



ХИМИЯ В БЕЛОРУССКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ (Современное состояние исследований)

Итоги исследований в области химии в Белорусском государственном университете имени В. И. Ленина со времени организации первых химических кафедр (1921) до конца семидесятых годов рассмотрены в ряде публикаций [1—6]. В данной статье приведена краткая характеристика основных результатов исследований, выполненных в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем при Белгосуниверситете имени В. И. Ленина и на химическом факультете за последнее десятилетие.

Институт и химический факультет представляют собой единое учебно-научное объединение, которое располагает значительным научным потенциалом. В настоящее время в институте — более 160 научных сотрудников, из них 78 кандидатов наук и 2 доктора (кроме того 7 докторов, сотрудников факультета, руководят научными исследованиями института). На химическом факультете работают около 120 преподавателей и научных сотрудников, из них 10 докторов и профессоров и 83 кандидата.

Основная часть научных исследований в институте и на факультете ведется по единой тематике. Разрабатываются фундаментальные проблемы, которые относятся к нескольким разделам химии, а на основе получаемых научных результатов решаются различные прикладные задачи, представляющие главным образом межотраслевой интерес. При этом делается упор на то, чтобы основная часть этих задач решалась совместно с отраслевыми институтами и заводами, так как только при хорошо налаженном взаимодействии вузовской науки с «потребителями» научных разработок, располагающими опытной базой, результаты исследований, имеющих практическую ценность, могут находить промышленную реализацию.

В исследованиях представлены физико-химия целлюлозных систем, фотохимия и химия фотографических процессов, радиационная химия, химия твердого тела, химическая термодинамика, химия экстракционных процессов, органическая химия.

Физико-химия целлюлозы и ее производных (научный руководитель профессор Ф. Н. Капуцкий). Исследования в области физико-химии целлюлозных систем привели к формированию большого и плодотворно развивающегося научного направления по осуществлению новых подходов к разработке химической модификации целлюлозы и созданию новых материалов на основе целлюлозы и ее производных.

Разработаны способы перевода целлюлозы и ее производных в раствор путем использования различных неводных растворителей с добавлением оксида N_2O_4 , в которых могут также растворяться реагенты, взаимодействующие с целлюлозой, и изучены механизмы растворения. Предложены новые способы получения производных целлюлозы в гомоген-

ных условиях, позволяющие избирательно замещать гидроксильные группы целлюлозы на нитратные, ацетатные, сульфатные и другие группы и синтезировать производные с равномерным распределением заместителей по макромолекулам, не образующиеся в гетерогенных условиях.

Установлено существование кристаллических комплексов целлюлозы с диоксидом азота, способных в зависимости от условий их разрушения давать целлюлозу с различной степенью структурной упорядоченности и соответственно различной реакционной способностью (в частности, в реакциях образования эфиров). Определены условия формирования аморфной структуры целлюлозы с высокоразвитой внутренней поверхностью и высокой реакционной способностью.

Найдены приемы получения из растворов целлюлозы гидратцеллюлозных и модифицированных синтетическими полимерами волокон и пленок, в том числе пленок со свойствами мембран. Предложен способ получения гидратцеллюлозных волокон и пленок из растворов целлюлозы в хлориде цинка.

Обоснованы принципы и созданы методики получения мембран для ультра- и микрофльтрации из растворов смесей целлюлозы и синтетических полимеров с регулируемыми радиусами пор, основанные на различии кинетики расслоения раствора на две фазы. Разработаны новые способы получения анизотропных мембран на основе промышленно выпускаемых текстильных тканей. Начата работа по внедрению мембранных процессов в различных отраслях промышленности республики.

Много внимания уделяется разработке принципов и приемов получения на основе окисленной целлюлозы и других ее производных, лекарственных препаратов пролонгированного действия, содержащих биологически активную форму в сорбированном состоянии, причем целлюлозный носитель этих форм способен через определенное время рассасываться в организме. В связи с решением этой задачи проведено исследование закономерностей сорбции целлюлозными материалами ряда соединений, выполняющих функции лекарственных форм. Созданы научные принципы выбора растворителя для проведения сорбции этих соединений.

Получено большое количество лекарственных препаратов в виде инъекционных растворов, марли, ткани, порошков, мазей, позволяющих существенно повысить эффективность лечения сердечно-сосудистых заболеваний, хронического никотинизма, гнойно-воспалительных процессов, ожогов, трофических язв. Получен ряд новых антиаритмических препаратов на основе производных целлюлозы, мальтозы, арабинозы, сахарозы, рамнозы. Лекарственные препараты успешно проходят испытания во многих клиниках.

Фотохимия и химия фотографических процессов (научные руководители член-корреспондент АН БССР В. В. Свиридов и доцент Г. А. Браницкий). Основная цель исследований в этой области заключается в выявлении закономерностей фотохимических процессов в микрогетерогенных и пленочных системах, в разработке подходов к созданию новых фотографических и фототехнологических процессов.

Изучены особенности фотоэлектрохимических процессов в пленочных полупроводниковых гетероструктурах и в системах полупроводник — малые частицы металла, а также закономерности спектральной сенсibilизации фотоэлектрохимических процессов адсорбированными красителями. Найдены принципы создания новых фотографических систем на основе разнообразных светочувствительных веществ (диоксид титана, иодид свинца, соединения висмута и др.) и композиций с использованием для фотографического проявления реакций химического осаждения меди и других металлов. Установлена возможность регулирования дисперсности серебра, формирующего изображения в галогеносеребряных фото-слоях.

Важным итогом этих исследований явилась разработка способа получения изображений из благородных металлов на галогеносеребряных фотослоях с уменьшенным содержанием серебра (в 5—10 раз) и способа

усиления слабого серебряного изображения путем его диспергирования при окислительно-восстановительной обработке. Это позволяет уменьшить в несколько раз содержание серебра в промышленно выпускаемых фотоматериалах или в несколько раз сократить экспозиции при получении изображений на обычных фотослоях. Практическое значение имеет и новый фотографический процесс, позволяющий на фотослоях с уменьшенным содержанием серебра получать полихромные (многоцветные) изображения. Разработаны также технологические принципы получения фотослоев на основе тонких пленок диоксида титана, пригодных для изготовления прецизионных механически прочных фотошаблонов из никеля без использования операции фотолитографии.

Перечисленные способы получения фотографических изображений начинают находить практическое применение, а опытные партии фотослоев выпускаются на промышленном оборудовании.

Значительный интерес представляют и новые приемы получения металлических рисунков на полимерных подложках с использованием реакций химического осаждения и операции фотохимического активирования подложки.

Результаты рассмотренных исследований создают реальные предпосылки для сокращения расхода серебра при выпуске многих сортов фототехнических и рентгеновских пленок без ухудшения качества получаемого изображения, а в ряде случаев даже с улучшением его, в частности размерной стабильности элементов изображения.

Радиационная химия (научный руководитель профессор Е. П. Петряев). Изучены закономерности радиационно-химических процессов в системах, содержащих некоторые сложные спирты, аминокислоты, в том числе бифункциональные соединения, а также ряд нуклеотидов и полисахаридов. Показано, что основными процессами радиационно-химических превращений в водных растворах бифункциональных органических соединений являются монорадикальные реакции элиминирования молекулярного фрагмента, деструкции по углерод-углеродной связи, изомеризации, окисления и окислительной деструкции. Установлено существенное влияние ионов металлов на выход радиационно-химических превращений различных органических соединений. Проведен цикл исследований по математическому моделированию радиационно-химических процессов в жидкой фазе.

Изучены кинетические закономерности радиационно-химической деструкции целлюлозы и ее эфиров; выявлено, что при этом происходит существенное уменьшение степени их полимеризации. С учетом этих результатов проведено исследование радиационно-химического модифицирования кормов (солома, зерно и др.) и обнаружено, что действие малых доз излучения способствует снижению степени полимеризации целлюлозной составляющей и, следовательно, увеличению усвояемости кормов животными. Эффективность радиационной обработки кормов была неоднократно подтверждена результатами производственных испытаний при откорме больших партий скота и птицы.

Разработаны принципы и конкретные методики радиационно-химической очистки многих промышленных выбросов (очистка выбросных газов от SO_2 , радиационное обезвреживание активного ила очистных сооружений и осадков хозяйственно-бытовых стоков и др.).

Выполнены исследования, позволившие существенно улучшить свойства полиэтилена, модифицированного радиационно-химическим сшиванием, за счет введения в него (в том числе диффузионным методом) стабилизаторов, которые термозыт термоокислительную деструкцию, не влияя при этом на характер радиационно-химических процессов при облучении полиэтилена. налажен выпуск опытных партий композиций на основе полиэтилена с улучшенными свойствами, используемых для изготовления термоусаживаемых изделий.

Химия твердого тела развивается в нескольких научных коллективах института и факультета под руководством профессоров А. А. Вечера,

В. Ф. Тикавого, доктора химических наук А. И. Лесниковича, члена-корреспондента АН БССР В. В. Свиридова, кандидатов химических наук И. Ф. Кононюка и В. А. Люцко.

Предложены простые и высокоэффективные способы изготовления термически расщепленного графита путем быстрого нагрева соединений включения, в том числе при горении пиротехнических составов. Найдены пути эффективного использования изделий из этого графита в машиностроительной промышленности.

Создан ряд новых термостойких фосфатных материалов, которые нашли применение для изготовления изделий, эксплуатирующихся в условиях воздействия высоких температур. Синтезированы фосфатные соединения, обладающие избирательными ионообменными свойствами и способностью эффективно сорбировать некоторые газы. Разработаны новые методики получения этих материалов с использованием расплавов солей и гидротермальных воздействий.

Проведены исследования свойств некоторых анионных твердых электролитов. Показана возможность использования легированного кислородом фторида кальция в кислородных датчиках. Предложены составы электродных материалов на основе оксида висмута, перспективных при изготовлении датчиков. Разработана конструкция датчика контроля полноты сгорания топлива в промышленных печах, пригодная для широкого практического использования. Выявлена и изучена протонная проводимость у некоторых кислых фосфатов металлов.

Исследованы закономерности структурных превращений ряда халькогенидов при высоких давлениях (1—5 ГПа). Разработаны физико-химические принципы создания точечных датчиков давления на основе селенидов и теллуридов элементов второй и четвертой группы с регулируемыми электробарическими характеристиками.

Исследованы закономерности взаимодействия различных газов с поверхностью монокристаллического кремния. Созданы детекторы газов, обладающие очень большой чувствительностью. Выявлены закономерности формирования дефектно-контрастного микрорельефа поверхности монокристаллов кремния при травлении. Предложены составы травителей для обнаружения микродефектов в бездислокационных кристаллах.

Разработаны способы электрохимического окрашивания анодных пленок оксида алюминия в различные цвета, которые внедрены на нескольких предприятиях различных отраслей промышленности.

Созданы физико-химические основы направленного регулирования в широких пределах электрических свойств полупроводниковых соединений и их твердых растворов на основе оксидов ряда переходных и редкоземельных металлов. Получены оксидные материалы с широким диапазоном электрических характеристик — от близких к металлам до диэлектриков.

Обоснованы принципы синтеза сложных оксидов различного состава в виде пленок и порошков путем низкотемпературного пиролиза смесей труднокристаллизующихся солей органических кислот. Предложен ряд методик получения с использованием солей легкоплавких кислот тонкопленочных структур оксид металла-благородный металл, пригодных для применения в качестве термокаталитических датчиков на горючие газы. налажен выпуск опытных партий этих датчиков с большой чувствительностью и воспроизводимостью свойств. Показано, что такого рода пленочные структуры, осажденные на носители катализаторов, обеспечивают возможность создания более термостойких металл-нанесенных катализаторов по сравнению с получаемыми обычными способами. Некоторые пленочные катализаторы успешно прошли опытную проверку.

Предложен и развит метод изопараметрических соотношений, использованный, в частности, для определения инвариантных кинетических параметров, и показана его связь с общими приемами улучшения обусловленности обратной кинетической задачи. Это позволило разработать новую методологию решения обратной кинетической задачи для описания

твердофазных процессов по данным неизотермических опытов. Созданы программы расчета на ЭВМ инвариантных кинетических параметров.

Разработана методика изучения термического разложения конденсированных веществ в условиях высокоскоростного нагрева (со скоростью 10^4 — 10^5 град/с). Для этого, а также для исследования дисперсности твердых тел созданы автоматизированные системы, включающие мини-ЭВМ.

Показано, что существует целый класс процессов горения твердых веществ — самораспространяющееся высокотемпературное разложение, установлено, что оно характерно для пероксохромата калия и ряда высокоазотистых соединений. Это явление использовано в системах химического генерирования газов. Впервые обнаружен новый вид самоорганизации при такого рода горении смеси тетразола и тетразолята натрия — образование жидкого пламени и изучена его структура.

Метод изопараметрических соотношений распространен на процессы горения конденсированных систем, что дало возможность систематизировать многочисленные экспериментальные данные и проводить последующее вероятностное прогнозирование, а также частично формализовать задачи регулирования скорости горения конденсированных систем, наметить пути поиска регуляторов скорости горения. Синтезированы эффективные регуляторы скорости горения.

На основе термодинамических расчетов и экспериментальных исследований найдены составы для быстрого получения холодных газов в низкотемпературных генераторах сжатых газов, предназначенных для устройств автоматического управления с помощью пневматических систем.

Исследован механизм действия синергических смесей антипиренов, добавляемых к полиолефинам при пиролизе и горении, и предложен ряд добавок с более высокими огнегасящими характеристиками по сравнению с известными.

Химическая термодинамика. Под руководством профессора Г. Я. Кабо выполнены экспериментальные и теоретические исследования по установлению взаимосвязи между структурой и термодинамическими свойствами органических соединений. Предложены аддитивные методы прогноза термодинамических свойств органических соединений, а также методы расчета сложных химических равновесий в изотермических и адиабатических условиях, с помощью которых выполнен термодинамический анализ ряда промышленно важных технологических процессов. Развиваются методы эксергетического анализа химико-технологических процессов.

В отраслевой научно-исследовательской лаборатории термодинамики нефтехимических процессов изучаются термодинамические и термохимические свойства органических веществ C_1 — C_{20} и их смесей для обеспечения технических расчетов при проектировании безотходных технологий промышленности синтетического каучука.

Под руководством профессора А. А. Вечера разработаны методики определения энтальпий образования сплавов и смешения многокомпонентных систем на основе p -элементов методом количественного дифференциального термического анализа в интервале температур 300—1400 К.

Экстракционные процессы (научный руководитель член-корреспондент АН БССР Г. Л. Старобинец). Развита широкая термодинамическая основа к изучению экстракции органических веществ. Разработаны методы количественного описания экстракционных равновесий на основании современной теории гидрофобных и сольвофобных взаимодействий и принципа аддитивности свободных энергий экстракции. Предложены экстракционные системы на основе несмешивающихся органических растворителей, пригодных для разделения и очистки высших гидрофобных гомологов органических веществ (поверхностно-активные вещества, высшие спирты, амины, кислоты и др.). Созданы физико-химические принципы анионообменной экстракции ионов металлов.

Дано физико-химическое обоснование и предложены новые экстракционные методы выделения и очистки электродно-активных веществ и

пластификаторов. Получаемые по разработанному методу высокочистые четвертичные аммониевые основания используются в качестве электродно-активных веществ в серийно выпускаемых промышленностью ион-селективных электродах.

На основе созданных теоретических принципов описания экстракционных процессов обоснованы новые подходы к созданию жидкостных ион-селективных электродов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью. Созданы ион-селективные электроды на многие ионы металлов, в частности золота, серебра, калия; электроды, пригодные для определения жесткости воды, гербицидов и других веществ.

Органическая химия. Под руководством члена-корреспондента АН БССР И. Г. Тищенко и профессора Л. С. Станишевского выполнен большой цикл исследований по синтетической органической химии, в частности по синтезу полифункциональных гетероциклических соединений. Создана стратегия синтеза ряда азот- и кислородсодержащих гетероциклических соединений, основанная на реакциях гетероциклизации субстратов, содержащих малый цикл и активную функцию. Исследована реакционная способность трехчленных циклов, изучены стереохимические и кинетические закономерности их образования и раскрытия. Разработаны препаративные методы синтеза новых классов функционально-замещенных эпоксикетонов и показана перспективность использования этих соединений для получения производных 1,2- и 1,3-азолов, пиперидинов, фурана. Осуществлен синтез новых соединений, которые могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов, красителей, фунгицидов. Получены промежуточные продукты для синтеза некоторых природных соединений: простагландинов, алкалоидов, феромонов.

Синтезированы комплексные алюминийорганические и алюминий-магнийорганические соединения — эффективные катализаторы процессов полимеризации олефинов, стирола и других мономеров. Разработаны технологические принципы получения с использованием синтезированных катализаторов олигомера пиперилена — эффективного заменителя растительных масел. Осваивается промышленный выпуск этого продукта.

Коллектив химического факультета и Института физико-химических проблем встречает 70-летие Великой Октябрьской социалистической революции в поисках путей дальнейшего повышения научного уровня и практической значимости исследований.

Список литературы

1. Ермоленко Н. Ф., Тищенко И. Г., Баркан А. С. // Уч. зап. БГУ имени В. И. Ленина. 1958. Вып. 42. С. 3.
2. Ермоленко Н. Ф. // Наука БССР за 50 лет. Минск, 1968. С. 399.
3. Тищенко И. Г. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геол. Геогр. 1971. № 3. С. 5.
4. Капуцкий Ф. Н. // Белорусский государственный университет. Минск, 1971. С. 100.
5. Тикавый В. Ф., Станишевский Л. С., Самохвал В. В. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2.: Хим. Биол. Геогр. 1981. № 3. С. 3.
6. Мицкевич Н. И., Плющевский Н. И. Там же. С. 13.

УДК 62.73-519.242

Г. А. БРАНИЦКИЙ

ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ОКСИД — РЕАЛЬНЫЕ И МОДЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛНАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Известно, что важные для практики свойства металланесенных катализаторов определяются совокупностью многих факторов: химическим составом, размером частиц металла, величиной поверхности,