer B. A., Abrams M., Kelland L. R. // *Br. J. Cancer.* 1998. Vol. 77. P. 366—373.

УДК 547.256.2

Ю. А. ПИСКУН,
Л. В. ГАПОНИК, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ ВЫСШИХ МАГНИЙАЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ, КРИОСКОПИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ВВЕДЕНИЕ

Магнийалюминийалкилы (МАО) являются перспективными реагентами органического и металлоорганического синтеза вследствие наличия в молекулах этих соединений двух различных металлов, алкильные соединения которых обладают высокой реакционной способностью. В каталитических

системах Циглера — Натта использование МАА в качестве компонентов катализатора приводит к получению сверхвысокомолекулярных стереорегулярных полимеров и сополимеров. Активность катализатора и молекулярная масса полимера зависят от соотношения магния и алюминия в МАА [1—5]. Кроме того, МАА с высоким содержанием диалкила магния эффективны в синтезе катализатора анионной полимеризации ε -капролактама [6]. Специфику реакционной способности МАА по отношению к различным классам соединений и в катализе (синтез полимеров) обуславливает то обстоятельство, что они занимают промежуточное положение между алкилалюминатами щелочных металлов и димерными триалкилами алюминия.

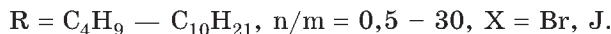
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводили в атмосфере сухого и чистого аргона. МАА получали взаимодействием металлического алюминия и магния с иодистыми и бромистыми алкилами в парафиновых углеводородах или циклогексане по методике, описанной в работе [7]. Подготовка исходных веществ, проведение химического и газохроматографического анализа приведены в работе [8], а все операции по жидкостной хроматографии (ЖХ) — в работе [9]. Криоскопические исследования проводили в бензоле.

ПМР спектры МАА в дейтеробензоле получены на спектрометре Varian HA-100. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{27}Al МАА получены на приборах Bruker WM-360 (рабочая частота 90,56 МГц в дейтеробензоле, химические сдвиги определены с точностью $\pm 0,025$ м. д.) и Bruker WP-200SV (рабочая частота 52,148 МГц, химические сдвиги широких сигналов ^{27}Al определены с точностью ± 3 м. д. относительно внешнего стандарта — гексааквакомплекса алюминия (водный раствор хлорида алюминия)) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнийалюминийалкилы синтезировали по разработанному в НИИ ФХП БГУ методу [2, 7] по реакции:



В результате синтеза получают углеводородные растворы высших МАА, которые характеризуются стабильностью и сохраняют свою активность в течение нескольких лет, а высокая растворимость комплексов позволяет в любых требуемых пределах концентрировать растворы либо разбавлять их, что значительно упрощает использование МАА в различных полимеризационных процессах.

Физико-химические исследования растворов этих соединений затруднены за счет быстрого обмена радикалов и превращения этих комплексов друг в друга, т. е. существует следующее равновесие:



При изучении растворов различных комплексов МАА в толуоле методом жидкостной хроматографии было показано [9], что они диссоциируют на мономеры AlR_3 , MgR_2 и AlMgR_5 :



где $n = 1 - 4$, $m = 1, 2$, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$.

Криоскопические исследования МАА в бензоле показали, что степень диссоциации увеличивается с ростом длины алкильного радикала в комплексе и является функцией состава (n и m) комплексов. Следует отметить, что в отличие от комплексов низших алюминийалкилов состава 1:1, которые находятся в димерном состоянии, высшие МАА эквимолекулярного состава имеют мономерное строение. Для комплексов другого состава найденные величины молекулярных масс занижены по сравнению с вычисленными, что, очевидно, связано с их диссоциацией в бензоле. К подобным выводам привело и изучение спектров ЯМР C^{13} магнийалюминийалкилов. Например, спектр комплекса $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ в дейтеробензоле (рис. 1) имеет семь отчетливо разделенных линий, что свидетельствует об эквивалентности всех гептильных групп, обусловленной их быстрым обменом [10]. Химический сдвиг α -метиленовых углеродов имеет усредненное значение (10,62 м. д.) между характерными для высших алюминий — (10,9—11,5 м. д.) [11] и магнийалкилов (~ 9 м. д.) [12]. Спектры соединений с $\text{Mg} > \text{Al}$ более сложные, сигналы уширены, по-видимому, из-за возрастающей вязкости растворов. Происходящий в этом случае межмолекулярный обмен алкильными группами идет

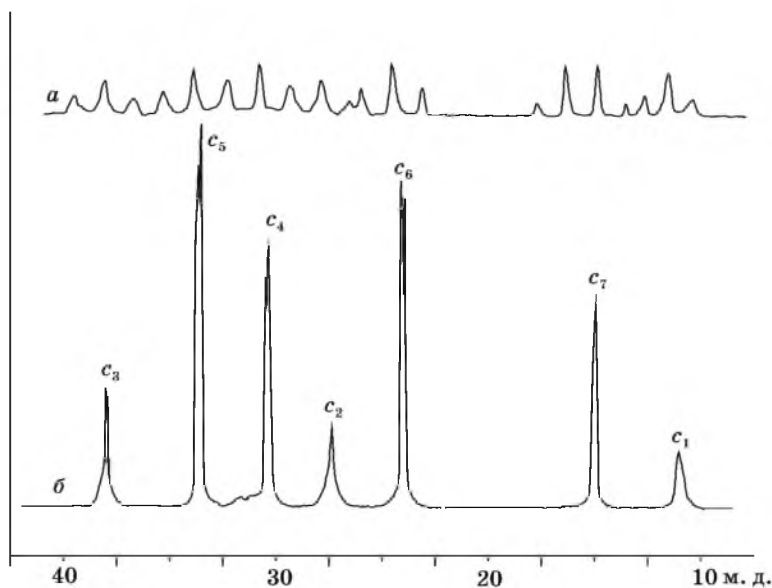


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{13})_5$ в C_6H_6 :
а — при неполном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами; б — при полном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами

медленно во временной шкале ЯМР, однако достаточно быстро для того чтобы диалкилмагний находился в растворе.

Спектры ПМР менее информативны из-за плохого разрешения, связанного с протеканием обменных процессов и наличием в комплексах двух различных металлов [13], однако могут быть использованы в ряде случаев для идентификации индивидуальных соединений, например $\text{MgAl}(\text{C}_5\text{H}_{11})_5$ (рис. 2).

Интересные данные получены при исследовании МАА методом ЯМР ^{27}Al , чувствительным к изменению координационного числа алюминия, а также симметрии ближайшего окружения благодаря наличию квадрупольного момента ядер ^{27}Al [14, 15]. В спектрах всех комплексов МАА имеется одиночный, очень широкий сигнал (7,5—15 тыс. Гц) (рис. 3, а), свидетельствующий, что атом алюминия находится в окружении с низкой симметрией и большим градиентом электрического поля [14].

Химические сдвиги ^{27}Al находятся в области, характерной для четырехкоординированного алюминия [15]. Ширина сигнала (7,5 тыс. Гц) комплекса $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ (без растворителя) и его положение (50 м. д.) соответствует ширине (7,5 тыс. Гц) и положению (60 м. д.) сигнала димера $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3$, что является подтверждением сходства их строения. Изменение отношения n/m в МАА еще более уширяет сигналы ($\text{Mg}_2\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_7$ — 9 тыс. Гц, $\text{MgAl}_3(\text{C}_7\text{H}_{15})_{11}$ — 15 тыс. Гц) и делает их малоинформативными. Разбавление комплекса ($\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ углеводородными растворителями ($\cong 0,5$ моль/дм³) также приводит к уширению сигнала — небольшому в случае гептана (до 8 тыс. Гц) и значительному в случае бензола ($\cong 13$ тыс. Гц). Применение процедуры сужения линий позволило выявить сигналы, которые не видны в обычном спектре из-за перекрывания широких линий, а также некоторую разницу в поведении МАА в парафиновом и ароматическом углеводородах (рис. 3, б).

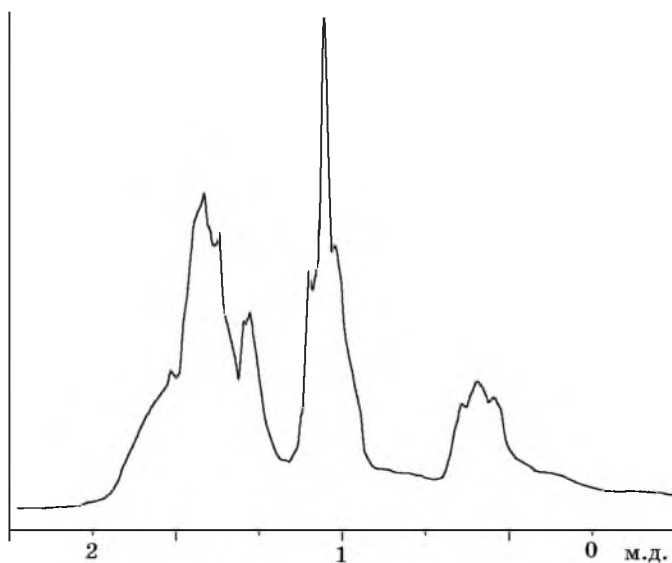


Рис. 2. Спектр ПМР $\text{MgAl}(\text{C}_5\text{H}_{11})_5$ в бензоле

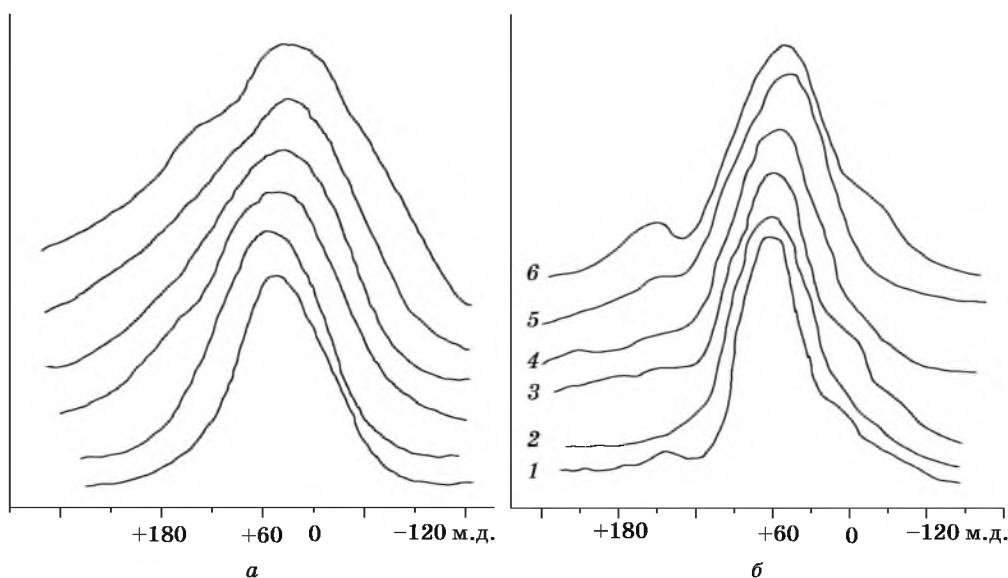


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al магнийалюминийалкилов, полученные без применения процедуры сужения линий (а) и с применением этой процедуры (б):

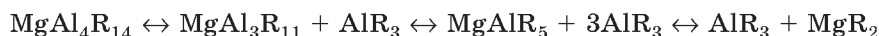
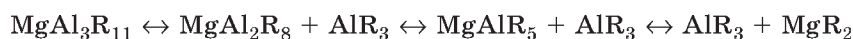
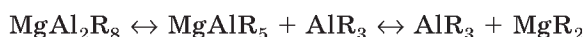
MgAlR_5 без растворителя (1), Al_2R_6 без растворителя (2), MgAlR_5 в гептане (3), Mg_2AlR_7 в октане (4), MgAlR_5 в бензоле (5), $\text{MgAl}_3\text{R}_{11}$ в октане (6), где $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$

Спектры ЯМР ^{27}Al индивидуального $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$ и растворенного в гептане подобны и, помимо основных линий тетракоординированного алюминия (61 и 55 м. д.), характеризуются наличием сигналов в области для гексакоординированного алюминия [15], свидетельствуя об участии некоторых атомов алюминия в дополнительной координации. В бензоле спектр упрощается и имеет только линии тетракоординированного алюминия, что также подтверждает диссоциацию ассоциированных МАА в бензоле.

Более детальное изучение растворов комплексов МАА различного состава в толуоле методом жидкостной хроматографии показало, что диссоциация облегчается с ростом длины алкильного радикала (см. табл.). Комплекс $\text{MgAl}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_8$ диссоциирует ступенчато на AlMgR_5 , который в свою очередь образует AlR_3 и MgR_2 . Напротив, комплекс $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_{13}$ в толуоле диссоциирует на AlMgR_5 и его димер с массами 285 и 654 соответственно (вычислено 337 и 674). При исследовании комплекса эквимольного состава $\text{MgAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})$ на полистирольных гелях получен как унимодальный пик, соответствующий AlMgR_5 , так и полимодальные пики, соответствующие AlR_3 и MgR_2 .

Следовательно, результаты исследования высших МАА методом ЖХ хорошо коррелируют с данными криоскопического анализа. Учитывая, что эти два метода отличаются по температурам проведения процесса, понятна более глубокая диссоциация исходных комплексов МАА в условиях проведения

жидкостной хроматографии. Степень диссоциации магнийалюминийалкилов является функцией состава (n и m) и длины алкильного радикала:



**Результаты криоскопического и хроматографического исследования
высших магнийалюминийалкилов**

№ п/п	Соединение	R	$M_{\text{теор}}$	$M_{\text{жх}}$	$M_{\text{кр}}$
1	$\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{R}_{13}$	C_4H_9	872	830	
	$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{R}_{10}$		674	654	
	MgAlR_5		337	285	
	AlR_3		182	173	
2	MgAl_2R_8	C_5H_{11}	647		419
	MgAlR_5		406		
3	MgAlR_5	C_7H_{15}	547	520	551
	MgR_2		223	224	
	AlR_3		324	310	
4	MgAl_2R_8	C_7H_{15}	872	870	610
	MgAlR_5		547	530	
	MgR_2		223	222	
	AlR_3		324	346	
5	$\text{MgAl}_3\text{R}_{11}$	C_8H_{17}	1351	1350	852
	MgAl_2R_8		984	945	
	AlR_3		367	324	
	MgR_2		251	232	
6	MgAl_2R_8	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	1208	1198	896
	MgAlR_5		758	758	
	AlR_3		454	460	
	MgR_2		304	312	
	$(\text{AlR}_3)_2$		908		

Таким образом, комплексы магнийалюминийалкилов $\text{Al}_n\text{Mg}_m\text{R}_{3n+2m}$, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $n/m = 0,5 - 30$) в ароматических углеводородах диссоциируют на мономеры AlR_3 , MgR_2 и AlMgR_5 , что подтверждается методами жидкостной хроматографии, криоскопии и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kostjuk S. V., Lesnyak V. P., Gaponik L. V. et al. // In: Chemical problems of the development of new materials and technologies, Minsk, BSU, 2003. С. 327—339.
2. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гавриленко В. В. // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3, № 2. С. 249—258.

3. Gaponik L. V., Antipova A. M., Morozova T. K. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. Vol. 38. P. 1975—1985.
4. Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 2. С. 299—301.
5. Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соедин. Серия А. 2007. Т. 49, № 4. С. 618—624.
6. Пискун Ю. А., Василенко И. В., Костюк С. В. и др. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007, № 3. С. 29—34.
7. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55, № 6. С. 1341—1345.
8. Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Морозова Т. К. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1987. № 2. С. 67—71.
9. Антипин Л. М., Шмидель Л. Е., Ларионов О. Г. и др. // Металлооргани. химия. 1990. Т. 3, № 6. С. 1279—1282.
10. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. 295 с.
11. Панасенко А. А., Халилов Л. М., Кучин А. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 11. С. 2652—2655.
12. Муслухов Р. Р., Халилов Л. М., Панасенко А. А. // Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Сб. тез. докл. Уфа, 1985. Ч. 1. С. 70.
13. Бреслер Л. С., Кульвелис Ю. И., Лубнин А. В. // Журн. общей химии. 1984. Т. 54. Вып. 6. С. 1306—1312.
14. Кидд Р. Г. // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 11. С. 1943—1975.
15. Hiroki H., Shirio F. // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 10. P. 3467—3473.

УДК 541.15:547.475.2

С. Д. БРИНКЕВИЧ, О. И. ШАДЫРО

ВЛИЯНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИГЕНИРОВАННОГО ЭТАНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

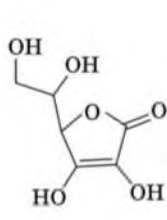
Аскорбиновая кислота (АК) является одним из важнейших регуляторов свободнорадикального гомеостаза в организме человека. Она выступает кофактором гидроксилаз и монооксигеназ, вовлеченных в синтез коллагена, карнитина, желчных кислот и нейротрансмитеров, а также детоксикацию ксенобиотиков [1]. За счет способности акцептировать активные формы кислорода в водной фазе и восстанавливать радикалы жирорастворимых антиоксидантов, в первую очередь токоферола, АК предотвращает свободнорадикальное повреждение биосистем [2]. Поэтому она широко используется в медицине для профилактики и лечения вирусных, онкологических, сердечно-сосудистых, нейродегенеративных и других заболеваний, сопровождающихся гиперпродукцией активных форм кислорода и активацией перекисного окисления липидов (ПОЛ) [1, 3]. В то же время в ряде исследований, проведенных на клеточных культурах и животных, было показано, что АК

способна выступать как прооксидант, увеличивая уровни маркеров ПОЛ и свободнорадикального повреждения ДНК [4,5]. Считается, что этот эффект обусловлен восстановлением ионов железа и других металлов переменной валентности, вступающих с H_2O_2 и органическими гидропероксидами в реакции типа Фентона [5].

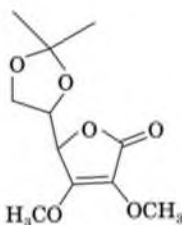
Метод стационарного радиоллиза позволяет генерировать различные типы свободных радикалов, образующихся в биосистемах, и установить механизм взаимодействия тестируемых соединений с радикальными частицами. Настоящая работа посвящена изучению влияния аскорбиновой кислоты, ее 2-О-гликозилированного и полностью алкилированного аналогов на выходы основных молекулярных продуктов радиоллиза оксигенированного этанола и его водных растворов при pH 7.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

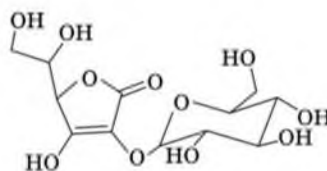
В работе использовалась аскорбиновая кислота фирмы Sigma-Aldrich; 5,6-О-изопропилидил-2,3-О-диметиласкорбиновая кислота (ИДМАК) синтезировалась по методике [6]; 2-О-глюкопиранозиласкорбиновая кислота (ГАК) была предоставлена CCI Corporation (Japan). Структурные формулы использованных соединений представлены ниже:



аскорбиновая
кислота



5,6-О-изопропилидил-
2,3-О-диметиласкорбиновая
кислота



2-О-гликозид
аскорбиновой кислоты (ГАК)

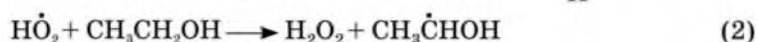
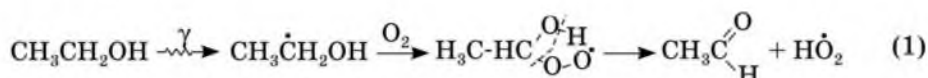
Этанол-ректификат (96 об. %) перед использованием очищался сорбцией на цеолите марки Wolfen Zeosorb LA с последующей перегонкой. Для приготовления водных растворов с pH $7 \pm 0,05$ навески тестируемых соединений растворяли в приготовленном на бидистиллированной воде фосфатном буфере. Водные растворы насыщали кислородом в ампулах в течение 60 мин, после чего запаивали. Спиртовые растворы готовили на предварительно оксигенированном этаноле. Облучение проводили на установке МРХ-γ-25М с источником ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы составляла $0,50 \pm 0,016$ Гр/с, интервал поглощенных доз — 0,18—0,90 кГр.

Ацетальдегид определяли методом газожидкостной хроматографии в соответствии с [7], пероксид водорода — реакгентно-спектрофотометрическим методом, основанным на образовании желтого комплекса пероксида водорода с сульфатом титанила в сернокислом растворе [8]. Концентрацию тестируемых соединений в растворах определяли спектрофотометрически на Specord M40. Радиационно-химические выходы образования продуктов радиоллиза и расходования добавок рассчитывали на линейных участках за-

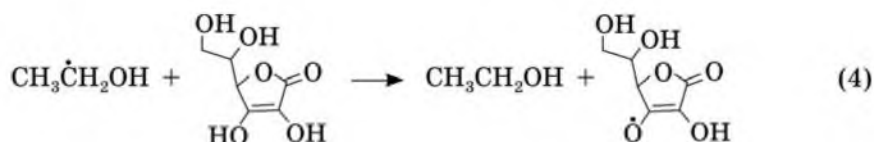
висимости концентраций веществ от поглощенной дозы с использованием метода наименьших квадратов. Приведенные в работе величины радиационно-химических выходов являются результатом усреднения трех независимых экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

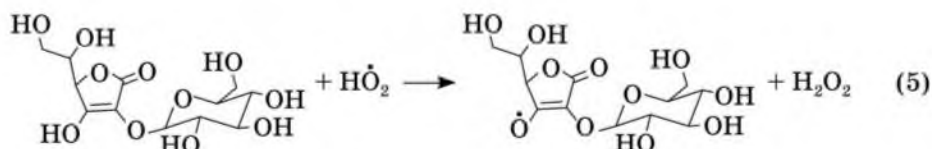
При радиоллизе этанола, насыщенного кислородом, основными молекулярными продуктами являются ацетальдегид и пероксид водорода, образующиеся по следующей схеме [9]:



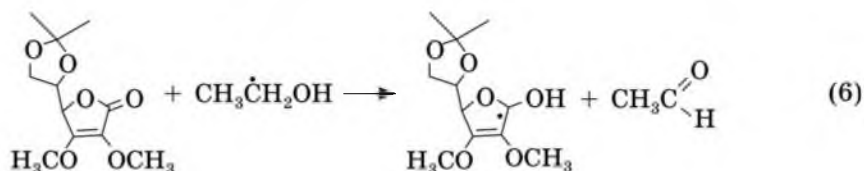
При радиоллизе АК в насыщенном кислородом этаноле наблюдаются высокие выходы разложения добавки, что свидетельствует о ее высокой реакционной способности по отношению к образующимся в данной системе радикальным частицам. В работе [7] было показано, что АК способна эффективно подавлять радиационно-индуцированные превращения деаэрированного этанола за счет окисления α -гидроксиэтильных радикалов (α -ГЭР). Реализация данного механизма при радиоллизе оксигенированного этанола в присутствии АК приводила бы к увеличению выходов ацетальдегида. Представленные в таблице данные свидетельствуют об уменьшении выходов как ацетальдегида, так и пероксида водорода при облучении оксигенированного этанола в присутствии добавки. Поэтому наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены восстановлением α -ГЭР по реакции:



Радиационно-химические выходы разложения ГАК, а также ее влияние на выходы продуктов радиолиза оксигенированного этанола указывают на низкую реакционную способность данного соединения по отношению к α -ГЭР; незначительное увеличение выходов H_2O_2 может быть обусловлено восстановлением гидропероксильных радикалов добавкой:



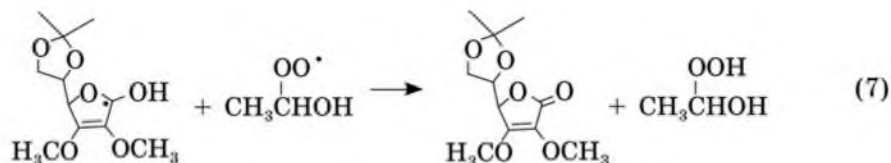
При радиоллизе оксигенированного этанола в присутствии ИДМАК происходит увеличение радиационно-химического выхода ацетальдегида при снижении выхода пероксида водорода, что свидетельствует об окислении α -ГЭР добавкой:



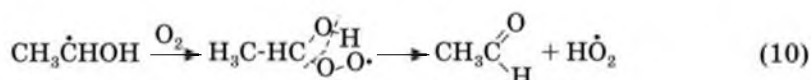
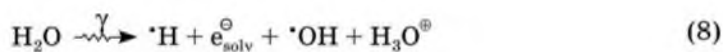
Влияние АК, ГАК и ИДМАК на радиационно-индуцированные превращения оксигенированного этанола и его водных растворов при pH 7

Добавки, $c = 10^{-3}$ моль/л	Радиационно-химические выходы (G), молекула/100 эВ		
	Ацетальдегид	Пероксид водорода	Разложение добавки
96 % этанол			
Без добавок	7,06±0,28	7,54±0,27	
АК	4,69±0,26	5,69±0,14	-2,91±0,14
ГАК	7,64±0,29	7,81±0,25	-0,78±0,05
ИДМАК	9,43±0,30	6,42±0,28	-0,15±0,02
Концентрация этанола 1 моль/дм ³			
Без добавок	4,31±0,23	2,73±0,18	
АК	4,09±0,30	1,98±0,20	-3,48±0,26
ГАК	4,12±0,23	2,72±0,20	-0,17±0,01
ИДМАК	4,45±0,11	2,36±0,18	-0,32±0,04
Концентрация этанола 10 ⁻¹ моль/дм ³			
Без добавок	3,79±0,014	2,18±0,05	
АК	3,19±0,26	1,45±0,16	-3,85±0,38
ГАК	3,59±0,12	2,15±0,05	-0,31±0,04
ИДМАК	4,31±0,22	1,78±0,09	-0,54±0,08
Концентрация этанола 10 ⁻² моль/дм ³			
Без добавок	2,43±0,11	2,06±0,11	
АК	1,96±0,15	1,13±0,10	-4,77±0,30
ГАК	2,36±0,19	1,90±0,08	-1,24±0,12
ИДМАК	2,53±0,12	1,44±0,11	-1,21±0,15
Концентрация этанола 10 ⁻³ моль/дм ³			
Без добавок	1,56±0,14	1,39±0,04	
АК	0,59±0,15	1,10±0,20	-5,62±0,25
ГАК	0,69±0,10	1,42±0,05	-2,48±0,21
ИДМАК	1,07±0,11	1,12±0,20	-2,69±0,23

Реализация такого типа реакции должна приводить к значительным выходам разложения добавки. Однако при радиоллизе в оксигенированном этаноле разложение ИДМАК не наблюдается, что может указывать на возможность регенерации добавки, например, за счет реакции:

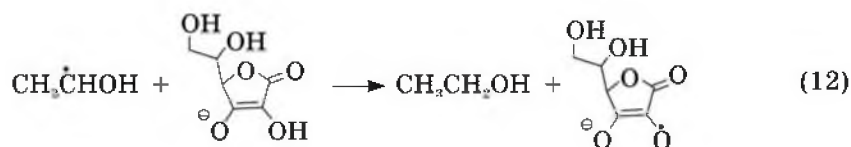


При облучении водных растворов этанола, насыщенных кислородом, свободнорадикальные процессы инициируются радикальными продуктами радиолиза воды [9]:

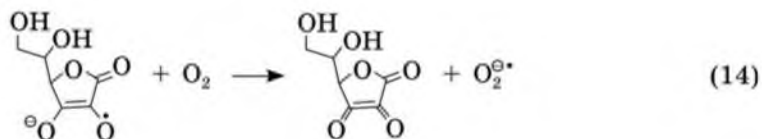
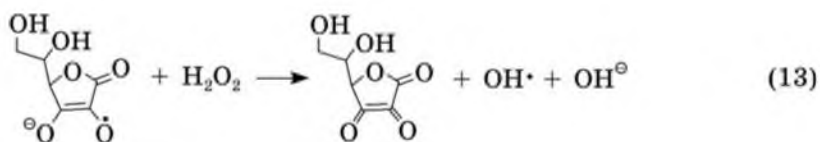


Поскольку константы скорости взаимодействия добавок и этанола с $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ являются величинами одного порядка, то при радиоллизе 1 М водного раствора этанола в присутствии 1 мМ тестируемых соединений радикальные продукты радиолиза воды будут практически полностью реагировать со спиртом с образованием α -ГЭР. Влияние добавок на выходы молекулярных продуктов радиолиза оксигенированного 1 М раствора этанола будет обусловлено их взаимодействием с α -ГЭР, $\text{HO}_2^\bullet$ и пероксильными радикалами, образующимися в реакции (10). При эквимольном соотношении концентраций спирта и тестируемых соединений, в случае радиолиза 10^{-3} М растворов этанола, растворенные вещества будут вступать в конкуренцию за радикальные продукты радиолиза воды. Степень подавления выходов основных молекулярных продуктов радиолиза будет определяться соотношением констант скорости реакции $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ с тестируемыми веществами и этанолом.

АК эффективно подавляет образование основных молекулярных продуктов радиолиза деаэрированного 1 М водного раствора этанола при pH 7 за счет восстановления α -ГЭР по реакции [10]:



В то же время представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что при радиоллизе оксигенированных растворов этанола при pH 7 АК лишь незначительно снижает радиационно-химические выходы ацетальдегида и пероксида водорода, одновременно наблюдаются высокие выходы разложения добавки, свидетельствующие об интенсивном расходе АК в радикальных реакциях. Это указывает на то, что помимо восстановления α -ГЭР по реакции (12), приводящей к снижению радиационно-химических выходов ацетальдегида и пероксида водорода, при радиоллизе оксигенированных водных растворов этанола при pH 7 АК может быть вовлечена в реакции, в результате которых образуются дополнительные количества радикальных частиц, например:



Низкие радиационно-химические выходы разложения ГАК и отсутствие влияния на выходы молекулярных продуктов радиоллиза оксигенированных растворов этанола указывают на ее низкую реакционную способность по отношению к образующимся в данных условиях радикальным частицам. Только при радиоллизе 10^{-3} М растворов этанола за счет более высоких констант скорости взаимодействия с $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ ГАК значительно снижает выход ацетальдегида. Отсутствие снижения выхода пероксида водорода в присутствии добавки может свидетельствовать о его дополнительном образовании за счет реакции типа (5).

При радиоллизе оксигенированных водных растворов этанола в присутствии ИДМАК наблюдается незначительное увеличение выхода ацетальдегида и снижение выхода пероксида водорода, что указывает на способность тестируемого соединения за счет окисления α -ГЭР по реакции (6) предотвращать окисление спиртовых радикалов по реакции (10). Наблюдаемые при радиоллизе 1 мМ водного раствора этанола эффекты обусловлены акцептированием ИДМАК радикальных продуктов радиоллиза воды.

ВЫВОДЫ

Представленные в работе данные свидетельствуют о том, что в эквимоларных с этанолом концентрациях аскорбиновая кислота и ее производные эффективно подавляют радиационно-индуцированные превращения этанола в оксигенированных водных растворах за счет акцептирования радикальных продуктов радиоллиза воды. При увеличении концентрации этанола аскорби-

новая кислота способна за счет восстановления, а ИДМАК — за счет окисления α -ГЭР снижать выходы основных продуктов радиолитического окисления этанола и его водных растворов при pH 7. Помимо способности ингибировать радиационно-индуцированные превращения окисленного этанола и его водных растворов при pH 7, АК может вступать в реакции, приводящие к образованию дополнительного количества активных форм кислорода, что необходимо учитывать при рассмотрении ее роли в свободнорадикальных процессах в биосистемах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С. Химия и биохимия. М.: Мир, 1999. 176 с.
2. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Free radicals in biology and medicine. Oxford: University press. 1999. 936 с.
3. Violi, F., Cangemi, R., Loffredo L. Vitamin C : new research. New York: Nova Science Publishers, 2006. P. 93—119.
4. Buettner G. R., Jurkiewicz B. A. // Radiation research. 1996. Vol. 145. P. 532—541.
5. Carr A., Frei B. // FASEB Journal. 1999. Vol. 13. P. 1007—1024.
6. Olabisi A. O., Wimalasena K. // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69, № 21. P. 7026—7032.
7. Бринкевич С. Д., Шадыро О. И. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42, № 4. С. 297—302.
8. Egerton Sir A., Everett A. J., Minkoff G. J. et al. // Anal. Chem. Acta. 1965. Vol. 10. P. 422—456.
9. Freeman G. R. Radiation chemistry of ethanol: A review of data on yields, reaction rate parameters, and spectral properties of transients. Washington: NBS. 1974. 33 p.
10. Brinkevich S. D., Shadyro O. I. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. Vol. 18. P. 6448—6450.

УДК 541.49

Т. В. КОВАЛЬЧУК, Н. В. ЛОГИНОВА, А. Т. ГРЕСЬ, Г. И. ПОЛОЗОВ,
Н. П. ОСИПОВИЧ, А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ, О. И. ШАДЫРО

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu(II), Mn(II) И Fe(II) С ФОСФОНАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИФЕНОЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Результаты исследования свойств комплексов биоактивных производных пространственно экранированных аминокислот и серосодержащих дифенолов с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) Mn(II) и Ag(I) показали их перспективность как потенциальных антимикробных агентов [1]. В целях расширения области поиска новых эффективных химиотерапевтических агентов представляет интерес дальнейшее изучение комплексообразования ионов переходных металлов с другими фенольными производными. Известно [2], что комплексы Mn(II) и Fe(II) с некоторыми органическими лигандами характеризуются противоопухолевой активностью, а также являются удобной моделью для изучения протекающих в живых организмах процес-

сов с участием различных редокс-ферментов. Наряду с этим, металлокомплексы с фосфоросодержащими лигандами используются в фармакологии для разработки новых противовирусных препаратов, а также для лечения заболеваний, связанных с нарушением минерального обмена в организме [3].

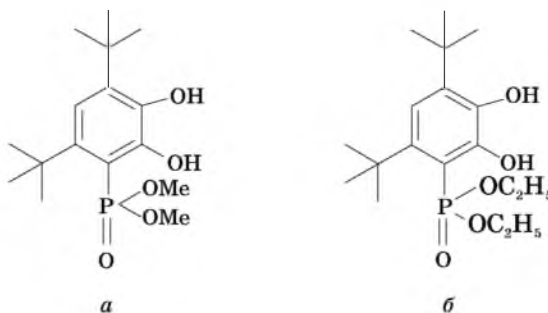
Цель данной работы — изучение комплексообразования ионов Cu(II), Mn(II) и Fe(II) с фосфонатными производными пространственно экранированных дифенолов в водно-этанольном растворе, получение металлокомплексов на их основе в индивидуальном состоянии, определение их состава и геометрии координационных узлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения комплексообразования ионов Mn(II), Fe(II) и Cu(II) с производными фенольного ряда в качестве лигандов использовали *o*-дифенолы, структурные формулы которых приведены на рисунке.

Изучение комплексообразования этих ионов проводили методом pH-метрического титрования в водно-этанольном растворе (1 : 1) и атмосфере аргона. В работе использовали иономер И—130. Константы устойчивости образующихся в растворе комплексов рассчитывали на основе экспериментальных данных путем решения системы уравнений, описывающих устанавливающиеся равновесия, в программе MathCad.

Синтез металлокомплексов осуществляли по методике [4]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН—3 (CuK α -излучение). ИК-спектры снимали на инфракрасном FT-IR спектрометре Spectrum 1000 в диапазоне 4000—400 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Термограммы записывали на приборе NETZSCH STA 449 C при изменении температуры от 20 °C до 450 °C со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ выполнен в лаборатории Института физики НАН Беларуси согласно стандартным методикам [5]. Оптические спектры поглощения растворов лигандов и их металлокомплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн 220—900 нм с точностью ± 2 нм



Структурные формулы фосфонатных
производных дифенола:

a — диметил-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-
дигидроксифенил)фосфонат (**I**);

б — диэтил-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-
дигидроксифенил)фосфонат (**II**)

с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры ЭПР поликристаллических образцов регистрировали на приборе Varian E-112 (X-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре, используя в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и ион Mn^{2+} в решетке MgO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение комплексообразования в водно-этанольном растворе ионов $Mn(II)$ и $Fe(II)$ с лигандами I и II показало, что в условиях эксперимента образуются комплексы состава ион металла(II) : лиганд = 1 : 2, а ступенчатые константы устойчивости комплексов изменяются в интервале $8,31 \cdot 10^2 \div 3,31 \cdot 10^3$.

С использованием разработанной нами методики синтеза [1] выделены в кристаллическом состоянии комплексы $Cu(II)$, $Fe(II)$ и $Mn(II)$ с лигандами I и II. Эти комплексы нерастворимы в воде, диэтиловом эфире, нитрометане и хлороформе, однако хорошо растворимы в ацетонитриле, диметилсульфоксиде. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты синтеза характеризуются воспроизводимыми наборами межплоскостных расстояний, что позволяет считать их новыми индивидуальными комплексными соединениями.

Величины молярной электропроводности, измеренной в ацетонитриле для всех синтезированных комплексов ($\Lambda_{\text{мол}} = 3,2 \div 12,8 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), позволяют рассматривать их как нейтральные соединения и неэлектролиты.

Результаты элементного анализа (табл. 1) свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общим формулам ML_2 (где $M = Cu(II)$, $Fe(II)$, $L = I$, II) и $ML_2(H_2O)_2$ (где $M = Mn(II)$, $L = I$, II).

На кривых ДТА комплексов с ионами $Cu(II)$ и $Fe(II)$ в области температур 60—150 °С эндотермических пиков не наблюдается, что указывает на отсутствие молекул растворителя в их внешней координационной сфере. Напротив, для комплексов лигандов I и II с ионами $Mn(II)$ в этой области зафиксировано наличие эндотермических пиков, что свидетельствует о координационном связывании молекул воды с ионами металла.

Таблица 1

Результаты элементного анализа металлокомплексов с лигандами I и II

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов (вычислено/найдено, %)			
		С	Н	Р	М
$Cu(L^I)_2$	$C_{32}H_{52}P_2O_{10}Cu$	53,09/53,15	7,12/7,20	8,50/8,58	8,71/8,80
$Fe(L^I)_2$	$C_{32}H_{52}P_2O_{10}Fe$	53,78/53,89	7,28/7,21	8,68/8,78	7,84/7,77
$Mn(L^I)_2(H_2O)_2$	$C_{32}H_{56}P_2O_{12}Mn$	51,27/51,36	7,48/7,39	8,28/8,39	7,34/7,28
$Cu(L^{II})_2$	$C_{36}H_{60}P_2O_{10}Cu$	55,49/55,56	7,64/7,72	7,91/7,97	8,11/8,17
$Fe(L^{II})_2$	$C_{36}H_{60}P_2O_{10}Fe$	56,10/56,19	7,79/7,70	8,05/8,16	7,27/7,18
$Mn(L^{II})_2(H_2O)_2$	$C_{36}H_{64}P_2O_{12}Mn$	53,66/53,75	7,95/7,84	7,70/7,79	6,83/6,74

Для определения состава координационных узлов металлокомплексов использовали метод ИК-спектроскопии. В спектре лиганда **I** наблюдается одна очень широкая полоса при 3386 см^{-1} , что указывает на наличие межмолекулярных водородных связей с участием фенольных гидроксильных групп (табл. 2) [6].

Таблица 2

Полосы поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах лигандов **I** и **II** и их комплексов

Соединение	$\nu(\text{—OH})$	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C—P})$	$\nu(\text{P—O—C})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{M—O})$
L^I	3386 сл	1052 ср	1010 сл	1163 сл	1608 сл	1237 ср	—
$\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$	3350 сл	1028 с	1009 ср	1165 ср	1600 сл	1237 ср	560 ср 513 сл
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{I}})_2$	3320 сл	1105 ср 1181 сл	1012 ср	1162 сл	1570 сл	1238 ср	586 сл 557 ср 495 ср
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3365 сл	1139 сл 1204 ср	1010 ср	1161 сл	1556 сл	1236 ср	510 ср 490 сл
L^{II}	3499 сл 3402 сл	1141 ср	1010 с	1163 ср	1611 сл 1484 ср	1236 ср	—
$\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2$	3392 сл	1048 с	1009 с	1164 ср	1603 сл	1236 ср	560 сл 527 сл
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{II}})_2$	3350 ср	1127 с 1097 ср	1014 с	1162 ср	1607 сл	1235 ср	563 ср 522 сл 483 ср
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{II}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3340 ср	1110 ср 1062 ср	1010 ср	1164 ср	1600 сл	1234 ср	570 сл 510 ср

В этой же области спектра комплексов $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$ и $\text{Fe}(\text{L}^{\text{I}})_2$ регистрируется узкая полоса при 3350 и 3320 см^{-1} соответственно, присутствие которой означает, что бидентатный лиганд **I** связан с ионами металла в форме моноаниона HL^- . В спектре комплекса $\text{Mn}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ в этой области расположена очень широкая полоса, что может указывать на координацию молекул воды с ионами Mn(II). Смещение в спектре комплексов Cu(II), Fe(II) и Mn(II) полосы C—O валентных колебаний в область низких частот также подтверждает участие гидроксильных групп фенолов в координации лиганда **I** к иону металла. Одинаковое положение полос, относящихся к колебаниям P=O группы (1272 см^{-1}), в спектрах лиганда **I** и его комплексов свидетельствует о том, что координация иона металла (II) осуществляется через атомы кислорода гидроксильных групп. Кроме того, наличие новых полос в области $586\text{—}483\text{ см}^{-1}$ в спектре комплексов может быть отнесено к образованию связи M—O [6]. Следует отметить, что характерные особенности ИК-спектров лиганда **II** и его Cu(II), Fe(II) и Mn(II) комплексов аналогичны описанным выше, что подтверждает формирование в комплексах координационного узла состава MO_4 или MO_6 с участием атомов кислорода гидроксильных групп фенолов.

Геометрия координационных узлов металлокомплексов была определена с использованием электронных спектров поглощения, основные характерис-

тики которых приведены в табл. 3. Согласно этим данным, координационные узлы металлокомплексов $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2$, $\text{Fe}(\text{L}^{\text{I}})_2$ и $\text{Fe}(\text{L}^{\text{II}})_2$ характеризуются плоскостной геометрией, а $\text{Mn}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Mn}(\text{L}^{\text{II}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ — октаэдрической.

Таблица 3

Основные характеристики электронных спектров поглощения
комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ и их координационные узлы

Комплекс	Хромофор	Полосы поглощения, λ_{max} , нм	Форма координационного узла
$\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2$	CuO_4	540—550sh ($d-d$); 410—430 (Ophenolate $\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 225, 285—310 (ВПЛ)	Плоскостная
$\text{Fe}(\text{L}^{\text{I}})_2, \text{Fe}(\text{L}^{\text{II}})_2$	FeO_4	530 ($d-d$); 317 (Ophenolate $\rightarrow\text{Fe}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 250 (ВПЛ)	Плоскостная
$\text{Mn}(\text{L}^{\text{I}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Mn}(\text{L}^{\text{II}})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	MnO_6	380—390 ($d-d$); 300—310 (Ophenolate $\rightarrow\text{Mn}^{\text{II}}$ ПЗЛМ) 240, 270sh (ВПЛ)	Октаэдрическая

ЭПР-спектры $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2$ как при комнатной температуре, так и при 77 К имеют вид, характерный для низкоспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с аксиальной симметрией и хорошо определяемыми из спектра величинами $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$. Для всех комплексов при 77 К наблюдается сверхтонкая структура от центрального иона (^{63}Cu и ^{65}Cu , $I = 3/2$) на линиях параллельной и перпендикулярной ориентации. Геометрический параметр $G > 4$ для всех комплексов, что указывает на отсутствие магнитного обменного взаимодействия между центрами $\text{Cu}(\text{II})$ (табл. 4). Параметры спин-гамильтонианов различаются незначительно, следовательно, полученные комплексы близки по строению. Известно, что плоскостное окружение иона металла приводит к характерной анизотропии g -тензора: $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$. Значения, полученные из спектров ЭПР, удовлетворяют этому условию ($g_{\parallel} = 2,286—2,315$; $g_{\perp} = 2,022—2,040$) [7]. Поэтому можно заключить, что ион $\text{Cu}(\text{II})$ в комплексах находится в плоскостном или очень близком к нему окружении CuO_4 , а неспаренный электрон локализован на $d_{x^2-y^2}$ орбитали иона металла. Отсутствие, согласно данным ЭПР, стабилизированных радикалов во всех металлокомплексах указывает на то, что редокс-реакции с участием моноанионных форм лигандов I и II при получении этих соединений не происходят.

Таблица 4

Основные параметры спектров ЭПР комплексов $\text{Cu}(\text{II})$

Комплекс	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	G
$\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$	170	37	2,286	2,022	14,4
$\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2$	141	47	2,315	2,040	8,3
$\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2$	148	38	2,292	2,032	9,8

В спектрах ЭПР всех исследованных комплексов Mn(II) присутствует широкий сигнал (200—500 G) величина g -фактора которого заметно отличается от чисто спинового значения 2,0023 ($g = 2,015 \div 2,04$), что характерно для низкоспиновых комплексов Mn(II) с искаженной геометрией координационных узлов и практически без взаимодействия между атомами марганца [7]. Отсутствие сигнала в спектрах ЭПР комплексов Fe(II) свидетельствует об их диамагнитном состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Ионы Cu(II) , Mn(II) и Fe(II) образуют в водно-этанольном растворе комплексы с фосфонатными производными o -дифенолов I и II, в которых отношение $\text{M(II)} : \text{L} = 1 : 2$; их константы устойчивости изменяются в пределах $8,31 \cdot 10^2 \div 3,31 \cdot 10^3$.

2. Стехиометрический состав синтезированных металлокомплексов в твердом состоянии соответствует общим формулам ML_2 (где $\text{M} = \text{Cu(II)}$, Fe(II) , $\text{L} = \text{I, II}$) и $\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (где $\text{M} = \text{Mn(II)}$, $\text{L} = \text{I, II}$).

3. Проведенное спектроскопическое исследование металлокомплексов указывает на плоскоквадратную (CuO_4 и FeO_4) и октаэдрическую (MnO_6) геометрию их координационных узлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Polyhedron. 2006. Vol. 25. P. 3603—3610.
2. Uses of Inorganic Chemistry in Medicine / Ed. N. P. Farrell. RCS, 1999. 159 p.
3. Holy A., Clercq E. De., Votruba I. // ACS Symp. Series. 401. 1989. P. 51—71.
4. Шадыро О. И., Тимощук В. А., Полозов Г. И. и др. // Хим.-фарм. журн. 1999. № 7. С. 25—27.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 223 с.
6. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
7. Керрингтон А. Магнитный резонанс и его применение в химии М.: Мир, 1970. 447 с.

УДК 541.49

Т. В. КОВАЛЬЧУК, Н. В. ЛОГИНОВА, Н. В. УШАКОВ, Г. И. ПОЛОЗОВ,
Н. П. ОСИПОВИЧ, А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ, Г. А. КСЕНДЗОВА,
В. Л. СОРОКИН, О. И. ШАДЫРО

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Bi(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОФЕНОЛОВ

Лекарственные препараты, в состав которых входят соединения Bi(III) , использовали с XVIII века для лечения гастродуоденальных заболеваний и инфекций, вызванных спирохетами [1]. Среди наиболее часто используемых во

второй половине XX века препаратов — основной карбонат, основной галлат, основной нитрат, основной салицилат и основной цитрат Bi(III) [2]. Установлено [3], что эти соединения Bi(III) содержат полиэдральные структурные фрагменты — протонированные полиядерные катионы $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$. Наиболее изучена роль коллоидного основного цитрата и основного салицилата Bi(III) в желудочной и дуоденальной язвенной терапии, а также их антибактериальное действие в отношении *Helicobacter pilory* [4]. Следует отметить несомненные достоинства этих препаратов Bi(III) : малую всасываемость (менее 1 %) и, следовательно, низкую токсичность; более низкий уровень минимальной подавляющей концентрации, чем у блокаторов H_2 -рецепторов гистамина и блокаторов протонного насоса; отсутствие специфического воздействия на организм человека и преодоление выработанной в результате терапии антибиотиками устойчивости известных штаммов *Helicobacter pilory* [5]. Комплексы Bi(III) с другими лигандами [6] также рассматриваются как перспективные химиотерапевтические агенты, причем биоактивность таких комплексов не ограничивается лишь антихеликобактерным эффектом. Установлено, что комплексы Bi(III) с производными тиосемикарбазонов, дитиокарбаматов, дитиолатов и фторхинолонами, а также некоторые висмуторганические соединения (галоидные производные Ph_3Bi) [7, 8] обладают антимикробной активностью в отношении грамположительных, грамотрицательных бактерий и грибов. Комплексы Bi(III) с цистеином, нитрилтриуксусной кислотой, а также полилигандный комплекс Bi(III) с цитратом и ранитидином проявили заметную противовирусную активность, в частности в отношении SARS-коронавируса, вызывающего атипичную пневмонию [9]. Заслуживают внимания и многообещающие результаты скрининга, которые показали антипролиферативную активность комплексов Bi(III) с производными дитиокарбаматов, дитиолатов и висмуторганических соединений (производных Ph_3Bi) [10].

Цель данной работы — синтез и изучение свойств комплексов Bi(III) с производными аминифенолов, определение их состава и геометрии координационного полиэдра, а также оценка уровня их антифунгальной активности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения комплексов Bi(III) с производными аминифенолов в качестве лигандов использовали органические соединения, структурные формулы которых приведены на рис. 1.

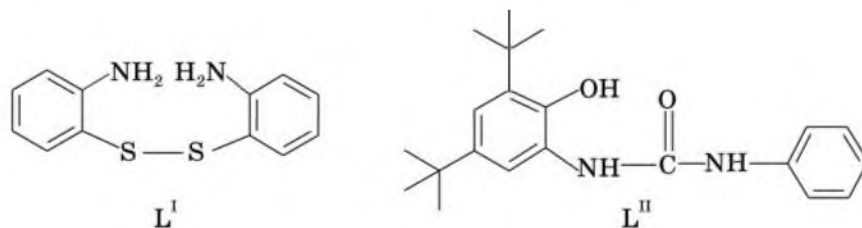


Рис. 1. Структурные формулы производных аминифенола:
дисульфид-2-аминотиофенол (L^{I}),

N -(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)- N' -фенилмочевина (L^{II})

В качестве реагентов использовали раствор лиганда в этаноле ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) и раствор BiCl₃ в концентрированной соляной кислоте (1,2 моль/дм³) (мольное отношение Bi(III) : лиганд = 1 : 2). Раствор лиганда приливали по каплям в раствор соли Bi(III); синтез проводили при непрерывном пропускании аргона через реакционную смесь в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали на мембранном фильтре (0,2 мкм) и дополнительно промывали водно-этанольной смесью (1:1) для удаления непрореагировавшего органического соединения и соли металла, а затем сушили при комнатной температуре до постоянного веса.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН—3 (CoK_α-излучение). ИК-спектры снимали на инфракрасном FT-IR спектрометре Spectrum 1000 в диапазоне 4000—400 см⁻¹. Термограммы записывали на приборе NETZSCH STA 449 C при изменении температуры от 20 °С до 450 °С со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ выполнен в Институте физики НАН Беларуси на приборе Vario EL GmbH (CHNS mode) (с точностью ±0,01 %). Оптические спектры поглощения растворов лигандов и их металлокомплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн 220—900 нм с точностью ±2 нм с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры ЭПР поликристаллических образцов регистрировали на приборе Varian E-112 (X-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре с использованием в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильного свободного радикала и иона Mn²⁺ в решетке MgO. Антифунгальную активность определяли по стандартной методике [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием описанной выше методики синтеза выделены в кристаллическом состоянии комплексы Bi(III) с лигандами L^I и L^{II}. Эти комплексы нерастворимы в воде, диэтиловом эфире, нитрометане и хлороформе, однако хорошо растворимы в ацетонитриле, диметилсульфоксиде. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты синтеза характеризуются воспроизводимыми наборами межплоскостных расстояний, что позволяет считать их индивидуальными химическими соединениями. Результаты элементного анализа (табл. 1 и 2) свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общей формуле Bi₂Cl₁₀L₂ · 4H₂O.

На термограммах металлокомплексов в области температур 60—150 °С на кривых ДТА наблюдается эндотермический пик, что указывает на присутствие молекул растворителя в их координационной сфере, а расчет, выполненный на основании данных элементного анализа и термогравиметрического анализа, свидетельствует о наличии 4 молекул воды в составе комплексов.

Таблица 1

Результаты элементного анализа металлокомплекса Bi(III) с лигандом I

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов, % (найдено/вычислено)					
		C	H	S	N	Bi	Cl
Bi ₂ Cl ₁₀ L ₂ ^I · 4H ₂ O	C ₂₄ H ₂₈ S ₄ N ₄ Bi ₂ Cl ₁₀	22,51/ 22,62	1,06/ 2,19	9,92/ 10,05	4,29/ 4,39	32,71/ 32,84	27,75/ 27,89

Таблица 2

Результаты элементного анализа
металлокомплекса Bi(III) с лигандом II

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов, % (найденно/вычислено)				
		C	H	N	Bi	Cl
$\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_4\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}$	34,46/ 34,54	4,02/ 4,11	3,76/ 3,84	28,51/ 28,65	24,21/ 24,33

Для определения состава координационных полиэдров металлокомплексов использовали метод ИК-спектроскопии. При образовании комплексов в их спектрах происходит изменение интенсивности и положения полос валентных колебаний NH-групп лигандов L^{I} , L^{II} и их смещение в высокочастотную область (табл. 3). Положение полосы, соответствующей валентным колебаниям C—N связи, в комплексах не изменяется, однако происходит изменение ее интенсивности. Положение же полос колебаний, относящихся к связи C—S в спектре комплекса $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^{\text{I}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, изменяется незначительно, что может указывать на отсутствие атомов серы в координационном узле комплекса. В спектрах комплексов в области 3200—3300 см^{-1} расположена очень широкая полоса, которая может быть отнесена к колебаниям OH-групп молекул воды. Связь Bi—Cl в комплексном соединении проявляется слабыми полосами при 825 см^{-1} .

Таблица 3

Основные максимумы полос поглощения (ν , см^{-1})
в ИК-спектрах лигандов и их комплексов с Bi(III)

Соединение	$\nu(\text{—OH})$	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C—N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{—NH})$	$\nu(\text{C—S})$
L^{I}	—	—	1280 ср	1583 сл	3296 сл 3375 сл	667 ср 692 ср 745 ср
$\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^{\text{I}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	1278 ср	1558 сл	3462 сл	669 сл 752 с
L^{II}	3377 с	1026 сл 1064 ср 1155 ср 1197 ср	1295 ср	1596 ср	3301 ср	—
$\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^{\text{II}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3370 ср	1064 ср 1155 ср 1197 ср	1295 сл	1595 ср	3370 ср	—

В целях подтверждения образования хлоридного комплекса Bi(III) в растворах, используемых для его осаждения, было проведено спектрофотометрическое исследование. Установлено, что спектр поглощения исследовавшейся системы имеет два максимума в областях 290—328 нм и 333—355 нм (рис. 2, в, 3, в). Сравнение полученных нами данных с литературными [8] позволяет сделать вывод, что в этой системе присутствуют комплексные анионы состава BiCl_5^{2-} или $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$. Согласно данным элементного анализа состав комплексов соответствует общей формуле $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Следова-

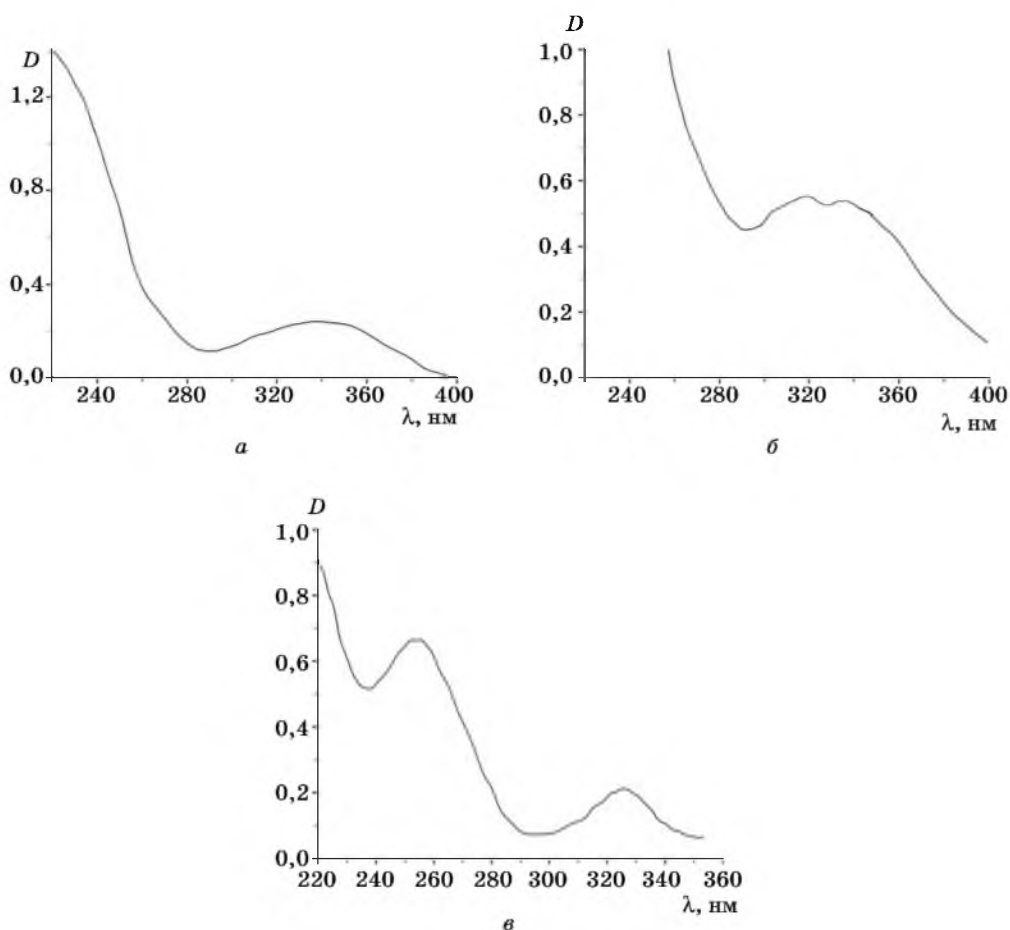


Рис. 2. Спектры поглощения лиганда L^I (а), комплекса $Bi_2Cl_{10}L_2^I \cdot 4H_2O$ (б) и $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ (в)

тельно, их молекула содержит димер $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$. Отметим, что присутствие органического лиганда в комплексах $Bi_2Cl_{10}L_2^I \cdot 4H_2O$ и $Bi_2Cl_{10}L_2^{II} \cdot 4H_2O$ обуславливает появление в спектре характерной для него полосы поглощения с максимумом 340 нм (рис. 2, 3).

Отсутствие смещения полосы поглощения 325 нм аниона $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$ в составе комплексов по сравнению с ее положением в спектре комплекса $H_4[Bi_2Cl_{10}]$ свидетельствует о том, что молекулы лиганда непосредственно не входят в состав координационных полиэдров комплексов $Bi_2Cl_{10}L_2^I \cdot 4H_2O$ и $Bi_2Cl_{10}L_2^{II} \cdot 4H_2O$. Таким образом, можно предположить, что при кристаллизации из раствора этих комплексов ВІ(ІІІ) происходит димеризация ионов $BiCl_5^{2-}$ и образуются координационные полиэдры сложного состава, представляющие собой биядерный анион $[Bi_2Cl_{10}]^{4-}$, который связан с двумя молекулами органического лиганда в протонированной форме ионной связью.

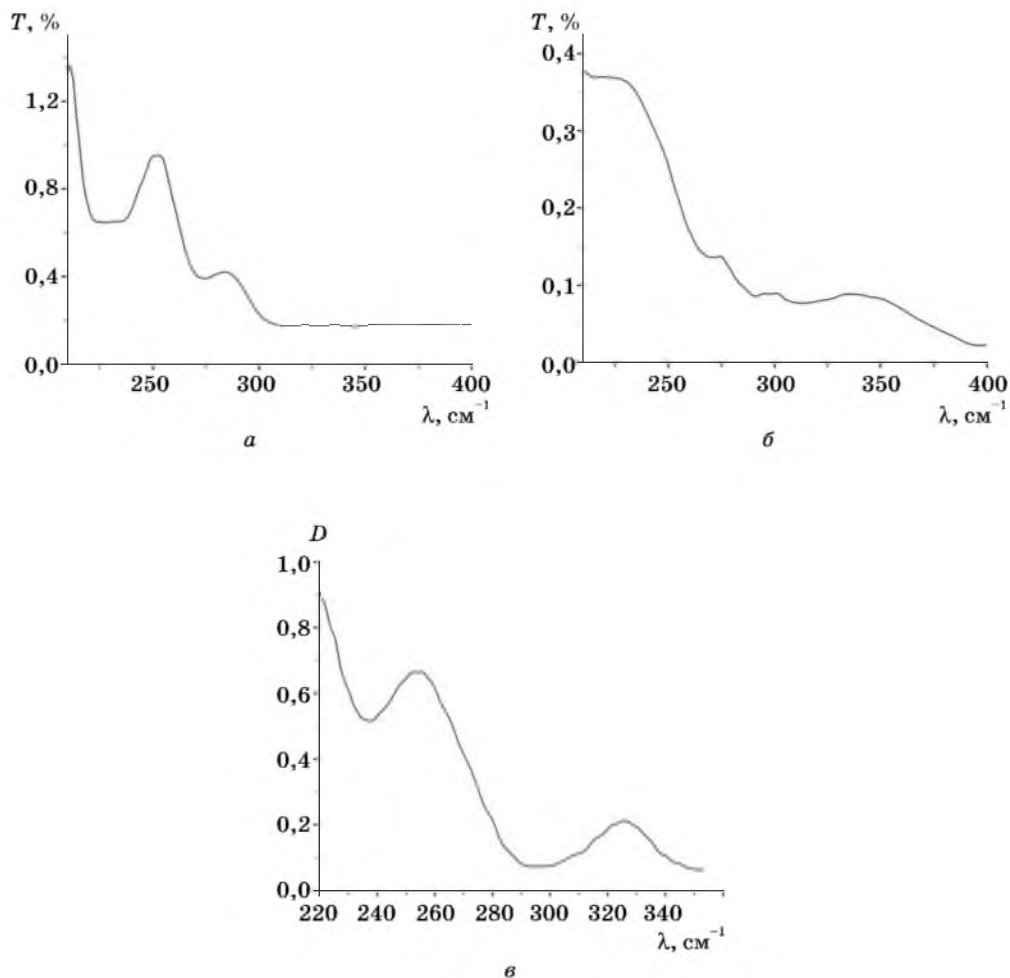


Рис. 3. Спектры поглощения лиганда L^{II} (а), комплекса $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^{II} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б) и $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ (в)

Согласно данным ЭПР исследования в синтезированных комплексах Bi(III) свободнорадикальные частицы отсутствуют.

Нами проведена первичная количественная оценка антифунгальной активности синтезированных комплексов Bi(III) на 8 тест-культурах условно патогенных грибов. Выявлена умеренная антифунгальная активность комплексов (коэффициент ингибирования роста мицелия $RI = 50-100 \%$). Наиболее высокую активность продемонстрировал комплекс $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^{II}$ в отношении *Sclerotinia sclerotiorum*, *Fusarium spp.*, *Botrytis cinerea* ($RI = 100 \%$), для комплекса $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2^I$ столь высокий ингибирующий эффект зафиксирован лишь в отношении *Sclerotinia sclerotiorum*.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии комплексы Bi(III), состав которых соответствует общей формуле $\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\text{L}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
2. Установлено, что координационный полиэдр комплексов является би-ядерным анионом $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, с которым органические лиганды связаны в протонированной форме.
3. Выявлена умеренная антифунгальная активность комплексов Bi(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gielen M., Tiekink E. R. T.* Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine. Weinheim: Wiley-VCH 2005. 598 p.
2. *Машковский М. Д.* Средства для лечения и профилактики инфекционных заболеваний. М.: 14-е изд., испр. и доп., 2001. Гл. 12. С. 220—372.
3. *Briand G. G., Burford N.* // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2601—2657.
4. *Ge R., Sun H.* // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40. P. 267—274.
5. *Yang N., Sun H.* // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251. P. 2354—2366.
6. *Cantón R., Martín A. C., Rafael L. et al.* // Rev. Med. Microbiol. 2001. Vol. 12, № 1. P. 47—61.
7. *Dittes U., Vogel E., Keppler B. K.* // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 163. P. 345—364.
8. *Chauhan H. P. S., Shaik N. M., Singh U. P.* // Appl. Organomet. Chem. 2006. Vol. 20. P. 142—148.

УДК 577.175.5

Я. В. ФАЛЕТРОВ, К. А. ФРОЛЕНКОВ, В. В. РЯБИКОВА,
Н. С. ФРОЛОВА, Е. В. РУДАЯ, В. М. ШКУМАТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ 1-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ЦИТОХРОМОВ P450

ВВЕДЕНИЕ

Цитохромы P450 являются ферментами класса монооксигеназ, содержащими нековалентно связанный гем, пятым лигандом Fe которого является тиолат-анион цистеина. В организме человека цитохромы P450 осуществляют ключевые реакции окислительного метаболизма ряда классов эндогенных (стероиды, ретиноиды, эйкозаноиды) и экзогенных (ксенобиотики, лекарства) веществ посредством реакций С-гидроксилирования, N-, S-, O-деалкилирования, эпоксицирования и т. п. [1, 2]. Ингибирование определенных форм P450 лекарствами является основой их терапевтического или побочного действия. Селективные ингибиторы P450 используются и активно разрабатываются как противогрибковые, противораковые и другие лекарства [3—5]. Большинство лекарственных ингибиторов P450 содержат в своей структуре N-гетероциклические (имидазольные, триазольные, пиридинильные и т. д.) фрагменты, которые способны образовывать координацион-

ную связь N-атом цикла — Fe гема, что вносит значительный вклад в сродство таких соединений к активным центрам этих гемопротейдов. Важно отметить, что свойства N-гетероцикла как шестого лиганда Fe гема P450 значительно зависят от числа, расположения и характера заместителей и гетероатомов в нем вследствие влияния стерических факторов и перераспределения электронной плотности.

В данной работе проведена оценка взаимодействия некоторых 1H-фенилтетразолов с цитохромами P450scs (CYP11A1) и P450c17 (CYP17A1), катализирующими ключевые реакции биосинтеза стероидных гормонов. Полученные данные сравнены с параметрами для таких известных противогрибковых лекарственных веществ — ингибиторов P450, как кетоконазол и флуконазол.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали: кетоконазол (1-(4-(4-((2R,4R)-2-((1H-имидазол-1-ил)метил)-2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-диоксалан-4-илокси)фенил)-пиперазин-1-ил)этанол) и флуконазол (2-(2,4-дифторфенил)-1,3-ди(1H-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-ол), стероиды (прогестерон, 17 α -гидроксипрогестерон, прегненолон), бензотриазол (Sigma); компоненты питательной среды (Difco). Тетразолы V1 (1-фенил-1H-тетразол-5-амин) и V3 (1-(4-этоксифенил)-1H-тетразол) любезно предоставлены канд. хим. наук А. Н. Воробьевым, A1 (3-(1H-тетразол-1-ил)фенол) и A2 (1-(3-(бензилокси)фенил)-1H-тетразол) синтезированы по описанным методикам [6, 7].

Для сравнения распределения зарядов на гетероциклических фрагментах известных ингибиторов P450 и данных производных тетразола их структуры были построены и минимизированы методом MM2 силового поля с использованием пакета программ ChemOffice (CambridgeSoft). Заряды на атомах соединений получены с использованием программы HyperChem (Hypercube, Inc.) посредством ряда полуэмпирических методов (CNDO, INDO, MNDO и AM1 [8, 9]), адекватных для расчета электронной структуры производных N-гетероциклов. В процессе расчета структуры повторно минимизировались с использованием MM+ силового поля до значений градиента меньше 0,10.

Для компьютерного моделирования (докинга) построение, форматирование, минимизация энергии конформации и расстановка зарядов для докируемых структур исследуемых веществ были осуществлены с помощью программ AutodockTools (Molecular Graphics Laboratory, The Scripps Research Institute), пакета программ ChemOffice (CambridgeSoft) и HyperChem (Hypercube, Inc.). В качестве мишеней использовали собственную модель P450c17, построенную на основе трехмерной структуры P450 1A2 (pdb id 2HI4) [7] и доступную онлайн модель P450scs (pdb id 2asa) на основе структуры P450 2B4 [10]. Ригидный докинг был осуществлен посредством Autodock 4.0 в составе пакета AutoDockTools, как описано в [7], за исключением того, что заряды на структурах докируемых молекул были рассчитаны методом CNDO.

Для спектрофотометрического титрования цитохрома P450scs использовали растворы противогрибковых азолов, бензотриазола, тетразолов и прегненолона с начальной концентрацией 20 мМ. Все спектрофотометрические измере-

ния проводили на спектрофотометре UV1202 (Shimadzu). Препарат цитохрома P450scs выделяли из надпочечников крупного рогатого скота согласно [11]. Титрование проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см, начальный объем пробы 2 см³, концентрация P450scs 0,5—0,7 мкМ, температура 25 °С. Аликвоты титранта добавляли к пробе микропипеткой до достижения конечных концентраций 20—160 мкМ, перемешивали, инкубировали в течение 2 мин., затем регистрировали спектральные изменения в диапазоне 360—450 нм. Значения спектрофотометрических констант диссоциации (K_d) рассчитывали согласно [12] при помощи Origin 7.0 (Origin Corp.).

В работе использовали трансгенный штамм дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* GRF18/YEp5117a, экспрессирующий зрелую форму P450c17 из коры надпочечников быка под контролем промотора GAL10 (индукция галактозой). Клетки *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117a, наработанные как описано в [13], ресуспендировали в среде YPD до достижения A_{600} 8—10 (0,1 оптической единицы соответствует 10⁶ клеток). Далее добавляли растворы одного из исследуемых азолов до концентрации 25—100 мкМ и инкубировали в термостатируемом шейкере UBTM 12-250 (Элион, Россия) в течение 0,5 ч. После этого добавляли этанольный раствор прогестерона до концентрации 50 мкМ. Пробы анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии согласно [7, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [14] показано, что рассчитанная величина заряда N-атома может являться критерием оценки энергии координационной связи гетероцикла с Fe гема P450. Рассчитанные рядом полуэмпирических методов величины зарядов на соответствующих N-атомах однотипных производных различных N-гетероциклов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рассчитанные заряды на атомах азота N-гетероциклов

Гетероциклический фрагмент	Метод расчета			
	CNDO	INDO	MNDO	AM1
1,2,4-триазол-1-ил (флуконазол)	−0,200	−0,249	−0,250	−0,154
5-амино-тетразол-1-ил (V1)	−0,195	−0,237	−0,191	−0,153
1-имидазолил (кетокконазол)	−0,192	−0,236	−0,230	−0,135
Пиридин-4-ил	−0,155	−0,197	−0,225	−0,136
Тетразол-1-ил (A1, A2, V3)	−0,137	−0,164	−0,165	−0,108
Пиридин-3-ил	−0,136	−0,184	−0,234	−0,138
1,2,4-триазол-4-ил	−0,123	−0,148	−0,130	−0,082

Рассчитанные величины зарядов и данные литературы [5, 14] указывают на наличие способности у тетразол-1-ильной группы выступать в качестве лиганда Fe гема P450, хотя и характеризуют ее как относительно слабую по сравнению с таковой для большинства N-гетероциклов, являющихся фарма-

кофорами большинства достоверных ингибиторов P450. Следует отметить, что введение дополнительной 5-NH₂-группы приводит к увеличению заряда на соответствующем N-атоме тетразола до величины, характерной для гетероциклов — фармакофоров сильных ингибиторов P450. Однако при сравнении этих тетразольных циклов как лигандов Fe гема P450 следует учитывать стерические препятствия со стороны 5-NH₂-группы.

Полученные в результате компьютерного докинга модели фермент-лигандных комплексов показали, что исследованные тетразолы способны локализоваться в активных центрах цитохромов P450c17 и P450scs. При этом их тетразольные циклы располагаются в непосредственной близости к гемовым группам (среднее расстояние < 4 Å) и 5-NH₂-группа тетразола V1 не создает значительных препятствий для этого (рис. 1, а).

Более низкие значения расчетных констант диссоциации (K_d) модельных комплексов A2 по сравнению с A1 указывают на дополнительное сильное взаимодействие его бензильного заместителя с остатками липофильных аминокислот в активных центрах P450c17 и P450scs (табл. 2). Эти результаты согласуются с данными о кооперативном участии гетероцикла и остального остова молекулы в указанных выше взаимодействиях [3—5, 12]. Также важно отметить, что значения рассчитанной константы диссоциации для A2 и для прегненолона в случае модели P450c17 были одинаковыми (2 мкМ), а в случае P450scs — только в 2,3 раза меньше (14 и 6 мкМ соответственно). Эти данные служат предпосылкой хорошего взаимодействия тетразола A2 с P450c17 и P450scs, наряду со способностью этого тетразола принимать конформацию, при которой расположение его бензольных циклов близко конфигурации циклов D и A стероидного ядра [7].

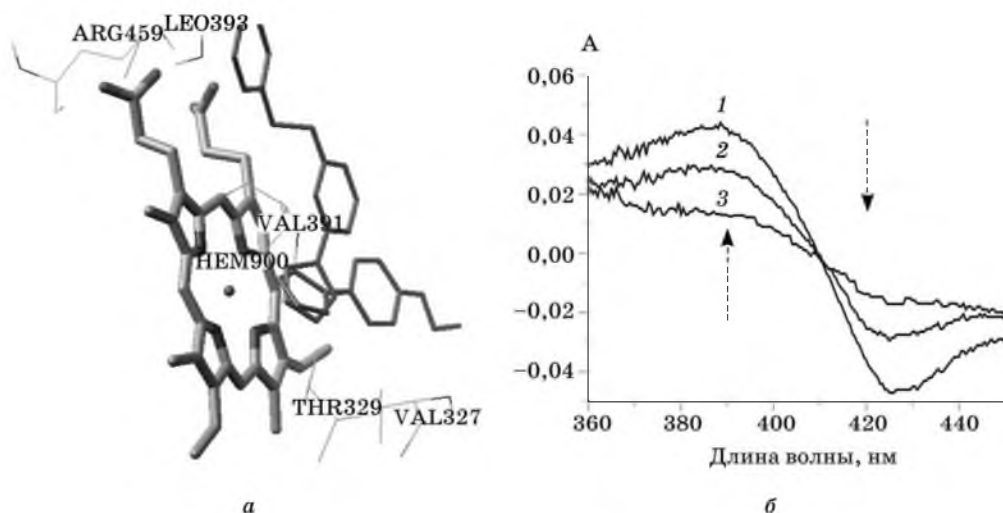


Рис. 1. Взаимодействие исследованных азолов с цитохромом P450scs:
а — модели локализации тетразолов A2 и V1 в активном центре P450scs;
б — спектральный отклик при взаимодействии препарата P450scs с тремя
исследуемыми азолами (C = 160 мкМ); 1 — кетоконазол;
2 — флуконазол; 3 — тетразол A2

Таблица 2

Значения K_d и величины спектральных ответов (ΔA),
полученные при титровании P450scs

Вещество	ΔA (160 мкМ), о.е. $\times 10^3$	ΔA (20 мкМ), о.е. $\times 10^3$	K_d , мкМ
Кетоконазол	78	20	6
Прегненолон	60	42	9
Флуконазол	53	30	18
Бензотриазол	26	13	35
A2	25	11	40
V3	25	10	46
V1	8	4	> 160

При титровании препарата цитохрома P450scs растворами противогрибковых азолов (кетоконазол, флуконазол) и прегненолона наблюдался II тип спектральных изменений ($\Delta A_{420} - A_{390 \text{ нм}}$), что согласуется с их ролями как ингибиторов и продукта реакции P450scs [11]. Тетразолы A1, A2 и V3 также вызывали II тип спектральных изменений, что свидетельствует об их способности связываться в активном центре P450scs и возможном образовании координационной связи Fe гема — N-атом тетразола (табл. 2, рис. 1, б). Важно отметить, что 5-амино-1-фенилтетразол V1 практически не вызывал характеристических спектральных изменений при взаимодействии с препаратом P450scs в условиях эксперимента. Этот факт не согласуется с большей расчетной величиной заряда на соответствующих N-атомах 5-амино-тетразол-1-ильного и тетразол-1-ильного гетероциклов. Вероятной причиной такого несоответствия являются стереохимия активного центра P450scs и/или уменьшение общей липофильности соединения за счет дополнительной аминогруппы. Последнее подтверждается результатами докинга для A1 и его более липофильного производного A2 [7]. Согласно величинам K_d и спектральных ответов сродство тетразолов A2 и V3 примерно в 5 раз меньше, чем в случае противогрибковых азолов и прегненолона, что характеризует их как относительно слабые лиганды P450scs.

Перспективным направлением для исследования потенциальных ингибиторов P450 млекопитающих является использование трансгенных микроорганизмов, экспрессирующих данные P450 [15, 16]. Дрожжи *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117 α были охарактеризованы как модельная тест-система для исследования влияния соединений на активность P450c17 по отношению к прогестерону [12]. Согласно полученным результатам степени превращения прогестерона *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117 α за 1,5 ч биотрансформации в контрольном образце и при добавлении в культивационную среду тетразолов A2, V1 и кетоконазола составили 72, 53, 57 и 49 % соответственно. Это свидетельствует о способности указанных соединений ингибировать активность P450c17 в составе данных трансгенных клеток, хотя не исключает подавления данной активности по другому механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о потенциальной способности N-атома в положении 3 1H-тетразол-1-ильной группы образовывать координационные связи с Fe гема P450 и об увеличении таковой в случае наличия дополнительной NH₂-группы в положении 5. Результаты докинга указывают на принципиальную возможность локализации молекул исследованных тетразолов в активных центрах цитохромов P450c17 и P450scs. Это подтверждается данными, полученными в опытах по спектрофотометрическому титрованию цитохрома P450scs и ингибированию 17 α -гидроксигенерации прогестерона цитохромом P450c17 в составе трансгенного штамма дрожжей исследуемыми соединениями. Однако сопоставление полученных результатов для известных лекарственных класса ингибиторов P450 (кетоназол, флуконазол) и исследованных тетразолов свидетельствует об относительно низкой эффективности последних и необходимости дальнейшей разработки и оптимизации структур потенциальных ингибиторов P450 на основе 1H-тетразолов и их 5-аминопроизводных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guengerich F. P. // Chem. Res. Toxicol. 2001. Vol. 14, № 6. P. 611—650.
2. Hlavica P. // Eur. J. Biochem. 2004. Vol. 271, № 22. P. 4335—4360.
3. Bruno R. D., Njar V. C. O. // Bioorg. Med. Chem. 2007. Vol. 15, № 15. P. 5047—5060.
4. Hakki T., Bernhardt R. // Pharmacol. Therapeut. 2006. Vol. 111, № 1. P. 27—52.
5. Baston E., Leroux F. R. // Recent Pat. on Anti-Cancer Drug Discov. 2007. Vol. 2, № 1. P. 31—58.
6. Войтехович С. В., Воробьев А. Н., Гапоник П. Н. и др. // Хим. гетероцикл. соедин. 2005. № 8. С. 1174—1179.
7. Фроленков К. А., Фролова Н. С., Рудая Е. В. и др. // Молекулярная и прикладная генетика: Сб. науч. тр. 2008. Т. 7. С. 41—44.
8. Зацепина Н. Н. // Хим. гетероцикл. соедин. 1997. № 9. С. 1192—1195.
9. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2004. Vol. 43, № 6. P. 813—826.
10. Sivozhelezov V., Nicolini C. // J. Theor. Biol. 2005. Vol. 234, № 4. P. 479—85.
11. Shkumatov V. M., Usanov S. A., Chashchin V. L. // Pharmazie. 1985. Vol. 10, № 11. P. 757—773.
12. Locuson C. W., Hutzler J. M., Tracy T. S. // Drug Metab. Dispos. 2007. Vol. 35, № 4. P. 614—622.
13. Шкуматов В. М., Усова Е. В., Фролова Н. С. и др. // Биомед. хим. 2006. Т. 3, № 52. С. 298—308.
14. Zhuang Y., Wachall, B. G., Hartmann R. W. // Bioorg. Med. Chem. 2000. Vol. 8, № 6. P. 1245—1252.
15. Ehmer P. B., Bureik M., Bernhardt R. et al. // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 2002. Vol. 81. P. 173—179.
16. Drăgan C. A., Hartmann R. W., Bureik M. // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2006. Vol. 21, № 5. P. 547—556.

УДК 577.152.1+534.29-7/-8

Е. А. ЧЕРНЯВСКИЙ, Н. С. ФРОЛОВА,
Е. В. РУДАЯ, В. М. ШКУМАТОВУЛЬТРАЗВУК И ТРАНСГЕННЫЕ
МИКРООРГАНИЗМЫ

Два обстоятельства ограничивают более широкое использование современных биотехнологических подходов для синтеза стероидов в качестве альтернативы экологически небезопасным химическим технологиям. Первое связано с тем, что природные микроорганизмы, помимо синтеза целевого стероида, как правило, имеют дополнительные ферментные системы, приводящие к появлению побочных продуктов [1—3]. Этот принципиальный недостаток природных микроорганизмов на современном этапе развития науки можно преодолеть, если воспользоваться гетерологической экспрессией. В хорошо охарактеризованных системах «хозяин-вектор» можно объединить строгую регио- и стереоспецифичность ферментов стероидогенеза млекопитающих и биотехнологические преимущества клеток микроорганизмов. В частности, осуществлена функциональная гетерологическая экспрессия системы 17 α -гидроксирования стероидов с использованием бактерий и дрожжей [4—8].

Другое ограничивающее обстоятельство — низкая растворимость стероидов в водных средах. Для преодоления этого ограничения используют смешивающиеся с водой растворители, двухфазные системы, диспергируют субстраты на мицеллах поверхностно-активных веществ, а также добавляют циклодекстрины для образования комплексов включения со стероидами [1]. Безусловно, дополнительное введение химических реагентов в биотехнологический процесс усложняет его аппаратное оформление, невыгодно с точки зрения экономического эффекта, экологических последствий и токсического действия на биокатализаторы.

Применение ультразвука (УЗ) перспективно для повышения эффективности биотрансформаций за счет микронизации гидрофобного субстрата, гомогенизации популяции клеток, улучшения проницаемости оболочек и мембран клеток микроорганизмов для субстрата и продукта [9]. Вместе с тем процесс кавитации под действием УЗ высокой мощности оказывает повреждающее действие на клетки микроорганизмов [11, 12]. Кавитация вызывает интенсивное локальное повышение температуры, достигающей более 4000 °С и давления в кавитационных пузырьках около 1000 атм. [9]. Во время ультразвукового облучения в водных растворах при интенсивном коллапсе кавитационных пузырьков образуются также реакционноспособные свободные радикалы ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ и $\text{O}\cdot$). Учитывая указанные позитивные и негативные эффекты, подбор оптимальных условий УЗ обработки представляется важным для повышения генетически обусловленного потенциала трансгенных микроорганизмов для целей биотрансформации стероидных субстратов.

Цель данной работы заключалась в установлении режимов ультразвуковой обработки, улучшающих биотехнологические свойства трансгенных дрожжей *Yarrowia lipolytica*, экспрессирующих цитохром P450c17 млекопитающих.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные и трансформированные штаммы микроорганизмов. Исходный штамм *Y. lipolytica* E129 (*MATA leu2-270 ura3-302 xpr2-322 lys11-23*) использовали для трансформации с интегративной плазмидой p67IC17 α . Вектор содержал экспрессионную кассету с геном *CYP17* под контролем промотора и терминатора изоцитратлиазы (индукция алканами, жирными кислотами, этанолом; репрессия глюкозой). Результирующий диплоидный прототрофный штамм *Y. lipolytica* E129A15 получен путем скрещивания со штаммом A1-5 (*MATB met Alk⁺*) [7, 12].

Культивирование, ультразвуковая обработка и биотрансформация стероидов. Ночную культуру *Y. lipolytica* E129A15/17 α культивировали на среде YPD («Difco»): 1 % дрожжевого экстракта, 2 % пептон и 0,4 % глюкоза в течение 24 ч. Если специально не оговорено, индукцию синтеза P-450c17 осуществляли этиловым спиртом или гексадеканом (конечные концентрации 1 %) одновременно с добавлением прогестерона после полного потребления культурой глюкозы. Ультразвуковую обработку микробной культуры проводили на стадиях выращивания ночной культуры, индукции синтеза цитохрома P450c17 или на индуцированных клетках. В работе применяли систему с УЗ-генератором, пьезоэлектрическим преобразователем и волноводом. Выходная мощность генератора 80 Вт с возможностью ступенчатой регулировки удельной мощности. Рабочая частота пьезопреобразователя 27 кГц. УЗ-генератор работает в импульсном режиме с регулируемой скважностью цикла [13].

Биотрансформацию стероидов культурой клеток проводили на установке УВТМ при 28—29 °С, pH 5—6 в условиях аэрации (200 об/мин). Анализ продуктов биотрансформаций осуществляли методом ВЭЖХ, для установления структуры побочных продуктов использовали ГЖХ-масс-спектрометрию и ¹H ЯМР-спектроскопию [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние УЗ на число оборотов цитохрома P450c17и скорость роста трансгенных микроорганизмов. Для оценки действия УЗ на активность гетерологично экспрессированного белка использовали гексадекан-индуцированные клетки диплоидных дрожжей *Y. lipolytica* E129A15/17 α , синтезирующих цитохром P450c17 из микросом коры надпочечников быка. Использовали суспензию клеток с оптической плотностью (в расчете на 1 см оптического пути) OD_{600nm} = 5,0 ($2 \cdot 10^7$ клеток/см³). Клетки облучали УЗ в течение 1—5 мин при мощности 1,2—15,4 Вт/см³ и скважности 50 %. Концентрация прогестерона 10 мкМ, время его биотрансформации 30 мин.

Установлено, что действие УЗ носило активирующий характер при облучении мощностью 1,2 Вт/см³ и 2,4 Вт/см³ с увеличением числа оборотов n ($n = 1$ моль образующегося прогестерона в расчете на 1 моль P450c17 в минуту) на 39 % и 17 % по сравнению с контрольным образцом. При мощности 3,6 Вт/см³ n находилось в пределах контрольных величин 32—38 мин⁻¹. Дальнейшее увеличение мощности УЗ характеризовалось уменьшением активности до 20 мин⁻¹ и 12 мин⁻¹ при 7,2 Вт/см³ и 15,4 Вт/см³ после 300 с облучения. Представление данных в координатах: $\log(n/n_0)$ — время УЗ обработки позволило определить

константы скорости инактивации, которые составили $0,0008 \text{ с}^{-1}$ при $7,2 \text{ Вт/см}^3$ и $0,00133 \text{ с}^{-1}$ при $15,4 \text{ Вт/см}^3$ (см. рис.).

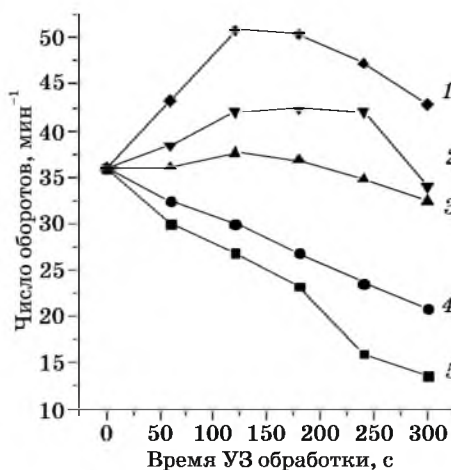
Различное время УЗ воздействия на клетки на стадии прироста биомассы сопровождалось близкой кинетикой роста с характерными сигмоидальными кривыми. Обнаружено, что УЗ мощностью $7,2$ и $15,4 \text{ Вт/см}^3$ вызывает увеличение продолжительности лаг-фазы роста. В то же время к окончанию логарифмической фазы роста плотность клеток была практически одинаковой как для контрольного эксперимента, так и для клеток, подвергнутых воздействию УЗ. Негативный эффект УЗ на рост популяции клеток обнаруживается при их концентрации ниже 10^5 клеток/см³ и усиливается с уменьшением концентрации клеток. В разбавленных суспензиях (10^3 – 10^4 клеток/см³) обнаруживается повреждающий эффект УЗ, сопровождающийся нарушением целостности клеток и высвобождением внутриклеточных белков.

Влияние УЗ на скорость синтеза цитохрома P450c17 и уровень его экспрессии. Синтез P450c17 инициировали добавлением индуктора промотора изоцитрат-лиазы — этанола, содержащего прогестерон (конечные концентрации 1% и 10 мкМ соответственно). Время выхода 17α -гидроксипрогестерона на уровень 50% принимали за относительную скорость экспрессии P450c17. При времени экспонирования УЗ 3 мин и мощности $1,2 \text{ Вт/см}^3$ обнаружен стимулирующий эффект УЗ на скорость экспрессии P450c17. Время 50% -биотрансформации составило 45 мин, в то время как для контроля этот показатель составил 65 мин. Напротив, воздействие УЗ мощностью $7,2 \text{ Вт/см}^3$ сопровождалось уменьшением скорости синтеза цитохрома P450c17, так как 50% конверсия прогестерона в 17α -гидроксипрогестерон была достигнута через 110 мин.

Установлено, что уровень синтеза цитохрома P450c17 не изменялся в зависимости от времени экспонирования УЗ от $2,5$ до 15 мин и мощности $1,2$ – $3,6 \text{ Вт/см}^3$ и составлял 10 – $15 \text{ пкмоль P450c17 в } 1 \text{ см}^3$. С увеличением мощности УЗ до $15,4 \text{ Вт/см}^3$ стационарный уровень синтеза цитохрома P450c17 уменьшался параллельно с ростовыми характеристиками популяции трансгенных микроорганизмов.

Влияние УЗ на NADPH-зависимую цитохром P450 редуктазу (CPR) в экстрактах клеток, число копий гена P450c17 и ферменты-ортологи 20-гидроксистероид дегидрогеназ. В условиях кавитации возможно образование активных форм кислорода, которые могут изменить активность окислительно-восстановительных ферментов клетки.

При УЗ обработке мощностью $1,2$ – $3,6 \text{ Вт/см}^3$, продолжительностью 60 – 300 с со скважностью 50% не обнаружено изменений активности CPR



Зависимость активности цитохрома P450c17 в составе штамма *Y. lipolytica* E129A15 от времени обработки ультразвуком мощностью (Вт/см^3):
1 — 1,2; 2 — 2,4; 3 — 3,6;
4 — 7,2; 5 — 15,4

в бесклеточных экстрактах. В этих же условиях исследована стабильность интеграции многокопийных плазмид трансформантов после роста. Для этого после УЗ обработки клетки культивировали в течение 30 ч (17 генераций) на минимальных средах с различными источниками углерода. Далее выделяли геномную ДНК, расщепляли с помощью рестриктазы *Bam*HI и определяли число копий как соотношение фрагментов *ICL1* и *lacZ*. В исследованных условиях УЗ обработки число копий у трансформантов составляло 6—15 и было стабильным.

В аналогичных условиях УЗ обработки исследована ко-экспрессия P450c17 и белков-ортологов 20 α - и 20 β -гидроксистероид дегидрогеназ. Эти ферменты синтезируются после индукции P450c17 этанолом на среде YPD при наличии 0,2—0,5 % остаточной глюкозы [12]. Установлено, что действие УЗ не изменяет соотношений стероидных продуктов — 17 α -гидроксипрогестерона и соответствующих 17,20-диолов прогестерона. Следовательно, УЗ обработка не вызывает селективной инактивации указанных белков-ортологов.

Повышение эффективности 17 α -гидроксирования прогестерона под действием УЗ. В таблице приведены данные по выходам всех стероидных соединений, образующихся в результате биотрансформаций двух препаратов прогестерона, приготовленных с использованием индукторов синтеза P450c17 — этилового спирта и гексадекана.

Выходы стероидов (%) после 24-часовых биотрансформаций прогестерона трансгенными клетками *Y. lipolytica* E129A15

№ п/п	Условия	Стероиды				
		Про	17 α -ОН-Про	17 α ,20 α (ОН) ₂	17 α ,20 β (ОН) ₂	Ад
1	Про+Эт+Кл	42,0	48,0	3,0	6,5	0,5
2	(Про+Эт+Кл)+УЗ	35,0	57,0	4,0	3,3	0,7
3	(Про+Эт+ УЗ)+Кл	25,0	62,0	7,0	5,3	0,7
4	Про+ГД+Кл	25,0	63,0	3,9	7,1	1,0
5	(Про+ГД+Кл)+УЗ	4,9	85,1	1,9	7,6	0,5
6	(Про+ГД+УЗ)+Кл	—	98,0	0,7	0,7	0,6

[Про] 600 мкМ, [Эт] 1 %, [ГД] 1 %.

Про — прогестерон; 17 α -ОН-Про — 17 α -гидрокси-прогестерон; 17 α ,20 α (ОН)₂ — 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-он; 17 α ,20 β (ОН)₂ — 17 α ,20 β -дигидроксипрегн-4-ен-3-он; Ад — андростендион; ГД — гексадекан; Эт — этанол; Кл — клетки.

Из этих данных следует, что наиболее приемлемым вариантом синтеза 17 α -гидроксипрогестерона является вариант № 6, когда 600 мкМ прогестерон, приготовленный на гексадекане, и среда YP обработаны УЗ и эта смесь добавлена к трансгенным клеткам *Y. lipolytica*. В этом варианте выход целевого продукта составил 98 %, что существенно выше, чем полученный в работе [3]. Из побочных продуктов отмечено образование с низким выходом каждого из сопутствующих продуктов: 17 α ,20 α - и 17 α ,20 β -дигидроксипрегн-4-ен-3-онов, 20 α -дигидропрогестерон (побочные продукты, образующиеся под действием ферментов-ортологов 20 α - и 20 β -гидроксистероиддегидрогеназ), андростенди-

она (продукт C17,20-лиазной реакции). Для сравнения отметим, что вариант № 5, в котором одновременно озвучивались как субстрат, так и клетки, характеризовался выходом 17 α -гидроксипрогестерона 85 %. Это является, однако, более высоким показателем, чем вариант № 4, когда клетки трансформировали прогестерон, суспендированный в гексадекане без обработки УЗ. В целом же необходимо отметить более высокую эффективность биотрансформаций прогестерона с участием гексадекана по сравнению с использованием вариантов, предусматривающих приготовление прогестерона на этаноле (табл. 1). В этом варианте число оборотов n составило более 100 мин⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в основе стимулирующего действия УЗ на процесс биопревращения прогестерона в 17 α -гидроксипрогестерон с помощью трансгенных дрожжей *Y. lipolytica* лежит повышение эффективности массопереноса субстрата в клетку и выведения целевого продукта, связанное с повышением концентрации растворимого прогестерона. УЗ также интенсифицирует процесс переноса кислорода из газовой среды в жидкость, повышает реакционную межповерхностную площадь, что важно для осуществления реакций гидроксирования. УЗ в оптимальных режимах способствует ускорению роста микроорганизмов и повышению скорости экспрессии цитохрома P450c17.

Вместе с тем интенсивный УЗ при увеличении времени его экспонирования вызывает разрушение клеток шокowymi волнами, что сопровождается уменьшением выхода целевого стероидного продукта. Интенсивный УЗ повреждает макромолекулы ферментов за счет разворачивания и агрегации нативных белков и повышает эндогенную протеолитическую модификацию [13—16].

Использование УЗ в настоящей работе позволяет обосновать преимущества трансгенных клеток *Y. lipolytica* перед системой «вектор-хозяин» на основе бактерий *E. coli*. Эффективные системы экспрессии, разработанные для бактерий *E. coli*, позволяют осуществлять синтез цитохрома P450c17 в больших количествах. При ко-экспрессии CPR и P450c17 получены высокие значения функциональной активности *in vivo* ($n = 54—68$ мин⁻¹) [5]. С использованием УЗ нами достигнуты без дополнительной экспрессии CPR значения функциональной активности более 100 мин⁻¹.

Дрожжи значительно более устойчивы к механическому разрушению шокowymi волнами и микропотоками, возникающими при действии УЗ, чем бактерии *E. coli*. Сдвиговый стресс для разрушения половины популяции *E. coli* составляет 15 МПа, а для дрожжей — 150 МПа [11]. В условиях активного массопереноса в промышленных ферментерах, работающих в условиях интенсивного перемешивания и аэрации возможно разрушение части клеток или стрессовое воздействие на клетки, изменяющее функциональные свойства трансгенных микроорганизмов.

Обычно при гетерологической экспрессии в бактериях *E. coli* используют для индукции чужеродных белков изопропил β -D-тиогалактопиранозид, достаточно дорогой индуктор. Нами специально созданы системы экспрессии цитохрома P450c17, функционирующие под контролем сильного промотора изоцитрат-лиазы, регулируемого простыми индукторами — этанолом, гексадеканом, жирными кислотами. Эти индукторы вызывают также повышение

синтеза CPR, необходимой для катализа и являются одновременно растворителями для субстратов. В работе [5] была использована дополнительная ко-экспрессия CPR, поскольку собственные электронтранспортные белки *E.coli* малоактивны в реакции 17 α -гидроксирования. Дрожжи *S. cerevisiae* и *Y. lipolytica* содержат собственные CPR, функционально сопряженные в реакции гидроксирования [6, 7]. Глюкоза, абсолютно необходимая для регенерации кофактора NADPH в случае биотрансформаций с *E.coli* [5], может приводить к образованию побочных продуктов — 17 α ,20 α - и 17 α ,20 β -дигидроксипрегн-4-ен-3-онов, а также дополнительных продуктов в реакции, катализируемой 17 β -гидроксистероид дегидрогеназой [6, 7, 12]. Использование этанола или гексадекана в качестве источника энергии и углерода в значительной мере снижает образование этих побочных стероидов. У дрожжей *Y. lipolytica* имеются специальные системы транспорта субстратов и продуктов, они синтезируют также специальный эмульгатор липосан для растворения гидрофобных субстратов.

Все эти преимущества трансгенных микроорганизмов позволили осуществить практически количественное превращение исходного прогестерона в целевой продукт — 17 α -гидроксипрогестерон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fernandes P., Cruz A., Angelova B. et al. // Enzyme Microb. Technol. 2003. Vol. 32. P. 688—705.
2. Lu W., Du L., Wang M. et al. // Trans. IChemE, Part C, Food and Bioproducts Proc. 2007. Vol. 85(C1). P. 63—72.
3. Manosroi J., Saowakhon S., Manosroi A. // J. Steroid. Biochem. Mol. Biol. 2008. Vol. 112. P. 201—204.
4. Sakaki T., Shibata M., Yabusaki Y. et al. // DNA. 1989. Vol. 8, № 6. P. 409—418.
5. Shet M. S., Fisher C. W., Estabrook R. W. // Arch. Biochem. Biophys. 1997. Vol. 339. № 1. P. 218—225.
6. Shkumatov V. M., Usova E. V., Poljakov Y. S. et al. // Biochemistry (Mosc). 2002. Vol. 67. P. 547—558.
7. Shkumatov V. M., Usova E. V., Radyuk V. G. et al. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2003. Vol. 29. P. 640—649.
8. Szchebara F. M., Chandelier C., Villeret C. et al. // Nature. Biotechnol. 2003. Vol. 21. P. 143—148.
9. Chisti Y. // Trends in Biotechnol. 2003. Vol. 21, № 2. P. 89—93.
10. Tsukamoto I., Yim B., Stavarache C. E. et al. // Ultrason. Sonochem. 2004. Vol. 11. P. 61—65.
11. Iida Y., Tuziuri T., Yasui K. et al. // Ultrason. Sonochem. 2008. Vol. 15. P. 995—1000.
12. Shkumatov V. M., Frolova N. S., Rudaya E. V. et al. // Appl. Biochem. Microbiol. 2006. Vol. 42. P. 143—151.
13. Ovsianko S. L., Chernyavsky E. A., Minchenya V. T. et al. // Ultrason. Sonochem. 2005. Vol. 12. P. 219—223.
14. Шкуматов В. М., Адзерихо И. Э., Лесникович Ю. А. // Биомед. химия. 2003. Т. 49. № 2. С. 183—190.
15. Шкуматов В. М., Адзерихо И. Э., Лесникович Ю. А., Чернявский Е. А. // Биохимия. 2004. Т. 69. № 2. С. 243—250.
16. Chernyavsky E. A., Adzerikho I. E., Shkumatov V. M. // Biochemistry (Moscow) Suppl. B: Biomed. Chem. 2009. Vol. 3, № 2. P. 164—171.

III

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ



Е. Я. АРШАНСКИЙ

МЕТОДОЛОГИЯ ОТБОРА И КОНСТРУИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ШКОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КУЛЬТУРОЛОГИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ

Химическое образование следует рассматривать как необходимую составную часть общей культуры человека. Минимум целостных знаний по химии, полученных в школе, необходим каждому образованному человеку, живущему в мире прогрессивного увеличения веществ и материалов, для разумного их потребления, для безопасности жизни в мире веществ.

В системе развивающего обучения каждый учебный предмет, и в том числе школьный курс химии, следует рассматривать:

- как исходную основу и субстрат для организации единой общешкольной обучающей, воспитывающей и развивающей среды;
- источник формирования и развития целостной системы знаний и личностного опыта деятельности, функциональной грамотности и компетентности учащегося;
- средство формирования гуманистически ориентированных ценностно-целевых личностных приоритетов и научного мировоззрения;
- средство показа значимости научного знания в жизни каждого человека, актуализации связи этого знания с реалиями современного окружающего мира;
- составную часть общей культуры человека.

Таким образом, школьное химическое образование имеет огромный потенциал возможностей для формирования и развития личности учащегося в рамках культурологической парадигмы.

Культурологический подход позволяет рассматривать химическое образование как феномен культуры, а формирование культуры школьника как его основную цель. Основываясь на этом подходе, можно предложить концептуальную модель структуры культурологического содержания школьного курса химии, как системы содержательно взаимосвязанных компонентов. В структуре этой модели мы выделяем 4 составляющие: *знания (выступают не самоценностью, а элементом культуры); способы деятельности; опыт творческой деятельности; опыт эмоционально-ценностного отношения к миру.*

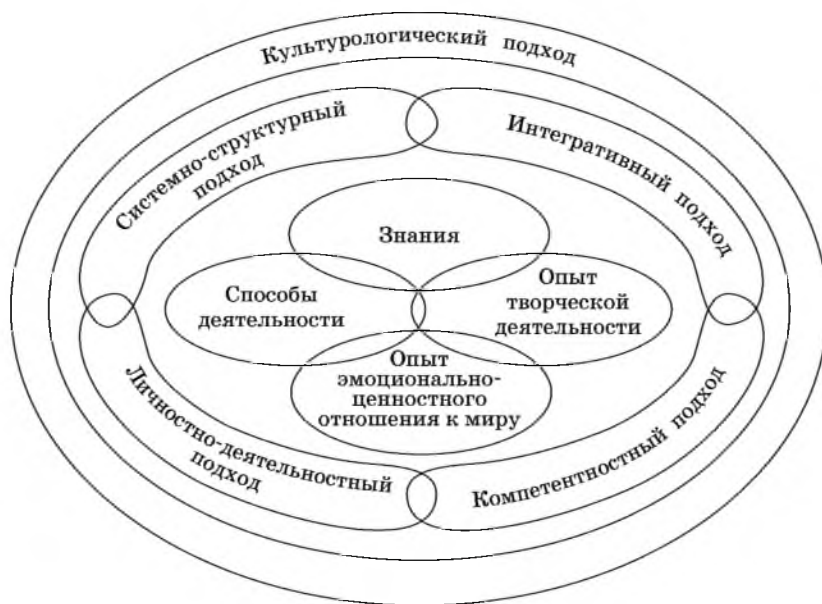
Практическая реализация культурологического подхода в школьном химическом образовании требует дополнительного привлечения системно-структурного, интегративного, компетентностного и личностно-деятельностного подходов. Взаимодополняя друг друга, указанные методологические подходы определяют единую методологическую основу отбора и конструирования содержания школьного химического образования на основе культурологической концепции (схема).

Рассмотрим сущность и роль в школьном химическом образовании каждого методологического подхода более подробно.

Системно-структурный подход. Понятие «система» является философской категорией. Она обладает определенной структурой, допускающей вычленение иерархий элементов. Взаимодействуя со средой, она может рассматриваться как элемент высшей по отношению к ней более широкой системы. Структура системы такова, что ее элементы обладают по отношению к ней свойствами структурных подсистем. Рассмотрение и анализ сложных объектов как систем носит название системно-структурного подхода (В. В. Краевский [6]).

Определяя причины, обуславливающие необходимость применения системно-структурного подхода при обучении химии, О. С. Зайцев указывает следующие:

1. Он позволяет так определить содержание обучения, чтобы, не сообщая огромного количества научных фактов и оставаясь в объеме утвержденной программы изучаемой дисциплины, подготовить ученика, который доста-



Концептуальная модель отбора и конструирования содержания школьного химического образования на основе культурологической концепции

точно хорошо знает основы изучаемой науки, ее главные положения и законы, специфику ее эксперимента.

2. Этот подход способствует воспитанию творчески мыслящего исследователя, владеющего активными формами умственной деятельности на базе положений диалектики о всеобщей связи и взаимообусловленности явлений [4].

Эффективность функционирования системы определяется следующими принципами:

1. Система тем эффективнее, чем выше ее целостность. Под целостностью понимается такая степень взаимосвязи всех частей системы между собой, когда изменение в одной какой-либо части ведет за собой изменения в других ее частях и во всей системе в целом.

2. Система будет тем эффективнее, чем лучше в ней обеспечена систематизированность. Под систематизированностью понимается сила связей между элементами системы. Путь к укреплению целостности лежит через все возрастающую «систематизированность системы», т. е. через укрепление связей между ее частями.

3. Эффективность системы зависит от ее совместимости с окружающей средой. Эта совместимость характеризуется степенью согласованности действий системы со средой. При этом система, успешно функционирующая в одном окружении, может оказаться неэффективной, будучи перенесенной в другие условия и в соединении с другой системой. Этот принцип особенно наглядно иллюстрируется в применении к системам образования, которые могут быть наиболее эффективны лишь в тех условиях, для которых они созданы.

4. Эффективное функционирование системы зависит от ее оптимизации. Под оптимизацией понимается степень соответствия организационной стороны системы тем целям, для достижения которых она создана [5].

Г. М. Чернобельской выделен набор дидактических единиц, составляющих структуру содержания школьного курса химии. К ним относятся: *законы и теории химии, основные химические понятия (вещество, химический элемент, химическая реакция и химическое производство), факты, методы химической науки и вклад в науку крупных ученых-химиков* [10].

Доказано, что системно-структурный подход к отбору и конструированию содержания школьного курса способствует формированию в сознании учащихся целостной системы химических знаний.

Интегративный подход. Интеграция — это широкое многозначное и многоаспектное понятие. В наиболее общем смысле под интеграцией понимают процесс и результат создания неразрывно связанного, единого, целого. Интегративный подход находит широкое применение в образовательном процессе, что обосновывается с философских, общенаучных, социально-практических и дидактических позиций [1, 2].

Философское обоснование использования интегративного подхода в обучении базируется на учении о детерминизме (онтологическое основание) и теории познания (гносеологическое основание).

Согласно учению о детерминизме окружающий мир един во всем многообразии его проявлений. Все процессы, происходящие в нем, взаимосвязаны

и взаимообусловлены. Из этого следует, что одной из задач обучения является формирование у школьников системного мышления. Системное мышление позволяет видеть мир взаимосвязано, как единую систему, понимать связь и взаимообусловленность всех его проявлений.

С точки зрения гносеологии — процесс познания окружающего мира имеет следующую логику: *первичный синтез — анализ — вторичный синтез*. Таким образом, процесс познания должен начинаться и заканчиваться интеграцией знаний.

Общенаучное обоснование применения интегративного подхода в школьном химическом образовании базируется на грядущем в XXI веке глобальном синтезе научных знаний. Уже сегодня процесс интеграции знаний приводит к тому, что границы между науками становятся все менее четкими. На их стыках возникают новые, пограничные науки, имеющие уже интегративный характер. Таким образом, содержание современного школьного химического образования должно отражать ведущую тенденцию современной науки — ее интегративный характер.

Социально-практическим обоснованием для использования интегративного подхода в обучении выступает целостность человеческого феномена, единая система деятельности человека, единство науки и научного знания, теории и практики и др.

Дидактическое обоснование использования интегративного подхода в обучении определяется комплексом потребностей современного школьного образования. Традиционная система конструирования содержания образования предполагает отражение структуры науки в структуре соответствующего учебного предмета, в частности химии. Каждый учебный предмет представляет собой основы знаний той или иной науки. Такой подход способствует формированию системы знаний по предмету. В этом случае соблюдается систематичность и преемственность образования. Однако такой подход к отбору содержания образования требует устранения ряда недостатков. *Во-первых*, как уже указывалось, современная наука имеет тенденцию к интеграции различных областей знания. Следовательно, при отборе содержания химического образования необходимо учитывать современные тенденции развития науки. *Во-вторых*, главным недостатком современной образовательной системы является то, что учебные предметы слабо взаимосвязаны. Каждый учебный предмет существует как бы сам по себе, независимо от других. Это приводит к формированию у школьников локальных представлений о научной картине мира [1, 2].

Таким образом, имеются все основания для использования интегративного подхода при отборе и конструировании содержания школьного курса химии на основе культурологической концепции.

Компетентностный подход. В мировой образовательной практике сложились следующие сущностные характеристики компетентностного подхода:

- объединение интеллектуальной и навыковой составляющих образования;
- разработка содержания образования «от результата»;
- отражение в содержании образования человеческой культуры во всей ее структурной полноте.

Понятие «компетентность» в образовательном контексте еще нельзя назвать окончательно устоявшимся. В современной педагогической литературе употребляют два термина, обозначающих английское слово *competence* — «компетенция» и «компетентность». При этом понимание этих терминов различными авторами нельзя назвать однозначным.

Мы под *компетенцией* понимаем круг вопросов, по которым личность обладает необходимым запасом знаний и умений, определяющих возможность выполнения ею соответствующей деятельности. В этом случае *компетентность* представляет собой выраженность у конкретного человека той или иной компетенции, степень овладения ею.

В последних диссертационных исследованиях по педагогике, посвященных теории и практике компетентностного подхода, используется понятие «интеркультурная компетентность». В частности, Л. Б. Зубарева предлагает следующее определение: «*интеркультурная компетентность* — это комплексное личностное качество, формирующееся в процессе социализации, характеризующееся высоким уровнем духовно-нравственных, ценностных представлений и толерантности индивида и проявляющееся в его коммуникативной и деятельной способности к осуществлению конструктивного диалога культур» [8, с. 31]. Здесь в первую очередь имеется в виду продуктивный диалог естественнонаучной и гуманитарной культуры.

При осуществлении компетентностного подхода в состав содержания образования также входят знания, способы деятельности, опыт репродуктивной и творческой деятельности, опыт ценностного отношения к миру. Однако компетентность предполагает владение определенным кругом знаний, возможность осуществлять соответствующую деятельность, т. е. означает владение способами деятельности и приобретенный опыт репродуктивной и творческой деятельности в сфере рассматриваемой компетенции. Кроме того, деятельность невозможно осуществить без определенной мотивации, в основе которой заложены ценностные отношения личности. Отметим, что компетентность предполагает также развитие определенных способностей личности, необходимых для осуществления соответствующей деятельности.

Таким образом, с позиции компетентностного подхода в содержание школьного химического образования включаются те же компоненты, что и в рамках культурологического подхода, но акцент делается на способах деятельности, а знания становятся тем средством, без которого невозможно осуществить деятельность. Компетентностный подход близок к личностно-деятельностному подходу, но более продуктивен в силу того, что можно выделить несколько обобщенных ключевых компетенций, которые объединяют группу деятельности на основе сходных способов действий.

Личностно-деятельностный подход. Опираясь на работы известных психологов П. Я. Гальперина [3], А. Н. Леонтьева [7], Н. Ф. Талызиной [9] и др., можно утверждать, что личность формируется и развивается в процессе соответствующей деятельности.

Личностно-деятельностный подход, ставя в центр образовательного процесса личность ученика, предполагает создание условий развития его способностей и возможности для самореализации выпускника, раскрытие индиви-

дуальности личности в процессе выполняемой деятельности. В этом случае важным становится аспект самопознания, определения собственного отношения ученика к миру. Знания, так же как в компетентностном подходе, не являются самоценностью, они лишь средство обретения личностных смыслов, ориентации в мире, способ освоения деятельности, необходимой человеку в жизни.

Дополнение культурологического подхода личностно-деятельностным требует соотнесения предметного химического содержания с деятельностью школьников, направленной на его усвоение. В ходе выполнения этой деятельности происходит развитие личности ученика.

Интегративный и личностно-деятельностный подходы также взаимосвязаны и взаимодополняют друг друга.

В структуре самой познавательной деятельности заложены интегративные начала, определяющие логику личностно-деятельностного подхода, устанавливающего соотношения между целями, мотивами и условиями деятельности посредством выполнения личностью конкретных действий. В связи с этим любая деятельность, в сущности, — это интеграция действий, приводящая к реальному результату и достижению цели деятельности. Следовательно, уровень целостности конкретной познавательной деятельности определяется объемом и содержанием интегративных действий, обуславливающих структуру этой деятельности. Накопление опыта такой деятельности в учебном процессе будет способствовать появлению у них качественно новых умений и навыков.

Таким образом, разработанная в рамках культурологической концепции методология отбора и конструирования содержания школьного курса химии будет обеспечивать целостность развития личности школьников при обучении химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аршанский Е. Я. Непрерывная химико-методическая подготовка обучающихся в системе «профильный класс — педвуз — профильный класс»: Монография. М.: Прометей, 2005. 256 с.
2. Аршанский Е. Я., Розновская О. В. // Химия в школе. 2008. № 1. С. 33—39.
3. Гальперин П. Я. Основные результаты исследований по проблеме «Формирование умственных действий и понятий». М.: МГУ, 1965. 49 с.
4. Зайцев О. С. Системно-структурный подход обучения общей химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 170 с.
5. Ильина Т. А. Структурно-системный подход к организации обучения. М.: Знание, 1972. 72 с.
6. Краевский В. В. Проблемы научного обоснования обучения. М.: Педагогика, 1977. 264 с.
7. Леонтьев А. Н. Деятельность. Сознание. Личность. М.: Политиздат, 1977. 304 с.
8. Писарева С. А. // Академические чтения. СПб.: РПГУ им. А. И. Герцена, 2002. Вып. 3. Теория и практика модернизации отечественного образования. С. 29—34.
9. Талызина Н. Ф. Управление процессом усвоения знаний. М.: МГУ, 1975.
10. Чернобельская Г. М. Методика обучения химии в средней школе. М.: ВЛАДОС, 2000. 336 с.

УДК 547:371

В. А. КРАСИЦКИЙ, И. Е. ШИМАНОВИЧ

ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ, КОНТРОЛЬ И ДИАГНОСТИКА УСВОЕНИЯ ЗНАНИЙ ПРИ МОДУЛЬНОМ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в учебных планах вузов наблюдается устойчивая тенденция сокращения времени на изучение цикла химических дисциплин, в том числе и на изучение общей химии, что отрицательно сказывается на общенаучном уровне подготовки специалистов. Одним из важнейших путей решения данной проблемы является увеличение роли самостоятельной работы студентов (СРС). Главными целями этого вида учебной деятельности являются систематизация, закрепление и углубление теоретических знаний, совершенствование практических умений; формирование навыков работы с нормативной и справочной документацией и специальной литературой; развитие познавательных способностей и активности студентов, их творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности; формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации; развитие исследовательских навыков.

Правильно организованная СРС позволяет разрешить известное противоречие между трансляцией знаний и их усвоением во взаимосвязи теории и практики и выполняет ряд функций, важнейшими из которых являются развивающая, информационно-обучающая, ориентирующая, стимулирующая, воспитывающая и исследовательская.

МОДУЛЬНЫЙ ПРИНЦИП ОРГАНИЗАЦИИ СРС ПРИ ОБУЧЕНИИ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для организации СРС необходима обоснованная концепция развития соответствующих навыков, позволяющая четко планировать и контролировать учебу студента, а также создающая необходимую последовательность и преемственность в изучении программного материала. Такой подход можно реализовать, используя модульный принцип изучения дисциплин, иногда называемый «блочным». Методические основы использования этого принципа при обучении общей химии на нехимических специальностях БГУ разработаны кафедрой общей химии и методики преподавания химии и используются в учебном процессе.

Рассмотрим этот принцип более подробно. При его реализации изучаемый курс разбивается на определенное количество отдельных, логически взаимосвязанных частей — модулей. Модуль включает в себя конкретные разделы учебного материала, подлежащего усвоению на лекциях, семина-

рах, лабораторных и практических занятиях и в ходе самостоятельной работы студентов. Понятие «модуль» отражает не только содержание и структуру данной части материала, но и систему взаимосвязей как внутри модуля, так и между другими частями учебного курса, а также организационные формы и учебно-методические средства, с помощью которых обеспечивается его усвоение.

В каждом модуле предусмотрены различные виды деятельности студентов — овладение теоретическим материалом, решение расчетных задач, выполнение лабораторных работ, индивидуальных домашних заданий. Качество усвоения материала контролируется по трехступенчатой системе, включающей в себя текущий контроль, итоговую контрольную работу по модулю и письменный экзамен по всему курсу. Формами текущего контроля в каждом блоке являются домашние задания, устный опрос, тестовый контроль и выполнение лабораторных работ. При таком контроле устанавливается быстрая обратная связь, создающая условия для внесения преподавателем своевременных коррективов в учебный процесс и позволяющая оперативно управлять самостоятельной работой студентов.

Курс общей и неорганической химии, преподаваемый на биологическом факультете БГУ, состоит из четырех модулей, предваряемых входным контролем, и заканчивается итоговым письменным экзаменом (см. рис.).



Модульная схема курса общей химии

В этой схеме *ВК* — входной контроль, *1* — модуль «Атомно-молекулярное учение», *2* — модуль «Химические реакции», *3* — модуль «Строение вещества», *4* — модуль «Химия простых веществ и соединений элементов», *ИЭ* — итоговый экзамен.

Каждый модуль обеспечен учебной, справочной и методической литературой, содержание его четко определено для студента, в нем выделены основные термины и понятия, без усвоения которых нельзя освоить учебный материал; для каждого модуля разработана своя система контроля.

Методическая база СРС, разработанная на кафедре общей химии и методики преподавания химии БГУ, представлена рядом пособий, к которым относятся: справочное учебное руководство «Общая химия в формулах, определениях, схемах», несколько изданий сборников задач и упражнений, отдельное издание «Домашней контрольной работы» для предварительной диагностики уровня владения предметом, тематические пособия по отдельным разделам курса, сборники вопросов для самоконтроля, наборы тестовых заданий, а также материалы компьютерной поддержки изучения курса, размещенные на сайте БГУ в сетевой обучающей платформе (СОП) «*eUniversity*».

Особая роль при организации самостоятельной работы отводится программному плану курса общей химии и руководству по его изучению. Программированный план составлен на основе программы курса с учетом сформулированных общих критериев отбора материала, подлежащего изучению студентами. План конкретизирует объем и содержание каждого из изу-

чаемых разделов и требуемый уровень его усвоения, позволяет студентам (особенно заочной формы обучения) лучше ориентироваться в большом объеме учебного материала, определить последовательность изучения курса, отличать вопросы программы, требующие детального изучения, от вопросов, о которых достаточно иметь только общие представления, а преподавателю успешнее и целенаправленнее руководить самостоятельной работой студентов.

Принципиально новым учебным пособием, разработанным кафедрой общей химии БГУ для реализации СРС, является «Руководство к изучению курса общей и неорганической химии». Его целью является организация самостоятельной работы через конкретизацию подлежащего изучению материала, пояснение основных понятий и определений, указание студентам доступных источников получения необходимой информации.

Эффективность самостоятельной работы студентов определяется не объемом заданий, а качеством приобретенных знаний, умений и навыков. Их уровень регулярно отслеживается и диагностируется. Это приучает студентов к постоянному и ответственному учебному труду, дисциплинирует, развивает такие качества личности, как самоконтроль и самооценка. Контроль познавательной деятельности студента важен и для преподавателей. Он позволяет следить за усвоением знаний, выявлять типичные ошибки, оценивать качество преподавания, корректировать свои действия и т. д.

В процессе реализации СРС на кафедре общей химии БГУ каждая из фаз учебного процесса обеспечивается различными формами контроля: опрос, домашнее задание, коллоквиум, тестирование, домашние и аудиторские контрольные работы. Принимая во внимание экспериментальный характер химических дисциплин, оцениваются также качество выполнения лабораторных работ, умение обрабатывать и осмысливать результаты эксперимента.

Система контроля и диагностики СРС при блочно-модульном обучении общей химии на нехимических специальностях университета включает в себя четыре уровня контролируемых мероприятий — предварительный, текущий, промежуточный, итоговый, а также самоконтроль.

Предварительный контроль предназначен для получения сведений об исходном уровне знаний студентов, для проверки усвоения материала предыдущих курсов или тем и определения пригодности студентов к выполнению дальнейшей программы обучения, а также составления корректировочных планов.

Текущий контроль предназначен для проверки степени усвоения отдельных вопросов в ходе изучения темы, раздела, курса; дает возможность получать данные, на основании которых осуществляется коррекция обучения; позволяет констатировать уровень усвоения изучаемого материала.

Промежуточный (блочный или модульный) контроль СРС осуществляется по мере прохождения целых разделов (блоков) материала и проводится в форме тестирования или написания контрольных работ. Он предназначен для проверки качества и уровня усвоения элементов курса (тем, разделов) учебного курса и их взаимных связей. Позволяет констатировать уровень усвоения изучаемого материала, выявлять отдельные трудности усвоения, связанные со спецификой изучаемого материала.

В итоговую контрольную работу по каждому модулю включаются вопросы, проверяющие разные уровни усвоения данного раздела: знание теоретических вопросов и фактического материала, умение логически мыслить и ис-

пользовать знания при решении конкретных задач. Письменные работы по модулю достаточно объемные и рассчитаны на 1—1,5 ч. Каждое задание итоговой работы оценивается определенным баллом с учетом его сложности.

При выставлении итоговой оценки по каждому модулю учитываются также усредненные оценки преподавателя за устные ответы, за выполнения домашних заданий и лабораторных работ. При этом учитывается значимость отдельных форм контроля (индексация оценок).

Самоконтроль предназначен для проверки самим учащимся правильности усвоения материала в процессе его изучения; в отдельных случаях осуществляется учащимися путем сравнения выполненного действия с образцом (эталонном).

Результаты неудовлетворительных контрольных проверок могут быть исправлены студентом за счет дополнительной подготовки и повторного прохождения в специально отведенное время. По результатам усвоения всех модулей программы устанавливается «рейтинг» студента и делается вывод о необходимости итоговой формы контроля, т. е. экзамена.

Итоговый контроль предназначен для проверки усвоения материала курса на определенном уровне обобщения, для выявления сформированности выделенных видов познавательной деятельности, задаваемых целями обучения.

В письменный экзамен включен наиболее важный материал всех модулей. Характер вопросов проверяет знания теории по общей химии и химии элементов, а также умения студентов применять эти сведения для решения конкретных проблем. Продолжительность письменного экзамена 4 ч. Такая форма проведения итогового контроля имеет ряд преимуществ, важнейшие из которых следующие: возможность более объективно и полно проверить знания по всем разделам программы; снижение эмоциональной напряженности как у студентов, так и у преподавателей; равные условия для всех студентов, что гарантирует надежность оценки; возможность проведения статистической обработки с последующим внесением коррективов в учебный процесс.

Итоговая оценка по курсу определяется как средняя из удвоенной оценки экзамена и среднего балла по всем модулям. Это соотношение в принципе может изменяться в широких пределах, в зависимости от объема выполнения программы на аудиторных занятиях и от полноты проведения контролируемых мероприятий.

Для организации контроля СРС при блочно-модульном обучении кафедрой общей химии и методики преподавания химии БГУ разработан комплекс контролируемых материалов. Он включает в себя многовыборные тесты, вопросы для самоконтроля, варианты проверочных, контрольных и экзаменационных работ.

Многовыборные тесты и вопросы для самостоятельной подготовки составлены по всем важнейшим темам курса общей химии. Они позволяют самим студентам контролировать свой уровень знаний по отдельным темам, а также используются преподавателями для контроля СРС на аудиторных занятиях.

Проверочные и контрольные работы, предназначенные для текущей и итоговой проверки эффективности СРС, составлены также по всем разделам курса общей химии и позволяют определить уровень усвоенных знаний, умений и навыков по отдельным блокам.

Регулярный контроль самостоятельной работы студентов при изучении общей химии очень важен для диагностики учебной деятельности не только студентов, но и преподавателей. Он позволяет своевременно корректировать не только объем изучаемого материала, но также его уровень, формы и методы преподавания.

Диагностика первоначальных знаний, умений и навыков (входной контроль) осуществляется в начале изучения предмета, что позволяет осуществлять целенаправленную работу по коррекции выявленных недостатков. Тематические знания диагностируются в процессе усвоения каждой темы. Далее проводится диагностика в целях определения качества усвоения взаимосвязей между структурными элементами и единицами учебного материала. Цель такой диагностики — систематизация и обобщение уровня знаний.

Промежуточные предметные знания (промежуточный контроль) диагностируются в конце каждого блока. Итоговая диагностика знаний (выходной контроль) проводится в конце семестра и определяет уровень фактической обученности по предмету. При диагностике навыков также оценивается время выполнения заданий. В качестве показателя оценки понимается характеристика, отражающая степень приближения рассматриваемого аспекта качества к эталону. В данном случае показатель представляет собой соответствие реальной характеристики эталонной и может принимать значение от 0 до 1.

В процедуре диагностики наиболее важным и ответственным является подбор соответствующих диагностических заданий. Здесь необходимо учитывать степень сложности заданий, рассчитывать время для их выполнения.

Весь педагогический процесс на кафедре общей химии и методики преподавания химии БГУ рассчитан на поэтапное формирование знаний и умений у студентов, поэтому и диагностирование подчиняется тому же принципу. Практика показала, что для обеспечения оперативности диагностики наиболее приемлемы тестовые задания с выборочным ответом. Они используются на этапах прохождения тем. Для усвоения важных теоретических аспектов (понятий, определений) систематически применяется практика глоссарных диктантов, цель которых — в короткие сроки восполнить обнаруженные при диагностике пробелы, по возможности повысить подготовку студентов. Для диагностики усвоения взаимосвязей между темами наиболее приемлемы задания в виде контрольных работ, которые составляются в нескольких вариантах одинаковой степени сложности. Специфика учебного процесса позволяет осуществлять диагностику систематически, что способствует формированию активной позиции студента в процессе получения знаний, развитию навыков рефлексивной деятельности. Кроме того, выполнение диагностических работ позволяет преподавателям проводить анализ полученных результатов в целях отслеживания ошибок, наиболее часто допускаемых студентами. Это позволяет планировать и корректировать работу в рамках последующих занятий. Студенты при этом получают возможность выполнять работу в рамках самообразования и осуществлять коррекцию собственных знаний по предмету, имеют время на ликвидацию пробелов в знаниях. Повторная диагностика проводится обычно в часы, отведенные для самостоятельной работы. Если при этом выявляются недочеты в знаниях студентов, они получают индивидуальные консультации с преподавателями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наш опыт реализации самостоятельной работы студентов при блочно-модульном обучении химии свидетельствует, что этот вид учебной деятельности является действительно эффективным только при использовании комплекса организационных мероприятий и методической базы, обеспечивающих четкий контроль работы студентов, регулярную диагностику объема и качества приобретаемых ими знаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пидкасистый П. И.* Организация учебно-познавательной деятельности студентов. М., 2005. 198 с.
2. *Белогурова В. А.* Научная организация учебного процесса. М., 2003. 226 с.
3. *Ермаков А. Л., Галатенко Н. А.* Основы самостоятельной работы студента. М., 1996. 142 с.
4. *Трофимова И. А.* Педагогика и психология. Основы самостоятельной работы студентов. СПб., 2001. 132 с.
5. *Морева Н. А.* Технологии профессионального образования. М., 2005. 94 с.

УДК 54(07)

О. Ю. КАЛЫКОВА

РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ СЕМИНАРА-ПРАКТИКУМА ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА ОСНОВЕ АДАПТИВНОЙ СИСТЕМЫ

ВВЕДЕНИЕ

В условиях реформирования высшей школы серьезные требования предъявляются к методике обучения в вузе и развитию потенциала индивидуально-личностного развития студентов в процессе обучения. Рассмотрим особенности реализации адаптивной системы обучения [1], центральное место в которой занимают личностные качества студента, его учебная деятельность.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Педагогическое исследование проводилось на базе Самарского государственного технического университета в период с 2001 по 2009 год (студенты 1-го курса инженерно-экономического, инженерно-технологического и теплоэнергетического факультетов). Число респондентов контрольной и экспериментальной групп составило по 450 человек. Для решения поставленных задач использовались следующие методы: проектирование и моделирование методики обучения, наблюдение, сравнительный анализ, анкетирование, статистическая обработка полученных данных.

Для эффективной организации аудиторной и внеаудиторной учебно-познавательной деятельности студентов преподавателю необходимо создать определенный комплекс методических материалов. При этом важно найти способы такой организации обучения химии, при которой учащийся сможет понять значимость формируемых знаний для развития его личности и захочет приобретать их как основу собственного индивидуального развития [2]. Одно из требований, предъявляемых к учебным материалам, состоит во введении в его структуру заданий, развивающих мышление обучаемых. Такими заданиями могут быть примеры решения задач, а также задачи для самостоятельного решения. Очень важно, чтобы задания при этом носили прикладной характер, отражали определенные технологические особенности будущей профессиональной деятельности и чтобы студенты с их помощью уже с первого курса приобретали навыки технологических расчетов. Кроме того, должны подбираться такие задачи, которые стимулировали бы творческий подход к работе. В предлагаемом нами подходе к организации аудиторных занятий при изучении химии каждая тема семинара-практикума состоит из теоретической и практической частей. На **первом этапе** работы студенты изучают или закрепляют теоретическую часть данной темы, последовательно решая систему задач, в которых приводятся базовые знания и выделяется алгоритм действий, приводящий к решению задачи. На **втором этапе** работы студенты выполняют практические задачи и проводят необходимые расчеты.

Теоретическая часть представляется студентам в виде рабочих или учебных карт, в которых дается ориентировочная схема действий. Схема предусматривает изучение предмета через раскрытие общей сущности, лежащей в основе частных явлений, так как, имея в качестве основы эту сущность, студент самостоятельно получает решение своей частной задачи. Кроме того, в условиях адаптивной системы обучения особое внимание следует уделять систематическому включению механизмов активизации умственной деятельности учащихся путем обучения обобщениям и схематизации [3]. Данная методика обучения химии основывается на технологии индивидуализации обучения, разработанной А. С. Границкой [1].

Содержание ориентировочной основы действий составляют базовые знания по данному курсу химии. Процесс обучения неорганической химии строится нами таким образом, чтобы усвоение знаний и умений происходило через их применение. Реализуя идеи деятельностной теории обучения, в начале занятий преподаватель вместе со студентами строит ориентировочную основу действия (либо обобщенную схему) по теме того или иного блока учебного материала. С течением времени, когда студенты овладевают методом работы с базовыми понятиями, они будут способны самостоятельно построить ориентировочную основу действия для решения частной задачи и решить ее. После построения обобщенной схемы студенты выполняют задания по ней. На всех этапах процесса усвоения вводятся задачи и тесты, решая которые студенты одновременно усваивают знания и умения.

На данном этапе самостоятельной работы проверяются знания и умения всех студентов путем самопроверки, взаимопроверки по эталону, оценивается выполнение работы каждым учащимся, при этом в ходе обучения текущая оценка играет роль обратной связи и подчинена именно достижению цели-эталона. Результаты текущего контроля рассматриваются лишь как указание на необходимость внести коррективы в ход обучения, текущая оценка

является формирующей и, как правило, не сопровождается отметками. Итоговая оценка выражается в баллах. Как текущая, так и итоговая оценки проводятся на основе эталонных признаков диагностично поставленной цели. Для определения текущей и итоговой оценки используются различные тестовые задания. Наиболее распространенные формы тестовых заданий включают в себя вопросы, предполагающие: выборочный ответ (выбор одного из нескольких, обычно четырех-пяти вариантов); конструируемый ответ (формулируется самим учащимся).

Тесты состоят из двух частей. Одна часть — прямоугольная таблица, в строках которой приведены специально подобранные условия заданий трех уровней (А, Б, В). В другой части представлены одновременно 3 варианта данных задач. При их выполнении используется фактологический материал информационно-учебной карты, который студенты предварительно обрабатывают с помощью различных учебных приемов. Предлагаемые задания теста студенты выполняют на одном из этапов лабораторно-практического занятия, например в ходе диагностической оценки либо при определении текущей и итоговой оценки. Обычно эти задания предназначаются для закрепления и совершенствования материала, для взаимоконтроля и самоконтроля, но полагаем, что их можно применить и с целью актуализации знаний, обобщения и систематизации фактов. На данном этапе теоретической части семинара-практикума нами используются индивидуальная и парная формы проверки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе экспериментальной работы установлено, что с помощью тестов, включающих в себя вопросы, предполагающие конструируемый ответ, можно достигать различных дидактических целей, изучать ту или иную группу фактов, формировать у студентов определенные учебные приемы, использовать разнообразные формы организации познавательной деятельности, осуществлять внутреннюю дифференциацию [5].

Для входного, текущего, итогового контроля знаний студентов лучше использовать тесты, в которых предусмотрены разные задания для отдельных групп учащихся, так как необходимо учитывать индивидуальные различия в уровне знаний студентов и их возможные затруднения при решении тестовых заданий [8].

Наибольшее затруднение у студентов вызывает осознание себя в деятельности, самостоятельное определение уровня усвоения знаний, осуществление самоконтроля и самооценки своих действий. Для преодоления указанных затруднений учащимся необходимо овладеть способами самоконтроля и иметь сформированные оценочные суждения. С этой целью к тесту прилагается эталон выполнения тех или иных заданий для осуществления студентами самоконтроля и самооценки.

Диагностическая оценка проводится в форме выполнения студентами тестовых трехуровневых заданий в режиме статической пары и завершается взаимоконтролем. Результаты взаимоконтроля позволяют студенту либо перейти к процессу обучения сразу, либо воспользоваться информационно-учебной картой. Включая в комплекс информационно-учебных карт информационный компонент, учитываем индивидуальные различия в уровне знаний студентов и их возможные затруднения при решении теоретических и

экспериментальных задач. Информационный компонент включает в себя сведения справочно-вспомогательного характера, позволяющие студентам актуализировать свои знания. В информационно-учебной карте, помимо условий задач, подобранных с учетом типологии и расположенных по усложнению, помимо блока «необходимые знания», предлагается ориентир действий по их выполнению. Это дает возможность поддерживать учебную мотивацию студентов в достижении их целей.

На этапе самостоятельной работы обязательно проводится проверка уровня первичного усвоения знаний и умений в их применении в решении учебных задач. Задания учебных карт составляются с учетом познавательной потребности студентов [2]. Устанавливается то, какими знаниями и умениями они должны овладеть в процессе изучения конкретной темы, выявляются типы задач, которые должны соответствовать содержанию темы и значимости содержания темы для профессионального образования.

Для закрепления теоретического материала применяются учебные карты-задания. Они состоят из двух частей. Одна часть — прямоугольная таблица, в строках и столбцах которой приведены сведения, позволяющие реализовать разнообразные функции изучаемых фактов. В другой части записаны задания, которые либо логически взаимосвязаны, либо объединены одной идеей. Предлагаемые задания студенты выполняют на этапе самостоятельной работы теоретической части семинара-практикума. Данные карты-задания применяются для закрепления и совершенствования знаний, для осуществления взаимоконтроля, самоконтроля и контроля [7].

В ходе опытной работы мы убедились, что с помощью карт-заданий могут достигаться различные дидактические цели. При создании карт-заданий важно учитывать аспект эффективного их использования в учебном процессе. Таблицу, содержащую определенный набор фактов (по вариантам), используем для индивидуального контроля знаний или для взаимоконтроля студентов, работающих в динамической группе. Выполняя единое задание, учащиеся применяют один или несколько учебных приемов. Распределение фактологического материала в таблице по вариантам дает возможность преподавателю за короткое время оценить степень готовности к занятию отдельных студентов, работающих в группе.

Кроме того, очень важно обратить внимание на то, что при решении задач все учащиеся работают в разном темпе и нуждаются в разной степени помощи [4]. Скорость выполнения заданий для самостоятельной работы зависит не только от степени подготовленности учащихся, но и от их индивидуально-личностных особенностей. Главным при выполнении заданий с адаптацией является включение механизмов саморегуляции. Учащиеся начинают с первого уровня, а затем студент сам решает, стоит ли ему после выполнения минимального задания, гарантирующего получение оценки «3», переходить к выполнению задания следующего уровня.

Контроль качества выполнения заданий может осуществляться в разных режимах. При наличии средств обратной связи студент может проверить качество своих решений в режиме «самоконтроль» или в режиме «взаимоконтроль». Самоконтроль и взаимоконтроль являются одним из средств активизации процесса обучения, так как они дают возможность поддерживать познавательный интерес к предмету, позволяют студенту проследить за ходом своих действий и оценить их результаты, планировать действия и прогнозировать результаты.

Важным преимуществом взаимоконтроля является также максимальное соединение контроля и коррекции с моментом возникновения ошибки.

Для решения экспериментальных задач в курсе общей и неорганической химии были разработаны учебные модульные карты, позволяющие:

- осуществить обучение на субъект-субъектной основе;
- обеспечить управление познавательной деятельностью всех студентов за счет формирования у них внутренней мотивации обучения;
- увеличить самостоятельный вклад каждого в общую работу;
- обеспечить возможность индивидуализации темпа обучения студентов.

Включая в модульные карты информационный компонент, мы учитываем индивидуальные различия в уровне знаний студентов и их возможные затруднения при решении экспериментальных задач. Информационный компонент включает в себя сведения справочно-вспомогательного характера, позволяющие учащимся вспомнить ту часть учебного материала, которая необходима для выполнения технологического компонента. В случае необходимости студенты могут воспользоваться информацией из справочника по общей и неорганической химии [6]. В технологический компонент входят условия задач и инструкция к их выполнению.

В предлагаемом практикуме студенты должны продумать, что именно необходимо сделать для решения своего задания, таким образом, они вовлекаются в исследование. В каждой работе имеются задания простые и сложные, требующие исследовательских умений. Студенты сами определяют способы получения заданного соединения, подбирают необходимые реактивы и условия проведения реакции. Работы практикума невозможно выполнить при отсутствии представлений об изучаемых понятиях и законах. В предписаниях к выполнению экспериментов указывается только стратегия определения параметров процесса. В учебно-экспериментальные карты введен контрольный компонент, содержащий тестовые задания для осуществления учащимися самоконтроля. Комплекс рабочих карт выступает в нашем случае средством организации познавательной деятельности учащихся при решении теоретических и экспериментальных задач, так как он содержит специально сконструированный учебный материал и технологию овладения им благодаря наличию целевого, информационного, содержательного и диагностико-оценочного компонентов.

В результате проведенного исследования было установлено, что разработанная методика обучения химии способствует повышению познавательной деятельности студентов на занятии, мотивации к учебной деятельности, к повышению качества обучения в целом. Статистический анализ серий проведенных контрольных работ по темам: «Основные классы неорганических соединений», «Эквивалент», «Окислительно-восстановительные реакции», «Комплексные соединения», «Гидролиз», «Электролиз» показал более высокие результаты освоения учебного материала в экспериментальной группе по сравнению с контрольной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами было разработано и апробировано в учебном процессе методическое сопровождение семинара-практикума на основе адаптивной системы для учебных дисциплин в рамках химической подготовки в вузе.

Разработанная методика решения практических задач основана на принципе создания преподавателем условий для самостоятельного выбора учащимися способов решения конкретных задач. Одна из основных задач преподавателя вуза при обучении химии заключается в формировании у студентов внутренней мотивации для овладения знаниями на основе деятельностной теории обучения. Учебный процесс в рамках адаптивной системы протекает в условиях мотивированного включения учащегося в познавательную деятельность, которая становится привлекательной для студентов и приносит удовлетворение от участия в ней. Данное методическое сопровождение может быть рекомендовано для внедрения в учебный процесс образовательных программ химического профиля.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Границкая А. С.* Научись думать и действовать: адаптивная система обучения. М.: Педагогика, 1991. 235 с.
2. *Емельянова Е. О.* // Химия: методика преподавания в школе. 2001. № 9. С. 23—27.
3. *Калмыкова О. Ю., Гаркушин И. К., Белянкина Т. В.* Из опыта реализации адаптивной системы обучения химии. Теория и практика: Учеб.-метод. пособие. Самара: СамГТУ, 2001. 74 с.
4. *Калмыкова О. Ю., Соловова Н. В., Горбачева А. В.* Модернизация Российского образования и мотивация обучения у студентов. Вестн. учеб.-метод. совета. Самара: Изд-во СамГУ, 2003. С. 85—91.
5. *Куриленко Л. В.* Система индивидуально-личностного развития в инновационных образовательных учреждениях: Монография. М., 2001. 208 с.
6. *Лаврентьев О. В., Гаркушин И. К., Калмыкова О. Ю.* Справочник по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. Самара: СамГТУ, 2001. 268 с.
7. *Соловова Н. В.* // Педагогический процесс как культурная деятельность: Материалы V междунар. науч.-практ. конф. Самара, 2005. С. 357—369.
8. *Соловова Н. В., Калмыкова О. Ю.* Психолого-педагогические проблемы современного профессионального образования. Самара, 2005. С. 207—211.

УДК 372.016:54

**Н. М. ГОЛУБ,
О. С. ПОДОЛЯК, Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ**

МЕСТО И РОЛЬ ДИСЦИПЛИН ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ НА БИОЛОГИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ УНИВЕРСИТЕТА

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдающаяся в последние десятилетия тенденция к развитию междисциплинарных научных исследований и интегрированию естественнонаучных знаний требует подготовки соответствующих специалистов, способных не только воспринимать проблемы современной науки, но и использовать их в своей профессиональной деятельности. В образовательном процес-

се также очевидны тенденции к усилению междисциплинарных связей и появлению интегрированных курсов естествознания на разных этапах обучения как в школе, так и в вузе. Поэтому весьма актуальной является задача подготовки преподавателей, способных осуществлять междисциплинарную подготовку на базе смежных учебных предметов естественнонаучного цикла.

В Республике Беларусь действует давно сложившаяся и апробированная годами система подготовки преподавателей по смежным специальностям: «Математика. Информатика», «Биология. Химия», «Биология. География» и др. На сегодняшний момент реализуется два варианта подготовки будущих преподавателей биологии и химии:

- параллельно по двум специальностям с присвоением впоследствии квалификации «Преподаватель биологии и химии» (БГПУ им. Максима Танка, БрГУ им. А. С. Пушкина);
- по специальности «Биология» (научно-педагогическая деятельность) с последующим присвоением квалификации «Биолог, преподаватель биологии и химии» (БГУ, Гомельский, Гродненский, Витебский, Могилевский и Брестский государственные университеты).

Кроме того, в вузах республики ведется подготовка преподавателей биологии параллельно с другими специальностями нехимического профиля (биотехнология, биоэкология, география, геоэкология).

Таким образом, можно выделить группу специальностей, для которых химическое образование соответствует профессиональной подготовке относительно получаемой квалификации основной или дополнительной специальности, а химические дисциплины относятся к блоку специальных учебных предметов. К этой группе на биологическом факультете Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина относятся специальности 1-02 04 03-01 «Химия. Биология», 1-02 04 04-01 «Биология. Химия», 1-31 01 01-02 «Биология» (научно-педагогическая деятельность). Другую группу формируют специальности, где химические дисциплины относятся к блоку общенаучных дисциплин, например, специальность 1-02 04 05-01 «География. Биология» в Брестском государственном университете имени А. С. Пушкина.

В методической литературе неоднократно рассматривался вопрос о специфике преподавания химии студентам нехимических специальностей (см., например, [1—4] и др.). Рассмотрим более детально место и роль химического образования при подготовке будущих специалистов на биологических факультетах университетов.

Структура и содержание химического образования на биологическом факультете БрГУ им. А. С. Пушкина. Выполненный нами анализ рабочих учебных планов специальностей «Химия. Биология», «Биология. Химия» и «Биология» в Брестском государственном университете имени А. С. Пушкина за период 2004/05 — 2008/09 учебные годы позволил определить тенденции в изменении содержания химической подготовки будущих специалистов-биологов в пределах одного отдельно взятого вуза.

Программа обучения по специальности «Химия. Биология» включает в себя следующие базовые (общие) химические дисциплины: на I курсе — общая и неорганическая химия; на II курсе — неорганическая, органическая,

аналитическая химия; на III курсе — органическая, физическая и коллоидная химия; на IV курсе — основы биоорганической химии, методика преподавания химии; на V курсе — химическая технология. Кроме этого, в учебных планах данной специальности предусмотрено изучение ряда спецкурсов, а также проведение производственной и педагогической практик.

На протяжении ряда лет на специальности «Химия. Биология» оставалось неизменным количество учебных часов по фундаментальным курсам общей и неорганической химии (I курс; 240 ч), неорганической, органической и аналитической химии (II курс; 110, 64 и 190 ч соответственно), по специальным курсам «Строение вещества» и «Кристаллохимия» (III курс; 70 и 50 ч), а также по производственной педагогической практике на IV и V курсах (180 и 216 ч) и учебной практике по химической технологии на V курсе (72 ч).

В ходе модернизации рабочих учебных планов в 2005/06 учебном году за счет сокращения объема лекционных курсов и доли лабораторных занятий по сравнению с предыдущим 2004/05 учебным годом уменьшилось количество часов по следующим предметам: «Органическая химия» (III курс; со 120 лекционных и 114 ч лабораторных занятий до 78 и 90 ч соответственно) и «Основы биоорганической химии» (IV курс; с 70 и 76 ч до 40 и 30 ч соответственно).

В том же 2005/06 учебном году наблюдалось увеличение количества часов лекционных и лабораторных занятий по физической и коллоидной химии (с 44 и 78 ч до 80 и 150 ч соответственно) и методике преподавания химии (с 40 и 50 ч до 56 и 74 ч соответственно). Включение в рабочий учебный план специальности в 2005/06 учебном году предмета «Квантовая механика и квантовая химия» не только на II, но и на III курсе привело к увеличению количества учебных часов по данной дисциплине более чем в 2 раза (с 32 до 70 ч).

В 2006/07 учебном году за счет сокращения только количества часов лабораторных занятий уменьшились объемы преподаваемых на V курсе дисциплин основной специальности «Химическая технология» и спецкурса «Теретическая химия» (86 и 70 ч, 26 и 12 ч соответственно).

За период с 2004/05 по 2008/09 учебные годы на смену общим курсам «Неорганический синтез», «Органический синтез» и спецкурсам «Химия неорганических полимеров», «Радиационная химия» пришли учебные курсы как методической, так и общехимической направленности: «История химии», «Проблемы современной химии», «Химия высокомолекулярных соединений», «Физико-химические методы исследования», «Молекулярная биология и биохимия», «Теория и методика химического лабораторного эксперимента» и «Основы химического синтеза».

В целях подготовки будущих преподавателей химии и биологии, владеющих системой химических, педагогических, психологических и методических знаний, осведомленных о наиболее актуальных проблемах обучения учащихся химии, а также о региональных проблемах, встающих перед системой образования республики, в 2006/07 учебном году в рабочий учебный план специальности «Химия. Биология» была включена учебная практика по химии на IV курсе в объеме 72 ч.

Аналогичный анализ рабочих учебных планов за период с 2004/05 по 2008/09 учебный год по специальности «Биология. Химия» позволил сделать следующие выводы:

- по курсам органической, аналитической, биологической, физической и коллоидной химии на протяжении ряда лет общее количество учебных часов не изменилось, а по дисциплине «Основы химического синтеза» *незначительно уменьшилось*;
- по курсу методики преподавания химии количество часов лабораторных занятий сократилось с 90 до 74 ч;
- в учебный план включены такие дисциплины, как «Химическая технология» и «Основы биотехнологии»;
- в учебный план включены такие спецкурсы, как «История химии» и «Теоретические основы химии» (заменяли читавшийся ранее спецкурс «Современное научное развитие химии»), «Строение вещества», «Физико-химические методы исследования», «Квантовая химия»;
- объемы педагогической практики на IV и V курсах, а также учебной практики по химической технологии не отличаются от таковых на специальности «Химия. Биология».

Анализ рабочих учебных планов за 2004/05 — 2008/09 учебные годы по специальности «Биология» (научно-педагогическая деятельность) показал, что перечень общих курсов на данной специальности практически не отличается от таковых на других специальностях биолого-химического профиля; при этом наблюдается устойчивая тенденция к сохранению общего количества учебных часов по фундаментальным химическим курсам (исключение составляет лишь дисциплина «Биологическая химия с основами молекулярной биологии»). В то же время практически наполовину, по сравнению со специальностями «Химия. Биология» и «Биология. Химия», уменьшен объем педагогической практики на IV курсе (108 ч) при неизменном объеме практики на V курсе (216 ч).

Введение в действие с 1 сентября 2008 года в вузах Республики Беларусь нового поколения образовательных стандартов специальностей высшего образования первой ступени повлекло за собой переработку большинства типовых и рабочих учебных планов, по которым ведется профессиональная подготовка специалистов рассматриваемых профилей. В таблице приведено содержание учебных планов подготовки специалистов на биологических факультетах в соответствии с новыми образовательными стандартами [5—7] и указано количество часов аудиторных (лекционных / лабораторных / семинарских или практических) занятий.

Как следует из данных таблицы, введение новых образовательных стандартов по специальностям химико-биологического профиля привело к ряду существенных изменений в учебных планах, позволяющих повысить качество подготовки специалистов. Так, в частности, изменение структуры учебных курсов с уменьшением доли аудиторных часов приведет к существенно изменению соотношения различных форм организации учебной деятельности студента. В то же время увеличение количества часов лабораторных и практических занятий, а также введение семинарских занятий будет способствовать тому, что студенты в процессе изучения ими курсов классических

**Распределение часов по курсам химических дисциплин
по новым образовательным стандартам 2008 года**

Дисциплина	Специальность		
	«Химия. Биология»	«Биология. Химия»	«Биология»
Общая химия	1 семестр 134 (58/ 72/ 4)	1 семестр 134 (58/ 72/ 4)	—
Кристаллохимия с основами стереохимии	2 семестр 50 (26/ 16/ 8)	—	—
Неорганическая химия	2, 3 семестры 190 (60/ 114/ 16)	1, 2 семестры 104 (46/ 52/ 6)	1 семестр 120 (60/ 60)
Квантовая механика и квантовая химия	3 семестр 60 (34/ 12/ 14)	—	—
Аналитическая химия	4, 5 семестры 164 (50/ 102/ 12)	4, 5 семестры 94 (38/ 56)	2 семестр 64 (20/ 44)
Физическая и коллоидная химия	4, 5 семестры 220 (100/ 108/ 12)	5, 6 семестры 112 (54/ 58)	—
Органическая химия	4, 5, 6 семестры 290 (120/ 146/ 24)	3, 4, 5 семестры 216 (102/ 102/ 12)	3 семестр 100 (44/ 56)
Биологическая химия	5, 6 семестры 180 (90/ 78/ 12)	5, 6 семестры 128 (62/ 58/ 8)	4 семестр 100 (64/ 36)
Физико-химические методы исследований в химии и биологии	6, 7 семестры 102 (54/ 40/ 8)	6, 7 семестры 72 (36/ 32/ 4)	—
Строение вещества	7 семестр 70 (34/ 20/ 16)	—	—
История и методология химии	7, 8 семестры 80 (38/ 36/ 6)	—	—
Основы химического синтеза	7, 8, 9 семестры 180 (60/ 108/ 12)	7, 8 семестры 94 (34/ 60)	—
Методика преподавания химии	7, 8, 9 семестры 146 (72/ 62/ 12)	7, 8, 9 семестры 122 (60/ 58/ 4)	7 семестр 44 (22/ 22)
Химическая технология с основами химической экологии	10 семестр 54 (30/ 24)	10 семестр 32 (16/ 16)	—
Основы химии полимеров	—	9 семестр 48 (26/ 22)	—
Химия высокомолекулярных соединений	10 семестр 38 (30/ 8)	—	—
<i>Факультативный курс</i> Основы медицинской химии	10 семестр 26	10 семестр 26	—
Педагогическая практика	8, 9 семестры 504 (14 недель)	8, 9 семестры 504 (14 недель)	8, 9 семестры 288 (8 недель)
Учебная практика по химическому анализу и биохимии	—	6 семестр 36 (1 неделя)	—
Учебная практика по химическому синтезу и анализу	4, 6, 8 семестры 144 (4 недели)	—	—

химических дисциплин смогут на более глубоком уровне рассмотреть те вопросы, которым ранее, возможно, уделялось недостаточно внимания в силу ограниченности временных рамок изучения данных учебных предметов. При этом перенос изучения некоторых общих химических дисциплин на более поздние семестры или более старшие курсы (по сравнению со старыми учебными планами) позволит студентам осмысленнее подходить к освоению вузовских программ по химии.

Важное значение имеют введение новых специальных курсов и переработка содержания уже имеющихся. Это даст студентам возможность более глубоко изучить основные разделы химической науки, по-новому взглянуть на, казалось бы, хорошо известные вопросы фундаментальной и прикладной химии, а также приведет к формированию у обучаемых химии химического мышления. В частности, дополнение содержания дисциплины «Химическая технология» актуальными на сегодняшний момент вопросами химической экологии позволит студентам получить те знания, без которых, как это очевидно, невозможно понимание стратегии, направленной на сохранение и рациональное использование природных ресурсов, охрану окружающей среды от загрязнения, безопасное поведение и природопользование в условиях, когда искусственно созданный человеком кругооборот веществ стал мощным геохимическим фактором миграции химических элементов, а последствия химизации стали соизмеримы с природными процессами.

Введение в учебный план специальности «Биология. Химия» комплексной учебной практики по химическому анализу и биохимии, проходящей на базе предприятий химической промышленности, лабораторий производств и различных объектов эколого-санитарной направленности города и района, даст студентам возможность освоить методики забора проб грунта, материалов, сточных вод и т. п. и их последующего анализа с помощью физических и физико-химических методов исследования. Подобная практика по химическому синтезу и анализу на специальности «Химия. Биология» включает ознакомление студентов с методологией синтеза и анализа различных химических веществ, а также проведение самостоятельных синтезов основных классов соединений.

Сравнительный анализ структуры учебного процесса трех специальностей химико-биологического профиля: «Химия. Биология», «Биология. Химия» и «Биология» (табл.) — показывает, что объем и содержание предметов химического цикла варьируются от специальности к специальности. На первый взгляд может показаться, что изучение химических дисциплин в качестве непрофильных на специальности «Биология. Химия» и тем более на специальности «Биология» проходит формально. Нередко бытует мнение, что на этих специальностях вместо продуманного структурирования и содержательного наполнения учебных курсов по химическим дисциплинам с учетом особенностей основной специальности и психологии студентов конкретного профиля происходит тривиальное сокращение объемов курсов, читаемых студентам специальностей «Химия. Биология» или «Химия». Это далеко не так. На самом деле отбор учебного материала по химическим дисциплинам для специальностей «Биология. Химия» и «Биология» должен, по возможности, учитывать специфику подготовки с учетом второго нехимического

профиля. По мнению автора статьи [2], это может быть достигнуто только при использовании методики преподавания, в максимальной степени акцентирующей внимание студентов на тех положениях курса химии, которые наиболее четко подчеркивают ценность химических знаний для изучения дисциплин их основной специальности. Применительно к биологии это может выражаться в рассмотрении в первую очередь направлений и механизмов химических процессов, которые во многом сходны с процессами, протекающими в живых организмах, а также в акцентировании внимания студентов на общем характере закономерностей в химии и биологии, в установлении межпредметных связей при изучении дисциплин химического и биологического циклов. При изучении соответствующих разделов химии необходимо насытить их примерами, имеющими теоретическое и прикладное значение для будущих биологов, стимулируя тем самым их внимание к изучаемому материалу. Так, изучение явления химического равновесия и способов его смещения, изоморфизма, состояния веществ в растворах, условий образования и растворения осадков, а также закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций позволяет студентам лучше понять сущность многих процессов, происходящих в природе и в организме человека (поддержание гомеостаза живого организма, клеточное дыхание и т. д.).

Автором работы [4] в процессе структурирования учебного материала по органической химии для студентов биологических специальностей вузов было предложено отказаться от традиционного изложения методов синтеза классов органических соединений в рамках специальных разделов, а также от рассмотрения серо-, кремнийсодержащих и нитросоединений. Изучение химии гетероциклических соединений предложено провести схематично, с тем чтобы предусмотреть подготовку студентов к изучению этого класса химических веществ в курсе биохимии. В то же время учебный материал, связанный с изучением состава, пространственной конфигурации, химических свойств и поведения отдельных биологически активных молекул органических соединений (белков, нуклеиновых кислот, ферментов), являющихся основой всего живого на Земле и во многом определяющих само понятие «жизнь», должен рассматриваться достаточно подробно.

Совершенно очевидно, что небольшое в целом (по сравнению со специальностями «Химия. Биология» и «Биология. Химия») количество часов по химическим дисциплинам на специальности «Биология» и, чаще всего, низкий исходный уровень химической подготовки студентов-первокурсников требуют использования научно обоснованных методик преподавания для достижения целей обучения. Тщательно отобранный учебный материал должен излагаться на современном научном уровне, не допускающем грубых модельных упрощений. В то же время этот материал не должен содержать сложных математических выкладок и излишних подробностей, не влияющих заметным образом на понимание сущности рассматриваемых проблем. Такой подход должен реализовываться как в содержании учебных пособий, ориентированных на студентов биологических специальностей, так и в методических указаниях для преподавателей. В качестве примера можно привести удачные учебные пособия по химии для студентов биолого-химического профиля [8–10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, модернизация структуры учебного плана и содержания дисциплин химического цикла при подготовке специалистов на биологических факультетах университетов должна быть подкреплена формированием у студентов личной убежденности в необходимости химических знаний в избранной ими профессии.

Конечно, существует вероятность того, что описанный выше подход к преподаванию курсов химических дисциплин для специальностей «Биология. Химия» и «Биология» может привести к некоторой фрагментарности знаний в той или иной области химической науки. Однако эта вероятность сведена к минимуму при тщательном отборе содержания учебного материала и определении методики его изложения и не может существенным образом повлиять, как это и подчеркивается в работе В. В. Свиридова [11], на одну из основных целей обучения химии специалистов нехимических и научно-биологического профилей — убедить их в необходимости знаний по химии для их непосредственной профессиональной подготовки. Такая убежденность (основанная на достаточно прочных знаниях основ химии), даже в случае, если студент и не разобрался глубоко в некоторых сложных теоретических вопросах, будет и в дальнейшем стимулировать его интерес к осмыслению тех разделов специальных биологических дисциплин, которые наиболее тесно связаны с химией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахвич Ф. Ф. // *Хімія: проблеми викладання*. 2001. № 2. С. 73—84.
2. Горошко Н. Н. // *Хімія: проблеми викладання*. 1998. № 3. С. 62—69.
3. Халецкий В. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск: БГУ, 2004. Вып. 1. С. 235—237.
4. Лахвич Ф. Ф. // *Хімія: проблеми викладання*. 2001. № 6. С. 64—102.
5. ОСРБ 1-02 04 06-2008. Образовательный стандарт Республики Беларусь. Высшее образование. Первая ступень. Специальность 1-02 04 06 «Химия» с дополнительной специальностью 1-02 04 06-01 «Биология». Минск: Мин-во образования Республики Беларусь, 2008. 34 с.
6. ОСРБ 1-02 04 04-2008. Образовательный стандарт Республики Беларусь. Высшее образование. Первая ступень. Специальность 1-02 04 04 «Биология» с дополнительной специальностью 1-02 04 04-01 «Химия». Минск: Мин-во образования Республики Беларусь, 2008. 51 с.
7. ОСРБ 1-31 01 09-2008. Образовательный стандарт Республики Беларусь. Высшее образование. Первая ступень. Специальность 1-31 01 01 «Биология». Минск: Мин-во образования Республики Беларусь, 2008. 51 с.
8. Квантовая механика и квантовая химия: Метод. рекомендации для студентов биол. фак. / [сост.: Н. М. Голуб, А. И. Боричевский]; Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина, Кафедра химии. Брест: БрГУ, 2006. 51 с.
9. Основы химического синтеза: практикум / [сост.: Н. М. Голуб, А. И. Боричевский, В. Г. Салищев]; Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина, Кафедра химии. Брест: БрГУ, 2006. 62 с.
10. Шиманович И. Е., Хвалюк В. Н., Красицкий В. А. и др. Руководство к изучению курса «Общая и неорганическая химия»: Пособие для студентов нехимических специальностей Белгосуниверситета / под общ. ред. И. Е. Шимановича. 2-е изд. Минск, 2007. 74 с.
11. Свиридов В. В. // *Хімія: проблеми викладання*. 1996. Вып. 3. С. 65—76.

УДК 378:54.4

Н. В. СУХАНКИНА

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ВЫСШЕГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ЕВРОПЕЙСКОМ РЕГИОНЕ

ВВЕДЕНИЕ

Процессы реформирования конкретно-научных систем высшего образования, в частности высшего химического образования, происходящие сегодня в Республике Беларусь, вызывают необходимость как научного осмысления и обобщения накопленного отечественного опыта, так и выявления современных тенденций в сфере образования за рубежом.

Как отмечалось нами ранее [1—3], развитие высшего химического образования в конкретных европейских странах имеет свою специфику, отличается по характеру и динамике. Поэтому даже в странах, близких друг другу территориально и сходных по уровню социально-экономического развития, существуют различные институциональные, технологические и процессуальные подходы к вопросу формирования университетских систем химического образования. Это определяется комплексом внутренних и внешних факторов (см. табл.).

Факторы развития высшего химического образования в европейских странах

Внутренние факторы	Внешние факторы
Состояние и уровень развития химической науки, степень ее дифференциации	Потребность производства в специалистах-химиках, экономическая ситуация в стране
Наличие ученых европейского уровня, научных школ и их лидеров	Конкурентоспособность специалистов химического профиля на рынке труда
Наличие профессиональных и научных объединений, ассоциаций, союзов специалистов-химиков	Международные связи, академические обмены профессорско-преподавательского состава и студентов
Обмен и циркуляция идей в академической среде через проведение конкурсов, семинаров, конференций	Качество школьного химического образования
Степень разработанности методики обучения химии в высшей школе	Отношение в обществе к химической науке, мотивация к ее изучению
Состояние учебно-методической и материально-технической базы химического образования	Качество подготовки профессорско-преподавательского состава

АНАЛИЗ СИТУАЦИИ

Обзор оригинальных отечественных и зарубежных источников позволил выявить некоторые общие тенденции развития высшего химического образования на современном этапе.

Значительной для всего европейского химического образовательного пространства является тенденция *актуализации химических знаний* — изменение отношения в обществе к химической науке, переосмысление ее роли и места в системе наук, пересмотр целей и содержания химического образования. Роль химической науки и химической промышленности в решении многих важнейших социальных и экономических задач трудно переоценить. Актуальное значение химии создает необходимую мотивацию для получения химического образования, а также огромное поле для профессионального самоопределения. Однако в общественном сознании химическая наука часто ассоциируется с химическим оружием, загрязнением окружающей среды, техногенными катастрофами, производством наркотиков. При этом, по мнению ряда европейских химиков, университетские учебные программы по химии зачастую совершенно изолированы и от технических вопросов нынешнего общества, и от современной химии, и от личной заинтересованности студентов в ее изучении [4]. Поэтому главными задачами деятельности EuCheMS (Европейской ассоциации по химическим и молекулярным наукам), CEFIC (Европейской ассоциации химической индустрии), национальных химических обществ более чем 35 стран Европы являются государственная поддержка химического образования на правительственном уровне, установление позитивного отношения к химии в обществе, преодоление массовой химической безграмотности, восстановление престижности химического образования. Эти вопросы являются предметом обсуждения на многочисленных европейских конференциях по исследованиям в области химического образования (ECRICE) и дидактики наук (DidSci) на всех уровнях образования — от начальной школы до аспирантуры. Решению проблемы должно способствовать и изменение целеполагания химического образования, введение в систему целей задачи формирования «просвещенного» химического сознания на обыденном, а не только на научном уровне. Одного «содержания» науки недостаточно, задача преподавателей — научить студентов не только получать знания по химии, но и применять их в различных сферах деятельности, связывать с проблемами окружающей среды, экологии, охраны здоровья.

Важной тенденцией, характерной для современного этапа развития высшего химического образования на современном этапе, является *углубление интеграции химического образования с наукой и производством*. Наука и образование тесно взаимосвязаны, при этом одноименные области научных знаний и соответствующие учебные дисциплины не тождественны. При отборе содержания вузовских химических дисциплин главным является принцип научности, предполагающий «дидактически адаптированное с учетом целей, задач и ступени обучения» отражение отрасли химического знания в содержании соответствующей вузовской химической дисциплины [5]. Сегодня в химической науке существует множество направлений, стремительно обновляется научная информация в справочниках, монографиях, журнальных статьях, что вызывает быстрое «старение» учебников. Вместе с тем обновление содержания образования — длительный процесс: оценить реальные социальные и экономические последствия достижений науки и техники можно лишь с течением времени, и в учебники должно попадать логически упорядоченное, максимально переработанное, свернутое, «компактифицированное» знание [6]. Работа по обновлению содержания высшего химического образования на-

ходит отражение, *во-первых*, в разработке новых стандартов и учебно-методического обеспечения вузовских химических дисциплин (программ учебных курсов, учебников, лабораторных практикумов и т. д.). *Во-вторых*, новые разработки в области методики преподавания химии меняют подходы к изложению учебного материала в соответствии с современным состоянием и динамикой изменений в химической науке «на основе дидактической системы моделей, принципов, ведущих идей, концепций», современных теоретических обобщений [5, 6]. *В-третьих*, возрастает актуальность внедрения в высшей школе проблемного обучения, рассчитанного на формирование творческой личности, владеющей современными информационными технологиями, твердой языковой подготовкой и навыками самостоятельной работы.

Современная социально-экономическая ситуация, характеризующаяся повышением наукоемкости промышленных структур, сращиванием фундаментальных и прикладных исследований с общественным производством, дает новый импульс идее интеграции фундаментальной науки и университетского образования. Непосредственное участие обучаемых в научных исследованиях, сосредоточенных в университетах и академических институтах, повышает эффективность подготовки студентов, магистрантов и аспирантов, адаптирует содержание химического образования к современным требованиям инновационного развития экономики. Существующие в настоящее время во многих странах учебно-научно-производственные комплексы являются центрами разработки и внедрения высоких технологий в наиболее значимых для страны приоритетных отраслях химической науки.

В развитии высшего химического образования в настоящее время одной из наиболее значимых тенденций является *диверсификация*, что находит отражение в дальнейшем углублении дифференциации и вариативности обучения, расширении спектра направлений, специальностей и специализаций подготовки специалистов-химиков, переходе на многоуровневую систему образования.

В структуре университетского химического образования, помимо фундаментальной базовой подготовки, всегда непременно присутствовала специализация. В современных условиях она становится мобильной, быстро реагирующей на возникновение новых направлений в смежных науках и появление принципиально новых задач. Актуальные исследования в области создания новых материалов и технологий их получения, мониторинга окружающей среды, возрастание роли теоретических методов и компьютерного моделирования структуры и свойств веществ создают объективные предпосылки для разработки и утверждения новых химических специальностей и специализаций, нацеленных на подготовку химиков для конкретных сфер деятельности: «Химия и охрана окружающей среды», «Химическая экспертиза и экологическая безопасность», «Химия пищевых продуктов», «Фармацевтическая химия», «Медицинская химия», «Химия наноструктурных веществ», «Агробиохимия», «Химия реставрации и консервации», «Нефтехимия» и др. При этом обязательным условием становится непрерывная «подстройка» структуры учебных планов и программ учебных дисциплин к изменяющейся ситуации и в самой науке, и на рынке труда. Многоуровневые образовательные программы становятся основным продуктом вуза и определяют уровень конкурентоспособности вуза на рынке образовательных услуг.

Одной из доминирующих тенденций современного этапа развития высшего химического образования является *усиление фундаментальности университетского химического образования при подготовке студентов по различным направлениям* (научно-исследовательским, педагогическим, технологическим). Сложившиеся еще в середине XIX века три профессиональные ветви университетского химического образования имеют общую основу — фундаментальную химическую подготовку. Изучение учебных планов университетов Беларуси, России, Германии, стран Прибалтики показывает, что перечень базовых химических дисциплин, последовательность и объем их изучения в значительной степени идентичны при подготовке специалистов химического профиля, вне зависимости от его будущей профессиональной квалификации (исследователь, педагог или технолог). Предметная подготовка по химии является фундаментом, позволяющим выпускнику в будущем гибко ориентироваться на рынке труда и в сфере дополнительного и послевузовского образования. Уровень и объем фундаментальной химической подготовки будущего специалиста определяется спецификой конкретной специальности и соответствующей ей профессиональной деятельности. Так, например, значительную часть специалистов с химическим образованием составляют инженеры-технологи. Если раньше развитие химико-технологического производства было связано, главным образом, с совершенствованием технологических режимов и конструкций аппаратов, то в настоящее время акцент сместился на внедрение новых технологий, разработку способов изменения характеристик и состава сырья. В связи с изменением характера задач, которые и предстоит решать специалистам химикам-технологам, возникает необходимость усиления «чисто химической» части образовательных программ.

В настоящее время общей тенденцией для многих европейских стран является повышение массовости и равнодоступности высшего образования, его демократизация. В этом контексте можно говорить и о повышении *массовости высшего химического образования*. Масштабы подготовки специалистов, для которых в том или ином объеме необходимо химическое образование, увеличиваются. Во многих высших учебных заведениях химия включается в обязательный блок общих естественнонаучных дисциплин, является важным компонентом профессионального образования будущих медиков, аграрников, инженеров, экологов и т. д. Специальность «Химия» становится все более востребованной. Если в 1998 году учебно-научное объединение по химии университетов России включало в себя 38 высших учебных заведений, то сейчас в него входят химические факультеты 76 государственных вузов, из них: 58 классических университетов, 11 технических университетов и 7 педагогических вузов. Кроме того, 6 химико-технологических университетов России проводят подготовку по 6 химико-технологическим направлениям и 22 входящим в них специальностям. При этом число вакансий в банках данных ведущих российских химических вузов в последние годы превышает количество выпускников, желающих трудоустроиться. Самые востребованные специальности — с точки зрения престижности и перспектив карьерного роста — тонкий органический синтез, биохимия и молекулярная биология, материаловедение, аналитическая химия, химическая технология органических и неорганических веществ, нефтегазовый сектор, военно-промыш-

ленный комплекс, производство пластических масс и композиционных материалов, экология и стандартизация, управление качеством продукции [7].

Одной из важнейших тенденций развития европейского высшего химического образования на современном этапе является его *интернационализация*. Она находит отражение в расширении международного сотрудничества и обмена студентами, преподавателями; переходе к взаимосогласованным гибким учебным планами и разработке международных образовательных программ; в широком использовании современных информационных технологий и развитии дистанционного обучения. Немаловажным моментом является конвертируемость дипломов, а также общеобразовательный, культурный аспект и стимул для изучения студентами иностранных языков. Химия со времени своего возникновения всегда была интернациональной наукой — она создавалась трудами ученых многих стран, ее язык является, по сути, международным, понятным всем, кто связан с этой областью знаний. Тенденция к интеграции национальных образовательных систем в свете международных событий, связанных с расширением Болонского процесса, очевидна. Формирование единого образовательного пространства для химического образования особенно актуально, так как будет содействовать решению задач устойчивого развития общества, экологических, медицинских и других жизненно важных проблем [8].

Актуальной тенденцией в европейском химическом образовании является также широкое *использование информационных технологий в учебном процессе*, что расширяет возможности создания европейского химического образовательного пространства. Так, в рамках программы «Евробакалавр по химии» был разработан мультимедийный интегрированный курс по химии «Vernetztes Studium — Chemie» (VS-C) [8]. Этот проект стал результатом совместной работы в 1999—2004 гг. более 180 участников из 16 университетов Германии, Великобритании и Швейцарии. Совместно со справочно-информационным Центром химии Германии (FIZ CHEMIE) путем обработки огромной базы данных (100 000 объектов) была создана образовательная программа уровня «Бакалавр химии», доступная всем пользователям через Интернет, внутренние сети университетов и онлайн-системы. Мультимедиа меняет традиционные методы подачи учебного материала, позволяя перейти в учебных курсах от рассмотрения простейших примеров к проведению полноценных научных или технологических экспериментов, компьютерному моделированию химических объектов и систем. Основой интегрированного курса VS-C служит агрегат модулей как по различным вопросам химии, так и другим наукам (математика, физика, биология, токсикология), являющихся компонентами программы подготовки бакалавров по химии. Если в традиционной форме обучения химии различные химические вопросы рассматриваются достаточно независимо друг от друга, то в модулях проекта VS-C основной акцент делается на межпредметные и междисциплинарные связи. Высокая технологизация образовательных услуг значительно облегчает оборот образовательных продуктов и приводит в том числе к снижению числа работников в системе образования: в большинстве индустриально развитых стран число студентов, приходящихся на одного преподавателя, значительно выше, чем, например, в российских вузах (9 студентов на одного преподавателя в России, 1 : 12 в Великобритании).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, университетское химическое образование в европейских странах развивается в русле таких общих тенденций, как актуализация, фундаментализация, усиление интеграции с наукой и производством, массовизация и демократизация, интернационализация, информатизация. Вместе с тем в отдельных странах они обретают конкретное преломление в соответствии с уровнем научно-технического, экономического и культурного развития страны, региональными особенностями, а также избранными университетами концепциями реформирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ляхвич Ф. Ф., Суханкина Н. В.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 206—210.
2. *Суханкина Н. В.* // Вышэйш. шк. 2007. № 4. С. 68—71.
3. *Суханкина Н. В.* // Кіраванне ў адукацыі. 2008. № 4. С. 17—22.
4. *Gilbert J. K., Jong O., Justi R., Treagust D. F., Driel J. H.* Chemical Education: Towards Research — based Practice. Dordrecht: Springer, 2003. 452 p.
5. *Lakhvich T.* // Kimijas izglitiba skola. Riga, 2005. P. 76—82.
6. *Юффа А. Я., Паничев С. А.* // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 2. С. 93—99.
7. *Столярова Т.* Химия карьеры. Таблица элементов возрождения <http://www.ancor.ru/labour_market/article/articleid/544/>.
8. Chemistry Studies in the European Higher Education Area / Recommendations to the Bologna Follow-Up Group, Dresden, Germany, June 14—15, 2004. Dresden, 2004. 224 p.

УДК 37.016:54

Т. Н. МЯКИННИК

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАК СРЕДСТВО САМОУПРАВЛЕНИЯ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ УЧАЩИХСЯ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Республике Беларусь реализуется междисциплинарный комплексный подход к организации и осуществлению фундаментальных и прикладных практико-ориентированных исследований в их взаимосвязи и взаимообусловленности. Важнейшим этапом проектирования образовательного процесса на всех ступенях и уровнях национальной системы образования является модернизация и разработка научно-методического обеспечения [1].

Культура самоуправления учебной деятельностью учащихся включает: ценности; нормы; знания; умения; критерии оценки; образцы деятельности; идеи/идеалы; способы деятельности. Феномен «культура самоуправления учеб-

ной деятельностью учащихся» рассматривается нами в контексте понятий «культура», «управление», «самоуправление», «учебная деятельность», «метакогнитивные процессы», «организационно-методологическая деятельность».

АНАЛИЗ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ

Среди подходов к анализу деятельности существуют, по крайней мере, два подхода: психологический и методологический. Психологический основан на работах научной школы А. Н. Леонтьева и др. В психологической теории деятельность редуцируется к деятельности индивида, трактуется как его атрибут, т. е. считается, что субъект осуществляет деятельность. Образование с данной точки зрения есть система сменяющих друг друга деятельностей. Деятельность в данном случае — мотивированный процесс использования учеником тех или иных средств для достижения собственной или внешне заданной цели. То есть выделяются субъект, процесс, предмет, условия, способы, результаты деятельности. Деятельность раскладывается на отдельные действия. Процесс деятельности начинается с постановки цели. Далее следует уточнение задач, выработка плана, установок, схем предстоящих действий, после чего ученик приступает к предметным действиям, использует определенные средства и приемы, выполняет необходимые процедуры, сравнивает ход и промежуточные результаты с поставленной целью, вносит коррективы в свою последующую деятельность.

В методологическом подходе (Г. П. Щедровицкий), истоки которого базируются на идеях Гегеля и Маркса, носителем деятельности является не отдельный индивид, а, наоборот, деятельность есть субстанция сама по себе, которая захватывает индивидов и тем самым воспроизводится. Проводя системно-структурный анализ деятельности, Г. П. Щедровицкий приходит к парадоксальному выводу: «человек есть ячейка внутри развивающейся системы деятельности». А сама деятельность «не есть ни процесс, ни вещь, а есть структура. Данная структура состоит из разрозненных элементов, включенных в свой особый закон развития, реализуемый с помощью специфических механизмов. Закономерности деятельности могут быть поняты только тогда, когда мы берем эту структуру как целое» [2].

А. В. Хуторским при описании эвристического обучения оба указанных подхода были объединены. Дана трактовка психолого-методологического подхода к анализу эвристической деятельности [3]. Психолого-методологический аспект эвристической деятельности авторы трактуют:

- как предметную деятельность субъекта (ученика), организуемую им совместно с педагогом;
- как деятельность субъекта по установлению деятельностной структуры и генезиса предметных знаний, создаваемых и преобразуемых им во взаимодействии с педагогом.

Нами учебная деятельность рассматривается как многообъектное пространство управления освоением действий и операций, где каждый из объектов выступает для обучающихся в качестве самостоятельного предмета овладения и контроля.

Являясь по природе интеллектуальной деятельностью, учебная деятельность характеризуется тем же строением, что и любой другой интеллектуаль-

ный акт, а именно: наличием мотива, плана (замысла, программы), исполнением (реализацией) и контролем (К. Прибрам, Ю. Галантер, Дж. Миллер, А. А. Леонтьев). А. П. Сманцер характеризует учебно-познавательную деятельность рядом взаимосвязанных компонентов: мотивационно-целевой, содержательно-деятельностный, учебно-операционный, оценочно-рефлексивный, организационно-планирующий [4].

Результат учебной деятельности в общем виде — это новый опыт, который классифицируется по-разному. Наибольшее распространение в педагогической литературе получила концепция М. Н. Скаткина, И. Я. Лернера и В. В. Краевского, в которой новый опыт обучающегося представлен из четырех основных структурных компонентов:

- опыт познавательной деятельности, фиксированный в форме ее результатов — знаний;
- опыт репродуктивной деятельности, фиксированный в форме способов ее осуществления — умений и навыков;
- опыт творческой деятельности, фиксированной в форме проблемных ситуаций, познавательных задач и т. п.;
- опыт осуществления эмоционально-ценностных отношений.

В настоящее время генезис образования представляется исследователям как последовательное расширение видов опыта, которые предстоит освоить формирующемуся человеку. Речь идет о более целостных структурах опыта, овладевая которыми человек получает не только ориентировку в мире, но и реальный опыт поведения в нем. К таковым видам опыта относят: социальный (Н. Ф. Голованова), компетентностный (В. А. Болотов), личностный (А. В. Зеленцова), личностной свободы (В. В. Зайцев), рефлексивный (В. И. Слободчиков), решения проблем (Ю. В. Громыко), личностной самоорганизации (И. В. Лысенко), этнокультурный (Г. Н. Волков, А. Б. Панькин), поиск жизненных смыслов (Д. А. Леонтьев), самореализации (С. В. Кульневич) и др.

Самоуправление понимается нами как внутренняя самоорганизация, внутрисистемное и самодостаточное управление в рамках учебной деятельности, необходимые для функционирования соответствующего объема самоуправленческого воздействия, являющегося одновременно субъектом управления. В работе представлен аспектный анализ самоуправления учебной деятельностью как одного из видов активности личности (Н. М. Пейсахов), компетентности (Д. Равен); с позиций СМД методологии (Г. П. Щедровицкий, О. С. Анисимов, Ю. В. Громыко и др.)

МОДЕЛЬ САМОУПРАВЛЕНИЯ

В концептуальной модели самоуправления представлен структурно-функциональный аспект этого процесса: ориентация в ситуации, прогнозирование, целеполагание, планирование, принятие решений, критерии оценки, самоконтролирование, коррекция [5]. В психологической системе деятельности такие процессы, как целеполагание, антиципация, принятие решений, прогнозирование, планирование, контроль, саморефлексия и др., относят к метакогнитивным интегральным процессам [6]. Таким образом, когнитивная деятельность ученика дополняется и раскрывается с помощью оргдеятельностной, методологической составляющих. Для того чтобы когнитивные

и метакогнитивные процессы имели общую структурную основу и выражались в общеобразовательных результатах учащегося, необходима организационно-методологическая деятельность, осуществляемая на базе его соответствующих способностей. К оргдеятельностным способностям относятся такие качества, как целеполагание, целеустремленность, планируемость, нормозаданность, самоопределение, рефлексия и др. [3].

Дж. Равен рассматривает готовность и способность обучаться самостоятельно как один из видов компетентности, которым пока не уделяют должного внимания [7]. Для развития этого вида компетентности необходимо помочь учащимся в разработке стратегий самообучения. Готовность обучаться самостоятельно тесно связана с уверенностью в себе, самоуважением, способностью к рефлексии и критичностью.

Формированию самоуправления максимально способствует изменение логики содержания образования, которое подразумевает создание оптимальных условий для реализации каждым учащимся своих потенциальных возможностей, включение в поисковый познавательный процесс не только логических механизмов, но и этапов прогнозирования, проектирования, планирования, организации (Г. П. Щедровицкий). Применение учителем дидактического проектирования, методического конструирования и антропологического исследования обеспечит новые формы организации педагогического знания (Ю. В. Громыко).

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

В исследованиях, которые проводятся в области образования, рассматриваются, как правило, четыре типа обеспечения: научно-методическое, нормативно-правовое, ресурсное, организационно-управленческое. Под научно-методическим обеспечением понимается разработка научно-теоретических основ инновационных идей, инновационной практики. В связи с рассмотрением учебной деятельности с позиций ее управления учителем и самоуправления учащихся, особую актуальность приобретает проблема модернизации учебно-методического обеспечения. В научной литературе учебно-методическое обеспечение рассматривается как совокупность средств обучения, направленная на достижение образовательных целей, зафиксированных в образовательном стандарте. Логика развития системы учебно-методического обеспечения может быть отражена в следующем виде: учебник, учебно-методический комплект, комплексный учебник, учебно-методический комплекс.

В настоящее время в работе Б. В. Пальчевского учебно-методический комплекс (УМК) рассматривается как инновационная организованность. «Учебно-методический комплекс — это система средств обучения (включающая научно-методическое обеспечение), представленная через неразрывно связанные между собой компоненты, разработанная на единых научных основаниях, единым авторским коллективом и в логике современных технологий обучения, средствально и поэтапно (через учебные ситуации) обеспечивающая осмысленную и продуктивную деятельность обучающихся и оргуправленческую деятельность преподавателя с целью достижения педагогического эффекта, близкого к максимально возможному» [8]. В соответствии с приведенным определением учебно-методический комплекс нового поколе-

ния является открытой системой. Его открытость гарантируется направленностью на творческий (продуктивный) характер деятельности, наличием учебных ситуаций и включением в содержание образовательной продукции. УМК присущи определенные функции, которые он выполняет в структуре учебно-воспитательного процесса. В логике дидактической направленности учебно-воспитательного процесса, была осуществлена классификация функциональных возможностей средств обучения, на основании чего удалось определить адекватный каждой функции компонент УМК (табл. 1).

Таблица 1

Дидактические функции и компоненты учебно-методического комплекса

Функции компонентов УМК	Компоненты УМК
Управление самостоятельной учебно-познавательной деятельностью	Блок-конспект как средство обучения для учащихся (или рабочая тетрадь)
Консультативно-регламентирующая	Учебно-методическое пособие (методика обучения) для учителя
Информационно-ориентировочная	Атлас средств обучения как справочник — указатель для учителя
Справочно-информационная	Учебник как информационный ориентир и базовое средство обучения для учащихся
Ориентировочно-иллюстративная	Система средств обучения как средства познания для учащихся и методическое обеспечение для учителя
Информационно-дополняющая	Дидактические материалы для учащихся и учителя
Контролирующе-оценивающая (экспертная)	Тесты, система заданий, контрольные работы как средства контроля и оценки для учащихся, методическое обеспечение для учителя

В учебно-методических комплексах нового поколения ведущей интегративной функцией является обеспечение самостоятельной деятельности учащихся. В этой связи в качестве системообразующего в них выступает компонент, содержащий знания о целях, видах, способах и последовательности действий. Нами на этих основаниях разработаны компоненты УМК по химии для общеобразовательных учреждений Республики Беларусь: учебно-методические пособия для 7—9-х классов, календарно-тематическое планирование, рабочие тетради для учащихся 7—10-х классов, дидактические материалы (разноуровневые карточки-задания) для учащихся и др. [9, 10, 11, 12, 13].

Несмотря на многообразие педагогических технологий (интегрированное обучение, полное усвоение знаний, модульная технология, педагогические мастерские и др.), они имеют много общего, а главное — целенаправленность на максимальное обеспечение развития личности учащихся и в связи с этим обоснованность каждого элемента педагогического процесса, оперативная обратная связь, повышение уровня самостоятельности учащихся в приобретении знаний и их коррекция, а также в выработке и совершенствовании учебных умений. В учебно-методических пособиях [9, 10] предложено большое разнообразие заданий для каждой структурной единицы урока, которые по-

зволят реализовать все перечисленные принципы независимо от технологии, по которой работает учитель. В разработке каждого урока приведена панорамная схема урока, где указаны предположительные структурные единицы урока и формы организации учебно-познавательной деятельности учащихся. Кроме того, указано место химического эксперимента на уроке (табл. 2).

Таблица 2

Панорамная схема урока
«Общие химические свойства металлов»

	Формы работы	Эксперимент ТСО
1	ФР → ИР → ФР	
2, 4	ФР → СП → ФР	
3, 4	ФР	
5, 6	ФР → ПР → ФР ИР → СК	Д-2; ЛО-2
7	ПР → ФР	
8, 9	ИР → СО → ФР	
10, 11	ФР	

Предложенные в панорамной схеме урока сокращения обозначают следующее:

- цифры 1—11 — это структурные элементы урока: 1 — организационный момент; 2 — проверка домашнего задания; 3 — опрос; 4 — актуализация знаний; 5 — изучение нового материала; 6 — первичный контроль; 7 — закрепление; 8 — обобщение и систематизация; 9 — контроль (самоконтроль); 10 — подведение итогов и рефлексия; 11 — домашнее задание.

- ФР — фронтальная работа; ИР — индивидуальная работа; СП — самопроверка; ПР — парная работа; СК — самоконтроль; СО — самооценка; Д — демонстрация; ЛО — лабораторный опыт.

Успешное усвоение материала во многом зависит от способности самостоятельно работать с учебником, рабочей тетрадью и другими учебными материалами. В рабочих тетрадях [11, 12] учащимся предлагаются задания содержащие знания о целях, видах, способах и последовательности действий. Так, при изучении коррозии металлов (тема 4, урок 8, 9 класс), учащимся вначале предлагается изучить новый материал по учебнику, затем — перечень вопросов по новой теме для работы в парах с целью взаимоконтроля, после этого рассматривается описание опытов по коррозии металлов и предлагается сделать на основе наблюдений собственные выводы о способах замедления коррозии, далее даны упражнения на применение знаний, после чего учащимся предлагается памятка «Повторим еще раз» для самоконтроля по новой теме и тест-самоконтроль. Для контроля со стороны учителя, а также самоконтроля можно использовать предложенные в пособии «Химия. 9 класс. Разноуровневые карточки-задания» [13] самостоятельные и контрольные работы. Так, по теме «Металлы» материалы для контроля сгруппированы таким образом: самостоятельные работы «Особенности электронного строения и общие свойства металлов», «Металлы в природе. Получение металлов. Понятие об окислительно-восстановительных процессах», контрольная работа по теме «Металлы».

В заключение отметим, что в настоящее время в образовательном пространстве представлены информационный, личностно ориентированный и культурологический типы УМК. Особенности УМК нового поколения являются: наличие инвариантного ядра и гибкой вариативной оболочки, модульное строение и возможность размещения отдельных компонентов на электронных носителях, обеспечение в учебной деятельности учащихся сочетания функции перевода информации в знания, умения и функции самоуправления этой деятельностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальчик Г. В., Худенко Л. А. // Адукацыя і выхаванне. 2009. № 1. С. 4—7.
2. Щедровицкий Г. П. Философия. Наука. Методология. М., 1997. С. 253—254.
3. Хуторской А. В. Дидактическая эвристика. М.: МГУ, 2003. 415 с.
4. Сманцер А. П. Педагогические основы преемственности в обучении школьников и студентов: теория и практика. Минск: НИЭИ, 1995. 288 с.
5. Пейсахо Н. М., Шевцов М. Н. Практическая психология. Казань: Казанский ун-т, 1991. 119 с.
6. Шадриков В. Д. Интеллектуальные операции. М.: Логос, 2006. 106 с.
7. Равен Д. Компетентность в современном обществе: выявление, развитие и реализация. М.: Когито-центр, 2002. 394 с.
8. Пальчевский Б. В. // Веснік адукацыі. 2007. № 5. С. 3—11; № 6. С. 3—8.
9. Мясинник Т. Н., Манкевич Н. В., Романовец Г. С. Уроки химии. 8 класс. Минск: Юнипресс, 2005. 756 с.
10. Мясинник Т. Н., Манкевич Н. В., Отвалко А. А., Романовец Г. С. Уроки химии. 9 класс. В 2 ч. Минск: Юнипресс, 2005. 336 с.
11. Мясинник Т. Н., Манкевич Н. В., Романовец Г. С. Рабочая тетрадь по химии для 8 класса. В 2 ч. Минск: Юнипресс, 2006. 196 с.
12. Мясинник Т. Н., Манкевич Н. В., Романовец Г. С. и др. Химия. 9 класс: Рабочая тетрадь. Минск: Сэр-Вит, 2007. 176 с.
13. Манкевич Н. В., Мясинник Т. Н. Химия. 9 класс. Разноуровневые карточки-задания. Минск: Сэр-Вит, 2005. 72 с.

УДК 37.016:54

В. Э. ОГОРОДНИК

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ СИТУАЦИОННЫХ ЗАДАЧ В КУРСЕ МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим требованием современного общества, предъявляемым к выпускникам вузов, является наличие у них качественной практической подготовки к будущей профессиональной деятельности и самореализации. Ключевым элементом для решения этой задачи является разработка эффектив-

ных методов и средств, позволяющих организовать процесс обучения в высшей школе таким образом, чтобы его результат проявлялся в формировании у студентов системы профессионально значимых компетенций.

Одним из средств методической подготовки будущих учителей химии являются практико-ориентированные ситуационные задачи. Они позволяют не только проверить знания и умения студентов, но и ставят их перед необходимостью поиска решения в реальной ситуации, с которой может столкнуться учитель химии. Следовательно, практико-ориентированные ситуационные задания способствуют развитию профессиональной самостоятельности будущих учителей химии, раскрывают прикладной характер методики обучения химии как науки, учат применять полученные знания и умения в практической деятельности.

НАЗНАЧЕНИЕ И СПЕЦИФИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИТУАЦИОННЫХ ЗАДАЧ

Специфика ситуационных задач заключается в том, что они носят ярко выраженный практико-ориентированный (иногда даже прагматичный) характер, но для их решения необходимо конкретное предметное знание. Зачастую для решения ситуационных задач студентам требуется знание нескольких учебных предметов (химии, педагогики, психологии и, конечно, самой методики обучения химии).

Ситуационные задачи близки к проблемным задачам и направлены на выявление и осознание способа деятельности. При решении ситуационной задачи преподаватель и студенты преследуют разные цели: для студентов — поиск решения, соответствующего данной ситуации; для преподавателя — освоение студентами способа деятельности и осознание его сущности.

Решение ситуационных задач всегда связано с анализом конкретных ситуаций. Эти ситуации могут быть взяты не только из опыта работы учителей-практиков, но из опыта самих студентов, приобретенного ими при прохождении педагогической практики.

Ситуационные задачи могут выступать в качестве ресурса развития мотивации студентов к познавательной деятельности. Процесс решения ситуационной задачи предполагает «выход» студента за рамки учебного процесса в практикуме по методике обучения химии в пространство реальной педагогической практики. Таким образом, решение ситуационных задач призвано стать инструментом организации педагогической практики. Разрабатывая задачи, мы исходим из того, что каждый студент должен не только обладать знаниями, но и уметь их применять в конкретных ситуациях.

В этой связи ситуационные задачи хотя и носят узко направленный прикладной характер, однако как нельзя лучше выполняют функцию выработки у студентов навыков системного анализа и подхода к решению любых проблем практического плана вообще. Вместе с тем они дают очень точный «срез» уровня теоретической подготовки студентов по методике обучения химии в целом или ее конкретному разделу. Такой подход обеспечивает преподавателю возможность в краткие сроки и наиболее полно увидеть, какие пробелы в теоретических знаниях студентов необходимо устранить, и даже иногда подсказывает, как помочь студентам усвоить наиболее сложные тео-

ретические вопросы из курса преподаваемой дисциплины. Безусловно, при этом могут применяться и другие способы проверки знаний студентов, однако, на наш взгляд, ситуационные задачи как нельзя лучше подходят для формирования у будущих учителей химии умения применять полученные знания в своей профессиональной деятельности.

В большинстве случаев система контроля качества подготовки студента направлена в основном на определение их «знаниевого» компонента. Однако мы считаем приоритетным использование профессионально-деятельностного подхода, поскольку система контроля результатов должна быть смещена в сторону определения уровня готовности студентов педагогических вузов к будущей профессиональной деятельности. При этом система контроля должна содержать задания практико-ориентированного творческого характера. Таковыми являются ситуационные задания, которые в лабораторном практикуме по методике обучения химии будут моделировать типичные ситуации, возникающие в реальной профессиональной деятельности учителя химии.

Первое авторитетное упоминание о ситуационных заданиях как новом перспективном виде контрольного материала содержится в работе В. С. Аванесова [1]. Ситуационными он называет такие задания, которые разрабатываются для проверки знаний и умений испытуемых действовать в практических, экстремальных и других ситуациях.

Авторы, занимающиеся разработкой компьютерных тестов, используют два термина: «ситуационное задание» и «ситуационная задача» [4, 5]. В их понимании объекты, обозначенные данными терминами, различаются только степенью трудности. Так, ответ на ситуационные задания требует определенной системности знаний и свидетельствует о том, что студент умеет применять свои теоретические знания при решении конкретных задач. Для решения ситуационных задач требуются обширные, глубокие и систематизированные знания. Эти задачи рассчитаны на самых «сильных» студентов, в совершенстве усвоивших весь учебный материал.

Мы же под практико-ориентированной ситуационной задачей будем понимать задачу, требующую от студента (будущего учителя химии) найти решение или выход из ситуации, которая может возникнуть при планировании, подготовке и проведении уроков химии и внеклассной работы по предмету.

ЦЕННОСТЬ СИТУАЦИОННЫХ ЗАДАЧ

Можно выделить ряд положений, определяющих ценность использования ситуационных задач при подготовке учителя.

1. Ситуационные задачи могут быть использованы в качестве промежуточного звена между теорией и практикой. Моделирование типичных профессионально-практических ситуаций в процессе подготовки учителя предполагает использование ранее полученных теоретических знаний студентов для решения практических задач.

2. Ситуационные задачи, в отличие от реальных проблем и задач, с которыми сталкивается учитель-практик, специально предназначены для обучения студентов и целенаправленного формирования у них отдельных профес-

сионально значимых умений и навыков. Придя в школу, студент-практикант, не обладающий еще необходимыми профессиональными умениями, сразу же сталкивается со всей сложностью конкретных практических ситуаций. Он вынужден принимать решения, посильные только для опытного учителя. Ценность ситуационных задач состоит в том, что при их выполнении внимание студентов концентрируется на заранее отобранных и ограниченных ситуациях, что упрощает принятие решений.

3. Решение ситуационных задач происходит при участии и под контролем преподавателя, что дает возможность осуществления оперативной коррекции принимаемых студентами решений.

4. При работе с ситуационными задачами, в отличие от реальных практических ситуаций, значительно снижается субъективная тревожность студентов за возможные ошибки.

Таким образом, практико-ориентированные ситуационные задачи выполняют в учебном процессе следующие функции: обучающую, развивающую, воспитательную, побуждающую, прогностическую, интегративную, контролирующую и мотивационную.

ПРИНЦИПЫ, РЕАЛИЗУЕМЫЕ ПРИ РАБОТЕ С ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННЫМИ СИТУАЦИОННЫМИ ЗАДАЧАМИ

При создании и использовании комплекса практико-ориентированных ситуационных задач необходимо руководствоваться следующими принципами.

Принцип возможности использования каждой задачи для одновременного формирования на ее основе теоретических знаний и практических умений. Его сущность заключается в том, что ситуационные задачи выступают в процессе обучения и средством формирования теоретических знаний в области методики обучения химии, и средством развития у студентов профессионально значимых практических умений.

Принцип оперативного использования результатов решения задач в профессиональной деятельности человека. В процессе обучения происходит постоянная ориентация изучаемого материала на его использование в практической деятельности будущего учителя химии.

Принцип потенциальной возможности использования результатов решения задач в дальнейшей практической деятельности. Реализация этого принципа предполагает использование практико-ориентированных ситуационных задач для формирования у студентов готовности к применению приобретаемых знаний и умения в дальнейшей практической деятельности.

Принцип доступности материала задач. Необходимость учета данного принципа при разработке комплекса задач обусловлена особенностями химической и психолого-педагогической подготовки студентов: уровнем сформированности у них учебных умений, усвоения знаний, характером жизненного опыта. Подбор материала задач должен осуществляться таким образом, чтобы студенты могли находить материалы для решения данных задач самостоятельно по литературным источникам или используя опыт учителей-практиков.

СОЗДАНИЕ СИТУАЦИОННЫХ ЗАДАЧ

Можно выделить несколько подходов к проектированию ситуационных задач химико-методической направленности:

- построение задач на основе содержания учебной программы и учебных пособий по химии для средних общеобразовательных учреждений;
- разработка задач на основе многолетнего и передового опыта работы учителей химии общеобразовательных школ;
- создание задач на основе конкретных педагогических ситуаций, с которыми сталкиваются студенты при прохождении педагогической практики;
- составление задач, обусловленных необходимостью отработки предметно-методических умений, не на абстрактном, а на профессионально значимом учебном материале.

Процесс проектирования практико-ориентированных ситуационных задач, независимо от подхода, можно выразить следующей схемой (см. рис.).

На основе данной схемы нами разработаны комплексы ситуационных задач к лабораторному практикуму по методике обучения химии, предложенному в работах Е. Я. Аршанского [2, 3]. При этом мы исходим из модульного варианта построения практикума, который включает 6 основных модулей: «Содержание школьного курса химии», «Химические задачи», «Школьный химический эксперимент», «Организация обучения химии и контроль его результатов», «Школьный химический кабинет» и «Урок химии».

Рассмотрим примеры практико-ориентированных ситуационных задач, используемых нами при изучении указанных модулей лабораторного практикума по методике обучения химии.

В модуле «Школьный химический эксперимент» мы используем ситуационные задачи, связанные с планированием химического эксперимента, поиском замены отсутствующих реактивов, необходимостью утилизации полученных веществ, соблюдением техники безопасности при проведении опытов.

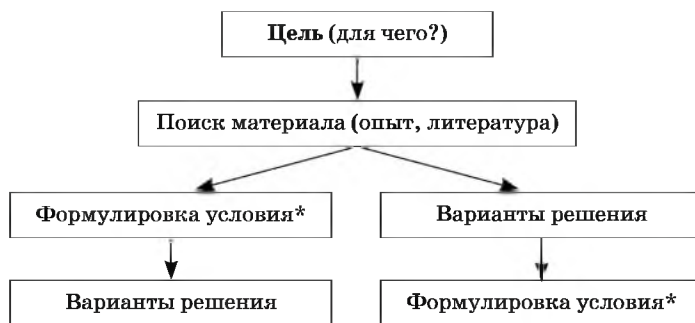


Схема построения ситуационных задач

* Под формулировкой условия мы подразумеваем моделирование практической ситуации, т. е. построение ее словесного описания.

Приведем примеры.

- При изучении темы «Химические свойства альдегидов» необходимо провести реакцию серебряного зеркала, но оказалось, что в наличии нет муравьиного альдегида. Предложите, чем можно его заменить.

- Для иллюстрации свойств многоатомных спиртов проводится лабораторный опыт взаимодействия глицерина с гидроксидом меди(II). Каким реактивом можно заменить глицерин при его отсутствии?

- Представьте, что к вам — опытному учителю химии — пришел студент-практикант. Объясните ему, как можно безопасно провести демонстрационный опыт по получению ацетилена.

- При изучении темы «Основные классы неорганических соединений» проводится лабораторный опыт «Реакция замещения железом меди в растворе соли меди(II)». Предложите другую наглядную реакцию замещения, в которой более активный металл вытесняет менее активный.

- При отсутствии индикаторов для определения кислотности среды можно успешно применять сок ягод и овощей. Предложите замену индикаторам и укажите изменение окраски применяемых веществ в зависимости от среды раствора.

- При изучении темы «Кислород» необходимо провести демонстрационные опыты, иллюстрирующие реакции горения простых веществ в кислороде и на воздухе. При неправильном проведении этих опытов возможно загрязнение воздуха вредными веществами. Как следует проводить эти опыты, соблюдая меры техники безопасности?

- Составьте для лаборанта список оборудования и реактивов, необходимых для подготовки к проведению практической работы «Получение кислорода и изучение его свойств».

- Какое правило учителю химии следует напомнить лаборанту, которому необходимо приготовить растворы жидких веществ для предстоящего демонстрирования химических опытов?

- При проведении практической работы ученик пролил кислоту (щелочь) на руку. Какие меры первой помощи вам необходимо ему оказать.

Модуль «Химические задачи» включает ситуационные задания на определение типа расчетных задач в соответствии с программой по химии, составление типовых, обратных, усложненных задач, разработку алгоритмов решения задач, составление пояснительных рисунков к задачам. Приведем примеры.

- Составьте алгоритм решения задачи: Определите массовую долю (%) хлороводорода в растворе, полученном при растворении хлороводорода количеством вещества 2,5 моль в воде объемом 500 см³.

- При изучении темы «Химические реакции» учителю, согласно программе, следует объяснить учащимся новый тип расчетных задач — вычисление по химическим уравнениям массы, количества вещества или объема (для газов) по известным массе, количеству вещества или объему (для газов) одного из вступивших в реакцию или полученных веществ. Предложите опорную схему, содержащую алгоритм решения этих задач.

- При изучении какой темы и в каких классах вы можете предложить задачу: «Определите абсолютную массу атома кальция».

- Представьте, что при проведении самостоятельной работы в одном из 8-х классов вы предложили учащимся решить задачу: «Определите массу серной кислоты, которую надо взять для химической реакции с хлоридом бария массой равной 4,16 г». Для проведения самостоятельной работы в параллельном классе данную задачу необходимо усложнить. Предложите вариант условия усложненной задачи.

- Составьте пояснительный рисунок, помогающий ученику решить следующую задачу: Определите массовую долю хлорида натрия в растворе, полученном при смешивании раствора массой 150 г с массовой долей хлорида калия равной 20 % и раствора массой 50 г с массовой долей этой же соли равной 10 %.

Приведем примеры заданий, включенных в модуль «Организация обучения химии и контроль его результатов».

- Учитель химии, разрабатывая варианты проверочной работы, составил условие задачи для первого варианта: «Рассчитайте массу порции серной кислоты, если масса водорода в ней равна 2,8 г». Составьте обратную задачу для второго варианта.

- Для проверки усвоения учащимися химических понятий и терминов (правильного восприятия на слух, грамотной записи, точного толкования) учитель может проводить терминологические диктанты. Составьте диктант, который можно использовать при закреплении понятий «физическое явление» и «химическое явление».

- Проанализируйте схему химических превращений: $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$. Какие темы вам необходимо повторить с учащимися, для того чтобы они могли успешно записать уравнения химических реакций, соответствующих данной схеме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши наблюдения показывают, что предлагаемые ситуационные задачи полезно использовать не только в лабораторном практикуме по методике обучения химии, но и при организации самостоятельной работы студентов. Решение практико-ориентированных ситуационных задач позволяет студенту овладеть умениями самостоятельно и быстро отыскивать необходимые для решения задачи сведения и учиться активно и творчески пользоваться своими знаниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аванесов В. С. Основы научной организации педагогического контроля в высшей школе: Пособие для слушателей Учебного центра Гособразования СССР. М.: Исследовательский центр, 1988. 107 с.
2. Аршанский Е. Я. // Народная асвета. 2004. № 9. С. 33—37.
3. Аршанский Е. Я. // Актуальные проблемы модернизации химического и естественнонаучного образования: Материалы 56-й Всерос. науч.-практ. конф. химиков с междунар. участием. СПб.: РГПУ им. А. И. Герцена, 2009. С. 289—293.
4. Петрик Ю. С., Лица Д. В., Афанасьев А. С., Заугольников И. С. // Высшее образование в России. 1997. № 3. С. 104—144.
5. Петрович Г. Г. Ситуативные задачи в педагогике: Учеб. пособие / Минск: Университетское, 1986. 303 с.

УДК 547 (075.8)

**Ф. Ф. ЛАХВИЧ,
Ю. А. СУДНИК, А. А. КРУМИНА**

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПОСТРОЕНИЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ПРАКТИКУМА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ПОДГОТОВКЕ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум является важным элементом подготовки специалистов химического профиля. При этом подготовка полноценного педагога-химика невозможна без формирования его компетенции в области химического эксперимента [1]. Роль практикума состоит не только в выработке у студентов определенных экспериментальных навыков, но и в развитии научного мышления, способности интеллектуального познания сущности явлений, в пробуждении интереса к науке, в приобщении к научному поиску.

Различные аспекты организации практикумов по химии рассматривали В. П. Гаркунов, И. Л. Дрижун, Т. С. Назаров, Э. Г. Злотников, Д. М. Кирюшкин, М. С. Пак, К. Я. Парменов, В. С. Полосин, Л. А. Цветков, О. С. Зайцев, О. И. Качалова, С. Г. Шаповаленко, Б. Краузер, М. Фримантл, Г. Сиборг, М. Тейлор и др. Однако до настоящего времени не разработаны теоретические и методические основы построения и содержательного наполнения лабораторного практикума по органической химии в вузе в аспекте формирования экспериментальных компетенций будущего педагога-химика.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках исследования авторы провели сравнительный анализ научной литературы, контент-анализ учебных пособий, структурный и системный анализ, интерпретацию, обобщение и абстрагирование.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Институциональные и дидактические предпосылки. Данная работа проводилась в рамках подготовки к переходу в Беларуси к новым Стандартам высшего образования и учитывает ряд тенденций развития естественнонаучного образования: стандартизацию, диверсификацию, равнодоступность получения, интернационализацию и демократизацию, повышение фундаментальности; усиление практической, прикладной направленности. При этом важным аспектом является вычленение инварианта подготовки специалиста химического профиля, вне зависимости от его будущей профессиональной квалификации (исследователь, педагог или технолог). По нашему мнению,

таким инвариантом является предметная подготовка, на основе которой формируются профессиональные компетенции в рамках специальных профессионально ориентированных дисциплин (для педагога-химика — это «Методика преподавания (обучения) химии» и др.) [2].

Исторически химический практикум в классических университетах являлся препаративным, направленным на формирование навыков самостоятельной работы и «синтетического» (препаративного) химического мышления, имел опосредованную связь с теоретическим курсом. В то же время лабораторные занятия по фундаментальным химическим дисциплинам в педагогических вузах носили иллюстративный характер и сопровождали теоретический курс; работы носили качественный характер и способствовали формированию навыков экспериментальной работы в школьном кабинете химии. По нашему мнению, формирование узкопрофессиональных компетенций должно происходить на завершающем этапе подготовки педагога в рамках курсов методического блока и педагогической практики. Более того, данные дисциплины по определению вариативны и их содержание определяется действующими стандартами и программами общего среднего образования, учебными пособиями по курсу. В то же время отсутствие препаративно-исследовательской составляющей практической подготовки будущих педагогов не только затрудняет продолжение образования и профессиональную деятельность в научной и научно-педагогической сфере, но и снижает компетентностные характеристики собственно педагога-химика.

Сравнительный анализ структуры, содержания и функций учебных пособий по органической химии. Анализ учебных пособий по органической химии показал, что предлагаемые лабораторные занятия, соответствуя учебным программам, не всегда сочетаются с теоретической частью курса в вузе [3—5]. Подобные особенности характерны также для преподавания других учебных дисциплин и могут быть обусловленными не только особенностями тематического планирования курсов, но и целями, поставленными авторами учебного пособия [6, 7].

Основная функция лабораторных практикумов в вузах заключается в ознакомлении студентов с оснащением химической лаборатории; методами синтеза, выделения и очистки (кристаллизация, фильтрование, перегонка и др.) и определения физических свойств веществ (температур кипения и плавления, показателя преломления и др.); методами идентификации (для органических веществ — УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия). Суть методологических функций лабораторного практикума состоит, *во-первых*, в облегчении и организации самостоятельной работы студентов при проработке материала и подготовке к выполнению лабораторной работы, *во-вторых*, в помощи осознанного проведения всех стадий эксперимента и в конечном итоге в формировании химического мышления [8, с. 3, 262].

Анализ литературы [3—5, 9—22] позволил нам выделить и сгруппировать по определенным признакам следующие виды лабораторных практикумов по органической химии (табл. 1). Так, были выделены основные виды лабораторных практикумов: по виду химического эксперимента, по способам и формам его постановки и выполнения, по функциональной значимости и по временному признаку.

Таблица 1

Виды практикумов по химии в высшей школе

Признаки классификации	Вид практикума
По виду химического эксперимента	демонстрационные препаративные
По способам и формам его постановки и выполнения	фронтальные индивидуальные
По функциональной значимости	привязаны к лекционному курсу не привязаны к лекционному курсу
По временному признаку	краткосрочные (до 1 ч) длительные (более 1 ч)

Нами также проведен сравнительный и контент-анализ содержания и целеполагания учебных пособий для выявления их соответствия определенным видам лабораторных занятий (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительная характеристика учебных пособий по лабораторному практикуму

№ ссылки	Характеристика лабораторного практикума
[3]	Демонстрационный, фронтальный, привязан к лекционному курсу
[4]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[5]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[9]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[10]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[11]	Демонстрационный, фронтальный, привязан к лекционному курсу
[12]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[13]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[14]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[15]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[16]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[17]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[18]	Демонстрационный, фронтальный, привязан к лекционному курсу
[19]	Демонстрационный, фронтальный, привязан к лекционному курсу
[20]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[21]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу
[22]	Препаративный, индивидуальный, не привязан к лекционному курсу

Сравнительный анализ целеполагания лабораторных практикумов по органической химии показывает, что можно выделить, согласно этому признаку, два типа занятий. Целью одних является закрепление и обобщение теоретического материала курса, а целью других — формирование экспериментальных умений и навыков. Хотя структура и содержание препаративных практикумов связаны с лекционным курсом, составляющие их лабораторные синтезы не всегда связаны с последовательностью тем лекционных занятий.

Большинство рассмотренных пособий предлагает проведение синтезов на лабораторных занятиях. К наиболее часто предлагаемым методам препаративной органической химии, с которыми студентам необходимо ознакомиться, принадлежат синтезы органических соединений в растворителях и реже без них. При этом выполнение синтезов включает использование общих лабораторных методов, и в частности, перемешивания; кристаллизации, фильтрования; перегонки, экстракции, концентрировании растворов и пр., но с учетом специфики органических веществ. Для идентификации полученных продуктов современные пособия предлагают использовать методы, доступные в данном вузе. Чаще всего применяются УФ-, ЯМР-, ИК-, масс-спектрокопия, хроматография.

В то же время ряд практикумов, как правило, ориентированных на студентов непрофильных специальностей, предусматривают фронтальное выполнение заданий качественного характера. По нашему мнению, эффективность таких занятий является незначительной. Следовательно, даже при недостатке аудиторного времени следует организовать препаративный индивидуальный практикум, который в максимальной степени способствует формированию не только специфических для химии навыков и умений, но и творческого «синтетического» мышления. При этом реализация предложенных нами дидактических принципов построения практикума — минимизации, методической универсальности и экологизации — позволяет разрешить противоречие между нехваткой времени и формой проведения занятий.

Технологические особенности организации практикума по органической химии с использованием метода полумикросинтезов. Основным отличием учебного плана подготовки специалистов химического профиля в классических и педагогических университетах является разница в аудиторном времени, отведенном на практикум (число лекционных часов практически не отличается) [2, 24]. При этом структура учебного плана педагогического вуза делает предпочтительным проведение четырехчасовых занятий. Следовательно, организация эффективного препаративного практикума при уменьшенном (по сравнению с БГУ) числе аудиторных часов и продолжительности занятий требует изменения технологии проведения лабораторных работ.

Можно выделить четыре основных типа препаративных синтезов, проводимых в химической лаборатории: (квази)полупромышленные синтезы, макросинтезы, полумикросинтезы и микросинтезы (см. рис.).

В зависимости от учебной программы и методов преподавания в высших учебных заведениях различного профиля процессуально выделяют два основных вида практикума: малый и большой. Проведение препаративных работ различного типа требует применения специальных приемов и использования специальной техники.

Квазипромышленные синтезы входят в содержание практикумов ряда дисциплин технологических вузов. Макросинтезы на сегодня являются основной формой подготовки химиков-исследователей и технологов в рамках дисциплины «Органическая химия». Микросинтезы очень редко используются в учебном процессе и, главным образом, в курсах биохимической направленности классических университетов. Полумикросинтезы в наибольшей степени ассоциируются с так называемым малым практикумом, но в



Взаимосвязь между видами практикума
и типами лабораторных синтезов

большинстве случаев представлены упрощенными, в ряде случаев полукачественными лабораторными опытами.

Большой практикум в ряде случаев (ряд зарубежных вузов, БГТУ) проводится после окончания лекционного курса органической химии. В то же время учебный план БГУ предусматривает проведение практикума одновременно с лекционным курсом, но не параллельно ему. Синтезы проводятся со значительными количествами исходных веществ (обычно десятки граммов) и с применением довольно громоздкой аппаратуры.

Малый практикум до недавнего времени ассоциировался с полукачественным характером работ и предусматривал использование упрощенной техники эксперимента и посуды (пробирки, бутылочки вместо колб; встряхивание вместо перемешивания и приливание вместо прибавления по каплям и пр.) [23]. При этом малый практикум проводили параллельно лекционному курсу, и он иллюстрировал до определенной степени теоретическую часть курса, которая излагалась на лекциях.

На наш взгляд, главной задачей малого практикума является формирование экспериментальных умений и навыков у студентов, а также ознакомление студентов с характерными реакциями классов органических соединений, с особенностями их представителей. Таким образом, в ходе этих работ студенты знакомятся с методами синтеза, а также с выделением, очисткой и идентификацией органических веществ [12,13]. В этой связи нам представляется, что основной чертой современного малого практикума является не «упрощение», а экономизация, рационализация и методическая универсализация лабораторных опытов.

Характерной технологической особенностью полумикросинтезов является проведение их с малыми количествами веществ, что позволяет существенно экономить материалы и время — реализация принципа минимизации и, частично, экологизации. Наглядность и методическая ценность результатов синтезов при этом не снижаются. В то же время операции с малыми количествами требуют аккуратности, тщательности и соблюдения чистоты, т. е. вырабатывают у студентов экспериментальные умения и навыки, которые будут полезны для их последующей работы по любой специальной дисциплине. При этом в большинстве случаев работа с малыми количествами требует

коренной переработки экспериментальной методики как с препаративной, так и методической точки зрения. Препаративный аспект включает решение проблем с технологией отбора и смешивания исходных веществ (замена измерения объема на взвешивание в колбе, прибавление по каплям пипеткой или шприцом не чистого реагента, а его раствора и пр.). Методический аспект включает обучение обязательному набору основных лабораторных приемов при работе с органическими веществами (взвешивание, прибавление по каплям, нагрев с обратным холодильником или дефлегматором, перемешивание, кристаллизация, фильтрование при пониженном давлении, перегонка, разгонка и пр.). В данном случае реализуется принцип методической универсальности, что включает формирование основных препаративных навыков вне зависимости от конкретного перечня работ. При этом работы не становятся более примитивными, а в ряде случаев в большей степени соответствуют современной исследовательской практике.

Методологические и технологические особенности организации практикума по органической химии в БГПУ. При разработке содержания и структуры нового практикума нами были учтены как институциональные предпосылки (меньшее число аудиторных часов на лабораторные занятия), так и фундаментальные дидактические **принципы: экологизации, минимизации, рационализации, универсализации** при сохранении **научности и фундаментальности**. Реализация первых четырех принципов позволила не только организовать эффективный препаративный практикум в условиях меньшего числа часов при минимальных затратах реактивов, но также учесть современные тенденции органического синтеза (переход к полумикросинтезам, энергосбережение и рациональное природопользование).

По форме организации и виду эксперимента новый практикум является индивидуальным и экспериментальным, по отношению к теоретическому курсу относительно независимым и строится по модульному принципу (базовые модули: методы разделения и очистки веществ; углеводороды, спирты и галогенпроизводные; карбонильные и гетерофункциональные соединения). С точки зрения целеполагания в рамках практикума должны быть сформированы основные навыки планирования и проведения лабораторного синтеза (расчет и проведение синтеза, выделение и идентификация продуктов реакции) и «синтетического» мышления. Связь с теоретическим курсом осуществляется опосредованно через коллоквиумы — специфической формы взаимодействия преподаватель — студент, в которой в зависимости от относительной последовательности **«рассмотрение вопросов на лекциях — выполнение конкретных синтезов»** реализуется либо пропедевтика теоретической части дисциплины (синтезы проводятся раньше лекции), либо обобщение и систематизация пройденного материала (синтезы проводятся после лекции).

При реализации заявленных принципов организации практикума авторы столкнулись с необходимостью разработки новых препаративных методик, которые, с одной стороны, учитывали современные тенденции перехода к полумикрометодам, а с другой — реализовали ряд дидактических задач (формирование навыков работы и пр.). Для иллюстрации приведем сравнительный анализ классической и новой методик синтеза дибензальацетона (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительная характеристика синтеза дибензальацетона

Характеристика	Классический [12] синтез	Модифицированная методика
Количество реактивов	Бензальдегид—7,5 см ³ , ацетон — 2,8 см ³ , NaOH — 7,5 г, этанол — 60 см ³	Бензальдегид — 0,9 см ³ , ацетон — 0,4 см ³ , NaOH — 0,9 г, этанол — 9 см ³
Посуда и оборудование	Химический стакан, термометр, механическая мешалка, коническая колба, воронка Бюхнера	Колба, термометр, магнитная мешалка, обратный холодильник, химическая воронка, капельная воронка, фильтр Шотта
Операции синтеза	Сливание веществ, перемешивание, выделение и очистка продукта	Приготовление растворов, прибавление по каплям, перемешивание, выделение и очистка продукта

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были выявлены виды лабораторных практикумов по органической химии, основные методологические, организационные и психолого-педагогические предпосылки их модификации; теоретически обоснованы и реализованы на практике процессуальные и технологические основы организации препаративного лабораторного практикума по органической химии в подготовке педагогов-химиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Злотников Э. General Science Education at a General School. Siaulia: Lucilius, 2008. P. 192—195.
2. Лахвич Ф. Ф., Суханкина Н. В. Актуальные проблемы модернизации химического и естественнонаучного образования: Материалы 54 науч.-прикл. конф., 8—10 апр. 2007, СПб.: РГПУ, 2007. С. 298—300.
3. Гинзбург О. Ф., Петров А. А. Лабораторные работы по органической химии: Учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1982. 269 с.
4. Птицина О. А., Куплетская Н. В., Тимофеева В. К. и др. Лабораторные работы по органическому синтезу: Учеб. пособие для хим. и биол. спец. пед. ин-тов. М.: Просвещение, 1979. 256 с.
5. Голодников Г. В. Практические работы по органическому синтезу. Л.: ЛГУ, 1966. 310 с.
6. Безрукова Н. П. Теория и практика модернизации обучения аналитической химии в педагогическом вузе: Дис. ... канд. пед. наук. М.: МПГУ, 2007. 24 с.
7. Василевски М. Методология, теория и методика модернизации содержания процесса обучения неорганической химии в университетах Польши. Дис. ... д-ра. пед. наук. СПб.: РГПУ, 2007. 30 с.
8. Жданов Ю. А. Очерки методологии органической химии. М.: Просвещение, 1984. 312 с.
9. Щербина А. Э. и др. Органическая химия: Лабораторный практикум по органическому синтезу: Учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей. Минск: БГТУ, 2006. 416 с.
10. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Н. А. Тюкавкиной, Н. Н. Артемьева, В. Л. Белобородова и др.; 3-е изд. М.: Дрофа, 2003. 384 с.
11. Смолин А. Н., Рождественская В. А. Практические работы по органической и биологической химии. М.: Просвещение, 1965. 184 с.

12. Линстед Р., Элвидж Дж., Воли М., Вилкинсон Дж. Современные методы исследования в органической химии / Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1959. 310 с.
13. Практыкум па арганічнай хіміі: Вуч. дап. для студэнтаў хіміка-тэхналагічных спецыяльнасцей / Пад рэд. Я. Г. Міляшкевіча. Мінск: БДТУ, 2005. 350 с.
14. Кост А. Н. Общий практикум по органической химии. М.: Просвещение, 1973. 162 с.
15. Сак В. Лабораторный практикум по органической химии. Горки: БСХА, 1959. 261 с.
16. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 240 с.
17. Алексеев А. Д., Баштан-Кандыбович И. И. Органическая химия: Учеб.-метод. пособие по выполнению лабораторных работ для студентов спец. 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции». Минск: БГТУ, 2006. 66 с.
18. Осипенко Ф. Г. Методическое руководство и малый практикум по органической химии. Минск: Высш. шк., 1965. 160 с.
19. Веремеев Л. А. Краткий практикум по органической химии. Минск: Урожай, 1966. 146 с.
20. Прянишников Н. Д. Практикум по органической химии. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1956. 244 с.
21. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 944 с.
22. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1994. 704 с.
23. Некрасов В. В. Руководство к малому практикуму по органической химии. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1960. 356 с.
24. Хвалюк В. Н., Василевская Е. И., Каратаева Т. Н., Прокашева В. А. Современные тенденции развития химического образования: интеграционные процессы. М.: Высш. шк., 2008. С. 45—53.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант № Г07-251.

УДК 547 (075.8)

Ф. Ф. ЛАХВИЧ, О. М. ТРАВНИКОВА

ТЕХНОЛОГИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

Химия первоначально возникла как чисто эмпирическая область знаний, и проблема взаимосвязи между эмпирическим и теоретическим началами в химии представляется ключевым фактором, определяющим методологические, психологические и педагогические аспекты формирования структуры и содержания современных химических дисциплин. Ранее нами была введена категория «визуализации» в химии в качестве основной модели взаимотрансформации в системе реальный объект↔теоретическая модель↔наглядный образ [1—3]. Многие авторы визуализацию в химии ассоциируют с раз-

личными типами наглядного моделирования¹, которое, в свою очередь, часто сводится исключительно к пиктографическому представлению молекул (и других химических частиц) или же созданию компьютерных моделей. Мы считаем, что данная категория имеет более универсальный характер [1] и может рассматриваться в различных аспектах, в частности, как универсальный философский принцип [4, 5], психологический прием для восприятия химических объектов [6], и, в конце концов, как модель, но модель, имеющая собственную сложную структуру подкатегорий (рис. 1).

Хотя категория модели представляет наибольший интерес для методики обучения химии, некоторые психологические аспекты визуализации привлекли наше внимание и стали основой представленного в статье психолого-педагогического эксперимента по внедрению более эффективных технологий обучения химии в средней и высшей школе.

Модели и корреляции используются всеми естественнонаучными дисциплинами [7]. Ранее [8, 9] была разработана типология моделей с учетом иерархичности в подобии моделей и моделируемых объектов (рис. 2).

Было также показано [10], что в рамках решения теоретических вопросов химии более приемлемой является иная классификация моделей (рис. 3). Компоненты данной системы также иерархически взаимозависимы, и наиболее универсальным характером обладает интерпретативная модель. Данная



Рис. 1. Структура категории визуализации

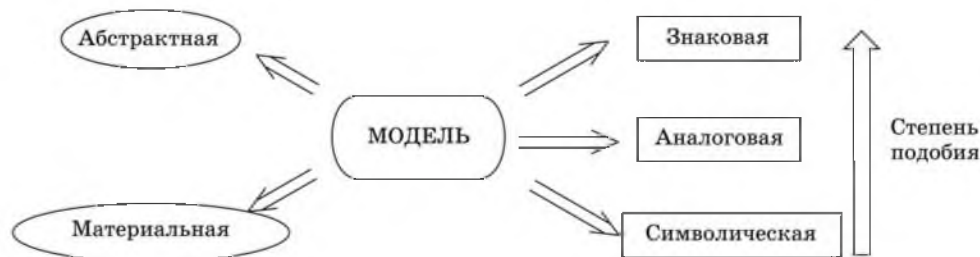


Рис. 2. Типология моделей

¹ Уместность такого суждения подтверждается тем фактом, что 2 выпуска журнала International Journal for Philosophy of Chemistry были посвящены проблеме моделирования в химии.

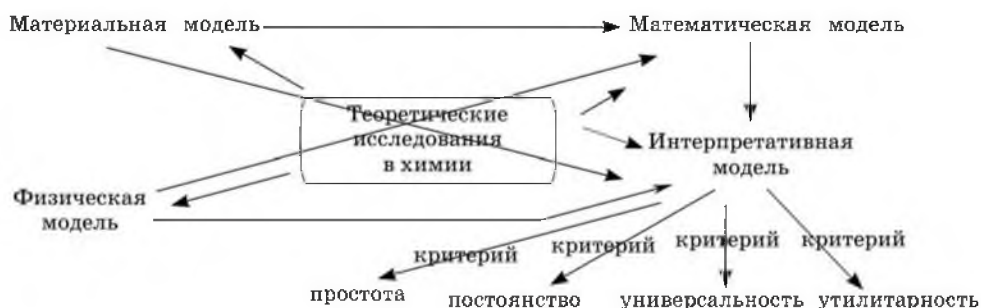


Рис. 3. Классификация и критерии применимости моделей в химии

модель универсальна при обсуждении самых различных вопросов химии и адекватность ее использования может быть проверена с помощью специальных критериев, представленных на рис. 3.

Ранее нами [1] были предложены дополнительные дидактические критерии применимости моделей в рамках процесса обучения химии: модель в рамках химической дисциплины должна быть адекватной, эффективной, современной, привлекательной и преемственной. При этом подобие модели реальному объекту принимается ничтожно значимым, приоритет отдается соответствию вышеизложенным принципам. Следовательно, для выбора эффективной модели в процессе обучения химии мы должны учитывать не только истинную природу объекта, но и ряд психолого-педагогических аспектов.

В рамках наших предыдущих исследований [2, 3, 6] мы изучили эффективность восприятия различных типов структурных формул (графических, сокращенных и скелетных) при изучении вопросов органической химии. Перед нами стояла задача избежать влияния «предшествующего опыта» изучения химии на валидность приоритета выбора правильного ответа только исходя из дидактической эффективности модели — структурной формулы. Поэтому нами были осознанно выбраны массивы испытуемых с заведомо ничтожными знаниями по химии (студенты старших курсов непрофильных специальностей и даже дети старшего дошкольного и младшего школьного возраста! [6]). Мы были вынуждены перед тестированием обеспечить испытуемых быстро усваиваемой химической информацией: теоретическая часть была разработана на основе последовательного пояснения сжатой (конденсированной) химической информации согласно иерархической системе от наглядного предметного образа к формальной химической информации. Система включала следующую последовательность: формально-логическая схема → формально-абстрактная химическая схема → формально-предметная химическая схема. Опыт использования данного подхода в рамках психологического эксперимента оказался настолько удачным, что мы решили использовать его в учебном процессе в рамках специально разработанной Технологии конденсированной визуализации (ТВК). ТВК, безусловно, учитывает «комиксный» тип мышления, характерный для современных учащихся и студентов. В то же время с точки зрения рассмотрения процессов познания она в максимальной степени реализует навыки наглядно-образного мышления. При этом реализуется переход от типичных наглядных образов — геометрических фигур — к новым для обучаемых наглядным образам — молекулярным моделям, представленным различными типами структурных фор-

мул. Следующий этап методической работы включал разработку соответствующего пособия, где были представлены элементы разработанной технологии [11]. Одновременно нами был проведен эксперимент по проверке эффективности ТВК в учебном процессе.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью данного исследования являлись разработка и изучение эффективности технологии конденсированной визуализации при изучении курса органической химии.

Характеристика выборочной совокупности. Для эксперимента были отобраны 4 группы учеников средней школы (по два класса 2-й и 3-й ступени), изучающих химию на базовом и повышенном уровне. Таким образом, общее число учеников составило 138 человек¹. Все респонденты были проинформированы о конфиденциальности личных результатов, полученных в результате эксперимента. Учащиеся были разделены на экспериментальную и контрольную группу. Технология ТКВ использовалась в учебном процессе в экспериментальных классах. При обучении контрольной группы были использованы традиционные материалы. Эффективность технологии была проверена в результате контрольных срезов, проведенных одновременно и с использованием одних и тех же контрольных материалов до начала (была выявлена относительная однородность групп) и после проведения эксперимента (табл. 1).

Содержание ТВК. Данный подход включал набор методологических и дидактических материалов, теоретической базой которых явилось последовательное введение (от абстрактного к предметно-химическому) инструктивно-обучающих схем, содержащих предельно сжатую «химическую» информацию (рис. 4).

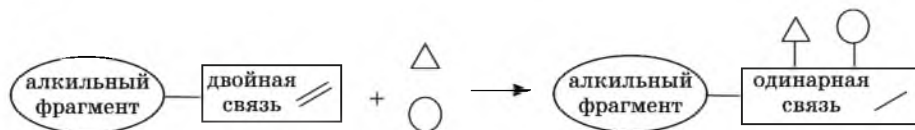


Рис. 4. Схематическое представление химической информации в рамках ТКВ

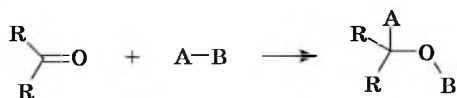
¹ Исследование было проведено для учащихся, обучавшихся по программе 12-летней школы.

Разные разделы курса предусматривают различное содержательное наполнение технологии. С учетом относительной важности для курса органической химии отдельных вопросов особое внимание уделяется визуализации структурных корреляций (явлению изомерии и т. п.), классификации, номенклатуры и реакционного поведения органических веществ. Упрощенный вариант примера графической реализации ТКВ представлен на рис. 5.

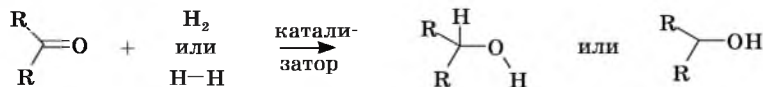
• Логическая схема реакции присоединения



• Формально-абстрактная химическая схема присоединения по связи C=O

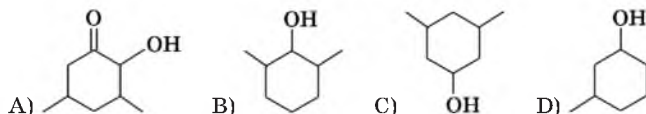
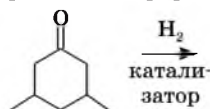


• Формально-предметная схема реакции присоединения водорода

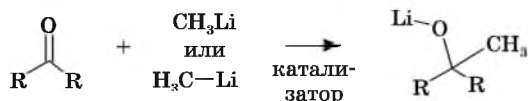


• Обучающе-диагностический тест

Укажите основной продукт реакции гидрирования:



• Формально-предметная схема реакции присоединения (CH_3Li)



• Обучающе-диагностический тест

Укажите основной продукт реакции присоединения:

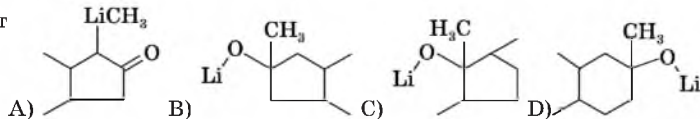
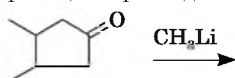


Рис. 5. Пример текстовой реализации ТКВ (изучение реакций присоединения)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

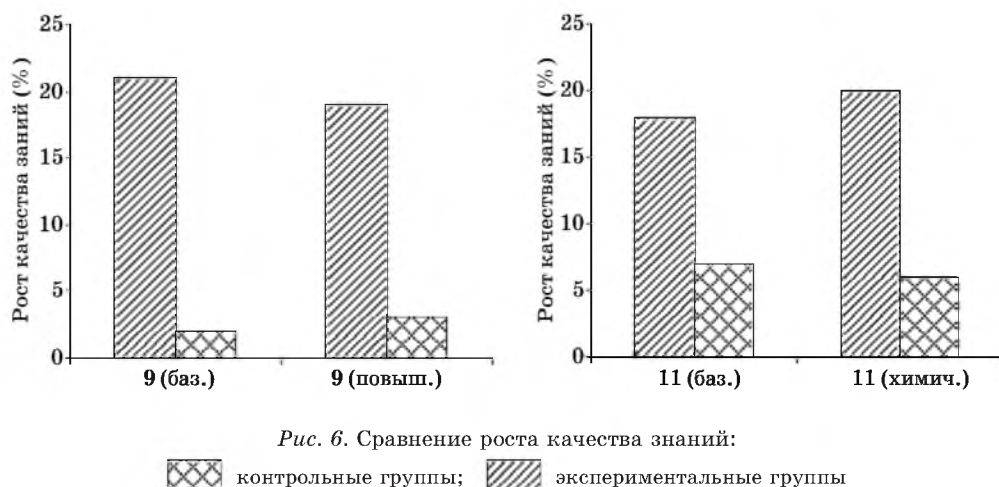
Большинство учащихся экспериментальной группы показали лучшие результаты по сравнению с контрольными классами. Результаты контрольных срезов до и после эксперимента в экспериментальных и контрольных группах приведены в таблице.

Сравнение значений среднего балла до и после эксперимента (максимум = 10)

	Число учеников	Контрольный срез	
		До эксперимента	После эксперимента
9 класс (базовый)			
Экспериментальный класс	21	5,3	7,4
Контрольный класс	22	5,4	5,6
Разность между средними		0,1	1,8
9 класс (повышенный)			
Экспериментальный класс	10	6,2	8,1
Контрольный класс	9	6,0	6,3
Разность между средними		0,2	1,8
11 класс (базовый)			
Экспериментальный класс	25	6,2	8,0
Контрольный класс	26	6,2	6,9
Разность между средними		0,1	1,0
11 класс (химический профиль)			
Экспериментальный класс	12	6,9	8,9
Контрольный класс	13	6,8	7,4
Разность между средними		0,1	1,5

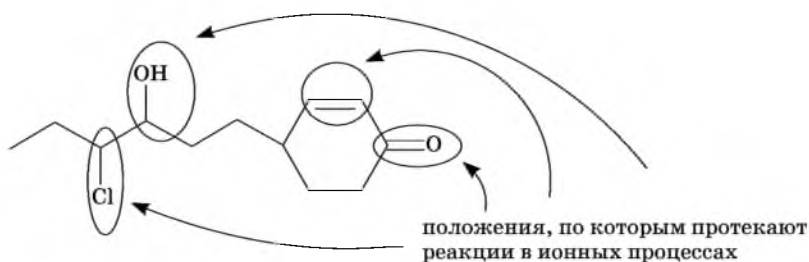
Анализ данных теста, проведенного в начале эксперимента, показал относительную однородность выборки реципиентов. В то же время различия в результатах тестирования после окончания эксперимента оказались существенными. Полученные результаты демонстрируют потенциально высокую эффективность технологии конденсированной визуализации в процессе обучения органической химии. В то же время на результаты эксперимента могло влиять и широкое использования в рамках ТКВ скелетных формул, эффективность использования которых при изучении химии была показана в предыдущих исследованиях [2, 3]. Данный вопрос требует дальнейшего изучения, так же как и проблема организации расширенного эксперимента с большим массивом респондентов.

Сравнительный анализ роста качества знаний в экспериментальных и контрольных группах представлен на рис. 6. При этом в качестве анализируемой величины выбран не средний балл, а отношение разности среднего балла в каждой из групп к первоначальному среднему баллу — рост качества знаний.



Проведенное исследование подтверждает высокую эффективность **ТКВ** при обучении химии на 2-й и 3-й ступенях средней школы. В обоих случаях был зафиксирован существенный рост качества знаний в экспериментальных группах. Интересно отметить меньшую разницу между ростом качества знаний в экспериментальной и контрольной группах в выпускных классах с базовым уровнем изучения предмета. Данный факт можно объяснить более выраженной мотивацией всех учеников выпускных классов к изучению профильного предмета в связи с планируемым поступлением в вузы. В то же время большая разница между ростом качеством знаний у учащихся 9-го класса подтверждает эффективность методики на начальном этапе изучения предмета.

Возможность более широкого использования **ТКВ**, безусловно, может быть предметом дискуссии. Однако, по нашему мнению, психологические особенности мышления старшеклассников соответствуют уровню формализации, предлагаемой авторами в рамках **ТКВ**. В то же время использование наглядных образов в качестве основного семантического компонента [6] предполагает использование навыков наглядно-образного мышления, формируемого уже к периоду младшего школьного возраста. При этом использование скелетных формул позволяет избегать в процессе презентации химических свойств органических веществ ненужных деталей и особенностей строения молекулы. Поскольку связи $C-C$ и $C-N$ неполярны, как правило, реакции с их разрывом протекают в радикальных условиях. Большинство же процессов, изучаемых в общем курсе органической химии, носят ионный характер. Следовательно, часто для изучения химических процессов хорошей моделью соединения является неменяющийся углеродный скелет, который можно представить «носителем», «древом», на которое «нанесены» вступающие в химическое взаимодействие функциональные группы: кратные связи или группы, содержащие гетероатомы (отличные от C и H).



В таком варианте становится ясной польза структурных формул с опущенными символами атомов углерода и водорода углеродной цепи. Реагируют в большинстве процессов четко обозначенные функциональные группы на фоне неизменного углеродного скелета. Что же касается непривычности записи, то это вопрос привычки. Данная форма записи позволяет в ряде случаев показать наиболее выгодную заторможенную конформацию. Она удобна при рассмотрении пространственных особенностей молекулы и может быть рекомендована в качестве основной при написании химических реакций в органической химии.

По нашему мнению [1, 2, 12], подобный подход способствует формированию так называемого химического мышления, а схожесть сборки молекулярных моделей с игрой с конструктором повышает мотивацию учащихся к изучению химии. Другими факторами адекватности подобного типа визуализации в учебном процессе являются преимущество химического образования в средней и высшей школе [1, 2, 13], изменения в структуре психологической личности учащихся и студентов и, что совсем неудивительно, влияние компьютерных технологий на сознание подростков¹.

ВЫВОДЫ

1. В рамках пилотного эксперимента нами была показана адекватность **ТКВ** для структурирования курса органической химии. Было определено, что данная технология представляет более эффективный по сравнению с традиционными методиками подход к изучению органической химии с учетом дидактических и психологических аспектов.

2. Разработанная методология эксперимента может быть использована в аналогичных исследованиях. **ТКВ** эффективна при изучении химии на разных этапах обучения и обеспечивает хороший результат при необходимости изучения материала в сжатые сроки.

3. Наше особое внимание было направлено на изучение возможности использования **ТКВ** в учебном процессе в базовой школе. Мы считаем, что ученики 8, 9-х классов психологически готовы к внедрению элементов технологии, тем более использование в учебном процессе наглядных образов, соответствующих уровню наглядно-образного мышления (формируется к 5—7 годам), облегчает восприятие достаточно высокого уровня формализации, присутствующего учебному материалу по химии. Данная технология способствует фор-

¹ Здесь уместно вспомнить о виртуальном мышлении, о котором образно говорит профессор А. Брокс [14].

мированию так называемого химического мышления, а схожесть сборки молекулярных моделей с игрой с конструктором повышает мотивацию учащихся к изучению химии.

4. Внедрение данной технологии представляет обобщенную модель графической визуализации, выступающей в качестве методологической и дидактической основы структурирования и содержательного наполнения современного курса органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lakhvich T.* // *Kimijas Izglitivba Skola*. Riga: LU Akademiskais apgads, 2005. P. 76—82.
2. *Lakhvich T.* // *Europe needs more scientists the Role of ECE Science Educators* / Ed. by J. Hallbrook and M. Rannikmae. Tartu: TartuUni, 2007. P. 112—119.
3. *Lakhvich T., Shantar N.* // *Kimijas Izglitivba Skola*. Riga: LU Akademiskais apgads. 2006. P. 89—98.
4. *Ernest D.* *Representations in Commonsense Knowledge* / Ed. by Morgan Kaufmann, 1990. 507 p.
5. *Harnad S.* *Category Induction and Representation*. in: *Categorical Perception: The Groundwork of Cognition*. New York: Cambridge UniPress, 1987. 599 p.
6. *Ляхвич Ф. Ф., Леганькова О., Травникова О. М.* // *Natural Science Education at a General School*. Šiauliai: Lucilius, 2008. P. 179—187.
7. *Лесникович А. И., Левчик С. В.* *Корреляции в современной химии*. Минск: Университетское, 1989. 48 с.
8. *Trindle C.* // *Croatia Chemica Acta*. 1984. Vol. 57. P. 1231—1245.
9. *Tomasi J.* // *J. Theor. Chem*. 1988. Vol. 179. P. 273—292.
10. *Tomasi J.* // *HYLE — Intern. J. of Phil. Chem*. 1999. Vol. 5. № 2. P. 79—115.
11. *Ляхвич Ф. Ф., Травникова О. М.* *Химия в таблицах и схемах*. Минск: Аверсэв, 2009. 160 с.
12. *Ляхвич Ф. Ф.* // *Хімія: праблемы выкладання*. 2001. № 6. С. 94—102.
13. *Gavrilova M.* // *Natural Science Education*. Šiauliai: VSI SUL. 2004. P. 282—289.
14. *Broks A.* // *Kimijas Izglitivba Skola*. 2005. Riga: LU Akademiskais apgads. 2005. P. 76—82.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант № Г07-251.

РЕФЕРАТЫ

УДК 544.723:544.182.3

Можейко А. С., Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А. Квантово-химическое исследование адсорбции Ag_n ($n = 4, 8$) на поверхности рутила TiO_2 (110) // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 9—18.

В рамках периодической модели DFT проведено исследование процесса адсорбции четырех- и восьмиатомных кластеров серебра на стехиометрической поверхности рутила (110). Установлено, что наиболее устойчивым структурам соответствует расположение кластера серебра в углублении между мостиковыми атомами кислорода. Показано, что в данном случае взаимодействие осуществляется преимущественно за счет перекрывания ВЗМО кластера с d -орбиталями пяти координированных атомов титана. Кроме того, в рассмотренных структурах имеется более слабое взаимодействие Ag_n с мостиковыми атомами кислорода. Это взаимодействие приводит к деформации кластера при адсорбции.

Библиогр. 16 назв., ил. 6, табл. 1.

УДК 541.18:546.59:547.796

Ничик М. Н., Войтехович С. В., Лесникович А. И., Ивашкевич О. А. Синтез наноразмерных частиц золота в присутствии 1-монозамещенных 5-меркапто-тетразолов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 18—25.

Для стабилизации коллоидных частиц золота предложены новые, недорогие и доступные соединения — 1-R-5-меркаптотетразолы. Использование меркаптотетразолов позволяет получать стабильные в растворах наночастицы золота с узким распределением по размерам, зависящим от радикала R. Полученные частицы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, оптической и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрического анализа.

Библиогр. 23 назв., ил. 5.

УДК 666.3-127:66.097.5:541.183

Иванец А. И., Ратько А. И., Азаров С. М., Морозов Е. А. Катализатор окисления двухвалентного железа на основе модифицированной крупнопористой силикатной керамики // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 25—33.

В работе получены нанесенные катализаторы окисления двухвалентного железа в водных средах на основе модифицированной ультрамакропористой силикатной керамики с каталитически активным компонентом — диоксидом марганца. Показано, что катализатор с подложкой на основе модифицированной кера-

мики, полученной двукратной пропиткой силиказолем, обладает оптимальными каталитическими свойствами. Предложена безреагентная схема очистки воды, с использованием которой изготовлена лабораторная установка, включающая катализатор с керамической подложкой и фильтрующую загрузку. Показано, что сочетание процессов катализа и фильтрации с использованием засыпки из кварцевого песка позволяет обеспечить очистку воды от железа до санитарных норм — менее 0,3 мг/дм³.

Библиогр. 14 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 544.526.5

Крутько Е. Н., Кулак А. И. Композиционные фотокатализаторы на основе мезопористого ортофосфата алюминия, модифицированного наночастицами диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 33—41.

Синтезированы композиционные материалы на основе мезопористого фосфата алюминия и наночастиц диоксида титана и изучены их фотокаталитические свойства в процессе фоторазрушения красителя «Родамин С». Методами рентгенофазового и БЭТ анализа, сканирующей электронной микроскопии, Фурье ИК и твердотельной ³¹P и ²⁷Al ЯМР спектроскопии исследована структура поверхности и фазовый состав композитов; обнаружено выраженное взаимодействие наночастиц TiO₂ с алюмофосфатным носителем, состоящее в повышении содержания октаэдрически координированного алюминия, локальном искажении структуры Al(OP)₄ и P(OAl)₄ тетраэдров, преимущественной кристаллизации фосфата алюминия в тридимитовой фазе и ингибировании фазового перехода анатаза в рутил.

Библиогр. 17 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 621.357.7:535.33

Бекиш Ю. Н., Позняк С. К., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. Коррозионное поведение электрохимически осажденных борсодержащих покрытий на основе никеля // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 42—50.

С помощью методов электрохимической импедансной спектроскопии и поляризационных измерений изучены особенности электрохимического поведения и устойчивость к коррозии в хлоридсодержащей среде покрытий никель—бор с различным содержанием бора. Показано, что коррозионная стойкость поликристаллических покрытий Ni—В существенно выше, чем рентгеноаморфных. Наилучшей коррозионной устойчивостью характеризуется покрытие Ni—В с содержанием бора 4 ат. %.

Библиогр. 10 назв., ил. 5.

УДК 532.13

Савицкая Т. А., Паньков В. В., Кимленко И. М., Семченко А. В., Гайшун В. Е. Реологические свойства гидрозолей кремнезема, модифицированных солями металлов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 51—56.

Синтезированы золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), модифицированные добавками солей Fe, Ni, Zn и аэросила и исследованы их реологические свойства. Установлено, что введение солей увеличивает вязкость исходного золя

ТЭОС и гибридного золя ТЭОС/аэросил тем в большей степени, чем выше концентрация солей. Установлено, что введение солей приводит к уменьшению размеров частиц в золях от 85 до 60 нм. Исследовано влияние температуры на реологические характеристики золь. Показано, что значения энергии активации вязкого течения относительно низки и составляют для исходного золя ТЭОС и золя, модифицированного добавками солей, 20 и 24 кДж/моль соответственно.

Библиогр. 7 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 661.183.2

Иванец М. Г., Невар Т. Н., Савицкая Т. А., Гриншпан Д. Д. **Морфология поверхности и пористая структура углеродных сорбентов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 56—63.

В работе представлены характеристики морфологии поверхности и пористой структуры терморасширенного графита, волокнистого угольного сорбента и порошковых древесных активированных углей (исходного и модифицированного). Волокнистый уголь АУТ-МИ представляет собой смесь микропористых микроволокон с бобовидным поперечным срезом. Древесный активированный уголь состоит из частиц неопределенной формы и ситообразных структур с цилиндрическими отверстиями и содержит как микро-, так и мезопоры. Терморасширенный графит представляет собой непористый сорбент, чешуйчатые частицы которого имеют четко выраженную слоистую структуру. Наибольшей адсорбционной способностью по отношению к анионным поверхностным активным веществам обладают исследованные в работе активированные угли.

Библиогр. 4 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 546.562'39'185

Круль Г. Л., Лесникович А. И., Селевич А. Ф. **Термическое взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 63—67.

В ходе исследования взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ установлены общие закономерности кристаллизации фосфатов меди при 300 и 400 °С при мольном соотношении реагентов $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 6, 1 : 10$ и $1 : 16$. Определены оптимальные условия получения $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$. Изучено термическое разложение синтезированных двойных циклотрифосфата и полифосфата меди-аммония в интервале температур 30—600 °С, которое показало, что, благодаря высокой термической стабильности, они могут быть использованы в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамида-6.

Библиогр. 9 назв., ил. 2, табл. 3.

УДК 546.88'39'185

Абрамович Е. А., Лесникович А. И., Селевич А. Ф. **Кристаллизация фосфатов висмута в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3-\text{NH}_4\text{PO}_3$** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 67—70.

Термическое взаимодействие в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3-\text{NH}_4\text{PO}_3$ исследовано при 300 и 400 °С. Установлено, что с повышением температуры и увеличением про-

должительности реакции в системе проявляется тенденция к последовательной кристаллизации фосфатов висмута в ряду: двойной циклотетрафосфат $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, двойной полифосфат $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, средний полифосфат $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ и ультрафосфат $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$. На основании экспериментальных данных определены оптимальные условия получения вышеперечисленных конденсированных фосфатов висмута.

Библиогр. 10 назв., табл. 2.

УДК 546.669'185

Селевич А. Ф., Ивашкевич Д. О., Лесникович А. И. Кристаллизация фосфатов лютеция в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 70—79.

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С при соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Lu}_2\text{O}_3 = 5 : 1$. Определены условия получения восьми фосфатов лютеция. Впервые синтезированные семь фосфатов идентифицированы и охарактеризованы с помощью химического анализа, РФА и тонкослойной хроматографии. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20—300 °С в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ последовательно кристаллизуются $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (метастабильный), $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, LuHP_2O_7 , $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3\text{—A}$ или $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ (метастабильный) и $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3\text{—II}$.

Библиогр. 25 назв., табл. 7.

УДК 546.668'185

Селевич К. А., Хурс К. И., Лесникович А. И., Селевич А. Ф. Термическое разложение кислого монофосфата—дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 79—83.

Исследовано термическое разложение смешанного по аниону кислого монофосфата—дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в интервале температур 30—1000 °С. Установлено, что вещество разлагается выше 400 °С с образованием смеси полифосфата $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ и новой кристаллической модификации монофосфата YbPO_4 (тетрагональная сингония, параметры элементарной ячейки: $a = 6,855(1)$, $c = 17,464(1)$ Е), который претерпевает полиморфный переход при 830 °С. Конечным продуктом термического разложения является смесь $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ и известного тетрагонального YbPO_4 .

Библиогр. 12 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 541.138:544.164

Свиридов Д. В., Свиридова Т. В., Беланович А. Л. Электрохимическое модифицирование поверхности никеля продуктами поликонденсации молибденовой кислоты // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 83—89.

Показана возможность повышения оптической селективности поглощающих покрытий на основе нановолокон никеля в порах оксида алюминия за счет до-

полнительного осаждения на поверхности никеля нестехиометрического оксида молибдена из молибденовой кислоты. Установлено, что закрытие пор в анодном оксиде капсулирует частично восстановленный оксид молибдена и предупреждает его окисление в процессе продолжительного облучения.

Библиогр. 3 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 621.357.7

Скорб Е. В., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Исследование коррозионных свойств электроосажденных композитов $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ методом сканирующей электрохимической микроскопии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 89—96.

С использованием гравиметрического метода исследования коррозии и метода сканирующего вибрирующего электрода исследованы защитные свойства гальванического композита $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$. Показано, что низкая коррозионная устойчивость, присущая этому композиту, может быть повышена более чем в 2 раза за счет осаждения на частицы V_2O_5 оболочки триоксида молибдена, выполняющей роль источника молибдат-ионов, являющихся эффективными ингибиторами коррозии.

Библиогр. 12 назв., ил. 4.

УДК 533.9.082; 535.37; 620.197.5

Карпушенков С. А., Кулак А. И., Позняк С. К., Щукин Г. Л. Микродуговое формирование аллюмооксидных покрытий на поверхности железа // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 96—103.

Изучены характеристики процесса микроплазменного анодирования железа в аллюминатном электролите. Обнаружен эффект гальванолюминесценции, характеризующийся тремя ступенями резкого роста интенсивности эмиссии фотонов. Установлено, что величина гальванолюминесцентного отклика возрастает более чем на 7 порядков при увеличении напряжения от 30—40 до 260—300 В. Показано, что гальванолюминесцентный отклик является импульсно-периодическим, в то время как акустический отклик характеризуется шумовой (кавитационной) природой.

Библиогр. 10 назв., ил. 5.

УДК 541.124+546.431

Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С. Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6—308 К в магнитных полях до 14 Т // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 104—109.

Исследованы кристаллическая структура и намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) при температурах 6—308 К в магнитном поле до 14 Т. Установлено, что однофазные образцы образуются при $x \leq 0,3$. При увеличении значения степени замещения x в области однофазности параметр гексагональной кристаллической решетки a линейно возрастает, а параметр c и объем элементарной ячейки V линейно убывают. На основе зависимости параметра a от

степени замещения x показано, что граница перехода однофазной области в гетерофазную наблюдается при $x \approx 0,35$. Установлено, что при температуре, близкой к комнатной, удельная намагниченность и величина коэрцитивной силы ферритов со степенью замещения $x = 0,1; 0,2$ больше, чем у феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на их перспективность для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками.

Библиогр. 8 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Лубинский Н. Н., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Иванова Е. В., Величко И. А., Кандидатова И. Н. Структура и электрофизические свойства нестехиометричных по кобальту кобальтитов празеодима // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 109—115.

Получены керамические образцы нестехиометричных по кобальту кобальтитов празеодима $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$). Показано, что все они кристаллизуются в кубической структуре перовскита. В интервале 300—1050 К на воздухе измерена удельная электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S). Показано, что в исследованном интервале температур наблюдается размытый фазовый переход полупроводник — металл, сопровождающийся значительным увеличением электропроводности с ростом температуры. Рассчитаны значения энергии активации электропроводности. Показано, что величина энергии активации электропроводности слабо зависит от содержания избыточного кобальта в образцах. Установлено, что зависимость S от температуры носит немонотонный характер. Рассчитаны значения фактора мощности $P = S^2 \cdot \sigma$, на основании анализа которых сделан вывод о перспективности практического использования некоторых кобальтитов празеодима в термоэлектрических устройствах.

Библиогр. 10 назв., ил. 4, табл. 3.

УДК 621.793.3+546.98

Рева О. В., Воробьева Т. Н. Химическое осаждение палладия из стабилизированных растворов на диэлектрические и полупроводниковые подложки // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 115—124.

Усовершенствован процесс химического осаждения пленок палладия из аммиачно-гипофосфитного раствора на подложки, различающиеся химической природой и морфологией поверхности — оксид алюминия, силикатное стекло, монокристаллический кремний. Впервые показана возможность получения пленок палладия толщиной 2,5—5,0 мкм на трудно металлизировемых неметаллических подложках с гладкой поверхностью. Определена важнейшая причина ослабления адгезионного взаимодействия пленок с подложкой в процессе осаждения, связанная с постепенным увеличением размеров зерен палладия в результате их срастания. Найдено, что обеспечить получение мелкозернистых пленок палладия с не изменяющейся в процессе роста микроструктурой и повысить их предельную толщину можно введением в раствор добавок моноэтаноламина и сульфосалициловой кислоты. Установлено, что добавка моноэтаноламина в раствор повышает его стабильность и скорость роста пленок.

Библиогр. 12 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 621.793.3+546.98

Врублевская О. Н., Воробьева Т. Н. Химическое осаждение сплава палладий—никель из этилендиаминовых растворов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 124—131.

Изучено влияние pH раствора, концентрации и мольного соотношения солей палладия и никеля на скорость совместного восстановления Pd^{2+} и Ni^{2+} из гипофосфитных этилендиаминовых растворов, на элементный и фазовый состав сплава. Установлено, что уменьшение pH от 11 до 7,6 обеспечивает повышение содержания никеля в пленках от десятых долей до 80 ат. % и более. Определено, что наибольшая скорость осаждения пленок сплава ($1 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$) в сочетании с высокой стабильностью раствора (более 24 ч в присутствии каталитически активной поверхности) характерна для растворов с соотношением $\text{Pd(II)} : \text{Ni(II)}$, равным 1 : 8 при pH 9,8. Установлено, что сплавообразование происходит в условиях деполаризации восстановления обоих металлов при пониженном вкладе процесса восстановления водорода, причем в пленки включается 3,8—7,5 ат. % фосфора. В зависимости от содержания никеля в сплаве осаждаемые пленки рентгеноаморфны (< 7 ат. % Ni), содержат наряду с аморфным палладием фазу твердого раствора палладия в никеле (7—12 ат. % Ni) или Ni_3P (36—82 ат. % Ni). Пленки имеют мелкозернистую микроструктуру и состоят из плотно упакованных зерен с размерами 0,7—2,0 мкм.

Библиогр. 11 назв., ил. 3, табл. 3.

УДК 546.145+541.182+535.37

Шевченко Г. П., Потапенко Л. Т., Малашкевич Г. Е. Влияние термообработки на структурно-фазовые и спектрально-люминесцентные свойства пленок $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 131—138.

Рассмотрены особенности процессов структурно-фазовых превращений в пленках $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ при термическом воздействии и изучено их влияние на спектрально-люминесцентные свойства пленок. По данным оптической спектроскопии установлено, что при термообработке на воздухе пленок $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ наблюдается образование наночастиц Au (максимум полосы плазмонного поглощения $\lambda_{\text{max}} \approx 516 \text{ нм}$) только при $T_{\text{отж}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$. По данным РФА, образцы ксерогелей такого же состава, прогретые в том же интервале температур, являются аморфными, и фаза золота в них не определяется, что, по-видимому, связано с малыми размерами частиц золота. Показано, что для исходных пленок при УФ-возбуждении наблюдается люминесценция ионов Eu^{3+} в переходах ${}^5D_0, {}^5D_1, {}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 615, 545$ и 490 нм соответственно). Увеличение $T_{\text{отж}}$ до $800 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой образуются наночастицы Au, ведет к исчезновению люминесценции Eu^{3+} из состояний выше ${}^5D_0$ и заметному изменению коэффициентов ветвления люминесценции в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Кроме того, появляется интенсивная широкая полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \approx 350 \text{ нм}$, длинноволновое крыло которой тянется до 600 нм . В работе обсуждается механизм влияния золота на люминесценцию исследованных пленок.

Библиогр. 7 назв., ил. 6.

УДК 541.135

Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Прудников А. В., Ивашкевич Л. С., Коржик М. В., Мечинский В. А. Коллоидно-химический синтез алюмоиттриевого граната, активированного церием, для получения прозрачной керамики // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 138—146.

Исследованы процессы получения коллоидно-химическими методами высокодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, активированного Ce^{3+} (YAG/Ce), для формирования высокоплотной керамики. Методами РФА, ЭМ, ИК и УФ-ВИД спектроскопии изучено влияние pH на полноту соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в качестве прекурсоров YAG/Ce, а также времени их старения, сушки и условий термообработки на дисперсность и агрегированность получаемых порошков YAG/Ce. Установлено, что основными факторами, отвечающими за дисперсность образующихся порошков YAG/Ce, являются тип осадителя и время старения. Показано, что образец YAG/Ce, полученный при использовании аммиака в качестве осадителя, характеризуется наличием примесной фазы YAlO_3 и состоит из частиц размером ≤ 80 нм, собранных в агрегаты размером до 5 мкм. Для получения высокоплотной керамики из этого образца необходимо дополнительное диспергирование на планетарной мельнице в течение 15 ч. Образец YAG/Ce, полученный осаждением гидрокарбонатом аммония, состоит из частиц размером ≤ 60 нм, собранных в агрегаты размером ~ 2 мкм, и не требует диспергирования. Керамика на его основе характеризуется малым количеством пор и лучшей спекаемостью. Разработана методика синтеза частиц типа «ядро (SiO_2)—оболочка (YAG/Ce)».

Библиогр. 12 назв., ил. 8.

УДК 548.736

Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. Рентгеноструктурное исследование сверхструктур полифосфатов $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ методом порошковой дифрактометрии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 147—153.

С использованием моделирования порошковых рентгенограмм сверхструктуры и базовой структуры полифосфата индия $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ структурного типа C изучена возможность порошкового метода для структурной характеристики сверхструктур $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ с утроенной ячейкой. Показано, что при введении «мягких ограничений» на длины связей P—O полифосфатной цепи метод полнопрофильного анализа позволяет получать адекватные структурные характеристики.

Библиогр. 9 назв., ил. 5, табл. 1.

УДК 541.183.12

Радкевич Т. И., Санкевич Н. А., Трифонова А. Н., Радкевич А. В., Мечковский С. А. Протонные барьеры в системах высокодисперсных функциональный полимер — раствор электролита // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 153—160.

Изучено влияние ионов щелочных и щелочно-земельных металлов на протолитические свойства алкилрезорцинового пенопласта и гуминовых кислот. Ко-

личественно оценены уровни нелинейности связи между протонной активностью жидкой фазы и степенью превращения протонированных форм функциональных групп сорбентов в металл-формы (функции Грегора). Установлено наличие трех областей pH, характеризующихся сходными величинами параметров нелинейности. Оценено влияние ионных радиусов металлов на величины исследуемых параметров как показателей протолитической буферности ионообменных материалов.

Библиогр. 9 назв., ил. 5.

УДК 541.182:546.824-31

Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. Получение и исследование гидрозолей диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 161—166.

Методами гидролиза тетрабутоксид титана и пептизации гидратированного диоксида титана, осажденного из растворов три- и тетрахлорида титана в присутствии азотной кислоты, получены золи диоксида титана (размер частиц 10—20 нм) с концентрацией до 40 масс. % в случае тетрабутоксид титана с промежуточной сушкой золя при температуре 20—25 °С и 1,5—5,8 масс. % при использовании неорганических прекурсоров. Показано, что по технико-экономическим показателям наиболее перспективным является синтез золя диоксида титана путем пептизации осадка, полученного из три- или тетрахлорида титана при низких значениях pH раствора. В данном случае можно получать наиболее чистые золи в течение 4—5 сут., в то время как продолжительность процесса в случае органических производных больше в два раза. Скорость пептизации осадков растет с увеличением количества вводимой кислоты, а стабильность золя при этом уменьшается. Агрегативную устойчивость золя можно повысить введением на этапе пептизации осадка TiO_2 ионов циркония.

Библиогр. 6 назв., ил. 5, табл. 1.

УДК 541.135

Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. Электрохимическое поведение электродов $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в сернокислых электролитах // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 166—174.

Изучено поведение анодных материалов на основе композиции $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в растворах серной кислоты. Методами циклической вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что электрокаталитическая активность электродов в анодном процессе зависит от концентрации серной кислоты, гидродинамических условий и анодного потенциала. Установлено влияние анодной поляризации на состав и структуру активного покрытия. Высказано предположение о влиянии сульфат-анионов на анодный процесс и процесс образования озона. Оценены кинетические характеристики электродного процесса и коррозионная устойчивость анодов при электролизе в сернокислых электролитах.

Библиогр. 15 назв., ил. 8.

УДК 532:135

Ещенко Л. С., Коробко Е. В., Бедик Н. А. Получение высокодисперсного гидратированного оксида алюминия как наполнителя электрореологических суспензий // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 175—182.

Исследованы электрореологические суспензии, где в качестве наполнителя использовали пептизированный и непептизированный гидратированный оксид алюминия, полученный золь-гель методом с последующей термообработкой. Показано, что суспензии на основе пептизированных образцов, а также образцов, содержащих дополнительно адсорбированную воду, отличаются высокими значениями проводимости, что обусловлено наличием на поверхности частиц дисперсной фазы избыточной концентрации ионов водорода.

Библиогр. 8 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Александрова Е. Н., Ивашкевич О. А. Синтез, физико-химические свойства и цитотоксическая активность комплексных соединений платины(II) и палладия(II) с N-замещенными бистетразолилдиазенами // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 185—191.

Впервые изучено взаимодействие тетрахлороплатинита калия и хлорида палладия(II) с N-замещенными бистетразолилдиазенами. Найдено, что бис(1-метилтетразол-5-ил)дiazен (L^1) и бис(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)дiazен (L^2) взаимодействуют с K_2PtCl_4 и $PdCl_2$ в водно-спиртовых средах при pH 7 с образованием ярко окрашенных комплексов *цис*- $MLCl_2$. Состав, строение и свойства комплексных соединений охарактеризованы с помощью элементного и комплексного термического анализа, а также ИК- и УФ-спектроскопии. Определение цитотоксической активности комплексов *in vitro* по отношению к культуре опухолевых клеток HeLa показало, что комплекс PtL^1Cl_2 проявляет цитотоксичность, близкую к таковой для цисплатина.

Библиогр. 7 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК 541.49:546.9+547.796.1

Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез, строение и цитотоксическая активность тетразолсодержащих аналогов цисплатина и их *транс*-изомеров // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 192—200.

1-Метил-, 1-фенил- и 2-метил-5-аминотетразолы, а также 1-(2-гидроксиэтил)тетразол взаимодействуют с K_2PtCl_4 в водных средах с образованием кристаллических комплексов *цис*- PtL_2Cl_2 с высоким выходом. В аналогичных условиях 2-*трет*-бутил-5-аминотетразол образует комплекс *транс*- PtL_2Cl_2 . Комплексы *транс*- PtL_2Cl_2 также получены перекристаллизацией *цис*-изомеров из ацетонитрила либо взаимодействием соответствующих тетразолов с хлоридом платины(II). Полученные комплексные соединения охарактеризованы с помощью элементного и термического анализа, а также ИК-спектроскопии в области 4000—50 cm^{-1} . Методом РСА установлена структура комплекса *транс*- PtL_2Cl_2 (где L — 1-(2-гидроксиэтил)тетразол). *In vitro* определена цитотоксическая активность комплексов по отношению к культуре опухолевых клеток HeLa.

Библиогр. 26 назв., ил. 1, табл. 3.

УДК 547.256.2

Пискун Ю. А., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. Исследование состава комплексов высших магнийалюминийалкилов методами ЯМР спектроскопии, криоскопии и жидкостной хроматографии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 200—206.

Комплексы магнийалюминийалкилов ($\text{Al}_n\text{Mg}_m\text{R}_{3n+2m}$, где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $n/m = 0,5-30$) изучены методами жидкостной хроматографии, криоскопии и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{27}Al . Показано, что комплексы различного состава в ароматических углеводородах диссоциируют на мономеры AlR_3 , MgR_2 и AlMgR_5 , а степень их диссоциации является функцией состава (n и m) и длины алкильного радикала, что подтверждается всеми использованными методами исследования.

Библиогр. 15 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.15:547.475.2

Бринкевич С. Д., Шадыро О. И. Влияние аскорбиновой кислоты и ее производных на радиационно-индуцированные превращения оксигенированного этанола и его водных растворов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 206—212.

Представленные в работе данные свидетельствуют о том, что в эквимольных с этанолом концентрациях тестируемые соединения за счет акцептирования радикальных продуктов радиолиза воды эффективно подавляют радиационно-индуцированные превращения этанола в оксигенированных водных растворах. При увеличении концентрации этанола аскорбиновая кислота способна за счет восстановления, а 5,6-О-изопропилидил-2,3-О-диметиласкорбиновая кислота — за счет окисления α -гидроксиэтильных радикалов снижать выходы основных продуктов радиолиза оксигенированного этанола и его водных растворов при pH 7.

Библиогр. 11 назв., табл. 1.

УДК 541.49

Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Гресь А. Т., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Шадыро О. И. Комплексообразование Cu(II) , Mn(II) и Fe(II) с фосфонатными производными дифенолов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 212—217.

Методом потенциометрического титрования изучено комплексообразование ионов Cu(II) , Mn(II) и Fe(II) с фосфонатными производными дифенолов в водно-этанольном растворе; рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов. Определены элементный состав и физико-химические характеристики металлокомплексов, а также состав и геометрия их координационных узлов.

Библиогр. 9 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 541.49

Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Ушаков Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Ксендзова Г. А., Сорокин В. Л., Шадыро О. И. **Синтез и свойства комплексов Bi(III) с производными аминифенолов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2008. С. 217—223.

Разработана методика синтеза и выделения комплексов Bi(III) с дисульфид-2-аминотиофенолом и N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-N'-фенилмочевинной в кристаллической форме; определен их состав, физико-химические характеристики, а также состав и строение координационных узлов. Установлено, что координационный полиэдр комплексов является биядерным анионом $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$, с которым органические лиганды связаны в протонированной форме. Проведен фармакологический скрининг и установлена умеренная антифунгальная активность синтезированных комплексов Bi(III).

Библиогр. 8 назв., ил. 3, табл. 3.

УДК 577.175.5

Фалетров Я. В., Фроленков К. А., Рябикова В. В., Фролова Н. С., Рудая Е. В., Шкуматов В. М. **Исследование 1-фенилтетразолов как потенциальных ингибиторов цитохромов P450** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 223—228.

Проведена оценка потенциальной способности нескольких производных 1Н-фенилтетразола выступать в качестве ингибиторов цитохромов P450_{scs} и P450_{c17}. Величины частичных зарядов на N-атомах группы аналогичных гетероциклических соединений, рассчитанных полуэмпирическими квантово-химическими методами, подтверждают возможность образования координационной связи между N-атомом в положении 3 1Н-тетразол-1-ильного и особенно 5-амино-1Н-тетразол-1-ильного фрагментов с Fe гема P450. Согласно результатам докинга все исследованные производные тетразола могут занимать активные центры P450_{c17} и P450_{scs}, причем их гетероциклические фрагменты располагаются вблизи их гемовых групп. Однако исследованные тетразолы демонстрируют худшие параметры взаимодействия с P450_{scs} (по данным спектрофотометрического титрования) и ингибирования 17 α -гидроксирования прогестерона P450_{c17}, находящихся в составе трансгенных дрожжей, по сравнению с известными ингибиторами P450 (флуконазол, кетоконазол). Полученные данные указывают на необходимость дальнейшей разработки и оптимизации структур потенциальных ингибиторов P450 на основе 1Н-тетразолов и их 5-аминопроизводных.

Библиогр. 16 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 577.152.1+534.29-7/-8

Чернявский Е. А., Фролова Н. С., Рудая Е. В., Шкуматов В. М. **Ультразвук и трансгенные микроорганизмы** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 229—234.

Впервые исследовано воздействие ультразвука на клетки трансгенных микроорганизмов *Y. lipolytica*, синтезирующих цитохром P450_{c17}. Определены оптимальные режимы УЗ обработки, сопровождающиеся повышением функцио-

нальной активности трансгенных дрожжей на 40 %. Использование индуктора гексадекана и предварительной УЗ обработки субстрата позволило достичь 98 % биотрансформации прогестерона в 17 α -гидроксипрогестерон.

Библиогр. 16 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 37.016:54

Аршанский Е. Я. Методология отбора и конструирования содержания школьного химического образования на основе культурологической концепции // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 237—242.

Рассматривается сущность и возможности взаимного использования системно-структурного, интегративного, компетентностного и личностно-деятельностного методологических подходов при отборе и конструировании содержания школьного химического образования на основе культурологической концепции.

Библиогр. 10 назв., ил. 1.

УДК 547:371

Красицкий В. А., Шиманович И. Е. Организация самостоятельной работы студентов, контроль и диагностика усвоения знаний при модульном обучении химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 243—248.

Обсуждается роль самостоятельной работы студентов при блочно-модульном обучении химии и система ее организации на кафедре общей химии и методики преподавания химии Белорусского государственного университета. Рассматривается комплекс мероприятий по реализации самостоятельной работы студентов и ее методическое обеспечение, включающее нормативные, контролирующие и диагностические материалы.

Библиогр. 5 назв., ил. 1.

УДК 54(07)

Калмыкова О. Ю. Разработка методического сопровождения семинара-практикума по общей и неорганической химии на основе адаптивной системы // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 248—253.

Представлена методическая система обучения химии, направленная на формирование потенциала индивидуально-личностных качеств студентов. Рассматриваются основные элементы семинара-практикума по общей и неорганической химии в вузе.

Библиогр. 8 назв.

УДК 372.016:54

Голуб Н. М., Подоляк О. С., Василевская Е. И. Место и роль дисциплин химического цикла при подготовке преподавателей на биологическом факультете университета // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 253—260.

В работе представлен сравнительный анализ номенклатуры, места и объема химических дисциплин в учебных планах подготовки преподавателей химии-

биологии на биологическом факультете Брестского государственного университета им. А. С. Пушкина за период 2004/05—2008/09 учебные годы. Показано, что модернизация цикла химических дисциплин в соответствии с образовательными стандартами нового поколения 2008 г. позволила изменить соотношение различных форм организации учебной деятельности, прежде всего, путем увеличения доли самостоятельной работы студентов. Рассмотрены некоторые подходы к отбору содержания химических курсов для студентов биологического факультета.

Библиогр. 11 назв., табл. 1.

УДК 378:54.4

Суханкина Н. В. Тенденции развития высшего химического образования в европейском регионе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 261—266.

Рассматриваются общие тенденции развития высшего химического образования в европейском регионе: актуализация химического образования, углубление интеграции химического образования с наукой и производством, развитие диверсификационных процессов, усиление фундаментальности университетского химического образования при подготовке студентов по различным направлениям (научно-исследовательским, педагогическим, технологическим), повышение массовости высшего химического образования, интернационализация, информатизация.

Библиогр. 7 назв., табл. 1.

УДК 37. 016: 54

Мякинник Т. Н. Научно-методическое обеспечение как средство самоуправления учебной деятельностью учащихся при обучении химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 266—272.

Рассмотрены подходы к анализу учебной деятельности: психологический, методологический, психолого-методологический. Изучен генезис образования как последовательного расширения видов опыта, которые предстоит освоить учащемуся. Представлен структурно-функциональный аспект концептуальной модели самоуправления учебной деятельностью учащихся. Рассмотрена актуальность проблемы научно-методического обеспечения самоуправления учебной деятельностью учащихся. Показаны функциональные возможности средств обучения, на основании чего определены адекватные каждой функции компоненты УМК. Описаны отдельные компоненты УМК по химии и методы работы с ними.

Библиогр. 13 назв., табл. 2.

УДК 37.016:54

Огородник В. Э. Возможности использования практико-ориентированных ситуационных задач в курсе методики обучения химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 272—278.

Рассматривается сущность, роль и пути использования практико-ориентированных ситуационных задач в модульном варианте лабораторного практикума

по методике обучения химии, раскрываются принципы проектирования таких задач, приводятся конкретные примеры.

Библиогр. 5 назв.

УДК 547 (075.8)

Лахвич Ф. Ф., Судник Ю. А., Крумина А. А. **Теория и практика построения препаративного практикума по органической химии в подготовке преподавателей химии** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 279—286.

На основе сравнительного анализа учебных программ и пособий выявлены разные виды практикумов по органической химии, установлена их взаимосвязь с различными типами органического синтеза. Проведено теоретическое обоснование построения эффективного синтетического практикума по органической химии для студентов педагогических вузов на основе принципов рационализации, экологизации, универсализации, минимизации и экономизации с использованием технологии полумикросинтезов.

Библиогр. 24 назв., ил. 1, табл. 3.

УДК 547 (075.8)

Лахвич Ф. Ф., Травникова О. М. **Технология конденсированной визуализации в процессе изучения органической химии** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 286—294.

В работе изучена эффективность инновационной образовательной технологии, в основе которой лежит последовательное введение (от абстрактного к предметно-химическому) инструктивно-обучающих схем, содержащих предельно сжатую «химическую» информацию. Система включала следующую последовательность подачи материала: формально-логическая схема→формально-абстрактная химическая схема→формально-предметная химическая схема; формально-логическая схема→формально-абстрактная химическая схема→формально-предметная химическая схема. Исследование показало эффективность использования технологии конденсированной визуализации на 2-й и 3-й ступенях средней школы. Внедрение данной технологии представляет обобщенную модель графической визуализации, выступающей в качестве методологической и дидактической основы структурирования и содержательного наполнения современного курса органической химии.

Библиогр. 14 назв., ил. 6, табл. 1.

ABSTRACTS

Mazheika A. S., Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. **Quantum chemical study of Ag_n ($n = 4, 8$) adsorption on (110) surface of rutile TiO_2** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 9—18.

A quantum chemical study of silver tetramer and octamer adsorption on (110) surface of stoichiometric rutile has been carried out using periodic DFT calculations. It has been shown that the most preferable adsorption sites are the hollows between chain oxygen atoms. In this case the interaction is realized through the overlap between cluster's HOMO and d -orbitals of five coordinated Ti atoms. In addition, there is a weaker interaction between silver atoms and the chain oxygen atoms. This interaction leads to deformation of silver cluster during adsorption.

Nichick M. N., Voitekhovich S. V., Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A. **Synthesis of gold nanoparticles using 1-monosubstituted 5-mercaptopotetrazoles** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 18—25.

1-R-5-Mercaptopotetrazoles has been proposed as a novel capping agents for stabilization of gold nanoparticles. Using mercaptopotetrazoles provided the possibility to obtain stable gold nanoparticles with narrow size distribution. The size of nanoparticles depends on the nature of substituent R. Synthesized nanoparticles have been investigated by transmission electron microscopy, X-ray analysis, optical and IR-spectroscopy, thermogravimetry.

Ivanets A. I., Rat'ko A. I., Azarov S. M., Morozov E. A. **Ferrous oxidation catalyst based on modified coarse porous silicate ceramics** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 25—33.

Catalysts for ferrous(II) ion oxidation in aqueous environment have been obtained and investigated. Such catalysts are based on ultra coarse porous silicate ceramics coated with manganese dioxide as an active catalytic phase. It has been shown that ultra coarse porous silicate ceramics with optimal properties can be obtained using two treatments with silica sol. Reagent free water purification method has been devised and laboratory facilities introduced. This water purification system consists of ceramic matrix catalyst and quartz sand loading as a filtration media. The combination of catalysis and depth filtration appeared to remove the dissolved iron below 0.3 ppm, that corresponds to potable water sanitary codes.

Krutko E. N., Kulak A. I. Composite photocatalysts based on mesoporous aluminum phosphate modified by nanosized titanium dioxide particles // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 33—41.

Composite photocatalysts based on mesoporous aluminium phosphate and titanium dioxide nanoparticles have been synthesized and their photocatalytical activity in the process of Rhodamine C dye photodestruction has been determined. The surface structure and phase composition of the photocatalysts were studied with the use of XRD, BET, SEM, FTIR and solid state ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy. A marked interaction between aluminophosphate carrier and TiO_2 nanoparticles was revealed. It appears in an increase of octahedral coordinated aluminum, a local deformation of $\text{Al}(\text{OP})_4$ and $\text{P}(\text{OAl})_4$ tetrahedrons, predominant crystallization of aluminum phosphate in tridymite phase and in inhibition of anatase—rutile phase transformation.

Bekish Y. N., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Gaevskaya T. V. Corrosion behavior of electrodeposited boron-containing nickel coatings // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 42—50.

Features of electrochemical behavior and corrosion resistance in chloride-containing medium for nickel-boron coatings with different boron content were studied using electrochemical impedance spectroscopy and polarization measurements. It has been shown that corrosion stability of polycrystalline Ni—B coatings is considerably higher than X-ray amorphous ones. Ni—B coating with 4 at. % of boron has maximal corrosion stability.

Savitskaya T. A., Pankov V. V., Kimlenka I. M., Semchenko A. V., Gaishun V. E. Rheological properties of silica hydrosols modified by salts of metals // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 51—56.

Sols based on tetraethoxysilane (TEOS) modified by Fe, Ni, Zn salts and pyrogenic silica have been synthesized. The rheological properties of sols have been investigated. The salts addition has been found to increase the viscosity of initial TEOS sol and hybrid TEOS/silica sol. The viscosity of sols heightens with the growth of salt concentration. The salt addition has been shown to reduce the size of sol particles from 85 to 60 nm. The effect of temperature on the rheological properties of sols has been investigated. The values of the viscous flow activation energy have been found to be low: 20 kJ/mol for initial TEOS sol and 24 kJ/mol for sol modified by salts.

Ivanets M. G., Nevar T. N., Savitskaya T. A., Grinshpan D. D. Surface morphology and porous structure of carbon sorbents // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 56—63.

The characteristics of surface morphology and porous structure of thermo-expanded graphite, fibrous carbon adsorbent (AUT-MI) and powder wood activated carbon (original and modified) are presented. AUT-MI consists of microporous

microfibrils with a beanlike cross section. Wood activated carbon consists of the particles of indefinite shape and sieve structures with cylindrical bores. There are both micro- and mesopores in the porous structure of the original and modified samples. Thermoexpanded graphite is a nonporous sorbent with the flake particles of the lamellar structure. The capacity of the activated carbon sorbents studied in this work to adsorb anionic surfactants from aqueous solutions was observed to be much greater than that of thermoexpanded graphite.

Krul G. L., Lesnikovich A. I., Selevich A. F. // Thermal behaviour of the system $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ // Sviridov reading. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 63—67.

Thermal behaviour of the system $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ at the temperature of 300 and 400 °C at the molar ratio $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 6, 1 : 10$ and $1 : 16$ has been investigated. Optimal conditions for obtaining $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ and $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)$ have been established. Thermal behaviour of synthesized compounds within the temperature range of 30—600 °C has been studied. It was shown that high thermal stability of the investigated double ammonium-containing cyclooctaphosphate and polyphosphate allows their use as special additives to polyamide-6.

Abramovich E. A., Lesnikovich A. I., Selevich A. F. // Crystallization of bismuth phosphates in the system $\text{Bi}(\text{OH})_3-\text{NH}_4\text{PO}_3$ // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 67—70.

Thermal behaviour of the system $\text{Bi}(\text{OH})_3-\text{NH}_4\text{PO}_3$ at the temperature of 300 and 400 °C at the molar ratio $\text{Bi}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4, 1 : 6$ and $1 : 10$ has been investigated. Optimal conditions for obtaining double cyclotetraphosphate $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, double polyphosphate $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, polyphosphate $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ and ultraphosphate $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ have been determined. It is found that an increase in the temperature and/or in the duration of the reaction causes a consecutive crystallization of bismuth phosphates in the following order: $\text{BiNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{BiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$.

Selevich A. F., Ivashkevich D. O., Lesnikovich A. I. Crystallization of lutecium phosphates in the system $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 70—79.

Phase equilibria in the open $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ system have been studied within the temperature range of 20—300 °C at the molar ratio $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Lu}_2\text{O}_3 = 5 : 1$ using the thin-layer technique (TLT). Conditions for obtaining seven novel and one known lutecium phosphates have been determined. Novel compounds have been isolated, identified and characterized by chemical analysis, XRD of powder samples and thin-layer chromatography. It has been found that an increase in temperature and/or decrease in water content cause a consecutive crystallization of lutecium phosphates within the temperature range of 20—300 °C in the following order: $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (metastable), $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuH}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Lu}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, LuHP_2O_7 , $\text{Lu}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3-\text{A}$ or $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3-\text{C}$ (metastable) and $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3-\text{II}$.

Selevich K. A., Khurs K. I., Lesnikov A. I., Selevich A. F. Thermal behaviour of ytterbium monophosphate-diphosphate $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 79—83.

Thermal behaviour of an acid mixed-anion ytterbium monophosphate-diphosphate $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ has been investigated within the temperature range of 30—1000 °C. It was found that the compound decomposes above 400 °C with the formation of a mixture of ytterbium polyphosphate $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ (the form C) and a new crystal form of ytterbium monophosphate YbPO_4 (tetragonal unit cell with $a = 6,855(1)$, $c = 17,464(1)$ Å) which undergoes a polymorphic transformation at 830 °C. Final product of heating is a mixture of $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ —C and well-known tetragonal YbPO_4 .

Sviridov D. V., Sviridova T. V., Belanovich A. L. Electrochemical modification of nickel surface by molybdic acid polycondensation products // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 83—89.

It has been shown that the optical selectivity of the light-adsorbing coating based on nickel-modified nanoporous alumina can be enhanced by electrochemical deposition onto nickel of non-stoichiometric molybdenum oxide from the molybdic acid. The capsulation of deposited partly-reduced molybdenum oxide by closing the pores in alumina ensures the long-term stability of the resultant light-adsorbing coating.

Skorb E. V., Sviridova T. V., Sviridov D. V. Investigation on the corrosion behaviour of electrodeposited composites $\text{Ni V}_2\text{O}_5$ and $\text{Ni V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ by scanning electrochemical microscopy // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 89—96.

The corrosion behaviour of electrochemically-derived composite $\text{Ni V}_2\text{O}_5$ was investigated with the use of gravimetric method and scanning vibration electrode technique. It has been shown that the corrosion resistance of composite coatings can be enhanced more than two-fold by means of deposition of MoO_3 shell over V_2O_5 particles which operates as the source of molybdate ions (corrosion inhibitor).

Karpushenkov S. A., Kulak A. I., Poznyak S. K., Shchukin G. L. Forming coatings of aluminium oxide on iron by microarc anodizing // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 96—103.

Characteristics of the process of iron microarc anodizing in aluminate electrolyte have been studied. The effect of galvanic luminescence has been detected which is characterized by three stages of the sharp growth in photon emission intensity. It was established that the magnitude of galvanic luminescence response increases in 7 times and more with the voltage enlargement from 30—40 V to 260—300 V. It has been shown that the galvanic luminescence has a pulse-periodic response, whereas acoustical fluctuations have a background noise (cavitation) nature.

Poloyko D. D., Bashkirov L. A., Truchanov S. V., Lobanovski L. S. **Crystal structure and magnetic properties of high coercive ferrites $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ in the temperature range of 6–308 K at the magnetic fields up to 14 T** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 104–109.

Crystal structure, saturation magnetization, coercive force, residual magnetization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) ferrites in the temperature range of 6–308 K at the magnetic fields up to 14 T is investigated. It has been found that single-phase samples are formed at the substitution degree x up to 0.3. Lattice parameter of hexagonal structure a directly increases, lattice parameter c and unit cell volume V directly diminish with the enlargement of the substitution degree x that is typical of single-phase samples. It has been shown that saturation magnetization and coercive force have greater values for ferrites with the substitution degree $x = 0.1$ and 0.2 than for $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ in the temperature range of 6–308 K.

Lubinski N. N., Petrov G. S., Bashkirov L. A., Ivanova E. V., Velichko I. A., Kandidatova I. N. **Structure and electrophysical properties of cobalt praseodymium cobaltites nonstoichiometric on cobalt** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 109–115.

Ceramic samples of cobalt nonstoichiometric praseodymium cobaltites $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) were prepared. It is shown that all they crystallize in cubic perovskite structure. Electrical conductivity (σ) and thermo-EMF coefficient (S) were measured in air at 300–1050 K. Values of electrical conductivity activation energy were calculated. It is found that the temperature dependence of S has non-monotonous character. On the basis of power factor values a conclusion about prospects of practical usage of some praseodymium cobaltites as thermoelectrical materials is made.

Reva O. V., Vorobyova T. N. **Palladium electroless plating from stable solutions on dielectrics and semiconductors** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 115–124.

The method of palladium electroless plating on the substrates differing in their chemical nature and surface morphology such as alumina, silicate glass, silicon mono crystals has been suggested. The possibility to plate palladium films 2.5–5.0 μm thick on nonmetallic substrates with a smooth surface has been shown for the first time. It is determined that the enlargement of palladium grains with the film growth is an important reason of adhesion weakening. The method of palladium film deposition providing the constancy of fine grained film microstructure at different stages of the film growth and of the film thickness enlargement by the addition of monoethanol amine and sulfosalicylic acid into the plating solution has been found. It is established that the addition of monoethanol amine into the solution increases the solution stability and the rate of palladium plating.

Vrublevskaya O. N., Vorobyova T. N. Electroless plating of palladium—nickel alloy from ethylenediamine solutions // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 124—131.

Peculiarities of electroless plating of palladium—nickel alloy from stable hypophosphite ethylenediamine solutions have been investigated. Simple and effective method of the alloy composition control has been found based on the pH varying in the solution. It was established that pH lowering from 12 to 7.6 stimulates a decrease in the partial rate of palladium reduction and provides the enrichment of the alloy with nickel from 0.3 to 82 at. %. It has been shown that all deposited films contain amorphous palladium and sometimes the phases of solid palladium solution in nickel and Ni_3P . The depolarization effect of palladium and nickel ion reduction by hypophosphite at their simultaneous presence in the solution and the diminution of the yield of hydrogen reduction at the alloying have been established.

Shevchenko G. P., Potapenko L. T., Malachkevich G. E. Influence of heat treatment on structural-phase and spektral-luminescent properties of $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ films // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 131—138.

The peculiarities of structural-phase transformations in $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ films at their heat treatment have been studied. The influence of these transformations on spectral and luminescent properties of the films has been investigated. Optical spectroscopy data have shown that $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Au}$ film heat treatment in air causes the formation of Au nanoparticles only at 800 °C when the maximum of a surface plasmon absorption at $\lambda_{\text{max}} \approx 516$ nm appears. According to XRD data xerogels with the same composition remain amorphous after heat treatment at the above indicated temperature. Possibly, the phase of gold is not detected on the reason of small sizes of Au particles.

The luminescence of Eu^{3+} ions in $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ transitions ($\lambda_{\text{max}} \approx 615$, 545 and 490 nm accordingly) is observed at UV-excitation which is inherent to the initial films. An increase in treatment temperature to 800 °C at which Au nanoparticles are formed leads to disappearance of Eu^{3+} luminescence from states higher than $^5D_0$ state and to appreciable change in branching coefficients of luminescence in the $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ transition. Besides, an intensive wide luminescence band with $\lambda_{\text{max}} \approx 350$ nm appears with a long-wavelength shoulder which lasts up to 600 nm. The mechanism of gold influence on the luminescence of investigated films is discussed.

Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., Prudnikov A. V., Ivashkevich L. S., Korzhik M. V., Mechinsky V. A. Colloidal-chemical synthesis of cerium-activated aluomoyttrium garnet to produce transparent ceramics // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 138—146.

The processes of production of highly dispersed Ce^{3+} -activated aluomoyttrium (YAG/Ce) powder for high-density ceramics formation were investigated. X-ray diffraction analysis, EM, IR and UV-VIS spectroscopy were used to study the

influence of pH upon the completeness of co-precipitation of yttrium and aluminum hydroxides as YAG/Ce precursors, as well as the effect of their aging, drying and heat treatment conditions on the dispersion and aggregation degree of the YAG/Ce powders produced. The type of precipitation agent and the aging time were found to be the main factors governing the degree of dispersion of YAG/Ce powders. The YAG/Ce sample produced using ammonia as a precipitation agent was shown to be characterized by the presence of minor YAlO_3 phase and it is comprised of particles ≤ 80 nm in size which form aggregates up to 5 μm in size. The additional dispersing for 15 hours using planetary mill is necessary to produce high-density ceramics from this sample. The YAG/Ce sample produced by precipitation with ammonium hydrocarbonate is comprised of ≤ 60 nm-sized particles forming aggregates ~ 2 μm in size and does not require any dispersing. Ceramics based thereon is characterized by a small concentration of pores and better sinterability. The method for synthesis of «core(SiO_2) — shell(YAG/Ce)» type particles was developed.

Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S. X-ray powder diffraction investigation of superstructures of C-type polyphosphates $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 147—153.

Capability of X-ray powder diffraction for crystal structure characterization of polyphosphates $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ of C-type, adopting superstructure with tripled cells, has been investigated. Simulated powder patterns of basic structure and superstructure of indium polyphosphate, $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, were used for this purpose. It was shown that the Rietveld refinement allowed the obtaining of adequate results when using soft restrains on P—O bonds of polyphosphate chains.

Radkevich T. I., Sankevich N. A., Trifonova A. N., Radkevich A. V., Mechkovsky S. A. Proton barriers in the systems «highly dispersed functional polymer — solution of electrolyte» // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 153—160.

Influence of the ions of alkaline and alkali-earth metals on protolytic properties of alkylresorcinol resins and humic acids has been studied. An estimation of non-linearity of relationship between proton activity of liquid phase and the degree of conversion from protonated sorbent forms to metal forms (Gregor functions) was made. Three pH regions with similar values of non-linearity parameter were defined. The influence of ion radii of metals on the values of these parameters was examined. These parameters show protolytic buffer properties of ion-exchange materials.

Murashkevich A. N., Alisiyonok O. A., Zharsky I. M. Preparation and investigation of titania hydrosol // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 161—166.

Methods of titanium tetrabutoxide hydrolysis and peptization of hydrated titania precipitated from solutions of titanium trichloride and titanium tetrachloride in the presence of nitric acid were used to obtain titania hydrosols with the particle size 10—20 nm and TiO_2 concentration up to 40 wt. % at the usage of titanium tetrabutoxide and intermediate drying of sol at 20—25 °C and up to

1.5—5.8 wh. % at the usage of inorganic precursors. It has been determined that according to technical and economic indices titania hydrosol preparation by peptization of the sediment previously precipitated from titanium trichloride and titanium tetrachloride solutions at low pH values is the most prospective. In this case it is possible to prepare pure sol within 4—5 days while the duration of the process at the usage of organic precursors is twice longer. The rate of peptization increases with the enlargement of the acid quantity in the sol but its stability diminishes at these conditions. Aggregative stability of sols can be raised by introduction of zirconium nitrate at the stage of peptization.

Bolvako A. K., Chernik A. A., Zharsky I. M. Electrochemical behavior of $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ in sulfuric electrolytes // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 166—174.

The behaviour of anodic materials on the basis of $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -composition in solutions of sulphuric acid has been studied. It has been determined by methods of cyclic voltammetry, the rotating disk electrode, scanning electron microscopy and XRD that electrocatalytic activity of electrodes in the anodic process depends on sulphuric acid concentration, hydrodynamic conditions and an anode potential. The effect of anodic polarization on the composition and structure of the active coating has been revealed. It was supposed that sulfate anions influence on the anodic process and ozone formation. The kinetic characteristics of the electrode process and also corrosion stability of anodes at the electrolysis in sulphuric acid solutions has been evaluated.

Eschenko L. S., Korobko E. V., Bedik N. A. Preparation of highly disperse aluminum hydrated oxide as a filler for electrorheological fluids // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 175—182.

The electrorheological fluids based on peptized and unpeptized aluminum hydrated oxide synthesized by sol-gel method with subsequent thermal treatment are investigated. It is shown that the fluids based on peptized samples as well as samples containing the additionally adsorbed water are characterized by high conductivity due to the presence of an excess concentration of protons on the surface of the disperse phase particles.

Serebryanskaya T. V., Gaponik P. N., Aleksandrova E. N., Ivashkevich O. A. Synthesis, physico-chemical properties and cytotoxicity of new platinum(II) and palladium(II) complexes with N-substituted bistetrazolyldiazenes // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 185—191.

The complexation of N-substituted bistetrazolyldiazenes with platinum(II) and palladium(II) chlorides was investigated for the first time. Bis(1-methyltetrazol-5-yl)diazene (L^1) and bis(1-*tert*-butyltetrazol-5-yl)diazene (L^2) were shown to react with K_2PtCl_4 and PdCl_2 in water-ethanol mixture giving bright coloured *cis*- MLCl_2

complexes. Structure and properties of compounds obtained were characterized by means of elemental and thermal analysis, IR- and UV-spectroscopy. As a result of cytotoxicity screening *in vitro* PtL^1Cl_2 complex was shown to be almost as high cytotoxic as cisplatin.

Serebryanskaya T. V., Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Synthesis, structure and cytotoxicity of tetrazole-containing cisplatin analogues and their trans-isomers // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 192—200.

1-Methyl-, 1-phenyl- and 2-methyl-5-aminotetrazoles as well as 1-(2-hydroxyethyl)tetrazole were shown to react with K_2PtCl_4 in water or water-ethanol mixture to give crystalline complexes *cis*- PtL_2Cl_2 in high yield. In analogous conditions 2-*tert*-butyl-5-aminotetrazole forms *trans*- PtL_2Cl_2 complex. Complexes *trans*- PtL_2Cl_2 were also obtained by recrystallization of *cis*-isomers from acetonitrile and by the reaction of platinum(II) chloride with corresponding tetrazoles. Obtained compounds were characterized by means of elemental and thermal analysis, as well as IR-spectroscopy in the region $4000\text{—}50\text{ cm}^{-1}$. The structure of *trans*- PtL_2Cl_2 (L —1-(2-hydroxyethyl)tetrazole) complex was established by X-ray analysis. Cytotoxicity of complexes was determined *in vitro* on HeLa cell line.

Piskun Y. A., Gaponik L. V., Kaputsky F. N. Investigation of the complexes of metalloorganic compounds by NMR spectroscopy, cryoscopy and liquid chromatography // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 200—206.

The complexes of magnesium-aluminium alkyls ($\text{Al}_n\text{Mg}_m\text{R}_{3n+2m}$, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{—C}_{10}\text{H}_{21}$, $n/m = 0.5\text{—}30$) have been investigated by spectroscopy NMR ^1H , ^{13}C and ^{27}Al , cryoscopy and liquid chromatography. It was found, that this complexes dissociate in hydrocarbon medium on individual AlR_3 and MgR_2 . It was shown that the degree of dissociation is a function of complex composition (m and n) and the length of alkyl radical.

Brinkevich S. D., Shadyro O. I. The effect of ascorbic acid and its derivatives on radiation-induced transformations of oxygenated ethanol and its aqueous solution // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 206—212.

The data presented indicate the ability of test compounds in equimolar with ethanol concentrations to suppress the radiation induced transformations of ethanol in oxygenated aqueous solutions due to the interaction with radical water radiolysis products. When ethanol concentration is increased, ascorbic acid is capable due to the reduction, IDEAA — due to the oxidation of $\alpha\text{-HER}$ to decrease the main radiolysis products of oxygenated ethanol and its aqueous solutions at pH 7.

Koval'chuk T. V., Loginova N. V., Gres' A. T., Polozov G. I., Osipovich N. P., Chernyavskaya A. A., Shadyro O. I. Complexation of Cu(II), Mn(II) and Fe(II) with

phosphonate derivatives of diphenols // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 212—217.

The complexation of Cu(II), Mn(II) and Fe(II) ions with phosphonate diphenol derivatives in water-ethanol solutions was studied by the method of potentiometric titration. Stability constant of the complexes formed have been calculated. Elemental composition and physicochemical characteristics of metal complexes have been determined, along with the composition and geometry of their coordination cores.

Koval'chuk T. V., Loginova N. V., Ushakov N. V., Polozov G. I., Osipovich N. P., Chernyavskaya A. A., Ksendzova G. A., Sorokin V. L., Shadyro O. I. **Synthesis and properties of Bi(III) complexes with aminophenol derivatives** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 217—223.

The procedure of synthesis of Bi(III) complexes with disulfide-2-thiophenol and N-[3,5-di(*tert*-butyl)-2-hydroxyphenyl]-N'-phenylurea and their separation as crystalline powders was developed, the composition and physicochemical characteristics of the complexes, as well as the composition and structure of coordination cores were determined. It has been found that coordination core of the complexes is binuclear anion $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ bound up with the organic ligands in protonated forms. Pharmacological screening has been carried out, and a moderate antifungal activity of the synthesized Bi(III) complexes has been found.

Faletrov Y. V., Frolenkov K. A., Ryabikova V. V., Frolova N. S., Rudaya E. V., Shkumatov V. M. **Testing of 1-phenyltetrazoles as potential cytochrome P450 inhibitors** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 223—228.

Estimation of possible ability of some 1H-phenyltetrazole derivatives to inhibit cytochromes P450sc and P450c17 was conducted. Partial charge values on N-atoms in a group of analogous N-heterocyclic compounds computed by semi-empirical methods confirm a possibility of coordination bond formation between N-atom in the third position of 1H-tetrazol-1-yl and especially 5-amino-1H-tetrazol-1-yl moieties and Fe of P450 heme. According to obtained docking results, all tested tetrazolic compounds can occupy the active sites of P450c17 and P450sc and locate their heterocyclic moieties near heme residues of the P450. However, the tetrazoles demonstrated worse parameters of interaction with P450sc (spectrophotometric titration data) and inhibition of progesterone 17 α -hydroxylation by P450c17 in transgenic yeasts cells in comparison with the known P450 inhibitors (ketoconazole, fluconazole). The data obtained point to the necessity of further design and structure optimization of possible P450 inhibitors based on 1H-tetrazol and its 5-amino-derivatives.

Cherniavsky E. A., Frolova N. S., Rudaya E. V., Shkumatov V. M. **Ultrasound and transgenic microorganisms** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 229—234.

The influence of ultrasound on cells of transgenic microorganisms *Y. lipolytica*, which synthesize cytochrome P450c17 is investigated for the first time. Optimal

conditions of ultrasonic processing accompanied by an increase in functional activity of transgenic yeast for 40 % are determined. The use of hexadecane as an inductor and preliminary ultrasonic treatment of a substrate allowed to reach 98 % of progesterone biotransformation into 17 α -hydroxyprogesterone.

Arshansky E. Y. Methodology of selection and construction of the content for secondary school chemical education based on culturological concept // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 237—242.

Integrated application of system-structural, integrative, competence and personal activity methodological principles in content and program development for culturology based school course of chemistry have been discussed.

Krasitski V. A., Shimanovitch I. E. Organisation of students' self-instruction, assessment and diagnostics of knowledge achievements in the modular chemistry teaching // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 243—248.

The role of students' self-instruction in the block-modular chemistry teaching and its implementation system at the department of general chemistry and chemical methodology of BSU are considered. The paper discusses a set of activities in the organization of students' self-instruction and its methodological support including regulatory, supervisory and diagnostic documents.

Kalmykova O. Y. Methodical support based on the adaptive system for organization of a seminar-practical work on general and inorganic chemistry // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 248—253.

Methodical system of training on chemistry in high school directed on formation of personal qualities of students is submitted. The complex of methodical materials necessary for the effective organization of training-cognitive activity of students in different conditions is developed. The structure of a practical seminar on general and inorganic chemistry in high school is discussed.

Golub N. M., Podolyak O. S., Vasilevskaya E. I. Place and role of chemical disciplines in educational process at biological faculty of the university // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 253—260.

Comparative analysis of the nomenclature, place and volume of chemical disciplines in curricula for training of chemistry-biology teachers at the biological faculty of the Brest State University named after A. S. Pushkin is presented for the period of 2004/05—2008/09 academic years. It is shown that modernization of a cycle of chemical disciplines according to the educational standards of new generation of 2008 year permitted to change the parity in various forms of educational process organization by increasing the share of the students' independent work. Some approaches to selection of the contents of chemical courses for students of biological faculty are considered.

Suhankina N. V. **The tendencies of the development of high education in chemistry in the European region** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 261—266.

The general tendencies of the development of high education in chemistry in the European region have been examined that are the actualization of education in chemistry, the deepening of integration between education in chemistry, science and manufacture, the development of diversification processes, the strengthening of fundamentality in chemical education at the training of students in different spheres such as science research, pedagogy, technology, the increase in generality of high education in chemistry, internationalization, computer support in chemistry education.

Myakinnik T. N. **Scientific and methodical support as the means of self-management in educational activity of pupils at chemistry training** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 266—272.

Psychological, methodological and psychologo-methodological approaches to analysis of educational activity have been examined. Genesis of education as the sequent extension of types of the experience that pupils should learn is studied. Structural and functional aspects of conceptual model of self-management in educational activity of pupils are introduced. Topicality of the problem of scientific and methodical self-management support in educational activity of pupils is examined. Functional possibilities of teaching techniques are introduced. Components of the training-methodical complex for the modular course which are adequate to each specified function are identified. Peculiar components of the modular course on chemistry and modes of operation with them are described.

Ogorodnik V. E. **Facilities of the usage of the aligned to practice situational tasks in the course of Chemistry Didactics** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 272—278.

The basic principles of formulation of the aligned to practice situational problems, as well as their application in the modular modification of the laboratory workshop in teaching Chemistry Didactics are discusses in the paper.

Lakhvich T. T., Sudnik Y. A., Krumina A. A. **Teacher education: theoretical background and implementation of modernized organic chemistry lab session** // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 279—286.

The work explores the implementation of the innovative system of practical training in the course of organic chemistry in the Belarusian State Pedagogical University. The theoretical background of training system in terms of basic methodological principles (rationalization, minimization, soft technology, universalization and economization) and synthetic approaches (semimicrosynthetic) is

discussed. We consider that the basic transformation of structure (in terms of differentiation) and basic paradigm of organic chemistry (evaluation of new methodological principles and approaches), as well as the social and institutional changes in the university education generate the need of lab training modernization.

Lakhvich T. T., Traunikava V. M. Condensed visualization technology for teaching organic chemistry // Sviridov readings. Iss. 5. Minsk, 2009. P. 286—294.

This work explores the effectiveness of the innovative highly effective educational condensed visualization technology (CVT) which introduces chemistry information within the academic process in condensed form. The latter interconnects with modeling and visualization techniques as well as with the change in the basic paradigm for chemistry knowledge. We explored theoretically and statistically the problem and it issued the CVT is highly effective both for university and high school levels of chemistry teaching. The basic unit of CVT includes condensed theoretical part based on the original technology according to which the successive introduction of condensed chemical information is presented in the following succession: formal-logic schemes → formal-abstract chemical schemes → formal-subject chemical schemes → basic chemistry information. We consider CVT formalization is acceptable both for high school and university students, and psychologically the latter corresponds to the “commix”-type of mentality familiar to recent generation.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5

I. ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ

<i>Можейко А. С., Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А.</i> Квантово-химическое исследование адсорбции Ag_n ($n = 4, 8$) на поверхности рутила TiO_2 (110).....	9
<i>Ничик М. Н., Войтехович С. В., Лесникович А. И., Ивашкевич О. А.</i> Синтез наноразмерных частиц золота в присутствии 1-монозамещенных 5-меркаптотетразолов.....	18
<i>Иванец А. И., Ратько А. И., Азаров С. М., Морозов Е. А.</i> Катализатор окисления двухвалентного железа на основе модифицированной крупнопористой силикатной керамики	25
<i>Крутько Е. Н., Кулак А. И.</i> Композиционные фотокатализаторы на основе мезопористого ортофосфата алюминия, модифицированного наночастицами диоксида титана	33
<i>Бекиш Ю. Н., Позняк С. К., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.</i> Коррозионное поведение электрохимически осажденных борсодержащих покрытий на основе никеля	42
<i>Савицкая Т. А., Паньков В. В., Кимленко И. М., Семченко А. В., Гайшун В. Е.</i> Реологические свойства гидрозолей кремнезема, модифицированных солями металлов	51
<i>Иванец М. Г., Невар Т. Н., Савицкая Т. А., Гриншпан Д. Д.</i> Морфология поверхности и пористая структура углеродных сорбентов	56
<i>Круль Г. Л., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.</i> Термическое взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{PO}_3$	63
<i>Абрамович Е. А., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.</i> Кристаллизация фосфатов висмута в системе $\text{Bi}(\text{OH})_3—\text{NH}_4\text{PO}_3$	67
<i>Селевич А. Ф., Ивашкевич Д. О., Лесникович А. И.</i> Кристаллизация фосфатов лютеция в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3—\text{P}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$	70
<i>Селевич К. А., Хурс К. И., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.</i> Термическое разложение кислого монофосфата — дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	79

<i>Свиридов Д. В., Свиридова Т. В., Беланович А. Л.</i> Электрохимическое модифицирование поверхности никеля продуктами поликонденсации молибденовой кислоты	83
<i>Скорб Е. В., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В.</i> Исследование коррозионных свойств электроосажденных композитов $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Ni}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ методом сканирующей электрохимической микроскопии	89
<i>Карпушенков С. А., Кулак А. И., Позняк С. К., Щукин Г. Л.</i> Микродуговое формирование алюмооксидных покрытий на поверхности железа	96
<i>Полько Д. Д., Башкиров Л. А., Труханов С. В., Лобановский Л. С.</i> Кристаллическая структура и магнитные свойства высококоэрцитивных ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ при температурах 6—308 К в магнитных полях до 14 Т	104
<i>Лубинский Н. Н., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Иванова Е. В., Величко И. А., Кандидатова И. Н.</i> Структура и электрофизические свойства нестехиометричных по кобальту кобальтитов празеодима	109
<i>Рева О. В., Воробьева Т. Н.</i> Химическое осаждение палладия из стабилизированных растворов на диэлектрические и полупроводниковые подложки	115
<i>Врублевская О. Н., Воробьева Т. Н.</i> Химическое осаждение сплава палладий—никель из этилендиаминовых растворов	124
<i>Шевченко Г. П., Потапенко Л. Т., Малашкевич Г. Е.</i> Влияние термообработки на структурно-фазовые и спектрально-люминесцентные свойства пленок $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Au}$	131
<i>Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Прудников А. В., Ивашкевич Л. С., Коржик М. В., Мечинский В. А.</i> Коллоидно-химический синтез алюмоиттриевого граната, активированного церием, для получения прозрачной керамики	138
<i>Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.</i> Рентгеноструктурное исследование сверхструктур полифосфатов $\text{M}(\text{PO}_3)_3-\text{C}$ методом порошковой дифрактометрии	147
<i>Радкевич Т. И., Санкевич Н. А., Трифонова А. Н., Радкевич А. В., Мечковский С. А.</i> Протонные барьеры в системах высокодисперсный функциональный полимер — раствор электролита	153
<i>Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М.</i> Получение и исследование гидрозолей диоксида титана	161
<i>Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М.</i> Электрохимическое поведение электродов $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в сернокислых электролитах	166
<i>Ещенко Л. С., Коробко Е. В., Бедик Н. А.</i> Получение высокодисперсного гидратированного оксида алюминия как наполнителя электрореологических суспензий	175

II. ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<i>Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Александрова Е. Н., Ивашкевич О. А.</i> Синтез, физико-химические свойства и цитотоксическая активность комплексных соединений платины(II) и палладия(II) с N-замещенными бистетразолилдiazенами.....	185
<i>Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А.</i> Синтез, строение и цитотоксическая активность тетразолсодержащих аналогов цисплатина и их <i>транс</i> -изомеров.....	192
<i>Пискун Ю. А., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.</i> Исследование состава комплексов высших магнийалюминийалкилов методами ямр спектроскопии, криоскопии и жидкостной хроматографии	200
<i>Бринкевич С. Д., Шадыро О. И.</i> Влияние аскорбиновой кислоты и ее производных на радиационно-индуцированные превращения оксигенированного этанола и его водных растворов.....	206
<i>Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Гресь А. Т., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Шадыро О. И.</i> Комплексообразование Cu(II), Mn(II) и Fe(II) с фосфонатными производными дифенолов	212
<i>Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Ушаков Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П., Чернявская А. А., Ксендзова Г. А., Сорокин В. Л., Шадыро О. И.</i> Синтез и свойства комплексов Bi(III) с производными аминифенолов.....	217
<i>Фалетров Я. В., Фроленков К. А., Рябикова В. В., Фролова Н. С., Рудая Е. В., Шкуматов В. М.</i> Исследование 1-фенилтетразолов как потенциальных ингибиторов цитохромов P450	223
<i>Чернявский Е. А., Фролова Н. С., Рудая Е. В., Шкуматов В. М.</i> Ультразвук и трансгенные микроорганизмы	229

III. ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

<i>Аршанский Е. Я.</i> Методология отбора и конструирования содержания школьного химического образования на основе культурологической концепции	237
<i>Красицкий В. А., Шиманович И. Е.</i> Организация самостоятельной работы студентов, контроль и диагностика усвоения знаний при модульном обучении химии	243
<i>Калмыкова О. Ю.</i> Разработка методического сопровождения семинара- практикума по общей и неорганической химии на основе адаптивной системы.....	248

<i>Голуб Н. М., Подоляк О. С., Василевская Е. И.</i> Место и роль дисциплин химического цикла при подготовке преподавателей на биологическом факультете университета	253
<i>Суханкина Н. В.</i> Тенденции развития высшего химического образования в европейском регионе	261
<i>Мякинник Т. Н.</i> Научно-методическое обеспечение как средство самоуправления учебной деятельностью учащихся при обучении химии	266
<i>Огородник В. Э.</i> Возможности использования практико-ориентированных ситуационных задач в курсе методики обучения химии.....	272
<i>Ляхвич Ф. Ф., Судник Ю. А., Крумина А. А.</i> Теория и практика построения препаративного практикума по органической химии в подготовке преподавателей химии	279
<i>Ляхвич Ф. Ф., Травникова О. М.</i> Технология конденсированной визуализации в процессе изучения органической химии	286
Рефераты	295
Abstracts	310

Научное издание

**СВИРИДОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ**

Сборник статей

Выпуск 5

В авторской редакции

Технический редактор *Г. М. Романчук*
Корректоры *Л. Н. Масловская, Н. П. Ракицкая*
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Ответственный за выпуск *А. Г. Купцова*

Подписано в печать 18.12.2009. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Гарнитура SchoolBook. Печать офсетная. Усл. печ. л. 26,45 + 0,16 вкл.
Уч.-изд. л. 23,96 + 0,11 вкл. Тираж 150 экз. Зак. 1325.

Белорусский государственный университет.
ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.
220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.

**Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 5 / редкол. : Т. Н. Воробьева
С24 (отв. ред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2009. — 326 с. : ил.
ISBN 978-985-518-262-8.**

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

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

**УДК 54(082)
ББК 24я43**