

RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICAL
CHEMICAL PROBLEMS

BELARUSIAN STATE UNIVERSITY
CHEMICAL FACULTY
INORGANIC CHEMISTRY CHAIR

SVIRIDOV READINGS 2018

8th International Conference on
Chemistry and Chemical Education

Minsk, 10-13 April, 2018

Book of Abstracts

Minsk
2018

UDC [546+378.016:54] (082)
BBC 24я43
S96

Editorial board:

Prof. T. N. Vorobyova, Dr. E. I. Vasilevskaya

Reviewers:

Dr. T. V. Gaevskaya, Prof. M. V. Artemyev

Sviridov Readings 2018 : 8-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical
S96 Education, Minsk, Belarus, 10-13 April, 2018 : Bool od Abstr. – Minsk :
Krasiko- Print, 2018. – 220 p.

ISBN 978-985-405-911-2.

Abstracts are devoted to chemistry of solid micro- and nanostructured, thin film and molecular systems on the base of inorganic and organic substances, metals and metal complexes as well as methods of their synthesis and investigation of their chemical and phase composition, microstructure and properties. The problems of chemical education, chemistry teaching and training in schools and universities are discussed.

Тезисы докладов, посвящены проблемам химии твердотельных, микро- и наноструктурированных, тонкопленочных и молекулярных систем на основе органических и неорганических соединений, металлов и металлокомплексов, а также методам их синтеза, исследованию химического и фазового состава, микроструктуры и свойств. Обсуждаются проблемы химического образования и организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе.

УДК [546+378.016:54] (082)
BBC 24я43

ISBN 978-985-405-911-2

© НИИ ФХП БГУ, БГУ
© Оформление.
ИООО "Красико-Принт" 2018

CONTENT

PLENARY SESSION

<i>M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, D. Hoeche.</i> New concept for active control of Mg corrosion: from resorbable implants to boosting Mg-battery performance	12
<i>N. Gaponik.</i> Architectures of quantum dots for nanophotonics	13
<i>A. И. Кулак.</i> Физико-химические процессы, индуцированные кавитацией	14
<i>Л. Г. Лавренова.</i> Синтез и исследование характера спин-кроссовера в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами и трис(пиразол-1-ил)метанами	16
<i>I. I. Mikhalenko, A. I. Pylinina.</i> Solid electrolytes with anionic and cationic conductivity as catalysts for isobutanol conversion	17
<i>Vasil Hadzhiiliev.</i> Models of object–subjective interrelationships in chemistry training in higher medical school	19
<i>П. А. Оржековский, С. Ю. Степанов.</i> Стратегии химического образования	20
<i>О. Н. Рыжова, Н. Е. Кузьменко, А. А. Агафонов.</i> Географические особенности формирования студенческого контингента университета (химико-географические карты)	22
SYNTHESIS, PROPERTIES AND STRUCTURE OF INORGANIC COMPOUNDS	
<i>M. B. Abilev, A. V. Troyglazova, K. Akatan, D. L. Alontseva.</i> Mathematical modeling of the process of hydroxyapatite synthesis	25
<i>Z. Barsova, I. Jendrzewska, T. Goryczka, B. Witkowska-Kita.</i> Synthesis and physico-chemical properties of spinel compounds with general formula $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$	26
<i>V. P. Glibin, T. N. Vorobyova, O. N. Vrublevskaya.</i> New thermodynamic assessment of solid alloys in Au–Ni system from thermophysical properties of the end-members	28
<i>G. M. Huseynov, H. A. İmanov.</i> Hydrothermal synthesis of copper thioarsenites	31
<i>S. N. Leonovich, S. A. Karpushenkov, A. L. Belanovich, L. S. Karpushenkava.</i> Heat-resisting foam concrete: forming conditions	33
<i>G. A. Mamedova.</i> Infrared spectroscopic studies of Mg-substituted zeolite Nakhchivan	34
<i>A. Meshalkin, O. Paiuk, L. Revutska, E. Achimova, A. Stronski, A. Prisacar, G. Triduh, V. Abashkin, A. Korchovi.</i> Direct surface-relief gratings recording using Se layers	36
<i>V. V. Paientko, D. Sternik, O. I Oranska, Yu. I. Gornikov, A. K.</i>	39

<i>Matkovsky, V. M. Gun'ko. Research of clay minerals in order to obtain pharmaceutical and cosmetic composite materials</i>	
<i>O. P. Paiuk, A. Meshalkin, L. Revutska, A. Stronski, E. Achimova, A. Prisacar, G. Triduh, V. Abashkin, P. Oleksenko, A. Korchovi. Surface patterning using As₂S₃ : Mn–Se nanomultilayer structures</i>	40
<i>L. Revutska, K. Shportko, A. Stronski, J. Baran, P. Oleksenko, E. Venger. Raman spectroscopy studies of As–Se–S chalcogenide glasses</i>	42
<i>A. F. Selevich, L. S. Ivashkevich, A. S. Lyakhov. Synthesis and crystal structure of yttrium trihydrogen phosphate YH₃(PO₄)₂</i>	44
<i>A. Stronski. Chalcogenide glasses: advances in research and applications</i>	46
<i>N. A. Zhuk, L. V. Rychkova, L. S. Feltsinger, I. E. Vasileva, M. V. Arteeva, Ya. A. Busargina, E. M. Overin, L. O. Karlova, N. V. Chezina, V. P. Lutoev, B. A. Makeev, V. A. Belyy, S. V. Nekipelov. 1,5Mn doped BiNbO₄ ceramics: phase transitions, magnetic properties, NEXAFS and EPR spectra</i>	48
<i>Е. А. Абрамович, А. Ф. Селевич. Двойные циклофосфаты железа(III)–аммония: синтез в системе Fe–NH₄PO₃ и характеристика</i>	48
<i>М. А. Авалиани, Г. А. Цагарели, М. К. Гвелесиани, Н. В. Барнови, Ш. М. Махатадзе, Л. В. Багатурия, Е. В. Шапакидзе. Исследование многокомпонентных систем, содержащих одно- и трехвалентные металлы, с целью синтеза конденсированных фосфатов</i>	51
<i>В. В. Богданова, О. И. Кобеу. Физико-химические, огнетеплозащитные свойства термовспенивающихся полимерных композитов с минеральными наполнителями</i>	52
<i>М. Г. Галуза, Т. Н. Воробьева, О. Н. Врублевская. Синтез порошкового сплава Cu–Sn контактным вытеснением из раствора</i>	55
<i>Л. С. Ещенко, К. В. Бородина, Д. М. Новик. Образование и формирование структуры α-Fe₂O₃ при термической конверсии сульфата железа(II)</i>	57
<i>А. А. Кудако, Т. Н. Воробьева. Получение порошка Ni–Sn–Zn методом контактного вытеснения из раствора</i>	59
<i>К. Н. Лапко, А. Н. Кудлаш, Д. Н. Бойба, Д. В. Ланно, Л. А. Журихо. Разработка и исследование термостойких теплоизолирующих композиционных материалов на основе твердых связующих</i>	61
<i>А. В. Лаптенкова, А. А. Селютин. Синтез, структурные и электрохимические особенности гексацианоферратов3d-металлов, допированных магнием</i>	63
<i>Л. В. Махнач, А. Е. Усенко, И. М. Харламова, Л. С. Ивашкевич, В. В. Паньков. Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа</i>	65
<i>Д. Н. Меняйлова, А. А. Минько, М. Б. Шундалов. Квантово-химическое моделирование высокого уровня теории спектральных</i>	68

характеристик тяжелых двухатомных молекул	
<i>Г. С. Петров, Н. Н. Лубинский, А. А. Глинская, Л. А. Баширов.</i> О возможности использования мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в качестве материала газового сенсора	70
<i>И. А. Старкова, Н. И. Бойков, Е. В. Томина.</i> Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и легирование его никелем	71
<i>Е. В. Черкасова, Т. Г. Черкасова.</i> Синтез и исследование двойных комплексных соединений с роданохроматными(III) анионами	73
<i>А. В. Юхневич, И. А. Майер, А. Е. Усенко.</i> Моделирование процесса полировки поверхности монокристалла кремния	74
CHEMISTRY OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS	
<i>Е. А. Kononova, I. I. Mikhalenko.</i> Plasmon spectra's analysis for Ag, Au sols with acrylic acids	75
<i>Е. А. Ovodok, Н. М. Maltanava, S. K. Poznyak, М. I. Ivanovskaya, U. S. Shendziukou, N. Scharnagl, V. Spacek.</i> TiO_2 /epoxy composites as effective anticorrosion coatings for steel	77
<i>М. Serdechnova, А. Bouali, S. Karpushenkov, C. Blawert, М. L Zheludkevich.</i> Role of plasma electrolytic oxidation treatment for in-situ growth of LDH-nanocontainers for active corrosion protection of aluminum alloy	78
<i>Е. Н. Анискевич, А. В. Прудников, А. В. Антанович, М. В. Артемьев, Г. А. Рагойша, Е. А. Стрельцов.</i> Лигандный и размерный эффекты при электрохимическом осаждении атомных слоев кадмия на квантовые точки CdSe	79
<i>А. В. Антанович, А. В. Прудников, А. Л. Чувилин, М. В. Артемьев.</i> Получение 2D/1D наногетероструктур CdSe/CdS типа ядро-оболочка	80
<i>В. А. Журавков, Г. П. Шевченко, Г. В. Шишко.</i> Особенности синтеза Ag–Au биметаллических золей в присутствии Na_2EDTA	82
<i>Б. Г. Шулицкий, Л. В. Табулина, Т. Г. Русальская, Ю. П. Шаман, И. В. Комиссаров, А. Г. Кароза.</i> Особенности очистки углеродных нанотрубок от примесей	83
CHEMISTRY OF MOLECULAR SYSTEMS	
<i>D. A. Belov, D. M. Kuzmenkov, Y. V. Velugo.</i> Synthesis of polycarboxylate superplasticizers for cement-sand paste	86
<i>V. A. Budevich, S. V. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich.</i> Synthesis of new mesoionic tetrazolium-5-aminide	87
<i>Y. V. Faletrov, M. S. Horetski, J. V. Panada, L. A. Novikova, V. S. Efimova, N. N. Sluchanko, K. V. Tugaeva, N. S. Frolova, E. V. Rudaya, V. M. Shkumatov.</i> Novel cholesterol-like steroids with artificial side chains: design as molecular probes or potential drugs precursors: docking studies against selected human and mycobacterial steroid-operating proteins	88
<i>M. S. Horetski, Y. V. Faletrov, N. S. Frolova, E.V. Rudaya V. M.</i>	89

<i>Shkumatov</i> . Theoretical study on binding steroid analogues bearing BODIPY fluorophores with cytochrome P450 enzymes and STARD1 transport protein	
<i>M. A. Lasminkaya, I. A. Klimovtsova, E. V. Grinyuk, G. V. Butovskaya, L. P. Krul</i> . Methyl methacrylate based resins for road marking systems	91
<i>K. S. Livanovich, T. G. Shutava</i> . Properties of layer-by-layer coatings based on poly(allylamine)-graft-poly(ethylene glycol) copolymers and dextran sulfate	92
<i>Vadim E. Matulis, Ivan P. Bosko</i> . Aggregation of kanamycin A. Quantum chemical calculations	93
<i>Vadim E. Matulis, Mikhail G. Dzianisik, Oleg A. Ivashkevich</i> . Formation enthalpies of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles. Quantum chemical calculations	94
<i>N. B. Sun, Y. Lu, J. Yu, S. L. Wang, W. Ke, L. Wang</i> . Design and synthesis of pyrazole amide derivatives succinate dehydrogenase inhibitors	95
<i>S.V. Voitekhovich</i> . Tetrazole derivatives as capping ligands and precursors for nanostructured materials	97
<i>S. L. Wang, N. B. Sun, Y. Lu, J. Yu, L. Wang, W. Ke</i> . Secondary metabolites from <i>Neosartoryafischeri</i>	99
<i>J. Yu, Y. Lu, N. B. Sun, S. L. Wang, L. Wang, W. Ke</i> . A green and environmentally-friendly synthetic method for the production of pyridylaldehydes	100
<i>Е. Ю. Бобкова, В. С. Васильева, М. А. Ксенофонтов, Л. Е. Островская, М. Б. Шундалов</i> . Молекулярная структура бороксин-содержащих фенольных полимеров	102
<i>П. М. Бычковский, Д. А. Адамчик, Е. Г. Дрепаков, Т. Л. Юркитович, С. О. Соломевич, Н. В. Голуб, Н. К.Юркитович, Р. И. Костерова, В. А. Алиновская</i> . Сорбция цис-диамминдихлороплатины(II) катионообменными полисахаридами	104
<i>А. В. Зураев, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич</i> . Каталитическая активность палладий-полимерного нанокompозита в синтезе 1,1'-бифенила	106
<i>О. С. Ковалевич, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич</i> . Оптимизация процесса получения метилированного поли-5-винилтетразола	107
<i>Н. В. Лопухова, Л. А. Тулаева, Д. В. Белых</i> . Модификация метилфеофорбида <i>a</i> путем реакции перэтерификации	109
<i>Я. О. Межуев, Ю. В. Кориак, М. И. Штильман, С. Э. Похил, И. В. Плюций</i> . Дисперсионная и осадительная окислительная полимеризация азотсодержащих ароматических соединений	110
<i>Т. А. Савицкая, И. М. Кимленко, В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок</i> . Стабилизация гидрофобизованной фенолформальдегидной смолы	113

поверхностно-активными веществами	
<i>Я. В. Фалетров, Я. В. Диченко.</i> Создание новых флуоресцентных лигандов стероид 7-гидроксилаз человека	114
<i>Л. Б. Якимцова, Д. В. Киевицкая.</i> Сшивающие агенты для гелеобразующих композиций на основе водных растворов сополимеров метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната	116
METAL COMPLEXES	
<i>A. A. Batista, K. M. Oliveira, J. Honorato.</i> Ruthenium/phosphine complexes: an effective tool to improve the cytotoxicity of natural product molecules	117
<i>M. M. Degtyarik, D. Saparova, S. V. Voitekhovich, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, O. A. Ivashkevich.</i> Cupric chloride complexes with 1-isopropyl-1H-1,2,4-triazole	119
<i>Yu. O. Gubanova, V. V. Sharutin, O. K. Sharutina.</i> Dihydroxybenzoic acids as polydentate ligands in the organoantimony(V) complexes	119
<i>Vitaly E. Matulis, E. G. Ragoyja, T. V. Serebryanskaya, O. A. Ivashkevich.</i> Theoretical study of platinum(II) chloride complexes with 2-alkyl-tetrazol-5-ylacetic acids and process of their hydrolysis	120
<i>Vitaly E. Matulis, E. G. Ragoyja, A. V. Zuraev, O. A. Ivashkevich.</i> Quantum-chemical and IR-spectroscopic study of the processes of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis	122
<i>A. Веренич, И.Л. Юркова.</i> Изучение антирадикальной активности соединений в присутствии ионов переходных металлов методом флуоресцентных зондов	124
<i>Г. И. Горбацевич, Н. В. Логинова, Г. А. Ксендзова, Н. П. Осипович, С. И. Стахевич, И. Н. Слабко.</i> Биоактивные металлокомплексы производных 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидрокси-бензальдегида: антиоксидантная и антимикробная активность	126
<i>Ю. В. Григорьев.</i> Развитие методов синтеза тетразолсодержащих лигандов	127
<i>Ю. В. Григорьев, И. М. Григорьева, А. С. Ляхов, Л. С. Ивашкевич.</i> Синтез и кристаллическая структура комплекса хлорида кобальта(II) с 2-((тетразол-1-ил)метил)пиридином	129
<i>И. И. Дюкова, Е. В. Кортаев, Л. Г. Лавренова.</i> Спин-кроссовер в координационных соединениях сульфата, гексафторсиликата и перрената железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол)пиридином	131
<i>Н. Н. Ефимов, А. В. Гавриков, П. С. Коротеев, А. Б. Илюхин, Ж. В. Доброхотова, В. М. Новоторцев.</i> Бенхротренкарбоксилаты РЗЭ: два процесса релаксации намагниченности в моноядерных комплексах	132
<i>А. Н. Ефремов, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина.</i> Синтез и строение карбоксилатов три- и тетрафенилсурьмы	134

<i>Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, Е. С. Бажина, А. С. Чистяков, А. К. Матюхина, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко.</i>	135
Замещённые малонаты металлов первого переходного ряда: синтез, строения, свойства	
<i>Т. В. Мандзий, Т. В. Кокшарова, В. С. Сергиенко, М. Д. Суражская.</i>	137
Строение и свойства комплексов карбоксилатов 3d-металлов с гидразидами бензойной и фенилуксусной кислот	
<i>Е. И. Полякова, В. В. Давыдов.</i>	139
Синтез, строение и спектральные характеристики комплексов некоторых металлов с N-гидроксиамидом 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден]-2-оксoproпановой кислоты	
<i>А. В. Протас, Е. А. Попова, О. В. Миколайчук, Р. Е. Трифонов.</i>	140
Количественные исследования взаимодействий ДНК и сывороточного альбумина с транс-комплексами Pt(II), Pd(II) с производными тетразолилуксусных кислот в качестве лигандов	
<i>Д. С. Сапарова, Вадим Е. Матулис, М. М. Дегтярик.</i>	142
ИК-спектроскопическое исследование комплексов галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом	
CATALYSIS, PHOTOCATALYSIS	
<i>Ф. Б. Алиева, Б. Т. Усубалиев, Э. А. Гусейнова, М. К. Мунишева.</i>	144
Fe(III)-комплекс в реакции окисления пропилена	
<i>А. В. Зураев, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич.</i>	145
Катализируемый медно-полимерным композитом «click»-синтез 1-бензил-4-арил-1Н-1,2,3-триазолов	
<i>А. Ю. Сидоренко, И. В. Ильина, А. В. Кравцова, А. Ахо, О. В. Ардашов, К. П. Волчо, Н. Ф. Салахутдинов, Д. Ю. Мурзин, В. Е. Агабеков.</i>	147
Получение физиологически активных изобензофуранов из 3-карена в присутствии модифицированных глин	
<i>А. Ю. Сидоренко, А. В. Кравцова, А. Ахо, Д. Ю. Мурзин, В. Е. Агабеков.</i>	149
Изомеризация эпоксида α -пинена в присутствии кислотно-модифицированных глин	
ELECTROCHEMICAL PROCESSES	
<i>О. L. Bersirova, V. S. Kublanovsky.</i>	151
Electrodeposition of nanocrystalline Ni–Re alloy coatings	
<i>V. S. Kublanovsky, A. V. Kravchenko, A. Pivovarov, O. L. Bersirova.</i>	153
Red-Ox processes in aqueous solutions under low-temperature glow discharge electrolysis	
<i>А. С. Боковец, Е. Н. Анискевич, Г. А. Рагойша, Е. А. Стрельцов.</i>	155
Электрохимическое модифицирование Bi_2Te_3 и гетероструктур Bi_2Te_3 -Te адатомными слоями Pb	
<i>Е. А. Бондаренко, А. В. Мазаник, Е. А. Стрельцов.</i>	157
Фотокоррозия	

устойчивость пленочных фотоэлектродовоксосульфида висмута в водных растворах	
<i>А. О. Конаков, Т. Н. Воробьева, А. В. Волкова, А. М. Мальтанова, Нико Шарнагл.</i> Влияние добавки золя SnO ₂ в растворы электрохимического осаждения меди, цинка, никеля на процессы электрокристаллизации металлов	158
<i>М. Е. Козыревич, Н. В. Малащенко, Е. А. Стрельцов.</i> BiOBr фотоэлектроды с различной скоростью переноса электронов и дырок в раствор: эффект укладки пластинчатых кристаллитов и природы редокс-системы	161
<i>Л. П. Милешко.</i> Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах	163
<i>Г. А. Цагарели, Ш. М. Махатадзе, М. В. Соселия, Н. Г. Майсурадзе.</i> Изучение химического растворения пленки диоксида марганца методом дискового электрода с кольцом	165
<i>М. А. Шикун, О. Н. Врублевская, Т. Н. Воробьева.</i> Роль 1,4-бутиндиола в процессе электровосстановления Sn(II) и Ag(I) с образованием сплава Sn-Ag эвтектического состава	167
CHEMISTRY OF SURFACE AND THIN FILMS	
<i>Е. А. Ovodok, Н. М. Maltanova, S. K. Poznyak, М. I. Ivanovskaya, U. S. Shendziukou, N. Scharnagl, V. Spacek.</i> TiO ₂ /epoxy composites as effective anticorrosion coatings for steel	170
<i>D. C. F. Wieland.</i> Investigation of the lateral arrangement of phospholipidmonolayers with respect to the adsorption of hyaluronan	171
<i>Н. Е. Боборико.</i> Оценка развитости поверхности газочувствительных оксидных материалов с помощью фрактальной размерности	171
<i>Н. А. Макаревич, А. В. Черный, Н. И. Богданович, С. И. Третьяков, Е. А. Лагунова.</i> Адсорбция паров углеводородов, кетонов, спиртов и воды микропористым углеродным адсорбентом	172
<i>Г. Б. Мельникова, О. Г. Ледвиг.</i> Структурные характеристики пленок Ленгмюра-Блоджетт на пористых поверхностях	175
<i>С. С. Перевозников, Л. С. Цыбульская, В. С. Шендюков.</i> Исследование состава светопоглощающих поверхностей на основе электрохимически осажденных покрытий Ni-P	177
<i>И. Г. Чишанков, В. И. Куликовская, В. Е. Агабеков.</i> Получение тонких пленок полилактида методом центрифугирования	179
CHEMISTRY TEACHING IN UNIVERSITIES	
<i>S. I. Gilmanshina, V. A. Glushkova.</i> The principle of consistency and continuity in supplementary chemical education gifted teenagers	181
<i>S. I. Gilmanshina, G. G. Zaljaletdinova, I. R. Gilmanshin.</i> Electronic educational resources in chemical and pedagogical education	182
<i>V. Khaletski, E. Tur, M. Paz Aguilar-Caballo.</i> Chemistry in curriculum	183

for future engineers in Food Machinery	
<i>S. L. Queiroz, P. F. O. Cabral.</i> Reading comprehension in chemistry education: the promise of primary research articles	185
<i>A. M. Romanova, V. V. Zhyllinski.</i> Professional and creative directivity for students of chemical specialities of non-linguistic universities as a component of their professional development	186
<i>U. K. Slabin.</i> Molecule modelers in 3D virtual laboratories	187
<i>A. M. Stikhova.</i> Integrative-differential approach to teaching chemistry	189
<i>В. Н. Беляцкий, О. Н. Рунейская.</i> Использование современных технологий преподавания аналитической химии иностранным учащимся в Белорусском государственном медицинском университете	190
<i>А. С. Берестнев.</i> Современные средства обучения химии как потенциал развития исследовательской культуры учащихся	192
<i>Н. Е. Боборико, Я. В. Диченко.</i> Метод электронного обучения (e-learning) в преподавании естественнонаучных дисциплин в высшей школе	193
<i>Е. И. Василевская.</i> Научная школа академика В. В. Свиридова в области методики преподавания химии	195
<i>С. В. Ващенко, Е. И. Василевская.</i> Проектирование содержания обучения по образовательным стандартам поколения 3+ на химическом факультете БГУ	197
<i>Е. Н. Мицкевич, В.В. Жилко, Н.Г. Васильева, А.Л. Козлова-Козыревская, И. В. Мельситова, Н. А. Санкевич.</i> Внедрение информационных технологий в химический лабораторный практикум	199
<i>Д. И. Мычко.</i> Использование метода исторической реконструкции при формировании методологической культуры будущих учителей химии в рамках курса «Методология химии»	201
<i>Т. Н. Мясинник.</i> Формирование метакогнитивных умений учащихся при изучении химии в учреждениях общего среднего образования	203
<i>О. В. Поддубная.</i> Химический эксперимент по изучению природных объектов как основа организации научно-исследовательской деятельности учащихся	205
<i>О. В. Сергеева.</i> Курсовая работа по неорганической химии: от зачетного синтеза к исследовательскому проекту	207
<i>Н. В. Соловова, Н. В. Суханкина.</i> Технологии формирования организационно-управленческой и научно-педагогической компетентности магистрантов-химиков	209
<i>С. В. Телешов, Е. В. Телешева, Т. А. Мирюгина.</i> Как это было в XIX веке – формулы веществ и уравнения	210
<i>В. Н. Хвалюк, А. А. Рагойша.</i> Студенческие олимпиады в вузовском	212

химическом образовании	
<i>Ж. А. Цобкало.</i> Формы взаимодействия УВО-УСО на примере химического факультета БГУ	213
<i>Л. И. Шитько, Д. И. Мычко.</i> Модельно-технологические характеристики методики формирования информационной культуры личности при обучении в рамках учебного предмета «Химия»	215
<i>Л.Б. Якимцова.</i> Использование метода проектов в лабораторном практикуме по синтезу высокомолекулярных соединений	217
<i>О. Г. Ярошенко.</i> Развитие исследовательской компетентности научно-педагогических работников как условие повышения качества высшего образования	218

PLENARY SESSION

New concept for active control of Mg corrosion: from resorbable implants to boosting Mg-battery performance

M. L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, D. Hoeche

MagIC–Magnesium Innovation Centre, Helmholtz–Zentrum Geesthacht Centre for Materials and Coastal Research, Geesthacht, Germany,

e-mail: mikhail.zheludkevich@hzg.de

Magnesium and its alloys are among the lightest structural metallic materials and considered as promising materials for resorbable implants and energy storage. However, the high corrosion susceptibility significantly limits their application range. Recently different authors have demonstrated that noble impurities present in the Mg-based materials can play detrimental role for corrosion resistance making the degradation process hardly controllable. The results presented in this work contribute to understanding the role of iron impurities in the degradation process and suggest a way for linking the observed phenomena to the recent literature. The shown enhanced cathodic activity of dark areas especially at the corrosion front and the superfluous hydrogen are linked to an iron re-deposition mechanism [11]. The proposed mechanism is based on the results obtained from innovative characterization techniques using magnetic fields, diffraction experiments and transmission electron microscopy, which show the formation of iron rich zones, especially at the corrosion front offering "in statu nascendi" metallic Fe films acting as active cathodes for hydrogen reduction. The effect drastically accelerates corrosion of impurity containing Mg.

In the present work we assume that if Fe re-deposition is prevented, the area of cathodic sites can be drastically decreased and hence corrosion of Mg can be suppressed. In this proof of concept work we use strong Fe³⁺ complexing agents in order to remove dissolved iron cations from corrosion sites and prevent iron re-deposition. All used iron complexing agents efficiently lowered the corrosion rate of Mg. Direct correlation of complex stability with its inhibiting efficiency was established [2]. Applicability of this concept to control the degradation of Mg-based implants and to boost performance of primary Mg-air batteries is demonstrated.

References

1. D. Höche [et al.]. Phys. Chem. Chem. Phys. (2016) 18 : 1279.
2. S. V. Lamaka [et al.]. Electrochemistry Communications (2016) 62 : 5

Architectures of quantum dots for nanophotonics

N. Gaponik

Physical Chemistry, TU Dresden, Dresden, Germany,

e-mail: nikolai.gaponik@chemie.tu-dresden.de

Stable and strongly light-emitting colloidal quantum dots (QDs) of various semiconductor materials can successfully be obtained in both polar and unpolar solvent media [1]. Due to quantum confinement, the photoluminescence (PL) and absorption of the QDs are dependent on their size and shape, which in most cases can be controlled by the preparative conditions. After synthesis, the QDs can be additionally treated to improve their size distribution, PL quantum efficiency (QY), solvent compatibility and stability. The PL QYs of state-of-the-art QDs that will be discussed in this presentation reach 50–90 %.

Surface design of QDs.

The design of surface ligand shells of QDs is of great importance for their applications [2]. Nowadays, the variety of successful examples of all-inorganic capping is known. This kind of ligand exchange is a key step in the QDs design necessary for their applications in solution processable (e.g. printable) electronics. These ligands provide very short interparticle distances in QD solids, which is desired for the efficient coupling and charge transfer. These solids outperform organic semiconductors in many critical parameters, such as carrier mobility and chemical stability. Moreover, all-inorganic shells can play a role of dopants thus ensuring the fine-tuning of carrier concentration. Nevertheless, the formation of 2D or 3D ordered nanostructures from the all-inorganic-capped QDs appears to be extremely challenging. The introducing of hybrid capping approach by utilizing short chain amines allows not only efficient ordering of the QDs but also extends their processability to common solvents such as chloroform [3]. In addition to applications in electronics, our method can be extended to achieve phase transfer of organically soluble QDs into aqueous media, including biologically relevant buffers [4]. The procedure is quantitative, widely applicable and it significantly preserves original PL QY of the QDs.

Assembly of QDs.

Assembly approaches have been nowadays recognized as main working tool of bottom up chemical nanotechnology [5]. The assembly of strongly emitting semiconductor QDs can be performed on flat, porous and spherical surfaces, thus being important for thin-film technologies, doping of mesoporous materials, modification of pre-patterned substrates, creation of microshells and cavities, forming processable bulk composites, etc. Self-assembly approaches or the use of removable templates make possible the formation of nanowires or nanoporous 3D materials created solely from the assembled nanoparticles.

Hierarchical assembling and assembling of QDs with other organic or inorganic entities open up a possibility to achieve architectures with literally unlimited functionalities.

QDs in matrices.

The recent advances in preparation of QDs embedded into the robust ionic salt matrices will be briefly overviewed. Making various QDs compatible with the saturated salt solutions is a challenging task, especially for the QDs originally synthesized in the unpolar organics. To assure embedding of the unpolar QDs into salts, the methods based on the liquid-liquid diffusion assisted crystallization as well as “cold flow” approach are recently introduced. Salt matrices may also be considered as a media for the efficient solid state anion exchange as demonstrated on the example of perovskite QDs. The resulting QD-salt composites are exceptionally stable and well processable emitters.

All mentioned QD architectures have already secured, and will secure in the future, a wide field of applications, ranging from life sciences to photonics and (opto)electronics. In particular, applications in (opto)electronics cover the light-emitting diodes, displays, photovoltaic windows, field effect transistors and optical sensors.

References

1. N. Gaponik [et al.]. *Small* (2010) 6 : 1364.
2. M. A. Boles [et al.]. *Nat. Mater.* (2016) 15 : 141.
3. V. Sayevich [et al.]. *ACS Nano* (2017) 11 : 1559.
4. C. Guhrenz [et al.]. *J. Phys. Chem. Lett.* (2017) 8 : 5573.
5. N. Gaponik [et al.]. *J. Mater. Chem.* (2010) 20 : 5174.
6. M. Adam [et al.]. *J. Phys. Chem. Lett.* (2016) 7 : 4117.

Физико-химические процессы, индуцированные кавитацией

А. И. Кулак

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
e-mail: kulak@igic.bas-net.by

Известно, что влияние ультразвуковой кавитации на протекание физико-химических процессов сопровождается сочетанием ряда факторов – интенсификацией массопереноса, механическим разрушением (эрозией поверхности и диспергированием твердых частиц, эмульгированием), ускорением лимитированных диффузией химических и электрохимических реакций, а также вызывает сонолюминесценцию, звукокапиллярные эффекты и сонохимические реакции. Нами установлено, что импульсная

модуляция плотности среды, связанная с асимметричным схлопыванием кавитационных пузырьков в приэлектродной области, способна вызывать локальное снижение энергии реорганизации среды и тем самым значительно повысить константу скорости электронного переноса [1]. Это приводит к увеличению скорости кинетической стадии окислительно-восстановительных процессов (электрохимических и фотоэлектрохимических реакций), особенно ярко проявляющееся, в частности, в условиях сочетанного действия УФ-излучения и импульсов давления в кавитационной области, генерируемой мощным электрическим разрядом между электродами в электрохимической ячейке. В этих условиях на титановом электроде не только наблюдаются эффекты заряжения «накачки» двойного электрического слоя с последующим испусканием высокоинтенсивного светового импульса, но и формирование поверхностного слоя диоксида титана с уникальным сочетанием физико-химических свойств [2]. В аналогичных условиях в диметилсульфоксидном электролите, содержащем ацетиленид лития, на поверхности анода формируется слой алмазоподобного углерода, обогащенного sp^3 -гибридизованной (алмазной) нанофазой [3]. Область высокоинтенсивной кавитации также может быть создана путем электрического взрыва тонкого проводника, погруженного в жидкость. В этих условиях в ряде случаев имеет место синергизм процессов массопереноса, фотохимических (фотокаталитических) эффектов и сонохимических (сонокаталитических) процессов, и, как следствие, при высоких мощностях разряда значительно повышается эффективность сонофотохимического разрушения растворенных органических веществ, инактивации микроорганизмов, интенсификация процессов диспергирования.

Список литературы

1. N.V.Dezhkunov, A. I. Kulak, A. Francescutto. Ultrasonics (1996) 34 : 551.
2. S. Poznyak, D. Talapin, A. Kulak. J. Electroanal. Chem. (2005) 579 : 299.
3. A. I. Kulak [et al.]. Chem. Phys. Lett. (2003) 378 : 95.

Синтез и исследование характера спин-кроссовера в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами и трис(пиразол-1-ил)метанами

Л. Г. Лавренова^{1,2}

¹Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (спиновый переход) в координационных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 – одно из самых интересных явлений в химии координационных соединений [1–3]. Соединения, обладающие свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S = 0$) и высокоспиновом ($S = 2$), могут служить материалами для создания дисплеев и систем памяти. Наиболее перспективны для практического применения комплексы, в которых спин-кроссовер сопровождается термохромизмом. В докладе будут представлены синтез и исследование комплексов различных солей Fe(II) с 1,2,4-триазолами и трис(пиразол-1-ил)метанами, в которых наблюдается спин-кроссовер (СКО) ${}^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$. Получены и исследованы серии соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами состава $FeL_3A_m \cdot nH_2O$ ($m = 1, 2; n = 0-2$). В большинстве из них наблюдается резкий СКО с гистерезисом на кривых зависимости $\mu_{эфф}(T)$. Температуры СКО (T_c) для соединений различного состава находятся в диапазоне 200–400 К. Вторым исследуемым нами классом соединений, обладающих СКО, – комплексы Fe(II) стрис(пиразол-1-ил)метанами состава $[FeL_2]A_m \cdot nH_2O$ ($m = 1, 2; n = 0-2$). В комплексах с трис(пиразол-1-ил)метаном спин-кроссовер происходит при более высоких температурах – в интервале от 340 К до 470 К. В обоих классах наблюдается существенная зависимость T_c от состава соединения – лиганда, аниона, молекул кристаллизационной воды. Спин-кроссовер в данных соединениях сопровождается термохромизмом: изменение цвета розовый (пурпурный) \Leftrightarrow белый. Переход воспроизводится многократно без изменения стехиометрии комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-53-00020 Бел_а.

Список литературы

1. P. Gütlich, H. Goodwin Top Curr. Chem. (2004) 233 : 1.
2. M. A. Halcrow. Spin-crossover Materials Properties and Application. U. K.: J. Wiley&Sons Ltd (2013).
3. L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova. Eur. J. Inorg. Chem. (2013) : 670.

Solid electrolytes with anionic and cationic conductivity as catalysts for isobutanol conversion

I. I. Mikhailenko, A. I. Pylinina

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, e-mail: mikhailenko_ii@pfur.ru

The perovskite's like complex oxides with electron-anionic conductivity (BIMEVOX family) and complex Na(Cs)-Zr-phosphates (NASICON like family solid solutions NZP or CZP) are of a special interest for catalytic application.

The ternary bismuth vanadates with general formula $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$ with V^{+3} ions, replaced by $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Zr}^{+4}$, exist in several polymorphic modifications (α , or monoclinic; β , or orthorhombic and γ , or tetragonal). Ternary phosphates $\text{Cs}_{1-2x}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ with $\text{M} = \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$, partially replaced conducting Cs^+ ion, or double $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{M}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ were studied in our work too. The general structures of solids solutions for two types of ionic conductors are shown in Fig. 1, a, b [1, 2].

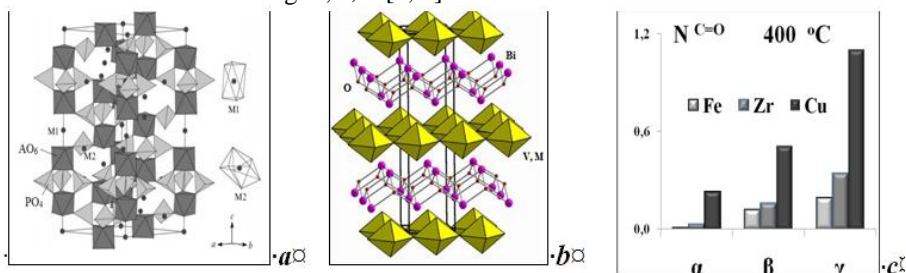


Fig. 1. The frameworks of NZP (a), BIMEVOX (b) and the yield of *i*-butanol ($N, \mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) at 400 °C for BICUXOX, BIFEVOX, BIZRVOX in α -, β - and γ -phase

Na-Zr-phosphates and BIMEVOX were studied earlier as catalysts for conversion of C3–C4 aliphatic alcohols in the temperature range 200–430 °C [3, 4]. With increasing M content in $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-8}$, where $x = 0\div 0,16$, the total degree of isobutanol's conversion changes negligibly for α -phase, reaching $\alpha_x \sim 10\%$, while it is in 5–6 times higher for the β - and γ -phases (more than 50%). Only for γ -phase of most active BICUVOX catalysts the selectivity for olefin $S^{\text{C}=\text{C}}$ at high temperatures is about 20% vs. $S^{\text{C}=\text{C}} \sim 10\%$ for $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-8}$. Fig. 1, c demonstrates the rise in the dehydrogenation activity of BIMEVOX catalysts in the series of $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ and $\text{Fe} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Cu}$. Great differences in the catalytic activity of M in the BIMEVOX samples of α - and β , γ -phases are explained by the different states of oxygen ions in the ion pair $\text{M}^{\text{Z}+}-\text{O}^{2-}$ considered as catalytic active site of aldehyde formation. Highly conducting γ -phase corresponds the smallest values of apparent activation energy for dehydrogenation reaction $E_a^{\text{C}=\text{O}}$ and activation energy of

isobutanol formation correlates linearly with activation energy of conductivity. The phase changes do not affect the value of isobutene formation $E_a^{C=C}$.

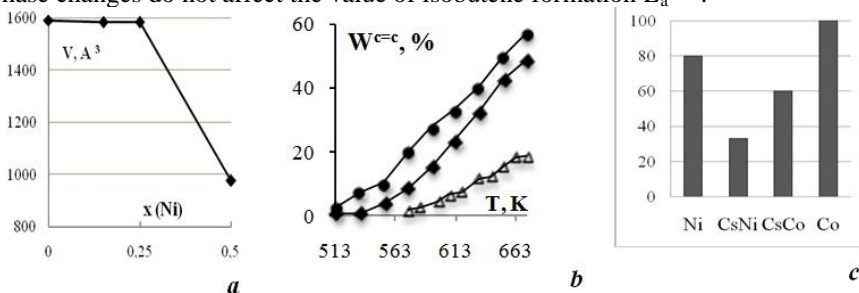


Fig. 2 The elementary cell volume of $\text{Cs}_{(1-2x)}\text{Ni}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ framework – *a*; the temperature dependence of *i*-butanol conversion to *i*-butene for Cs-Ni-ZP with $x = 0,5$ (Δ), 0.25(\bullet), 0.15 (\blacklozenge) – *b*; the comparison of apparent activation energy of *i*-butene formation over catalysts $\text{Cs}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ – *c*

Cationic conductors with general formula $\text{Cs}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ were obtained by sol-gel method and characterized by XRD, ESCA, SEM, BET. The ratio of P/Co and P/Ni in the surface layer indicates the lack of phosphate groups on the surface, but M/Zr and M/Cs have more twice elevated ratio comparing with stoichiometric ratio. The bond energy values for cobalt (+2), nickel (+2), cesium (+1) and zirconium (+4) remained the same in all zirconium orthophosphates.

The cell volume of double Zr-phosphates with Ni and Co was 2 times less than ternary ZP (Fig. 2, *a*). This is the major reason of olefin formation decrease (Fig. 2, *b*) that connects with the augmentation of apparent activation energy for dehydration reaction (Fig. 2, *c*). That's why we observed the synergism for pairs of conduction cations, such as CsCo and CsNi, in catalytic transformation of *i*-butanol on CZP.

So, catalytic activity of solid electrolytes with different type of conductivity depends on the nature of conducting material, its crystal structure, composition of the complex substance with active sites including the charge carrier in anion-deficient tetragonal phase of perovskites or Cs, Ni, Co in NASICON-like structure. The possible mechanisms of two paths for *i*-butanol conversions on complex active sites will be analyzed.

References

1. E. A. Fortal'nova [et al.]. Russ. J. Phys. Chem. (2008) 82 : 1633.
2. V. I. Pet'kov [et al.]. J. Therm. Anal. Calorim. (2005) 80 : 695.
3. A. I. Pylinina [et al.]. Russ. J. Phys. Chem. (2011) 85 : 2109.
4. I. I. Mikhalenko [et. al.]. Russ. J. Phys. Chem. (2016) 90 : 771.

Models of object – subjective interrelationships in chemistry training in higher medical school

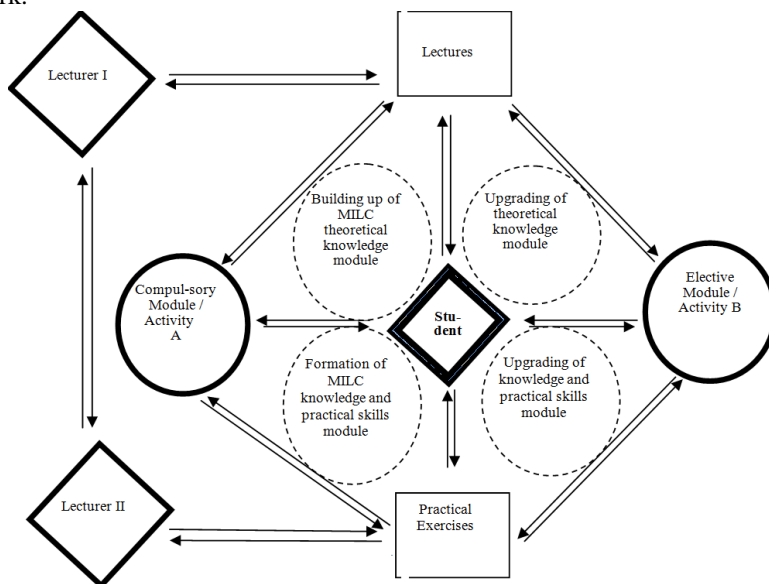
Vasil Hadzhiiliev

Faculty of Medicine, Trakia University, Stara Zagora, Bulgaria

e-mail: vashi@abv.bg

Lectures and practical lessons are the main organizational forms of education in higher medical schools. In the classical model of higher education, between the lecturers (usually more than one) and the students are built object-subjective interrelationships that are realized through these two basic forms of education. Nowadays, the organizational forms have become more diverse and they can be divided into three groups: Group A – covering the requirements of MILC (minimum informative level of competence), group B – upgrading knowledge and skills and group C – scientific work. These interrelations are presented in the scheme.

Key words: lectures, practical classes, credits, elective forms, scientific work.



References

1. В. Ангелова [и др.] Методика на обучението по химия. С. УИ "Св. Климент Охридски" (1994).
2. Ц. Воденичаров, З. Глутникова, Л. Гатева. Иновации в медицинското образование. С. Акваграфикс ООД (1997).

3. Ц. Воденичаров, М. Митова. Медицинска педагогика. С., изд. БАН (1995).
4. Г. Ганчев, М. Делчев, Б. Нонова. Методика на педагогическите изследвания. Помагало за студенти. Стара Загора, Тракийски университет, ПФ (2004).
5. В. Нишева. Медицинска педагогика. Изд. ВМИ. Плевен (2002).
6. В. Хаджилиев, Г. Ганчев. *Trakia J. Sci.* (2005) 3 (3) :29.

Стратегии химического образования

П. А. Оржековский¹, С. Ю. Степанов²

¹Московский педагогический государственный университет

²Московский городской педагогический университет,
Москва, Россия, *e-mail: p.a.orzhkovskiy@gmail.com*

Не одно столетие педагогов интересует ключевой вопрос: «Гарантируют ли успехи обучения в школе и в вузе успехи молодых людей в жизни?». Ребенок может отлично учиться в школе, а затем в вузе, но не найти себя в жизни. С чем это связано? В тоже время у некоторых двоечников и троечников, т.е. «неуспешных» в учебе, неожиданно для всех, раскрываются таланты. Нельзя отнести к успешным ученикам: Альберта Эйнштейна, Юстуса Либиха, Томаса Эдисона, Д. И. Менделеева, Вернера Гейзенберга и др. Но, это не значит, что таланты раскрываются только среди двоечников!

Возникает другой вопрос: «Каким должно быть обучение, чтобы оно готовило молодых людей к жизни?». Ответ на этот вопрос более ста лет связывается с двумя стратегиями обучения, которые можно обозначить так: *1. Раскрывать, как устроен мир. 2. Обучать познавать мир.*

Стратегию раскрытия устройства Мира можно определить, как репродуктивное обучение. При такой стратегии познание трактуется как процесс ретрансляции знаний от старшего поколения к младшему. При таком обучении доминирует принцип интеллектуализма – наращивание интеллектуального багажа молодых людей является самоцелью: «Чем больше, тем лучше! Тем глубже, тем лучше! Чем современнее, тем лучше!»

При реализации репродуктивной модели обучения роль преподавателя предельно упрощена. Педагог – насильственный благодетель. Он знает, какими должны быть студенты и что они должны делать. Его задача состоит в том, чтобы организовать студентов или даже заставить их понять и запомнить то, что требуется. Он допускает, что студенты могут его бояться или даже ненавидеть. Он действует в соответствии с, казалось бы,

привлекательным лозунгом: «Не нужно учить и переучивать, нужно сразу давать учебный материал на современном научном уровне!». При таком обучении мотивация студентов, как правило, внешняя и в первую очередь оценочная, связанная с получением хороших отметок или неполучением плохих.

Опыт познания при репродуктивном обучении сводится к способности запоминать учебный материал большого объема, к беспристрастному, ровному отношению к учебе. Талантливый студент – это тот, который учиться с легкостью, то есть получает пятерки, без особого труда.

Репродуктивное обучение угнетающе влияет на способности рефлексивно и критически мыслить не только студентов, но и самих педагогов. Эта модель хорошо вписывается в идеологию потребительского и технотронного общества с его стремлением все стандартизировать и алгоритмизировать. Характерно, что уровень владения унифицированными компетенциями легко проверить с помощью различных тестовых методик, что в настоящее время получило большое распространение.

В соответствии с продуктивной стратегией обучения познание рассматривается как познавательное усилие по преодолению трудности открытия нового. Важны не только интеллектуальные, но и соответствующие личностные качества. Личностная обусловленность познания – не только мотивационная составляющая, но и ценностная, волевая и целевая.

Продуктивное познание – процесс самоорганизации и самопознания, направленный на преодоление перманентного дефицита имеющихся у человека знаний, компетенций и умений; процесс собственно познавательного усилия. В соответствии с продуктивной моделью обучения осуществляется не возвышение талантов и дискриминация «обычных» молодых людей, а создание условий для одаривания каждого студента талантами. Талант в продуктивной модели – готовность и способность преодолевать трудности и проблемы в процессе познавательно-созидательной деятельности. В процессе познавательной деятельности формируется и реализуется:

- познавательно-исследовательская активность;
- креативность;
- рефлексивность (способность переосмысливать стереотипы собственного и чужого опыта);
- критичность по отношению к банальности и поверхностности;
- готовность к преодолению неуспеха и т.д., и т.п.

Опыт познания это – опыт успешного преодоления не только интеллектуальных и личностных, но и коммуникативных и кооперативных затруднений. При таком содержании опыта познания способность

молодежи учиться самостоятельно из лозунга «научить учиться», превращается в необходимый побочный продукт процесса развития способности познавать мир во всей его полноте и многообразии. Результат познания – это не только знания, умения и компетенции.

При реализации продуктивной модели опыта познания в обучении все исходные компоненты: и интеллектуальные, и личностные, и коммуникативные, и кооперативные синергетическим образом взаимодополняют и взаиморазвивают друг друга посредством рефлексии.

Географические особенности формирования студенческого контингента университета (химико-географические карты)

О. Н. Рыжова, Н. Е. Кузьменко, А. А. Агафонов

Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
Москва, Россия, *e-mail: ron@phys.chem.msu.ru*

Настоящая работа посвящена влиянию территориального фактора на формирование контингента первого курса одного из естественнонаучных факультетов МГУ – химического. Ежегодно студентами химфака, обучающимися на бюджетной основе, становятся 223 человека. География приема на факультет традиционно, с времен СССР, была очень широка, и с 1991 г. по настоящее время на первом курсе ежегодно представлены многие регионы РФ. Привлечение выпускников школ со всей страны являлось и сейчас является одним из приоритетов в деятельности факультета.

Идеологи новой системы зачисления в российские вузы по результатам Единых государственных экзаменов во многом оправдывали ее внедрение доступностью поступления в любой вуз для абитуриентов с далекой периферии страны. Тем самым предполагалось, что этой доступности до введения ЕГЭ не было. Мы решили проверить это утверждение, изучив географические особенности формирования студенческого контингента факультета на возможно большем отрезке времени, чтобы выявить основные регионы – «поставщики» абитуриентов и сделать количественную оценку «производительности» регионов, оценить качество (или подготовленность) поступающих как отношение числа зачисленных на первый курс к общему числу абитуриентов из данного региона. Интересно также было проанализировать временные зависимости географического распределения и оценить стабильность появления абитуриентов и студентов из каждого региона.

В нашем распоряжении были списки подавших заявление на химический факультет (абитуриентов) и списки зачисленных за 19 лет – с 1999 по 2017 гг. Из всех списков были отобраны граждане России, проведено отнесение по субъектам РФ и произведен подсчет числа абитуриентов. Результаты представлены в виде географических карт-схем России в соответствии с методикой кафедры экономической и социальной географии России географического факультета МГУ [1, 2]. Особенностью карт является отображение и сравнение не общего числа абитуриентов из разных регионов (такое сравнение менее информативно вследствие очень различающейся плотности населения), а относительного – в пересчете на 100 тысяч населения. Исследованный временной интервал полностью включает смену механизма зачисления в стране: ведь до 2004 г. прием в МГУ проходил по классической схеме (по результатам четырех вступительных экзаменов), затем вступительные экзамены частично, а в 2010 г. полностью были заменены учетом результатов четырех ЕГЭ плюс один внутренний экзамен.

Результаты исследования позволяют заключить, что спрос на фундаментальное высшее образование в России имеет вполне отчетливые географические характеристики. Модель «ядро– периферия» более отчетливо наблюдается в начале исследуемого временного интервала и более характерна для распределения именно абитуриентов. Прослеживается влияние крупных российских университетских центров («белые пятна» на картах, соответствующие, например, Ленинградской или Томской областям), оттягивающих на себя потенциальных студентов МГУ, однако это влияние сильнее выражено в годы, предшествующие 2010 г. Можно выделить регионы, являющиеся стабильными «донорами» абитуриентов и студентов, это Владимирская, Калужская, Вологодская области, Республика Башкортостан, Республика Коми, Челябинская область в европейской части России. Если в первые годы XXI в. полностью отсутствовали абитуриенты и, соответственно, студенты из географически удаленных от Москвы районов – с Дальнего Востока, из Восточной Сибири, то в последние годы наметилась тенденция к их все более частому появлению.

Несомненно, при анализе и формулировании выводов нужно учитывать, что в РФ правила приема непрерывно меняются, в частности, сейчас абитуриент может подать заявление в пять вузов (а были годы, когда число вузов вообще не ограничивалось!), поэтому по последним картам мы не можем однозначно судить о привлекательности именно химического факультета МГУ. Кроме того, в масштабах России на выбор вуза большое влияние оказывает такой экономический фактор, как транспортные расходы. В 90-е годы прошлого века МГУ специально проводил политику «выездных экзаменов» для того, чтобы по

возможности смягчить это влияние. По-видимому, сейчас этот фактор перестает играть определяющую роль при выборе вуза.

Основной вывод – география абитуриентов и студентов первого курса химического факультета МГУ, хотя и представляет собой динамическую картину, существенно не изменилась за два десятилетия, введение нового механизма зачисления посредством ЕГЭ не сделало представительство регионов более широким.

Список литературы

1. Сайт кафедры экономической и социальной географии России географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова www.ecoross.ru (Дата доступа 10.02.2018)
2. О.Н. Рыжова [и др.]. Вестник МГУ, Сер. Химия (2004) : 45. Интернет-приложение <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/04add/welcome.html> (Дата доступа 10.02.2018)

SYNTHESIS, PROPERTIES AND STRUCTURE OF INORGANIC COMPOUNDS

Mathematical modeling of the process of hydroxyapatite synthesis

M. B. Abilev¹, A. V. Troyeglazova¹, K. Akatan¹, D. L. Alontseva²

¹S. Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk,
Kazakhstan, *e-mail: m.abilev@mail.ru*

²D.Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk,
Kazakhstan

Trauma, lesions and diseases of the joints are a global medical and social problem. The most effective way to treat and restore the integrity of bone tissue is endoprosthetics. At present, hydroxyapatite (HA), obtained by roasting bones of cattle with subsequent grinding, is used as the bioactive material for endoprosthetic coatings [1, 2]. Powders with a wide dispersion spectrum are obtained, and particles comprising up to 50–100 μm in size are produced. Synthesis of artificial HA is carried out by precipitation from aqueous solutions of calcium salts with ammonium hydrophosphate [2]. Therefore, the urgent task is the research and development of new methods for the synthesis of fine crystalline HA by inexpensive and technological way for the formation of bioactive coatings. The aim of our research was the synthesis of hydroxyapatite powder suitable for applying biocompatible coatings onto medical implants. Samples of HA were synthesized by chemical precipitation. Optimization of the synthesis parameters was carried out by mathematical modeling method. Based on the results, the influence of the time of synthesis of the precipitate, pH, temperature, the concentration of calcium nitrate, the concentration of ammonium hydrophosphate was studied. The optimal parameters of synthesis of the HA sample were determined as follows: the time of synthesis – 60 min; the aging time of the precipitate – 16 hours; the pH – 9; the temperature – 50 °C, the power of the ultrasonic generator – 60 %, the concentration of calcium nitrate – 1 mol/l; the concentration of ammonium hydrophosphate – 0.6 mol/l; the calcination temperature of synthesized HA – 800 °C. The derived mathematical models of the process optimization made it possible to calculate the conditions for carrying out the synthesis by changing at least one of the variable factors in the studied ranges in order to obtain HA with a controlled stoichiometric composition, particle size, and solubility. The prototypes of HA coatings on substrates made of titanium medical alloys have been obtained.

Acknowledgment

The study has been conducted with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan by the target program for 2017–2019 “Production of titanium products for future use in medicine”.

References

1. L. L. Hench, J. M. Polak. *Science* (2002) 295 : 1014.
2. C. Mochales [et al.]. *Biomaterials* (2004) 25 : 1151.

Synthesis and physico-chemical properties of spinel compounds with general formula $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$

Z. Barsova¹, I. Jendrzejewska², T. Goryczka³, B. Witkowska-Kita⁴

¹Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice, Poland,
e-mail: z.v.barsova@gmail.com

²Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice, Poland,
e-mail: izabela.jendrzejewska@us.edu.pl

³Institute of Material Science, University of Silesia, Chorzów, Poland

⁴Institute of Mechanized Construction and Rock Mining, Warsaw, Poland

The $ZnCr_2Se_4$ compound crystallizes in cubic spinel structure (space group $Fd\bar{3}m$), with lattice parameter $a = 10.4970 \text{ \AA}$. It is a semiconductor with magnetic helical structure below the Néel temperature $T_N \approx 20 \text{ K}$ [1, 2]. The normal cations distribution occurs in this spinel: zinc ions are located at the tetrahedral sites and chromium ions are in octahedral sites. It is known that elements substitution can strongly influence on the parent compound properties [3–6].

The compounds based on the $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ system, $x = 0.1\text{--}0.5$, were synthesized by ceramic method, according to the following reaction:



Chemical compositions of the obtained samples were determined using ICP-AES method. XRD and Rietveld refinement analysis were used in order to obtain structural parameters (anion and lattice parameters).

Fig. 1 shows that the structural parameters increase with the growth of Mn amount, according to the assumption, because the ionic radius of Mn^{2+} (0.66 \AA) is larger than that of Zn^{2+} (0.60 \AA).

The magnetization of manganese doped compounds has been studied and magnetic isotherms were measured within a temperature range of $4.2\text{--}300 \text{ K}$ in high magnetic stationary fields (up to 14 T) using an induction magnetometer. The magnetic susceptibility was determined in the temperature range of $1.8\text{--}300 \text{ K}$ using a Quantum Design SQUID-based MPMSXL–5-type magnetometer.

The results of magnetic measurements showed that the compounds under consideration were antiferromagnets with the Néel temperature of 18–25 K and the Curie–Weiss temperature increased from $\theta = 84$ K for $x = 0.1$ to $\theta = 105$ K for $x = 0.5$. Below T_N the magnetic field dependence of magnetization showed two peaks at critical fields H_{c1} connected with metamagnetic threshold accompanied with transition from helical to conical phase and H_{c2} where the conical magnetic structure transformed into ferromagnetic phase. The values of H_{c1} remained almost constant while the values of H_{c2} shifted into higher magnetic fields as the Mn content increased.

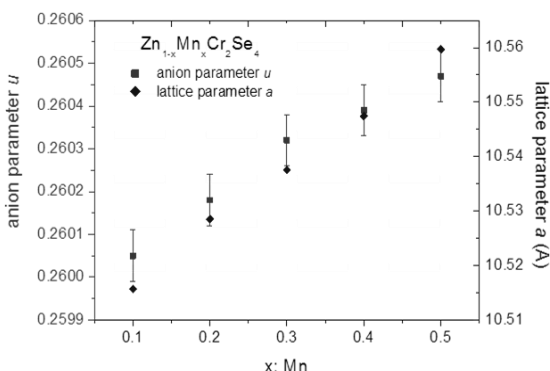


Fig. 1. The dependence of anion parameter and lattice parameter on the amount of manganese in $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$

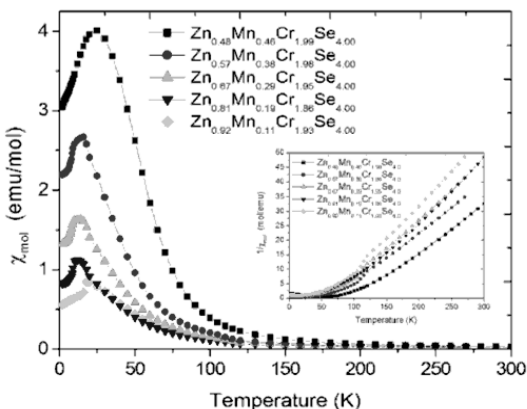


Fig. 2. The magnetic susceptibility χ_{mol} and inverse magnetic susceptibility $1/\chi_{mol}$ vs. temperature for $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ compounds

References

1. G. J. Snyder, T. Caillat, J. P. Fleurial. *Mat. Res. Innov.* (2001) 5 : 67.
2. R. Plumier. *J. Phys. (Paris)* (1966) 27 : 213.
3. I. Jendrzejewska [et al.]. *J. Alloys Compd.* (2012) 520 : 153.
4. I. Jendrzejewska [et al.]. *Mater. Res. Bull.* (2012) 47 : 1881.
5. H. Duda [et al.]. *J. Phys. Chem. Solids* (2007) 68 : 80.
6. I. Jendrzejewska [et al.]. *J. Alloys Compd.* (2015) 635 : 238.

New thermodynamic assessment of solid alloys in Au–Ni system from thermophysical properties of the end-members

V. P. Glibin¹, T. N. Vorobyova², O. N. Vrublevskaia³

¹University of Western Ontario, London, Ontario, Canada,

e-mail: vglabin@uwo.ca

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

³Research Institute for Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

Electrodeposited Au–Ni alloys are used as contact materials for microelectromechanical systems switches due to their good hardness, wear resistance and low contact resistance [1]. Au–Ni alloys exhibit a large positive enthalpy of mixing originated from the significant size mismatch effect. Calphad method [2] is widely used for the optimization of existing thermodynamic information. However, this method cannot be applied when experimental data on phase equilibrium for systems are insufficient and/or mixing properties are lacking. The most desirable way is to assess thermodynamic properties of a binary system from the properties of pure components without the recourse to the experiments on mixtures. In this work we obtained the values of thermodynamic functions of mixing for Au–Ni system using the Hovi–Hietala–Urusov solid solutions theory [3], the Kaptay’s equation for prediction of the excess entropy of mixing for binary alloys [4] and the equations for calculation of components activity coefficients [5]. The results of calculations are summarized in Table 1 and Table 2. The modified Hovi–Hietala–Urusov equation for the enthalpy of mixing, ΔH_m has the following form:

$$\Delta H_m = cX_{\text{Ni}}X_{\text{Au}}\delta^2, \quad (1)$$

Where X is the atomic fraction of a component, c (kJ mol^{-1}) is the constant equal numerically to 1420 for ionic compounds of NaCl type (Hovi–Hietala–Urusov) and 1379 kJ mol^{-1} in our case, δ is the improved Hovi–Hietala–Urusov size

factor obtained using the Rutgers rule instead of Vegard's rule and Guggenheim's contact factors for components:

$$\delta = \frac{\sqrt[3]{V_{\text{Au}}} - \sqrt[3]{V_{\text{Ni}}}}{X_{\text{Au}}(\sqrt[3]{V_{\text{Au}}})q_{\text{Au}} + X_{\text{Ni}}(\sqrt[3]{V_{\text{Ni}}})q_{\text{Ni}}}, \quad (2)$$

where V_{Au} and V_{Ni} are molar volumes (cm^3/mol) of Au and Ni at temperature T , respectively, and q_{Au} and q_{Ni} are Guggenheim's contact factors equal to 1.096 and 0.904 for Au and Ni, respectively. To predict the coefficients of Ni activity, γ_{Ni} , and Au activity, γ_{Au} , at temperature T , the following expressions were used:

$$\ln\gamma_{\text{Ni}} = X_{\text{Au}}^2(a + b/T) + 2X_{\text{Ni}}X_{\text{Au}}^2(c + d/T), \quad (3)$$

$$\ln\gamma_{\text{Au}} = X_{\text{Ni}}^2(a + b/T) + X_{\text{Ni}}^2(X_{\text{Ni}} - X_{\text{Au}})(c + d/T), \quad (4)$$

where $a = -\Delta S_{\text{Ni}}^{E,\infty}/R$, $b = \Delta\bar{H}_{\text{Ni}}^{\infty}/R$, $c = (\Delta S_{\text{Ni}}^{E,\infty} - \Delta S_{\text{Au}}^{E,\infty})R$, $d = (\Delta\bar{H}_{\text{Au}}^{\infty} - \Delta\bar{H}_{\text{Ni}}^{\infty})/R$ and where:

$\Delta S_{\text{Ni}}^{E,\infty}$ and $\Delta S_{\text{Au}}^{E,\infty}$ are the excess entropies of Ni and Au mixing at infinite dilution; $\Delta\bar{H}_{\text{Au}}^{\infty}$ and $\Delta\bar{H}_{\text{Ni}}^{\infty}$ are the partial enthalpies of Au and Ni solution at infinite dilution and R is the universal gas constant.

Table 1. The calculated enthalpy of mixing of solid Au–Ni alloys at 1173 K compared with the results of the Calphad method application [6] and experimental measurements [7]

X_{Ni}	Enthalpy of mixing, kJ mol^{-1}		
	Hovi–Hietala– Urusov model, Eqs. (1) and (2)	Calphad modeling, 1150 K	Experimental data, 1150 K
0.1	2.02	2.0	2.26
0.2	3.81	3.65	4.05
0.3	5.35	5.0	5.57
0.4	6.51	6.43	6.70
0.5	7.25	7.13	7.32
0.6	7.45	7.48	7.48
0.7	7.0	6.95	7.10
0.8	5.74	5.95	5.0
0.9	3.51	3.65	2.61

The comparison of calculated and experimental data in Tables 1 and 2 shows that the proposed approach provides the prediction of thermodynamic quantities with sufficiently good accuracy. We believe that this approach can be extended

on a large number of binary systems in which the size factor affects substantially the thermodynamic functions of mixing of solid solutions, and the experimental thermodynamic information is insufficient.

Table 2. Activities of gold and nickel in solid Au–Ni alloys at 1173 K

X_{Ni}	Activity of nickel, a_{Ni} .		X_{Au}	Activity of gold, a_{Au} .	
	Eqs. (3,4)*	EMF method [8]		Eqs. (3,4)*	EMF method [8]
0.1	0.313	0.27	0.1	0.496	0.51 ($X_{Au}=0.13$)
0.2	0.556	0.51	0.2	0.628	–
0.3	0.708	0.63	0.3	0.656	0.60
0.4	0.815	0.73	0.4	0.664	0.63
0.5	0.860	0.82	0.5	0.678	0.68
0.6	0.875	0.87	0.6	0.707	0.72
0.7	0.880	0.89	0.7	0.755	0.78
0.8	0.893	0.92	0.8	0.821	0.83
0.9	0.927	0.93	0.9	0.904	0.91

* $a = \gamma X$

References

1. Z. Yang, D.J. Lichtenwalner, A.S. Morris [et al.]. J. Microelectromech. Syst. (2009) 18(2) : 287.
2. V. S. Urusov. In: Thermodynamic Data: Systematics and Estimation, S. K. Saxena Ed., Springer-Verlag, New York, 1992.
3. L. Kaufman, H. Bernstein. Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, N.Y. 1970.
4. G. Kaptay. In: 34th IOC on Mining and Metallurgy, 30 Sept.–3 Oct. 2002, Bor Lake, Yugoslavia.
5. V. P. Glibin, T. N. Vorobyova, B. V. Kuznetsov. Thermochem. Acta (2010) 35 : 507.
6. J. Wang, X.-G. Lu, B. Sundman [et al.]. Calphad. (2005) 29 : 263.
7. G. F. Day, R. Hultgren. J. Phys. Chem. (1962) 66 : 1532.
8. M. Bienzle, T. Oishi, F. Sommer. J. Alloys Compd. (1995) 220: 182.

Hydrothermal synthesis of copper thioarsenites

G. M. Huseynov, H. A. Imanov

Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, Azerbaijan, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Recently, the interest in the production of metal chalcogenides by hydrothermal method with the use of thio- and selenoamides has increased. This method is widely used for the deposition of thin layers of metal chalcogenides and solid solutions based on them. It provides great opportunities for the synthesis of new compounds. Electrophysical properties of thin layers obtained by this method differ from the properties of thin layers obtained by other methods [1]. When the solution of metal thiocarbamide has the $\text{pH} > 7$, the reaction proceeds between Me^{+n} and S^{-2} ions. During the hydrolysis of thiocarbamide in alkaline solution, metal thiocarbamide complexes are formed primarily and then their decomposition occurs at the end. It has been defined that during the decomposition of copper(II) thiocarbamide complexes the reduction of copper occurs. Therefore, we used thiocarbamide as a sulfonating agent to synthesize copper(I) thioarsenites.

The solutions of 0.05 M CuCl_2 , NaAsO_2 and $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ were used to synthesize copper(I) thioarsenites ($\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_3 and CuAsS_2). The solutions at $\text{pH } 7\div 8$ were mixed and placed in a teflon-made autoclave (100 ml) in accordance with the stoichiometric composition of the compounds. The samples were heated in microwave oven at 443 K for 48 hours. Obtained sediments were thermally processed at vacuumed quartz bulbs ($\sim 10^{-2}$ Pa) for 8 hours at 673 K after filtration.

The individuality of the obtained copper(I) thioarsenites has been confirmed by X-ray powder diffraction (2D PHASER “Bruker”, $\text{CuK}\alpha$, 2θ , 20–80 deg.) and DTA (pyrometer HTP-70, device Thermoscan-2) methods. According to DTA results, Cu_3AsS_3 and CuAsS_2 compounds are melting congruently at 938 K and 898 K respectively, but $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ is melting incongruently at 762 K.

Micromorphology of the obtained compounds was studied by HITACHI TM3000 brand microscope (Figure).

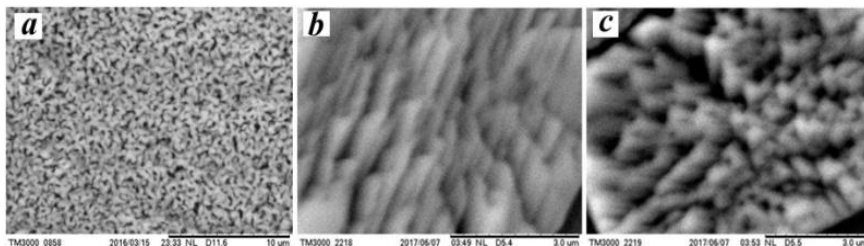


Fig. SEM photos of thermally processed CuAsS_2 (a), Cu_3AsS_3 (b) and $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (c) compounds at 673 K

The necessary requirements for thioarsenites synthesis were revealed and conditions of sulfide co-precipitation were determined. The most important were the determined pH, concentration of salts, thiocarbamides and ligands, as well as the degree of transformation of the initial salts into thiosalt, physical and chemical properties and solubility sum. The sulfonating of both metals depends on the amount of thiocarbamide in the reaction mixture. The following equation was used to calculate the equilibrium conditions in a system consisting of copper and arsenic:

$$\Delta p\alpha = \Delta pHH - pC_b - \Delta p \frac{\delta}{1-\delta},$$

where $\Delta p\alpha$ – the concentration difference of Me^{Z+} ions which does not form a complex; ΔpHH – solubility outcome difference of metal sulphides; pC_b – difference in the initial concentrations of metals; $\Delta p \frac{\delta}{1-\delta}$ – difference of metal salts to sulfide conversion rates.

It has been determined that such compounds as $Cu_{20}As_{13}S_{31}$ and $Cu_4As_2S_5$ were also obtained in aqueous solution, depending on the initial salts concentration. The $Cu_4As_2S_5$ compound decayed at 869 K and formed an alloy consisting of $Cu_{12+x}As_{4+y}S_{13}$ (here $0 \leq x \leq 1.72$; $0 \leq y \leq 0.08$). An elemental analysis of the obtained sediments was made (Launch Trion XL dilution refrigerator – OXFORD device) to estimate the precise stoichiometric composition of $Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 and $CuAsS_2$ compounds. Mass and atomic ratios of copper, arsenic and sulfur in the compounds obtained were determined (Table).

Results of the elemental analysis of compounds

Compounds	The amount of elements, %					
	Cu		As		S	
	weight	at.	weight	at.	weight	at.
$Cu_6As_4S_9$	39.50	31.57	30.86	21.05	29.64	47.38
Cu_3AsS_3	52.89	42.85	20.66	14.28	26.45	42.87
$CuAsS_2$	31.51	24.98	36.93	24.97	31.56	50.09

According to the results presented in the table, the stoichiometric structure of the obtained sediments corresponds to $Cu_6As_4S_9$, Cu_3AsS_3 and $CuAsS_2$ compounds.

References

1. V. S. Zakhvalinsky, Thi Thao Pham, Thi Tham Khong [et al.]. Modern Science-Intensive Technologies (2013)6 : 58.

Heat-resisting foam concrete: forming conditions

S. N. Leonovich¹, S. A. Karpushenkov², A. L. Belanovich²,
L. S. Karpushenkava²

¹Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus,

²Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail: karpushenkov@bsu.by*

Heat-resistant foam concrete is one of the most promising refractory materials, the use of which is determined by low cost, environmental friendliness, low density and fire resistance [1]. However, low stability of foam during the production of foam concrete mixture and insufficient strength of foam concrete in the operating temperature range of industrial furnaces is a major problem in the production of this material [2]. At the same time, the use of various additives and modifiers in the foam concrete mixture allows to influence the chemical composition of the binder and the properties of the formed foam concrete during solid-phase sintering [3].

In this work, we studied the features of the formation of heat-resistant foam concrete using chemical modifiers, a two-component binder of aluminous cement and clay.

The use of additives-electrolytes leads to a change in the solubility of the products of hydration and hydrolysis in the binder. Such additives promote the removal of hydration products from the reaction zone or increase the solubility of clinker minerals. Sodium citrate is one of these additives. Earlier we showed [4] that sodium citrate increased the hydration of both Portland cement and alumina cement, and also ensured the formation of hydroaluminate nanosized particles in the gel phase, thus significantly improving the hardness of the cement stone.

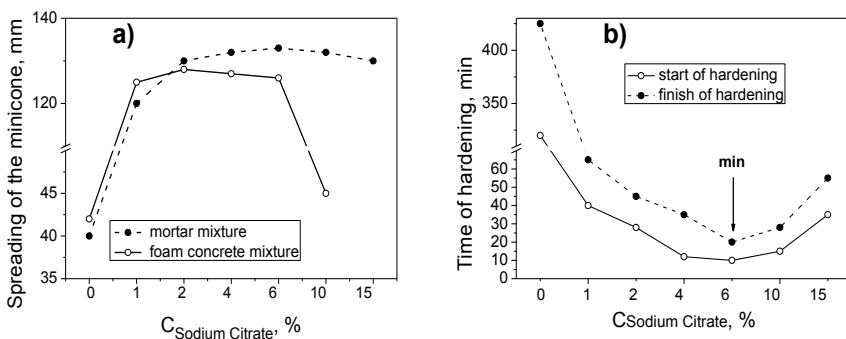


Fig . Dependence of the plasticity of the mortar and foam concrete slurry (a) and the starting and finishing time of mortar cement mixture solidification (b), depending on the concentration of sodium citrate in water

Data in Fig. a show that sodium citrate provides maximal plasticizing effect in the range of concentrations from 1 to 6 % with respect to the cement mass. At the same time, the least time of the solidification beginning and finishing (10 and 20 min, respectively) is observed in the sodium citrate concentration range from 4 to 10 % (Fig. b). It can be assumed that the accelerating effect of sodium citrate is due to the elimination of Ca^{2+} ions from the liquid phase of the hydrated cement by binding them to poorly soluble citrates. It is obvious that the concentration of citrate equal to 6 % with respect to the cement mass is the most optimal for obtaining a mortar mixture with maximal plasticity and minimal time of the solidification start.

Optimal concentrations of mineral additives to a dry mixture of aluminous cement, clay and chamotte in the ratio of 1 : 1 : 1 were found to be 5 % metakaolin, 5 % RSAM, 3.2 % basalt fiber, 1.7 % sodium citrate and 0.5 % “Ufapore” foaming agent. Using this composition of a dry mixture at a water-hard ratio (water/dry mix) equal to 0.45–0.7, it is possible to obtain a heat-resistant foam concrete without shrinkage cracks with a density of 300–650 kg/m^3 and a compressive strength of 0.2–2.5 MPa at natural curing and 0.3–3.2 MPa after heating at 1000 °C. This foam concrete, in contrast to foam concrete based on Portland cement and alumina cement, does not reduce its strength when heated, but, on the contrary, it increases after heating.

References

1. S.N. Leonovich [et. al.]. *Stroitelnye Materialy* [Building materials] (2017) 7:25.
2. V.M.Gorin [et. al.]. *Stroitelnye Materialy* [Building materials] (2003) 8 : 17.
3. T. Juetter [et al.]. *J. European Ceram. Soc.* (2007) 27 : 1435.
4. S. N. Leonovich [et. al.]. *Stroitelnye Materialy* [Building materials] (2012) 10 : 74.

Infrared spectroscopic studies of Mg-substituted zeolite Nakhchivan

G. A. Mamedova

Institute of Natural Resources, Nakhchivan Branch of the National Academy of
Sciences of Azerbaijan, Nakhchivan, Azerbaijan,
e-mail: gunelmamadova@mail.ru

In recent years the use of high-silica zeolites as catalysts, filters in the oil refining, petrochemical, gas industry, in medicine, in the production of building materials, for the purification of sewage and industrial water, for the preparation of ceramic matrices became very promising [1]. It should be noted, that various

methods of modifying zeolites are widely used to improve the physicochemical properties, for example, the introduction of metal cations at the stage of hydrothermal processing [2]. In the present work, the structure of Nakhchivan zeolite modified with magnesium ions was studied by IR spectroscopy. IR spectroscopy can provide useful information about the structure and other properties of zeolites, and also shows how they change during various treatments. In addition, this method makes it possible to identify active sites on which adsorption or a catalytic process take place, to study the nature of these centers and the mechanism of catalytic reactions. The identification of the zeolite phase was carried out by IR spectroscopic analysis. This method was used to study the structure of the natural zeolite and Mg-substituted zeolite obtained by its modification.

IR spectroscopic studies were carried out using the “Nicolette IS-10” infrared spectrometer in the 400–4000 cm^{-1} frequency range. Samples of the investigated zeolites were prepared by tableting with KBr in air at a ratio of 1 mg zeolite/400 mg KBr using a hand press «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». The resulting powder was compressed into a 1 mm thick tablet. The tablet was pressed with two ramps and put in place of the measuring cuvette. The second cuvette (comparison) remained free, i. e. the reference was air. The shooting was conducted in automatic mode.

Based on the data [3], it can be concluded that the absorption bands in the frequency range of 250–1400 cm^{-1} correspond to the basic vibrations of the aluminum silicic tetrahedrons of the framework structure of zeolites. The observed absorption bands are attributed to two types of oscillations: (1) – oscillations characterizing the primary structural TO_4 units, where T – Si^{4+} , Al^{3+} cations; (2) – oscillations of TO_4 -tetrahedra by external bonds. The second type of oscillation depends on the character of the articulation of tetrahedra in secondary structural units and the features of the cavities of zeolites. Zeolites have an absorption band in the area of 550–560 cm^{-1} related to oscillations in the external bond of tetrahedral $[\text{SiO}_4]$ and $[\text{AlO}_4]$ framework, due to the presence of doubly four-, five- and six-membered rings and determining the structure of the zeolite. The absorption band 797.53 cm^{-1} is associated with the valence oscillation of the Al–O bond, and 463.23 cm^{-1} – with the deformation oscillation of Al– O_4 . The presence of zeolite water is associated with absorption bands in the range of 3100–3700 cm^{-1} , and 1638.55 cm^{-1} is the band of deformation oscillations of water molecules. A growth of these oscillations intensity indicates an increase in the zeolite content in the rock. The absorption bands in the range of 2100–2500 cm^{-1} are explained by the presence of calcium and sodium carbonates. The absence of an absorption band at 960 cm^{-1} indicates a high crystallinity and the absence of amorphous phase impurities in all zeolites. The absence of an absorption band at 3720–3740 cm^{-1} , corresponding

to amorphous SiO₂, also indicates a high crystallinity and phase purity of all samples.

It should be borne in mind that the exact value of the frequency where the group absorbs depends on the environment of this group and its physical state. The first type of oscillation characterizing the primary structural units (Al and Si tetrahedra) refers to the bands in areas of 950–1250 cm⁻¹ and 400–500 cm⁻¹. A strong absorption band at 950–1250 cm⁻¹ is due to valence oscillations inside tetrahedra (1058.13 and 1067.58 cm⁻¹). Oscillations at 450–650 cm⁻¹ are characteristic for bonds Al–O–Si. This determines the topology of the secondary structural units and the structure of the zeolite. It is known that the valence oscillations of Si–O and Al–O in tetrahedra correspond to absorption bands in the range of 650–820 cm⁻¹. The position of these bands depends on the Si/Al ratio in the zeolite framework. The shift of the bands to the low-frequency areas occurs with an increase in the content of tetrahedrally coordinated aluminum cations. According to experiments the ion exchange of the initial cations with magnesium cations does not affect the thermal stability of the Nakhchivan zeolite. As it is known in our studies, the structure of Nakhchivan zeolite is stable up to 960 °C. Ion exchange with magnesium cations does not affect the thermal stability, it means that the natural sample after ion exchange is also stable up to 960 °C.

We found that the ion exchange of the initial cations with magnesium cations affected the pore volume of the natural sample (silicate module), which can have a serious effect on its adsorption and catalytic properties. As a result of the cation exchange the modified magnesium-substituted zeolite represents a high-silica zeolite with a high value of the silicate module.

References

1. R. A. Makhamatkhanov. Dis. ... candidate of chemistry (2001) :102.
2. T. P. Belova. Sorption and chromatographic processes(2015) 15 (5):630.
3. Yu. V. Seretkin, V. V. Bakakin, I. A. Belitskiy. J. Structural Chemistry(2005) 46 (4) : 674.

Direct surface-relief gratings recording using Se layers

A. Meshalkin¹, O. Paiuk², L. Revutska³, E. Achimova¹, A. Stronski², A. Prisacar¹, G. Triduh¹, V. Abashkin¹, A. Korchovyi²

¹Institute of Applied Physics, AS Moldova, Chisinau, Moldova

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky KPI”, Kyiv, Ukraine,
e-mail:liubov.revutska@gmail.com

Nanomultilayer structures on the base of chalcogenide glasses attract much attention due to the possibility of direct surface relief recording [1–3]. Photo stimulated processes in amorphous *a*-Se can play important role in surface relief formation in such multilayer nanostructures [2]. The structure of *a*-Se is composed only with–Se–Se– homopolar bonds, which probably form (deformed) rings and entangled chains, the ratio naturally depending upon preparation procedures [4]. When *a*-Se is illuminated structural changes proceed as shown by Raman spectra [2].

The aim of this work was to study direct surface relief formation using Se layers as recording media. Thickness d of thermally evaporated Se layers was $d(\text{Se}) = 628 \pm 3$ nm. Optical constants were obtained in 600–900 nm range from transmission data. Obtained value of optical gap $E_{g_{\text{opt}}}$ equaled to 1.92 eV. A DPSS laser 532 nm was used for recording transmission gratings (with a period of 1 μm) in Se film and laser diode 650 nm (1 mW) was used to readout the diffraction efficiency (DE) of recorded grating. Holographic recording of diffraction gratings was carried out using P-P polarization of the recording beams, in which the E vector of the light lies parallel to the light incidence plane, with total intensity of both beams ~ 3057 mW/cm². The angle between writing beams was fixed at $\theta = 30.7^\circ$, resulting in a grating period of 1 μm . The recording beams were chopped with 0.7 Hz (pulse-like recording). Diffraction efficiency (DE) was calculated as the ratio of intensity in the first order of diffraction to the total light intensity transmitted at normal incidence through the sample. Dependence of DE (η) in the first order of diffraction (650nm probing wavelength) on the exposure time t is shown in Fig. 1. Fabricated grating was studied using AFM microscopy. Fig. 2 shows the AFM image of the grating surface recorded on Se film by pulse recording. It was shown that the interference pattern during holographic recording was encoded on the film surface as the surface relief grating. Relief profile was close to sinusoidal one. Obtained value of grating DE (22 %) and AFM data on relief modulation depth h/d (h - relief depth, d grating period) were compared with calculated DE values for such spatial frequency.

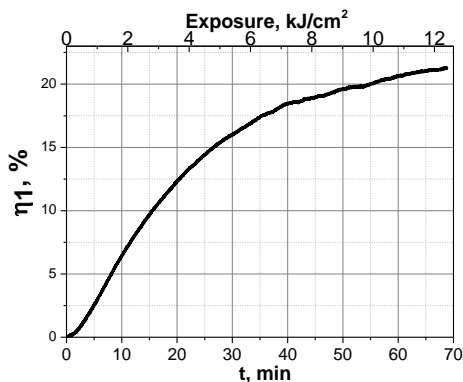


Fig. 1. Dependence of DE in first order of diffraction in transmission mode

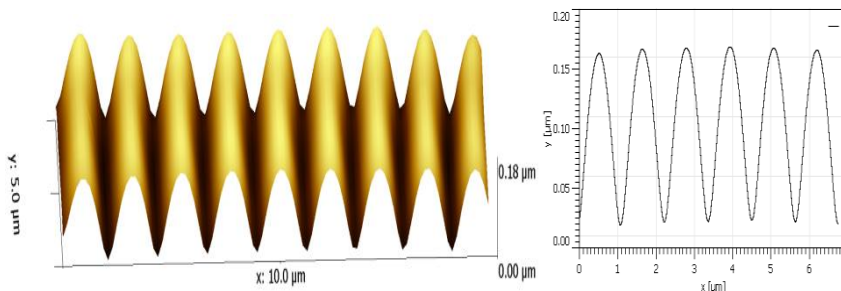


Fig. 2. AFM image of grating and its profile

Thus, pulse-like recording enables to fabricate diffraction gratings with rather high DE values (22 %) in transmission mode using Se layers as recording media. It should be noted that continuous wave (CW) recording at this wavelength does not lead to the formation of surface relief grating. Obtained grating relief depth consisted ~ 140 nm. Good agreement between experimentally obtained DE values and calculated ones was obtained with discrepancy between experimental and calculated values ~ 6 %.

References

- 1 E. Achimova, A. Stronski, V. Abaskin [et al.]. Opt. Mater. (Amst). (2015) 47 : 566.
- 2 A. Stronski, E. Achimova, A. Paiuk [et al.]. J. Non-Cryst. Solids. (2015) 409 : 43.
- 3 V. Takats, P. Nemeč, A. C. Miller [et al.]. Opt. Mater. (Amst). (2010) 32 : 677.
- 4 K. Tanaka, K. Shimakawa. J. Non-Cryst. Solids. (In Press).

Research of clay minerals in order to obtain pharmaceutical and cosmetic composite materials

V. V. Paientko¹, D. Sternik², O.I. Oranska¹, Yu.I. Gornikov¹,
A.K. Matkovsky¹, V.M. Gun'ko¹

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, *e-mail: payentkov@gmail.com*

²Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

At present, composite materials based on clay minerals (natural and synthetic) are widely used in the pharmaceutical and cosmetic industry. The use of such materials allows one to improve the quality of pharmaceutical and cosmetic products due to their regulated dispersions (abrasives, fillers) and the capability to form a wide range of compounds with inclusions of various functional properties. The use of clay minerals for medicinal applications has gained a great practical experience that confirms the need of further search of new special-purpose compositions using raw materials of natural origin.

The aim of this work was to investigate the properties of natural clay minerals, which can be used for biomedical and cosmetic applications, and the possibility of controlling their dispersion by introducing fine silica; as well as structural and adsorption properties of the composites. Figure shows diffractograms of clays used in composites.

The phase composition of the samples is presented in Table 1. From the data, it can be seen that the white-pigeon clay contains well-crystallized kaolin with a mixture of α -quartz.

The XRD data showed low crystallinity of montmorillonite, which is a part of the blue clay. A sufficient amount of impurities in the form of alpha-quartz and calcite has been determined. The results of adsorption-desorption of nitrogen (Table 2) indicate that all clays have a low specific surface.

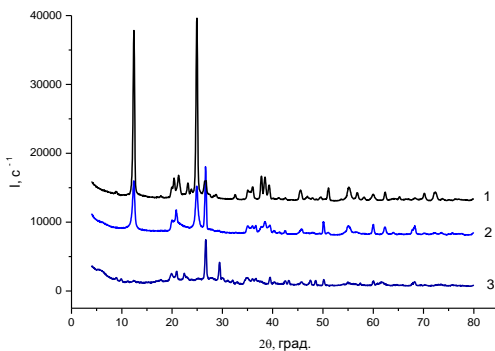


Fig. The diffractograms of clays: kaolin (1), white-blue clay (2), light-blue clay(3)

Table 1. The phase composition of the clays

№	Sample	Phase composition
1	Kaolin	Kaolinite $Al_4(OH)_8 Si_4O_{10}$
2	White-blue clay	Kaolinite, $Al_4(OH)_8 Si_4O_{10}$ – 73 % α -quartz, SiO_2 – 27 %
3	Light-blue clay	α -quartz., SiO_2 – 66 % Calcite $CaCO_3$ – 34 % Montmorillonite $Na_{0,3} (Al, Mg)_2 Si_4O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$

As can be seen from Table 2, the clays of the kaolin series have a lower specific surface area than bentonite clay has. Features of the adsorption-desorption nitrogen isotherms are different. The appearance of hysteresis, characteristic for slit-like pores, indicates that adsorption occurs between the lattice spacing of montmorillonite. The addition of highly disperse silica to the system increases the dispersion and affects the course of adsorption-desorption processes.

Table 2. Textural characteristics

№	Sample	S_{BET} , m^2/g	V_p , cm^3/g	$R(BJH)$, nm	
				Ads.	Des.
1	Kaolin	8	0,04	30	29
2	White-blue clay	29	0,15	23	21
3	Light-blue clay	28	0,04	11	8
4	Kaolin/A300	19	0,11	27	25
5	White-blue clay/A300	33	0,15	21	20
6	Light-blue clay/A300	39	0,08	13	11

Surface patterning using As_2S_3 : Mn–Se nanomultilayer structures

O. P. Paiuk², A. Meshalkin¹, L. Revutska³, A. Stronski², E. Achimova¹,
A. Prisacar¹, G. Triduh¹, V. Abashkin¹, P. Oleksenko², A. Korchovyi²

¹Institute of Applied Physics, AS Moldova, Chisinau, Moldova

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv,
Ukraine, *e-mail: stronski@isp.kiev.ua*

³National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky KPI”, Kyiv, Ukraine

Chalcogenide glasses and films have unique properties: high transparency in the IR region, photoinduced change of properties, quasi-stability, ion-conductivity of doped chalcogenide glasses and films. Nanomultilayer structures on the base of chalcogenide glasses attract much

attention due to their property of surface relief formation under light or e-beam exposure [1–3] with promising applications in optical elements fabrication, holography, etc.

The aim of this study is to investigate peculiarities of photo-stimulated processes during surface relief formation in $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Mn-Se}$ nanomultilayer structures. The $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Mn}$ glasses doped by manganese were prepared by melt quenching [4]. The main observed effect under the introduction of manganese into As_2S_3 is the change of relative concentration of the main and non-stoichiometric structural units characteristic for As_2S_3 glasses [4]. Optical properties of $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Mn-Se}$ nanomultilayer structures (NML) and constituent $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Mn}$ and Se layers were obtained from transmission data (450–900nm) using Swanepoel method. Thickness of NML was $\sim 1171 \pm 12\text{nm}$. Values of optical band gap E_{gopt} were obtained using Tauc dependence $(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_{gopt})$. For NML values of E_{gopt} consisted 1.93 eV and were close to that of Se layers.

Direct surface relief formation of holographic diffraction gratings using $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Mn-Se}$ MNL as recording media and different polarization of recording beams (parallel linear P : P and orthogonal circular L : R) was revealed. Diffraction efficiency (DE) was calculated as ratio of intensity in first order of diffraction to the total light intensity transmitted through the sample. Gratings recording kinetics monitored by diffraction efficiency (DE) dependence on exposure was different for P : P and L : R polarizations. Maximal obtained DE values consisted $\sim 34\%$ for P : P and $\sim 9\%$ for L : R polarizations. AFM image of recorded grating using P : P polarizations is shown in Fig. 1. Grating period was $1.1\ \mu\text{m}$. Relief profile was close to sinusoidal one.

Digital holograms were also recorded using $\text{As}_2\text{S}_3 : \text{Mn-Se}$ MNL as recording media. Initial amplitude graphical object (text UA) (Fig. 2, *a*) was used to synthesize digital hologram (Fig. 2, *b*) by Matlab software. Obtained hologram was projected on NML structure using spatial light modulator that led to forming of surface relief pattern on recording media. Reconstructed image in the first order of diffraction from recorded hologram of UA graphical object is shown in Fig. 2, *c*.

The obtained results show that nanomultilayer systems on the base of chalcogenide glasses are perspective recording media for the fabrication by direct recording of different optical elements and also for recording of phase holograms using digital holography methods.

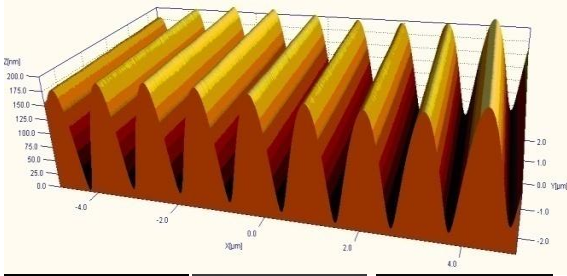


Fig. 1. AFM image of grating recorded using $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Mn-Se}$ NML

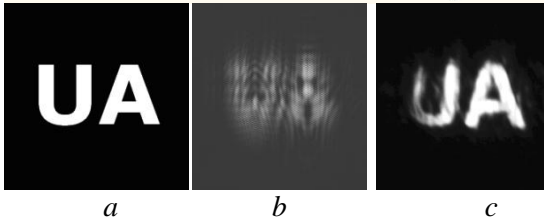


Fig. 2. Initial text graphical object (a), synthesized hologram (b) and reconstructed amplitude image (c)

References

1. A. Stronski, E. Achimova, O. Paiuk. *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:39 DOI 10.1186/s11671-016-1235-x.
2. A. V. Stronski, E. F. Venger, P. F. Oleksenko, A. V. Melnichuk. *Chalcogenide vitreous semiconductors, properties and their practical application*, NSU, Nizhyn, 2016.
3. A. Stronski, E. Achimova, O. Paiuk [et al.]. *J. Nano Research* (2016) 39 : 99.
4. A. Stronski, O. Paiuk, A. Gudymenko [et al.]. *Ceramics International* (2015) 41 : 7543.

Raman spectroscopy studies of As–Se–S chalcogenide glasses

L. Revutska¹, K. Shportko², A. Stronski²,
J. Baran³, P. Oleksenko², E. Venger²

¹National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky KPI”, Kyiv, Ukraine, *e-mail: liubov.revutska@gmail.com*

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Institute of low temperatures and structure research, PAS, Wroclaw, Poland

Chalcogenide glasses and films attract much attention due to their properties: transparency in the IR region, photoinduced change of properties, quasi-stability, ion-conductivity of doped chalcogenide glasses and films serve as a base of their numerous applications. Chalcogenide glasses (CG) are widely used

in versatile technological applications such as infrared optical elements, acousto-optic and all-optical switching devices, holography recording media etc.

The aim of this study is to perform the analysis of the compositional evolution of Raman spectra of As–Se–S chalcogenide glasses [1] upon systematic change of the Se- and S-content. In our study we have chosen a group of chalcogenide glasses which includes the following glasses: As₄₀Se₄₀S₂₀, As₄₀Se₂₀S₄₀, As₄₀Se₁₀S₅₀, As₄₀S₆₀, AsSe₃. Results of the detailed qualitative analysis of the compositional evolution of Raman spectra might yield the better understanding the structure of CG samples by establishing the interpretation and assignment of the Raman bands to the vibration of the structure units.

The Raman spectra of As–Se–S samples (Figure) exhibit two main bands around 230 cm⁻¹ and at 340 cm⁻¹, and a wide band structure around 150 cm⁻¹. Observed bands in the Raman spectra of As–Se–S samples can be explained in terms of vibrational modes of As₂Se₃ and As₂S₃ glasses studied in [2–4]. The strongest band at 224 cm⁻¹ in all spectra is ascribed to AsSe_{3/2} pyramidal units [3]. The intensity of this peak follows the increase in Se content. Furthermore, within the main band two bands at 233 and 255 cm⁻¹ can be resolved in spectra of samples with lower Se content. Additional weaker band can be revealed at 340 cm⁻¹, it is assigned to the presence of As(S1/2)₃ pyramids. The bands around 120 cm⁻¹ become visible by gaining their intensity upon increasing the Se doping.

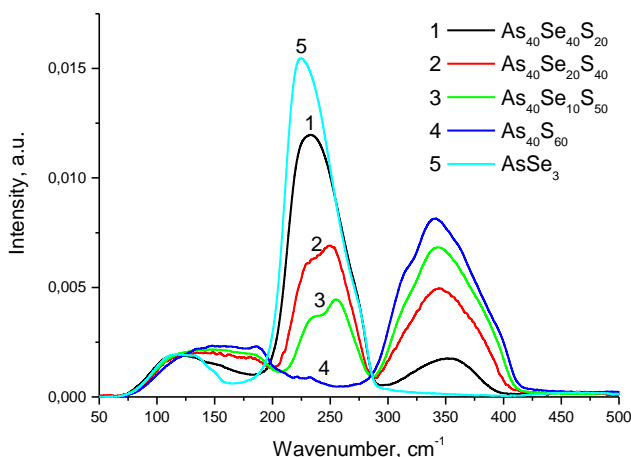


Fig. Raman spectra of amorphous As–Se–S:
As₄₀Se₄₀S₂₀, As₄₀Se₂₀S₄₀, As₄₀Se₁₀S₅₀, As₄₀S₆₀, AsSe₃

The Gaussian decomposition of obtained Raman spectra was performed for a quantitative analysis of their compositional dependencies. It should be noted

that although we decomposed the broad bands into several Gaussian components, it is quite conceivable that a larger number of vibrational modes contribute to the overall spectrum. Compositional dependences of As–Se–S glasses Raman spectra indicate that intensity of the bands corresponding to molecular fragments with Se-related and homopolar As–As bonds increases with the growth of Se content. The intensity of the bands corresponding to the presence of AsS_{3/2} pyramidal units decreases with higher Se content. Thus, Raman data show that As–Se–S glasses contain different nanophases concentration of which is changing along chosen compositional cross-section.

References

1. K. Shportko, L. Revutska, O. Paiuk [et al.]. *Opt. Mater. (Amst)*.(2017) 73 : 489.
2. E. F. Venger, A. V. Melnichuk, A. V. Stronski. Photostimulated processes in chalcogenide glassy semiconductors and their practical application, *Academ periodika*, Kyiv, 2007.
3. M. S. Iovu, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis [et al.]. *Chalcogenide Lett.* (2005) 2 : 21.
4. A. V. Stronski, M. Vlcek, A. I. Stetsun [et al.]. *J. Non-Cryst. Solids* (2000) 270 : 129.

Synthesis and crystal structure of yttriumtrihydrogenphosphate YH₃(PO₄)₂

A. F. Selevich, L. S. Ivashkevich, A. S. Lyakhov

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus, *e-mail: selevich@bsu.by*

Yttrium trihydrogen phosphate YH₃(PO₄)₂ belongs to a little-studied family, showing difficulties in the synthesis. Earlier [1], we reported the existence of YH₃(PO₄)₂. The aim of the present work was to elaborate synthesis technique, capable of ensuring the preparation of single-phase sample of YH₃(PO₄)₂, and to study its crystal structure.

Thin-layer technique (TLT), developed previously [1, 2] for investigation of phase equilibria in viscous hardly crystallizing systems containing volatile component, was used for preparation of YH₃(PO₄)₂. TLT provides the interaction of metal-carrier components with phosphoric acid in a layer of 2–5 mm thickness, enhancing dehydration of the solution and promoting quick attainment of the equilibrium without stirring. This method is a powerful tool, often providing successful synthesis of compounds when the use of common

preparative methods is failed. In the present work, $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ was used as a metal-carrier for synthesis of $YH_3(PO_4)_2$.

The crystal structure of $YH_3(PO_4)_2$ was obtained from X-ray powder diffraction data at room temperature. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, with the unit cell dimensions $a = 9.15098(7)$, $b = 6.92314(7)$, $c = 11.0867(1)$ Å, $\beta = 102.0933(5)^\circ$. $YH_3(PO_4)_2$ was found to have a layered crystal structure, composed of metal-phosphate polymer layers parallel with the bc plane (Fig. 1).

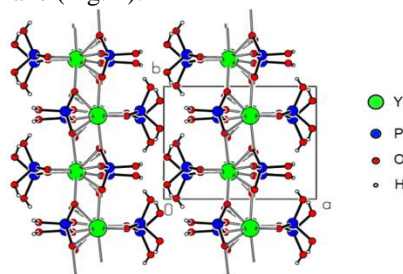


Fig. 1. Projection of the crystal structure of $YH_3(PO_4)_2$ along the c axis

In the polymeric layer, each yttrium atom is bonded to six neighboring yttrium atoms through the phosphate oxygen atoms (Fig. 2).

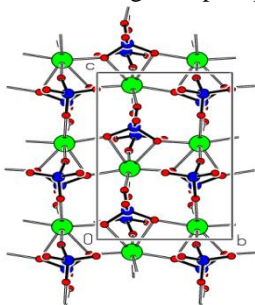


Fig. 2. Fragment of polymeric layer in the crystal structure of $YH_3(PO_4)_2$ viewed along the a axis (hydrogen atoms are omitted)

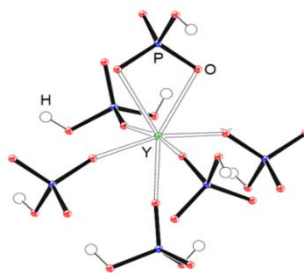


Fig. 3. Coordination environment of Y atom in the crystal structure of $YH_3(PO_4)_2$

Neighboring polymeric layers are connected by hydrogen bonds $O-H \cdots O$ of the hydroxyl H atoms to form a three-dimensional network. In the crystal structure of $YH_3(PO_4)_2$, each yttrium atom is surrounded by seven oxygen atoms, being bonded to five phosphate anions monodentately and to one anion bidentately. Coordination polyhedron of the yttrium atom can be considered as a distorted octahedron with a bifurcated vertex (Fig. 3). It should be noted that

crystal structures of $\text{YH}_3(\text{PO}_4)_2$ and earlier studied $\text{YH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [3] have much in common.

References

1. A. F. Selevich, A. S. Lyakhov, A. I. Lesnikovich. Phosphorus Res. Bull. (1999) 10 : 171.
2. A.F.Selevich, A.I.Lesnikovich. Rus. J. Inorg. Chem. (1994) 39 : 1322.
3. L.S.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, A.F. Selevich. 7th Int. conf. on Chem. and Chem. Education «Sviridov Readings 2015»: Book of Abstr. Minsk (2015) : 22.

Chalcogenide glasses: advances in research and applications

A. Stronski

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv,
Ukraine, *e-mail: stronski @isp.kiev.ua*

Chalcogenide glasses and films attract much attention due to their unique combination of properties: high transparency in the IR region, photoinduced change of properties (shift of the fundamental absorption edge, solubility changes, photoamorphization-photocrystallization, etc.), quasi-stability, ion-conductivity of doped chalcogenide glasses and films which serve as a base of their numerous applications. Chalcogenide glasses (CG) are widely used in versatile technological applications such as infrared optical elements, acousto-optic and all-optical switching devices, holography recording media, etc.

In present report the recent results of studies of chalcogenides glasses (CG), films and structures on their base are reviewed. Main attention is devoted to the investigations of nanocomposites on the base of chalcogenide glasses which provide possibility of direct relief formation and applications in optical elements fabrication, holography, etc. [1–3]. Structural properties of CG and films are discussed [2,4]. Direct surface patterning of materials (in our case composite nanomultilayer (NML) structures on the base of chalcogenide glasses) by a laser or electron beam without chemical etching, attracts high interest due to advantages like high flexibility and precision, moderate cost, and high rate. Nanomultilayer CG structures are simplest artificial nanostructures that can be rather easily fabricated with controlled geometrical parameters and investigated as thin films using vacuum evaporation technique.

Holographic recording properties of different types of NML structures on the base of chalcogenide glasses were analyzed. Optical parameters for NML integrally and constituent nanolayers are discussed on the base of single-oscillator model. Scalar and vector holographic methods were exploited for explanation of diffraction efficiencies dependencies. The studying of the diffraction efficiency vs. exposure dose shows the strong dependence of η on the

state of polarization of recording beams. Considerable increase of NML diffraction efficiency in comparison with CG component nanolayers has been demonstrated. The possibility of direct one-step magnetic relief formation simultaneously with surface relief formation using NML was shown. Results of gratings recording using chalcogenide NML structures show that fabrication of optical gratings with the unique combination of properties by direct laser recording on the base of chalcogenide glasses NML is possible. Such media are also perspective for the recording of digital holograms.

Experimental results on non-linear optical properties investigations and perspective of their use in all-optical switching are considered. One of the ways of increasing the rate of information transfer in the fiber-optical communication systems is the use of materials with large values of the nonlinear refractive index. Perspective in this direction is the use of chalcogenide glasses, which have many properties for the all-optical signal processing. In particular, femtosecond response times, large values of Kerr nonlinearities, compatibility with the existing fiber-optic technologies. Measurements of nonlinear refractive index have shown that it's value for chalcogenide glasses can range from 100 to 1000 times of that in silica glass. High nonlinear refractive index combined with moderate to low nonlinear absorption can be exploited in all optical signal processing devices to enhance the performance of telecommunication systems. The main problem for such application of chalcogenide glasses is their operational stability under high intensity optical fluxes.

Phase-change chalcogenide materials using photo-crystallization effect have applications in optical information recording, solid state memory cells (in this case phase change is carried out by thermal heating and different conductivity values in amorphous and polycrystalline states are used). Sensor applications of chalcogenide glasses include ion-selective membranes, displacement sensors, IR thermometry, passive elements of sensors, etc.

Reviewed investigation results concerning chalcogenide glasses show that chalcogenide glasses are perspective for applications in photonics, sensorics and information storage.

References

1. E. Achimova, A. Stronski. Functional structures based on chalcogenide glasses obtained via nanocomposite techniques and their applications, OAHOST. (2017) 3 : 28.
2. A.V. Stronski, E.F.Venger, P.F.Oleksenko, A.V.Melnichuk. Chalcogenide vitreous semiconductors, properties and their practical application, NSU, Nizhyn, 2016.
3. A. Stronski, E. Achimova, O. Paiuk [et al.].Nanoscale Research Letters (2017) 12:286.
4. K. Shportko, L. Revutska, O. Paiuk [et al.]. Optical Materials (2017) 73 : 489.

Mn doped BiNbO₄ ceramics: phase transitions, magnetic properties, NEXAFS and EPR spectra

N. A. Zhuk¹, L.V. Rychkova¹, L.S. Feltsinger¹, I. E. Vasileva¹, M. V. Arteeva¹,
Ya. A. Busargina¹, E. M. Overin¹, L. O. Karlova¹, N. V. Chezhina², V. P.
Lutoev³, B. A. Makeev³, V. A. Belyy⁴, S. V. Nekipelov^{1,5}

¹Syktvykar State University, Syktvykar, *e-mail: nzhuok@mail.ru*

³Institute of Geology, Komi Scientific Center UB RAS, Syktvykar

⁴Institute of Chemistry of the Komi Science Center UB RAS, Syktvykar,

⁵Institute of Physics and Mathematics of the Komi Science Center UB RAS,
Syktvykar, Komi Republic, Russia

Magnetic susceptibility, NEXAFS and ESR of solid solutions BiNb_{1-x}Mn_xO_{4-δ} in triclinic and orthorhombic modifications have been studied. The reversibility of phase transition from the high-temperature triclinic modification to the orthorhombic one has been revealed by means of magnetic dilution and X-ray phase analysis by the example of polycrystalline samples of the solid solutions BiNb_{1-x}Mn_xO_{4-δ} [1]. The manganese-containing BiNbO₄ solid solutions were obtained at $x \leq 0.06$. The ESR spectra of solid solutions in triclinic modification revealed sextet structure of Mn(II) ions with 8.4 mT splitting and some features at $g = 3.80$ and 1.47, and a broad diffuse band with $g \sim 2.2$ having a sextet with 8–9 mT splitting and $g = 2.0$ against its background. The parameters of exchange interactions in dimers and the distribution of manganese atoms (II), (III) and (IV) of BiNb_{1-x}Mn_xO_{4-δ} in triclinic and orthorhombic modifications have been calculated depending on the concentrations of solid solutions. Solid solutions BiNb_{1-x}Mn_xO_{4-δ} as well as iron oxides MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ were studied by the NEXAFS spectroscopy in order to determine the degrees of oxidation of iron atoms. The analysis of the NEXAFS Mn2p-spectra of manganese-containing solid solutions and oxides revealed that the studied Mn atoms were mainly in the (II), (IV) oxidation state.

References

1. N.A. Zhuk, M.V. Yermolina, V.P. Lutoev [etal]. Ceram. Int. (2017) 43:16919.

Двойные циклофосфаты железа(III)–аммония: синтез в системе Fe–NH₄PO₃ и характеристика

Е. А. Абрамович, А. Ф. Селевич

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь, *e-mail: nortlight@mail.ru*

Интерес к двойным аммонийсодержащим конденсированным фосфатам (ДАКФ) обусловлен тем, что некоторые соединения этого обширного

класса являются эффективными антипиренами для полимерных материалов. Так, недавние исследования, выполненные в НИИ ФХП БГУ, показали высокое огнезащитное действие двойных полифосфатов состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ (M^{II} – Ni, Mg, Co, Mn, Cd, Ca) в композициях на основе полиамидов (в том числе стеклонеполненных), поликарбонатов и эпоксидных смол [1]. При этом продемонстрировано, что полифосфат аммония NH_4PO_3 (ПФА) является перспективным реагентом для получения ДАКФ [2].

В настоящей работе на примере фосфатов железа(III) продолжен поиск новых ДАКФ трехвалентных металлов, предусматривающий систематическое исследование термического взаимодействия их соединений с ПФА в широком диапазоне температур и соотношений реагентов. Выполненное ранее исследование термического взаимодействия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$ [3] показало, что реакция Fe_2O_3 с ПФА сопровождается образованием как известных фосфатов $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{FeP}_3\text{O}_{10}$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, так и нового соединения – циклооктафосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, однако выделить его в чистом виде и охарактеризовать не удалось.

С целью разработки методики получения $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и поиска новых соединений в качестве железосодержащего реагента использовано карбонильное железо (в виде порошка), термическое взаимодействие которого с ПФА исследовано при температуре 300 °С и мольном соотношении Fe : P = 1 : (6–12). Установлено, что при нагревании Fe интенсивно реагирует с ПФА с образованием трифосфата $\text{NH}_4\text{FeP}_3\text{O}_{10}$, полифосфата $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, упоминавшегося ранее циклооктафосфата $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и нового соединения – циклододекафосфата $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$, идентификация которого выполнена с помощью рентгенофазового, химического и синхронного термического анализа. Показано, что с увеличением продолжительности взаимодействия независимо от соотношения реагентов в реакционной массе происходит последовательное формирование фосфатов в ряду: $\text{NH}_4\text{FeP}_3\text{O}_{10} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24} \rightarrow \text{Fe}(\text{PO}_3)_3$. При этом соотношение реагентов в исходной смеси влияет на количественный выход соответствующих соединений. Оптимальные условия получения двойных циклофосфатов железа(III)–аммония приведены в таблице 1.

Табл. 1. Условия получения циклофосфатов железа(III)–аммония при 300 °С

Соединение	Соотношение Fe : NH_4PO_3	Время, ч
$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	1 : 12	2,5–3,0
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	1 : 10	20

Анализ порошковых рентгенограмм синтезированных циклофосфатов железа(III)–аммония показал их изоструктурность с известными

представителями семейств соответственно двойных циклододека- $M^I_3M^{III}_3P_{12}O_{36}$ и циклооктафосфатов $M^I_2M^{III}_2P_8O_{24}$ (M^I – одновалентный, M^{III} – трехвалентный катион) [4]. Вычисленные кристаллографические характеристики соединений приведены в таблице 2.

Исследование термического разложения $(NH_4)_3Fe_3P_{12}O_{36}$ и $(NH_4)_2Fe_2P_8O_{24}$ показало их относительно высокую термическую стабильность. Соединения начинают разлагаться соответственно выше 450 и 400 °С с выделением в газовую фазу аммиака и воды и формированием в конденсированной фазе полифосфорных кислот и кристаллического $Fe(PO_3)_3$. Кристаллографические характеристики и схемы термического разложения циклофосфатов железа(III)–аммония схожи с таковыми для ранее изученных аналогичных соединений хрома(III) [5].

Табл. 2. Кристаллографические данные циклофосфатов железа(III)–аммония

Параметр	Соединение	
	$(NH_4)_3Fe_3P_{12}O_{36}$	$(NH_4)_2Fe_2P_8O_{24}$
Сингония	кубическая	моноклинная
Пр. группа	$Pa-3$	$I2/m$
$a, \text{Å}$	14,37094(56)	16,7027(21)
$b, \text{Å}$	–	12,4390(18)
$c, \text{Å}$	–	5,2058(12)
$\beta, \text{град.}$	–	95,520(12)
$V, \text{Å}^3$	2967,94	1077,28
Z	4	2

Список литературы

1. АИ. Балабанович, АИ. Лесникович, АФ. Селевич. Пат. РБ 20800 (2017).
2. А.Ф. Селевич, О.А. Ивашкевич. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск (2017) 13 : 161.
3. Е.А. Абрамович, А.И. Лесникович, А.Ф. Селевич. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск (2013) 9 : 11.
4. A. Durif. Crystal chemistry of condensed phosphates. New York (1995).
5. Е.А. Абрамович, Н. Л. Будейко, А. Ф. Селевич. Свиридовские чтения (2016) 12 : 9.

Исследование многокомпонентных систем, содержащих одно-и трехвалентные металлы, с целью синтеза конденсированных фосфатов

М.А. Авалиани¹, Г. А. Цагарели¹, М.К. Гвелесиани¹, Н.В. Барнови¹,
Ш. М. Махатадзе¹, Л. В. Багатурия¹, Е.В. Шапакидзе²

¹Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили,
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. Агладзе
²Кавказский институт Минерального сырья им. А. Твалчрелидзе, Тбилиси,
Грузия, e-mail:avaliani21@hotmail.com

Интерес к химии конденсированных фосфатов несомненен, что обусловлено их применением в новейшей технике, в производстве и в быту [1–5]. С целью поиска новых материалов, а также для изучения влияния трехзарядного и однозарядного катионов на формирование анионного радикала и степени конденсации, нами исследованы системы, содержащие одно- и трехвалентные металлы. Ранее нами были изучены системы $M_2O-M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$ при 130–550 °С, где M^I – щелочные металлы, а M^{III} – Ga, In и Sc. В развитие предыдущих исследований [6–10], данная работа посвящена синтезу и изучению аналогичных систем, где одновалентный катион – серебро. Синтезированы двойные кислые дифосфаты $AgSc(H_2P_2O_7)_2$, $Ag_2ScH_3(H_2P_2O_7)_2$, кислый трифосфат $AgScHP_3O_{10}$ и циклотетрафосфат $AgScP_4O_{12}$. В зависимости от условий синтеза получен также циклододекафосфат серебра–скандия, фактически изоморфный синтезированным нами ранее циклододекафосфатам цезия галлия и/или цезия–скандия $Cs_3Sc_3P_{12}O_{36}$. Надо признать, что иногда он кристаллизуется с примесью тетрафосфата и необходимо тщательно подбирать соотношение исходных компонентов. Синтезированы также аналогичные двойные конденсированные фосфаты галлия–серебра. Соединения были изучены, кроме химических методов анализа, также методами РФА, термогравиметрии, бумажной хроматографии. Исследование полученных образцов проводилось также с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-6510LV фирмы JEOL с энерго-дисперсионным микрорентгеноспектральным анализатором X-Max^N20 (Oxford Instrument). Самая устойчивая фаза при 130–165 °С – это двойные кислые дифосфаты составов $AgSc(H_2P_2O_7)_2$, $Ag_2ScH_3(H_2P_2O_7)_2$ и кислый трифосфат $AgScHP_3O_{10}$. При высоких температурах получены двойные циклофосфаты галлия–серебра и скандия–серебра. Произведен анализ и сопоставление аналитических препаративных данных с публикациями, имеющимися до настоящего времени [1–5, 11–16]. Фактически мы не нашли подробных сведений о двойных конденсированных цикло- или олигофосфатах скандия–серебра, хотя химия Sc всеобъемлюще описана в монографии [11] и имеется интернет-

публикация [12]. Обобщая, можно сделать вывод, что двойные олиго- и циклические конденсированные фосфаты галлия и скандия с некоторыми щелочными металлами в принципе изоморфны соответствующим соединениям галлия–серебра и скандия–серебра, хотя в ряде случаев получить чистые, беспримесные фазы последних – более сложная задача. Решение ее состоит в подборе оптимальных соотношений исходных компонентов и температурного интервала синтеза, иногда внесение затравки также способствует решению поставленной цели.

Список литературы

1. A. Durif. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. Springer Sci& Business Media (2013) : 425.
2. A. Durif. *Solid State Sci.* (2005) 760 : 7.
3. I. V. Tananaev, X. Grunze, N. N. Chudinova. *Neorgan. Mater.* (1984) 887 : 20.
4. T. P. Marsh. PhD Thesis, University of Birmingham (2011) : 138.
5. Y. Begum. PhD Thesis, University of Birmingham, 2013.
6. M. Avaliani [et al.]. *Int. Conf. Innovative Technologies in Metallurgy and Materials Science*. Georgia (2015) 124 : 1.
7. I. Grunze, K. K. Palkina, N. N. Chudinova, M. A. Avaliani. *Energy Citations Database; Inorg. Mater. OSTI ID: 5847982.-128* (2009) 23:4.
8. M. Avaliani. *ICAMT –Tbilisi* (2015) 240 : 1.
9. M. Avaliani. *Nano Studies* (2016) 135 : 13.
10. M. Avaliani [et al.]. *J. Chem. Chem. Eng.* (2017) 60 : 11.
11. Л. Н. Комиссарова. *Неорган. и аналит. Химия скандия*. М.: Эдиториал УРСС (2001) 512 : 1.
12. Н. П. Вассель [и др.]. *Изв. вузов. Физ.* (2011) : 2015.
13. E. V. Murashova, N. N. Chudinova. *Neorgan. Mater.* (2001) 1521 : 37.
14. П. П. Мельников, Л. Н. Комиссарова. *Координац. химия* (1988) 875 : 14.
15. V. A. Lyutsko, A. F. Selevich, E. R. Kutseva. *Inorg. Chem.* 1992) 512 : 37.
16. P. Zanello. *Chains, Clusters, Inclusion Compounds* <https://books.google.ge/books?isbn=0444597050> - (2012) 100 : 141.

Физико-химические, огнетеплозащитные свойства термовспенивающихся полимерных композитов с минеральными наполнителями

В. В. Богданова, О. И. Кобец

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: Kobets@bsu.by*

Пожары внутри зданий и сооружений, распространяющиеся по технологическим конструкциям (трубы, силовые кабели в полимерной

оплетке) из полимерных материалов, наносят серьезный экономический урон. Для создания огне-, теплоизолирующих барьеров, отсекающих распространение пламенного горения по полимерным конструкционным элементам, пронизывающим строение, востребованы противопожарные устройства, содержащие вкладыш из огнезащитного термовспенивающегося полимерного композиционного материала (ТПКМ). ТПКМ должен обладать рядом физико-химических, огнетеплозащитных, физико-механических свойств. Например, при огневом воздействии в течение определенного времени (15–180 мин) он должен обеспечивать температуру на необогреваемой поверхности защищаемой конструкции из полимерного материала не выше значения, при котором происходит падение ее прочности и начинается интенсивная термическая деструкция (120 °С). Одновременно ТПКМ должен быть эластичным, а продукты его термодеструкции, кроме высоких теплозащитных свойств, должны иметь необходимую прочность каркаса для сопротивления конвекционным потокам уноса.

С целью разработки эффективного недорогого термовспенивающегося композиционного полимерного материала с заданными свойствами исследовали термические свойства, вспенивающую способность, огнетеплозащитную эффективность ТПКМ, а также физико-механические свойства продуктов их прогрева в зависимости от природы и содержания связующего и наполнителей.

Для получения ТПКМ с оптимальным сочетанием заданных свойств в рецептуре композита варьировали содержание полимерного связующего, минеральных наполнителей, пенообразующих и карбонизирующих агентов. Связующее выбирали из следующих термопластичных и эластомерных полимерных материалов: низкомолекулярный полиэтилен, сэвилен, этилен-пропиленовый сополимер, атактический полипропилен, хлорпарафин, полиизобутиленовый каучук. В качестве наполнителей использовали слоистые и алюмо- и/или магний-, кальцийсиликатные минералы. Вспенивающие и карбонизирующие агенты выбирали из карбонат-, сульфат-, азот-фосфор-содержащих неорганических соединений, например, гидрокарбонат натрия, карбонат кальция и/или магния, сульфат аммония. Использовали также соединения титана, хрома, цинка, тиомочевину, уротропин, аминоксидин, сульфаминовую, шавелевую кислоты, акриламид, пентаэритрит, терморасширяющийся (интеркалированный) графит (ТРГ).

Установлено, что получение требуемых характеристик по эластичным свойствам, кратности вспенивания, механической прочности, теплозащитной способности вспененного слоя существенно зависит от содержания в композиции ТРГ и природы минерального наполнителя. При исследовании вспенивающей способности, плотности, прочности каркаса

прогретых при 20–500 °С образцов ТПКМ с различным содержанием ТРГ (2,5–30 %) обнаружено, что одновременно с увеличением кратности вспенивания в объеме от 2 до 60 раз, плотность карбонизованных продуктов снижается более чем в 20 раз, а механические свойства, определяемые по степени деформации под нагрузкой, ухудшаются на 40 %. Установлено, что для наиболее эффективных ТПКМ наилучшее сочетание эластичных свойств исходных композитов, кратности вспенивания и физико-механических показателей прогретых образцов достигается при 40 % содержании полимерного связующего и 10–17 % ТРГ. Обнаружено, что введение помимо ТРГ в композицию совместно с природным аломосиликатом или фосфорсодержащей солью соединений поливалентных металлов, минералов волокнистой или игольчатой структуры способствует усилению механической прочности карбонизованного продукта.

По данным дифференциального калориметрического анализа (ДСК) увеличение содержания ТРГ в образце ТПКМ от 2,5 до 10 % сопровождается уменьшением тепловыделения в 1,8 раза (с 11,5 до 6,2 мВт/мг). Это свидетельствует об изменении тепло-массообмена между конденсированной и газовой фазой термовспенивающегося полимерного композита, что способствует увеличению времени достижения критической температуры на поверхности защищаемого полимерного материала.

Проведены лабораторные испытания огнетеплозащитных свойств в условиях, приближенных к реальному пожару, установлено, что разрабатываемый ТПКМ по сравнению с зарубежным образцом имеет в 1,5 раза лучшие показатели по времени достижения предела огнестойкости защищаемой полимерной конструкции – трубы из полипропилена.

Таким образом, показана возможность создания эффективного, недорогого отечественного термовспенивающегося полимерного композиционного материала, обладающего удовлетворительными огнетеплозащитными свойствами. Исследованы зависимости физико-химических свойств полимерных композитов после теплового воздействия от природы и содержания основных компонентов, проведены лабораторные испытания огнетеплозащитных свойств наиболее эффективных композиций.

Синтез порошкового сплава Cu–Sn контактным вытеснением из раствора

М. Г. Галуза, Т. Н. Воробьева, О. Н. Врублевская

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: mashandra.by@mail.ru*

Порошковые сплавы Cu–Sn применяются для получения токопроводящих паст и припоев, востребованных в приборостроении и микроэлектронике, в производстве износостойких смазок, антифрикционных материалов, в лакокрасочной промышленности для нанесения защитно-декоративных покрытий благодаря их способности к пайке, декоративному виду и высокой коррозионной устойчивости. Порошки металлов и сплавов получают методами диспергирования металлургических заготовок, испарением и конденсацией металлов в вакууме или в атмосфере инертного газа высокотемпературным восстановлением металлов из соединений и т. д. [1–3]. Более прост и экономичен метод контактного вытеснения (КВ) из раствора.

Цель данного исследования заключалась в разработке метода получения сплава Cu–Sn в виде порошка с использованием процесса КВ меди(II) оловом из раствора, установлении влияния условий осаждения на соотношение металлов в сплаве и его фазовый состав, а также в изучении фазовых превращений в продуктах КВ при прогреве.

Для получения сплава высокодисперсный порошок олова выдерживали заданное время в сильноокислом растворе медного купороса с $\text{pH} < 1$ при 20 или 60 °С и интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Реакция КВ протекала по схеме: $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^0 + \text{Sn}^{2+}$. Количество олова и меди в порошках определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр «Elvax Light SDD»). Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН – 3.0, излучение CoK_α).

Оловянный порошок в растворе КВ мгновенно меняет окраску с серебристой на красно-коричневую, что свидетельствует об осаждении меди. Из данных рентгенофлуоресцентного анализа следует, что порошок олова, выдержанный 30 с в растворе КВ с концентрацией CuSO_4 0,06 М при 60 °С, содержит ~ 60 ат.% олова, а после 5 минут протекания процесса атомная доля олова составляет ~ 10 ат.% и на более поздних стадиях практически не изменяется (рис. 1, кривые I и VI). Понижение температуры раствора КВ до комнатной приводит к незначительному уменьшению скорости реакции и доля олова в полученных порошках колеблется в пределах ~ 20–65 ат.%. (рис. 1, кривые II и V). При этом элементный состав порошков перестает изменяться после 10 мин протекания процесса.

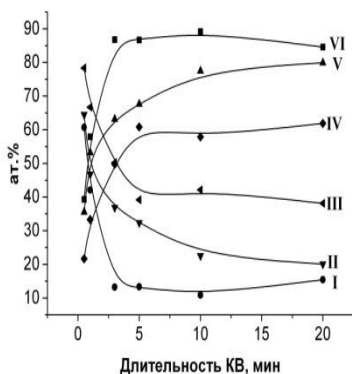


Рис. 1. Доля олова (I, II, III) и меди (IV, V, VI) в порошках в зависимости от длительности КВ: I, II, V, VI – 0,06 М раствор CuSO_4 ; III, IV – 0,03 М раствор CuSO_4 ; II, III, IV, V – 20 °С; I, VI – 60 °С

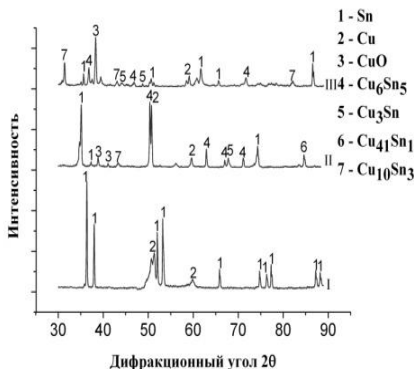


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Cu-Sn , полученных обработкой порошка олова в растворе КВ 1 мин: I – исходный порошок после сушки, II и III – после сушки и прогрева при 230 и 420 °С соответственно

Более значительно понизить скорость реакции позволяет двукратное уменьшение концентрации CuSO_4 , при котором доля олова в полученных порошках составляет ~ 40–80 ат.-% (рис. 1, кривые III и IV). Независимо от температуры раствора и концентрации соли меди в изученных пределах доля металлов в порошках практически не изменяется после 5–10 мин протекания процесса, когда вокруг частиц олова образуется довольно герметичная оболочка меди, что подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии.

Судя по рентгенограммам, полученные порошки содержат лишь фазы кристаллической меди и олова (рис. 2, кривая I). С увеличением длительности осаждения интенсивность и количество пиков олова уменьшаются, а меди, наоборот, растут. Экспериментально обнаружено, что полученные порошки могут быть спрессованы в таблетки и смешаны с флюсом для пайки. Для изучения поведения порошков при нагревании спрессованные таблетки подвергали термической обработке в атмосфере аргона при температурах 230 и 420 °С. Рентгенограммы прогретых образцов свидетельствуют о наличии в порошках интерметаллидов (η - Cu_6Sn_5 , ϵ - Cu_3Sn , δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ и ξ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ фаз), а также следового количества оксида меди CuO (рисунок 2, кривые II и III).

Таким образом, метод КВ позволяет легко варьировать соотношение металлов в получаемых порошках в пределах от ~ 10 до ~ 80

ат.% олова, изменяя длительность процесса, концентрацию сульфата меди, а также соотношение взятых для реакции количеств олова и Cu(II). Порошки Cu–Sn содержат кристаллические фазы меди и олова, могут быть спрессованы в таблетки и смешаны с флюсом для пайки. Прогрев порошков в диапазоне 230–420 °С приводит к образованию интерметаллических соединений в результате подплавления фазы олова и процессов диффузии.

Список литературы

1. С. С. Набойченко. Порошки цветных металлов. М.: Металлургия, 1997.
2. Т. N. Vorobyova [et. al.]. Surfaces and Interfaces (2016) 4 : 9.
3. Г. А. Либенсон. Процессы порошковой металлургии М.: МИСИС, 2001.

Образование и формирование структуры α -Fe₂O₃ при термической конверсии сульфата железа (II)

Л. С. Ещенко, К. В. Бородина, Д. М. Новик

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь, *e-mail*: ksenia_borodina@yandex.com

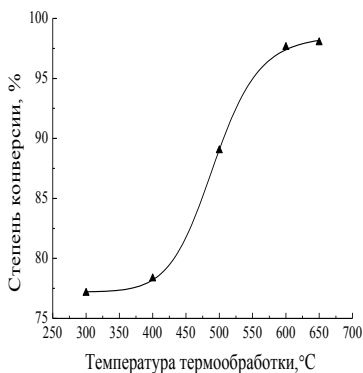
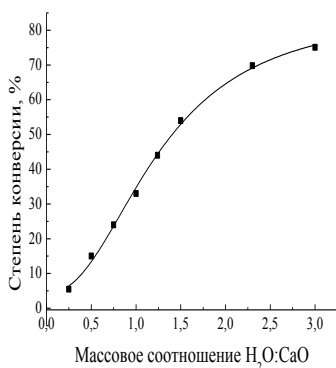
Основой красных синтетических пигментов является α -Fe₂O₃ (гематит), от размера и формы частиц которого зависят оттенки цвета пигмента. Способы получения гематита основаны как на химическом осаждении гидратированных оксидов железа с последующей их дегидратацией, так и на термическом разложении железосодержащих реагентов, в частности железного купороса FeSO₄·7H₂O [1]. Термический способ отличается энергоемкостью из-за формирования структуры α -Fe₂O₃ при 900–950 °С, при этом происходит спекание частиц твердой фазы и образование серосодержащей газовой среды, требующей очистки. Особый интерес для получения пигментных материалов представляет низкотемпературная переработка железного купороса в присутствии щелочных реагентов в оксид железа(III) и труднорастворимые или растворимые сульфат-содержащие соединения [2]. Пигментные материалы, содержащие, кроме хромофора (α -Fe₂O₃), и нерастворимые соединения, относятся к группе пигментов-наполнителей, применяемых в производстве пластмасс, резин, в строительной и бумажной промышленности.

Целью данной работы явилось исследование процесса переработки железного купороса, содержащего масс.%: FeSO – 47,8, свободной H₂O – 3,7 и H₂SO₄ – 1,2, путем термощелочной конверсии FeSO₄ в системе

$\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CaO-H}_2\text{O-O}_2$ на пигментные материалы. Конверсию проводили в два этапа: смесь, состоящую из железного купороса, CaO и H_2O обрабатывали гидротермально при температуре 95–100 °С в течение 3–6 ч, после чего образовавшийся продукт подвергали термообработке в интервале 100–650 °С в тонком неподвижном слое, толщиной 0,5–0,7 см. Продукты анализировали на содержание Fe (II), Fe (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaO, SO_4^{2-} и водорастворимых примесей. Степень конверсии рассчитывали исходя из содержания SO_4^{2-} в железном купоросе до реакции и в продуктах термообработки.

Установлена зависимость степени конверсии FeSO_4 от массового соотношения CaO : SO_4^{2-} и H_2O : CaO, температуры термообработки. Показано влияние данных факторов на химизм протекающих процессов, обуславливающий образование железо- и кальций-содержащих фаз в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CaO-H}_2\text{O-O}_2$. Получена зависимость, согласно которой с повышением массового соотношения H_2O : CaO степень конверсии увеличивается (рис. а), при этом в твердой фазе присутствуют гидратированные соединения двух- и трехвалентного железа, а также $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отмечено, что увеличение мольного соотношения CaO : SO_4^{2-} свыше стехиометрического до 1,05–1,10 приводит к повышению степени конверсии на 2–3 %. Нагревание продуктов гидротермальной обработки в интервале температур 300–650 °С сопровождается процессами окисления Fe(II) в Fe(III), дегидратацией водосодержащих соединений и повышением степени конверсии сульфата железа. Так, при 300 °С продуктами термообработки преимущественно являются FeOOH (гетит) и $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Повышение температуры до 500 °С сопровождается переходом FeOOH в слабоакристаллизованный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Формирование кристаллической структуры гематита, согласно рентгенофазовому анализу, происходит при температуре 600 °С, при которой степень конверсии сульфата железа достигает 98 % (рис. б).

Отмечено, что продукт термощелочной конверсии железного купороса, имеет оранжево-красный цвет и представляет собой тонкодисперсный материал с размером частиц 0,5–10 мкм. Частицы с размерами от 5 до 10 мкм составляют 53,5%, от 0,5 до 5 мкм – 41,4%. Согласно данным электронной микроскопии частицы материала отличаются по форме: крупные игольчатые характерны для сульфата кальция, а более мелкие, близкие к сферическим – для гематита.



a *б*
Рис. Зависимость степени конверсии от:

a – массового соотношения $H_2O : CaO$ и *б* – температуры термообработки

Установлено, что содержание водорастворимых солей в продуктах, термообработанных при 600–650 °С, находится на уровне 0,1–0,2%. Показано, что полученный продукт окрашивает песчано-цементные изделия, при этом повышает их механическую прочность.

Список литературы

1. G. Vuxbaum, G. Pfaff. Industrial Inorganic Pigments, Germany: Wiley-VCH, (2005) : 313.
2. В. А. Салоников. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук: 05.17.01, БГТУ. Минск, 2001.

Получение порошка Ni–Sn–Zn методом контактного вытеснения из раствора

А. А. Кудako^{2,1}, Т. Н. Воробьева^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

e-mail: anton1995chem@gmail.com

Порошки сплава Ni–Sn востребованы для получения износостойких, твердых, коррозионноустойчивых, обладающих способностью к пайке покрытий в машино- и приборостроении, в электронике, для восстановления изношенных деталей. Применение порошковых припоев в смеси с флюсами в виде паст позволяет снизить трудоемкость процессов пайки, дозировать материал и механизировать операции пайки. Как для получения покрытий, так и для пайки порошки должны иметь определенный химический, фазовый и гранулометрический состав,

обеспечивающий при использовании по назначению образование интерметаллидов Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn .

Промышленные методы получения порошков металлов и сплавов основаны на распылении расплава металла газом, водяным паром высокого давления, реже – на восстановлении оксидов металлов. Все они материало- и энергозатратны. Описан метод низкотемпературного синтеза из раствора порошка Ni-Sn с магнитными свойствами и наночастиц Ni-Sn для изготовления анодов в литий-ионных аккумуляторах восстановлением ионов металлов борогидрид-ионами [1, 2]. Недостатки метода химического восстановления из раствора – сложность управления соотношением металлов в порошке, включение в его состав бора, а также нестабильность растворов. Более просты, экономичны и менее энергоемки процессы контактного вытеснения, используемые для извлечения металлов в гидрометаллургии. Однако контактное осаждение олова на никель не описано. Вероятно, осуществление такого процесса затруднительно вследствие небольшой разности стандартных электродных потенциалов металлов ($\Delta E^\circ \approx 0,1 \text{ В}$), а также невозможности использования как кислых, так и щелочных растворов из-за растворимости металлов в кислотах и гидролиза соединений олова в нейтральных и щелочных средах.

В данной работе для контактного осаждения олова на порошок никеля был использован прием «внутреннего электролиза». Для этого сначала порошок никеля выделяли цинком из раствора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 г/дм^3 , $\text{pH } 1,2 \pm 0,1$) при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и мольном соотношении $\text{Ni}^{2+} : \text{Zn} = 1 : 1$. Затем после промывки порошок никеля, содержащий остаточный цинк, помещали в раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($11,3 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH } 1,2 \pm 0,1$) при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании. Остаточный цинк инициировал выделение олова. Варьировали время осаждения никеля (t_{Ni}) при заданном времени осаждения олова ($t_{\text{Sn}} = 10 \text{ мин}$) или время осаждения олова при заданном $t_{\text{Ni}} = 3 \text{ мин}$.

Элементный состав порошка определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), структуру – сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), фазовый состав – рентгенофазовым анализом (РФА).

Результаты EDX-анализа порошков приведены в таблице, из которой следует, что увеличение t_{Ni} приводит к возрастанию доли никеля в порошке от 38 до 86 ат. %; доля цинка при этом уменьшается от 24 до 8,8 ат. %. В случае варьирования t_{Sn} при заданном t_{Ni} доля металлов в порошке меняется незначительно (соотношение атомных долей $\text{Ni} : \text{Sn} : \text{Zn} \approx 46 : 37 : 17$). Этот факт свидетельствует, что происходит осаждение довольно герметичной оболочки олова на ядре Ni-Zn , которое практически завершается в течение 0,5 мин, когда доля цинка еще достаточно велика.

Судя по данным [3], порошок такого состава может быть пригоден для пайки.

Таблица. Доля металлов в порошках Ni–Sn–Zn в зависимости от t_{Ni} и t_{Sn} , ± 6 ат. %

Металл	t_{Ni} (мин) при $t_{Sn} = 10$ мин				t_{Sn} (мин) при $t_{Ni} = 3$ мин			
	0,5	5	10	20	0,5	5	10	20
Ni	38,1	67,3	61,7	85,8	50,5	43,1	44,5	47,4
Sn	37,9	22,5	29,8	6,8	33,8	39,9	40,6	33,9
Zn	24,0	10,2	8,5	7,4	15,7	17,0	14,9	18,7

Рентгенограмма порошка состава $Ni_{44,5}Sn_{40,6}Zn_{14,9}$ содержит интенсивные пики фаз металлического олова, Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 и $NiZn_3$, а также пики фаз SnO_2 , Sn_3O_4 и ZnO малой интенсивности. По данным СЭМ-исследования порошки состоят в основном из округлых частиц размером 1–8 мкм, наряду с

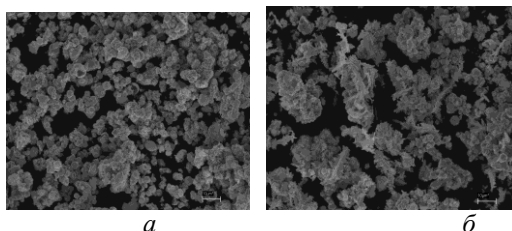


Рис. СЭМ фотографии порошков Ni–Sn–Zn:

$a - t_{Ni} = 5$ мин, $t_{Sn} = 10$ мин;

$b - t_{Ni} = 3$ мин, $t_{Sn} = 5$ мин

которыми изредка встречаются игольчатые, пластинчатые и дендритообразные частицы (рис.). Частицы объединены в агломераты неправильной формы. При этом в порошках с высоким содержанием олова (30–40 ат. %) отдельные агломераты могут достигать 40 мкм.

Список литературы

1. К. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen. J. Magn. Mater. (2016), 406: 103.
2. V. Milanova [et al.]. J. Chem. Technol. Metall. (2017), 52 (3) : 542.
3. J. Chang, S.-K. Seo, H. M. Lee. J. Electron. Mater. (2010), 39 (12) : 2643.

Разработка и исследование термостойких теплоизолирующих композиционных материалов на основе твердых связующих

К. Н. Лапко^{1,2}, А. Н. Кудлаш^{1,2}, Д. Н. Бойба², Д. В. Лаппо¹, Л. А. Журихо¹

¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: lapkokn@bsu.by

В настоящее время получение термостойких теплоизолирующих материалов (ТТМ) является весьма актуальным направлением строительной отрасли. В качестве функциональных наполнителей для этого типа композиционных материалов используют природные минералы вермикулит и перлит, которые предварительно подвергают тепловой обработке [1]. Ранее была показана возможность изготовления эффективных теплоизолирующих материалов с использованием вяжущих растворов на основе жидкого стекла и фосфатных связующих [2].

Внедрение передовых технологий, в том числе использование сухих строительных смесей, является важной задачей современного строительного материаловедения. Использование сухих смесей по сравнению с растворными смесями имеет ряд преимуществ: увеличенные сроки хранения смесей, повышение производительности труда и снижение материалоемкости работ, упрощение складских операций и др. Работы, в которых описано использование смесей на основе твердых фосфатных и силикатных вяжущих для получения ТТМ, весьма немногочисленны [3, 4].

В представленной работе получены и исследованы термостойкие теплоизолирующие композиционные материалы на основе твердых связующих: фосфатного (тетрагидратдигидрофосфата магния) и силикатного (наногидраттриметасиликата натрия). В качестве наполнителей композиционных материалов применены вспученные вермикулит и перлит, в роли армирующей добавки –волластонит и муллитокремнеземные волокна.

Разработаны составы ТТМ и подобрано оптимальное соотношение основных компонентов изучаемых смесей: твердое связующее–наполнитель–вода. Показано, что наиболее эффективным наполнителем для теплоизолирующих КМ является смесь вспученного вермикулита и перлита. Значения коэффициентов теплопроводности полученных ТТМ составляют 0,08–0,10 Вт/(м·К) при плотности 0,30–0,40 г/см³. Проведен термический анализ, изучены фазовые и термические превращения композиционных материалов на основе твердых связующих в интервале 20–1000 °С. Показано, что разработанные теплоизолирующие материалы устойчивы при температурах эксплуатации до 1000 °С. Изучен предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, полученных ТТМ, значения которого варьируются в интервале 0,8–2,0 МПа. Установлено, что термическая обработка до 1000 °С приводит к незначительному понижению прочности материалов, а введение в их состав муллитокремнеземных волокон обуславливает уменьшение усадки образцов при их термообработке до высоких температур и несущественно влияет на изменение плотности образцов.

Ранее [5] мы показывали возможность эффективного использования СВЧ при получении термостойких композиционных материалов на основе

растворов металлофосфатов. В данной работе исследовано влияние СВЧ обработки (мощности излучения, времени спекания образцов) на физико-химические характеристики материалов на основе твердых связующих. Установлено, что применение микроволнового излучения позволяет получать ТТМ с необходимыми свойствами при значительном сокращении как потребления энергии, так и времени обработки материалов.

References

1. И. А. Рахманова [и др.]. Вестник ТГАСУ (2013) 2 : 257.
2. А. Н. Кудлаш [и др.]. Сб. ст. Свиридовские чтения (2004) 1 : 120.
3. К. Н. Лапко [и др.]. ALIT inform. (2015) 39 : 1.
4. Т.Н. Шульга[и др.]. Известия СПбГТИ (ТУ) (2017) 38 : 95.
5. K.N. Lapko [et al.]. Proceedings of ISIPM-7, Chicago, USA (2011) : 256.

Синтез, структурные и электрохимические особенности гексацианоферратов 3d-металлов, допированных магнием

А. В. Лаптенкова, А. А. Селютин

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия, *e-mail: laptenkova15@gmail.com*

Развитие областей энергетики, основанных на возобновляемых источниках энергии, таких как энергия солнца, ветра, прилива и отлива, увеличивает потребность в системах хранения энергии.

Наиболее распространенными системами аккумулирования энергии являются литий-ионные батареи, которые обладают большой мощностью, высокой эффективностью циклирования. Несмотря на все достоинства, использование таких систем в крупномасштабных стационарных устройствах хранения энергии затруднено по нескольким причинам. В первую очередь стоимость литиевых аккумуляторов достаточно велика из-за ограниченного содержания лития в земной коре [1]. Кроме того, необходимость использования органических электролитов делает производство литиевых батарей пожароопасным и вредным для экологии. Эти проблемы можно решить, заменив литий на схожие по свойствам, но более доступные и менее активные натрий или магний (таблица). Преимущество магния заключается в двухзарядной природе иона, что должно благоприятно отразиться на таких энергетических характеристиках батарей, как например их емкость [2].

Гексацианоферраты 3d-металлов привлекли интерес ученых в роли перспективных катодных материалов для водных аккумуляторов [3, 4]. Структура соединений представляет собой трехмерную полимерную сетку, содержащую металлы различных степеней окисления в узлах кубической кристаллической решетки. На гранях куба расположены цианидные анионы (рис.). Металлы в узлах решетки обеспечивают жесткий каркас и высокую устойчивость соединений, а цианидные группы на гранях делают структуру открытой для интеркаляции положительно заряженных ионов. Размеры пустот в решетке позволяют размещать в них не только нейтральные молекулы воды, но и катионы щелочных и щелочноземельных элементов. Электрохимические характеристики катодных материалов, полученных на основе гексацианоферратов, зависят, в первую очередь, от размера частиц, а также присутствия в структуре молекул воды и катионов щелочных или щелочноземельных металлов [5].

Сравнение параметров катионов

	Литий	Магний	Натрий
Катионный радиус (Å)	0,76	0,72	0,97
Атомная масса (г/моль)	6,9	24,3	22,9
Потенциал (В, Н ⁺ /Н ₂)	-3,04	-2,37	-2,71
Заряд иона	+1	+2	+1

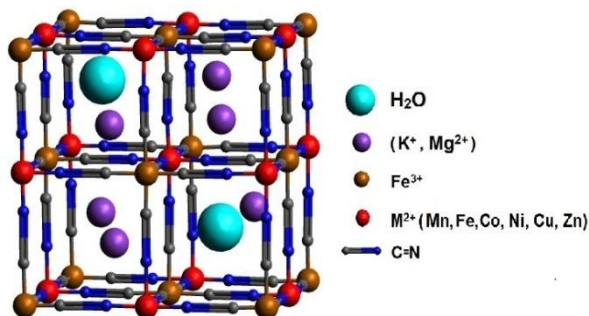


Рис. Структура гексацианоферратов 3d-металлов

Основным способом синтеза гексацианоферратов 3d-металлов является метод соосаждения из раствора. Данный метод позволяет получать частицы с высокой степенью кристалличности и заселенности кристаллографических позиций различными атомами [6]. Изменяя соотношение компонентов, можно варьировать размеры частиц, получающихся при синтезе [7].

В рамках данной работы был получен ряд новых гексацианоферратов 3d-металлов, допированных магнием. Предполагается, что введение в

состав соединений ионов магния благоприятно отразится на электрохимических характеристиках катодных материалов.

Химический анализ методом АЭС-ИСП позволил определить качественный и количественный элементный состав синтезированных соединений. ТГА показал наличие молекул воды в кристаллической структуре. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА с использованием методики обсчета по Ритвельду. Было установлено, что размеры кристаллитов не превышают 100 нм. Методом СЭМ изучен внешний вид кристаллитов. Особенности электрохимического поведения полученных катодных материалов на основе гексацианоферратов 3d-металлов исследованы гальваностатическими и вольтамперометрическими методами.

Список литературы

1. N. Yabuuchi. Chem. Rev. (2014) 114 : 11637.
2. M. Matthew [et al.]. Coord. Chem. Rev. (2015) 287 : 15.
3. R. Wang [et al.]. Nano Lett. (2013) 13 : 5748.
4. D. Yang [et al.]. Chem. Commun. (2015) 51 : 8181.
5. P. Nie [et al.]. J. Mater. Chem. A (2014) 2 : 5852.
6. P. Padigi [et al.]. Electrochim. Acta (2015) 166 : 32.
7. C. Li [et al.]. RSCAdv. (2014) 4 : 24955.

Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа

Л. В. Махнач¹, А. Е. Усенко¹, И. М. Харламова²,
Л. С. Ивашкевич³, В. В. Паньков¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: usenka@bsu.by

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

³НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Слоистые никелаты перовскитного типа со структурой P/RS и $2P/RS$ (где P – слой перовскита, RS – слой каменной соли) применяют в качестве различных высокотемпературных электрохимических преобразователей, а также в мембранных реакторах благодаря смешанному типу проводимости – ионно-электронному [1]. Электротранспортные свойства никелатов, определяющие их широкое применение, обусловлены наличием мобильного кислорода, который выделяется в окружающую атмосферу при нагревании образцов и поглощается при их охлаждении. Концентрация такого кислорода и различные его виды существенно

изменяют свойства слоистых оксидов, например, купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ может быть как изолятором, так и сверхпроводником [2]. Поэтому важной прикладной и фундаментальной задачей является не только контроль концентрации мобильного кислорода, но и умение различать виды мобильного кислорода, что позволило бы более надежно управлять электротранспортными свойствами никелатов.

Одним из методов изучения свойств мобильного кислорода является термопрограммируемая десорбция-абсорбция в сочетании с твердотельным кулонометрическим титрованием [3]. Метод твердотельной кулонометрии основывается на подсчете количества электронов, прошедших через электрохимическую ячейку в ходе электрохимической реакции, из чего далее определяется масса прореагировавшего вещества. Благодаря количественному соотношению между количеством электричества и перенесенной массой (закон Фарадея) этот метод не требует калибровки в отличие от спектроскопии, рентгенографии и нейтронографии, и в отличие от гравиметрии позволяет измерять кислородный обмен даже в том случае, если термическая обработка образца сопровождается изменением массы других его компонентов (десорбция газа или воды).

В ранее опубликованных работах [4, 5] с помощью этого метода показано, что в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ имеется мобильный кислород двух видов, различающийся энергией связи с кристаллической решеткой. Данная работа посвящена выявлению различных видов мобильного кислорода, в том числе, методом термопрограммируемой десорбции-абсорбции кислорода в сочетании с твердотельным кулонометрическим титрованием, и определению их влияния на структуру и электропроводящие свойства никелатов. Объектами исследования являлись никелаты со структурой P/RS (типа K_2NiF_4) – $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $2P/RS$ (типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$) – $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$. Образцы готовили стандартными методами твердофазного синтеза. Фазовый состав оксидов определяли с помощью рентгенофазового анализа с применением рентгеновского дифрактометра HZG4A (CarlZeiss, Jena, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр). Индицирование дифракционных картин полученных образцов выполнено с использованием программы TREOR 90. Кислородный индекс образцов устанавливали иодометрическим методом. Десорбцию-абсорбцию O_2 изучали при помощи мультифункционального кулонометрического комплекса OXYLYT™ (GmbH). Электропроводящие свойства исследовали на постоянном токе четырехзондовым методом. В измерительном модуле использовали платиновые зонды. Скорость изменения температуры при записи температурной зависимости удельного электросопротивления составляла $2,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

С помощью кулонометрического метода в изучаемых слоистых никелатах установлено существование предположительно трех видов междуузельного мобильного кислорода (см. рисунок, обозначения 1, 2, 3) и одного узлового (см. рисунок, обозначение 4), что согласуется с расчетами в работе [6].

Анализ данных рентгенофазовых исследований позволил выявить характер изменения параметров кристаллических ячеек в процессе десорбции – абсорбции различных видов мобильного кислорода. Показано, что узловой мобильный кислород в соединениях типа K_2NiF_4 , находящийся в вершинах кислородных октаэдров, связанных со слоем каменной соли (RS), вызывает наибольшие отклонения параметров a и c . Именно этот кислород существенно меняет вид кривых температурной зависимости удельного элеткросопротивления ($\rho(T)$): в температурной области десорбции возникают максимумы, кривая охлаждения не совпадает с кривой нагревания. Междуузельный мобильный кислород таких аномалий не вызывает. Увеличение его концентрации увеличивает электропроводимость никелата.

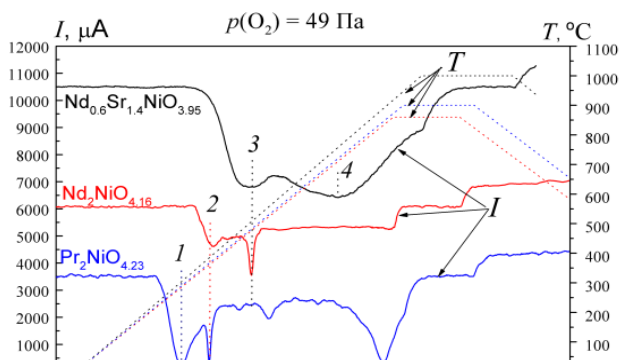


Рис. Кривые кулонометрического титрования образцов в цикле нагревания-охлаждения 20–1000(900)–20 °С

Список литературы

1. X. Ma [et al.]. ACS Catalysis (2015)5 (7) : 4013.
2. J.D. Jorgensen [et al.]. Physical Review B (1990)41 (4) : 1863.
3. U. Guth, V. Vashook. Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer New York, 2014 : 1498.
4. V. Vashook [et al.]. Solid State Ionics (1998)110 (3–4) : 245.
5. L. V. Makhnach [et al.]. Materials Chem. and Physics (2008) 111 (1) : 125.
6. S. M. Aspera [et al.]. J. Phys.: Condensed Matter. (2012) 24 (40) : 405504.

Квантово-химическое моделирование высокого уровня теории спектральных характеристик тяжелых двухатомных молекул

Д. Н. Меньяйлова, А. А. Минько, М. Б. Шундалов
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: shundalov@bsu.by

Холодные и ультрахолодные полярные двухатомные молекулы, в состав которых входят атомы щелочных металлов, представляют собой перспективные объекты для различных фундаментальных и прикладных задач: проверки теории электрического дипольного момента электрона, создания квантовых компьютеров, реализации управляемых светом химических реакций и др. [1]. Одним из эффективных методов синтеза подобных молекул является фотоассоциация, при осуществлении которой из атомов, имеющих благодаря лазерному охлаждению низкую трансляционную температуру, формируются молекулы в высоковозбужденных короткоживущих колебательных состояниях основного электронного состояния при межъядерных расстояниях, существенно превышающих равновесное значение. Далее для перевода молекул в основное («абсолютное») ровибронное состояние, необходимое для упомянутых выше целей, может использоваться двухступенчатая схема (оптический цикл). На первом этапе молекулы, находящиеся в слабосвязанных колебательных состояниях основного электронного состояния, переводятся в колебательно-вращательные состояния одного из возбужденных электронных состояний в результате поглощения кванта лазерного излучения. Вторая часть схемы реализуется в результате вынужденных излучательных переходов молекул из возбужденных ровибронных состояний в «абсолютное» ровибронное состояние. Для высокой эффективности процесса необходимо подобрать подходящую схему оптического цикла так, чтобы его вероятность была максимальной. В свою очередь, построение и оптимизация оптических циклов требует знания точных функций потенциальной энергии (ФПЭ) основного и возбужденных состояний молекул. Такие ФПЭ могут быть получены на основе анализа ровибронных спектров высокого разрешения, либо рассчитаны квантово-химическими методами высокого уровня теории.

Многоопорные (multi-reference) методы расчета электронной структуры (такие, как Complete Active Space SCF/Extended Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory, CASSCF/XMCQDPT [2]) обеспечивают адекватное описание характеристик как основного, так и возбужденных электронных состояний сложных молекулярных соединений.

Расчеты ФПЭ нижних термов молекулы KRb выполнялись в приближении CASSCF/XMCQDPT2. Результаты вычислений спектроскопических параметров ($R_e = 4,076 \text{ \AA}$, $D_e = 4213 \text{ см}^{-1}$) основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы KRb [3] демонстрируют наилучшее согласие с экспериментальными данными среди всех выполненных ранее квантово-химических расчетов.

Молекулы RbYb и CsYb принадлежат к гетероядерным двухатомным молекулам, которые благодаря наличию неспаренного электрона обладают как электрическим, так и магнитным постоянными дипольными моментами. Это дает потенциальную возможность удерживать и манипулировать такими находящимися в основном ровибронном состоянии молекулами посредством электрических и магнитных полей, т. е. открывает дополнительные перспективы получения ансамбля таких молекул при низких и ультранизких температурах. Вычисления нижних состояний молекул YbRb и YbCs выполнялись в приближении CASSCF/XMCQDPT2 с учетом спин-орбитального взаимодействия. Результаты расчетов энергий нижних возбужденных состояний молекул YbRb и YbCs (отнесенные к энергии основного состояния) в нижних диссоационных пределах, а также величины спин-орбитального расщепления термов также демонстрируют хорошее согласие рассчитанных и полученных экспериментально значений [4, 5].

Для каждой из ФПЭ электронных термов молекул KRb, YbRb и YbCs далее рассчитывалась система колебательных состояний. Для определения вероятностей оптических переходов и соответствующих интенсивностей в вибронных спектрах вычислялись факторы Франка – Кондона и величины дипольных моментов переходов. В результате этого определены вероятности чисто электронных, а также вибронных излучательных переходов. На основе рассчитанных спектрально-энергетических характеристик вибронных состояний смоделированы оптические циклы для эффективного перевода упомянутых молекул в «абсолютное» ровибронное состояние.

Показано, что при оптимизации оптического цикла необходимо, в первую очередь, учитывать значения дипольных моментов переходов, которым пропорциональны соответствующие силы линий. Во-вторых, важную роль играют факторы Франка – Кондона, величины которых могут отличаться на несколько порядков. Кроме этого, существенным фактором может оказаться время жизни возбужденного состояния, связанное с наличием нескольких дополнительных каналов его спонтанного распада [6].

Список литературы

1. G. Quéméner, P. S. Julienne. Chem. Rev. (2012) 112 : 4949.

2. A. A. Granovsky. J. Chem. Phys. (2011) 134 : 214113.
3. M. B. Shundalau [et al.]. Comp. Theor. Chem. (2016) 1089 : 35.
4. M. B. Shundalau, A. A. Minko. Comp. Theor. Chem. (2017) 1103 : 11.
5. D. N. Meniailava, M. B. Shundalau. Comp. Theor. Chem. (2017) 1111 : 20.
6. Д. Н. Меняйлова, М. Б. Шундалов. Журн. прикл. спектр. (2017) 84 : 515.

О возможности использования мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в качестве материала газового сенсора

Г. С. Петров¹, Н. Н. Лубинский², А. А. Глинская¹, Л. А. Башкиров¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Университет гражданской защиты МЧС РБ

Минск, Республика Беларусь, e-mail: petrovgs@belstu.by

В последние годы усилился интерес к исследованию физико-химических свойств мультиферроиков на основе ферритов висмута (BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и др.), в которых одновременно существует ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, причем в них имеет место взаимное влияние магнитных и электрических свойств друг на друга. Наиболее исследованным мультиферроиком является BiFeO_3 , в котором ферромагнитная температура Кюри составляет 643 К, а сегнетоэлектрическая температура Кюри равна 1083 К. Интерес к этим соединениям обусловлен наличием у них ценных магнитных, электрических, каталитических, сенсорных и других свойств. Твердые растворы на основе указанных выше ферритов висмута изучены гораздо хуже, хотя частичное замещение висмута и железа часто позволяет плавно регулировать свойства замещенных ферритов.

Целью настоящей работы является синтез и исследование сенсорных свойств твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (где $x = 0-0,2$). Образцы синтезировали твердофазным методом из соответствующих оксидов высокой чистоты. Сенсорные свойства определяли на толсто пленочных образцах с использованием серебряных контактов. Объем измерительной ячейки составлял порядка 140 см^3 , ячейку помещали в трубчатую печь сопротивлений. Сенсорные свойства оценивали по величине разницы электрических сопротивлений толстых пленок, измеренных на воздухе ($R_{\text{воздух}}$) и в воздушной среде, содержащей определенное количество паров соответствующих веществ ($R_{\text{газ}}$): $S = \frac{R_{\text{газ}} - R_{\text{воздух}}}{R_{\text{воздух}}} \cdot 100 \%$. Были исследованы сенсорные свойства полученных

образцов на содержание в воздухе паров этанола, бутанола, ацетона, диэтилового эфира, бензина АИ-92.

Показано, что максимальные значения S получены для образцов с $x = 0,1$ при температурах, близких к ферромагнитной температуре Кюри (750 К и ниже). Максимальные величины отклика S на пары различных веществ для образцов с $x = 0,1$ изменялись от 200 до 750 % при концентрациях паров в воздухе до 14000 ppm. Наименьшей чувствительностью обладали пленки из BiFeO_3 . Увеличение степени замещения x ($x > 0,1$) не приводило к росту S .

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в качестве материалов для изготовления газовых сенсоров. Заметим, что исследованные образцы обладают хорошими сенсорными свойствами даже без использования катализаторов (палладий, платина и др.).

Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и легирование его никелем

И. А. Старкова, Н. И. Бойков, Е. В. Томина

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия,

e-mail: ir.starckova2012@yandex.ru

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание эффективных магнитоэлектрических ферритов с использованием новых методов. Ферриты демонстрируют одновременное наличие диэлектрических и магнитных свойств и служат, в частности, основой для разработки многофункциональных приборов в СВЧ-технике.

Синтез YFeO_3 проводили под воздействием микроволнового излучения [1] мощностью 700 Вт в течение 10 мин из растворов солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в эквивалентном соотношении при pH 7. Образовавшийся коричневый осадок промывали дистиллированной водой, фильтровали в вакуум-фильтре и высушивали на воздухе. После сушки порошок отжигали в муфельной печи в течение одного часа при 750°C. Синтез ортоферрита иттрия, легированного ионами Ni^{2+} , осуществляли по аналогичной методике, номинальная степень легирования составляла 0,05; 0,1; 0,15 ат. долей.

На рис. 1 приведена дифрактограмма YFeO_3 . Образец 1 является химически однородным, что подтверждается наличием на дифрактограмме рефлексов, принадлежащих только ортоферриту иттрия.

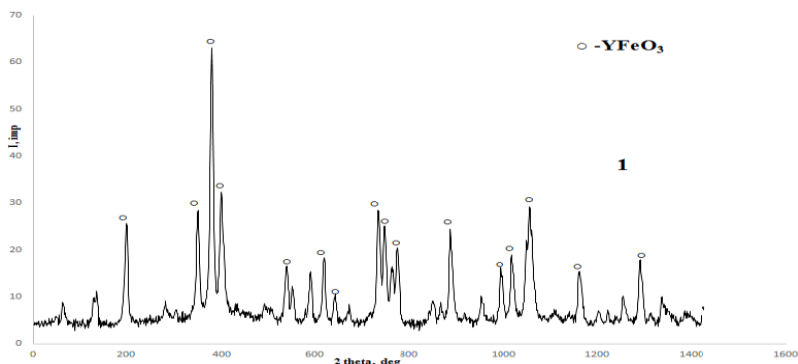


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма YFeO_3 ($T = 750\text{ }^\circ\text{C}$)

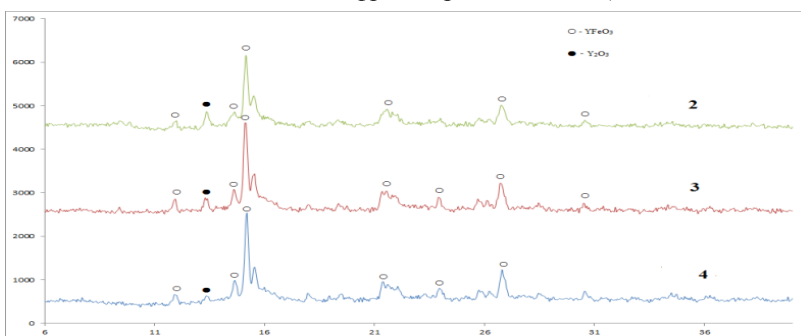


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Ni}_{0,1}\text{Y}_{0,9}\text{FeO}_3$ ($T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ ч}$) (образец 2); $\text{Ni}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{FeO}_3$ ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$) (образец 3); $\text{Ni}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{FeO}_3$ ($T = 600\text{ }^\circ\text{C}$) (образец 4)

На рис. 2 приведены дифрактограммы легированных образцов YFeO_3 : Ni (10 %), YFeO_3 : Ni (5 %) и YFeO_3 : Ni (15 %). Исходя из данных, видно, что образцы являются практически однофазными, за исключением одного пика очень малой интенсивности соответствующего Y_2O_3 . Фазы, содержащие никель, отсутствуют, что может свидетельствовать о встраивании ионов никеля в кристаллическую решетку феррита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00354а).

Список литературы

1. Е.В. Томина [и др.]. Пат. РФ № 2548089, опубл. 20.05.2015.

Синтез и исследование двойных комплексных соединений с роданохроматными(III) анионами

Е. В. Черкасова, Т. Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) с роданидными анионами хрома(III) являются перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и нанокompозитов. Для применения комплексов как предшественников необходима сравнительная простота их синтеза, а также основные физико-химические характеристики веществ. Гибридные неорганические-органические ДКС могут быть получены прямым синтезом с применением инертного анионного комплекса $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, хлоридов или нитратов лантаноидов(III), нейтральных органических азот- и серосодержащих соединений [1–3].

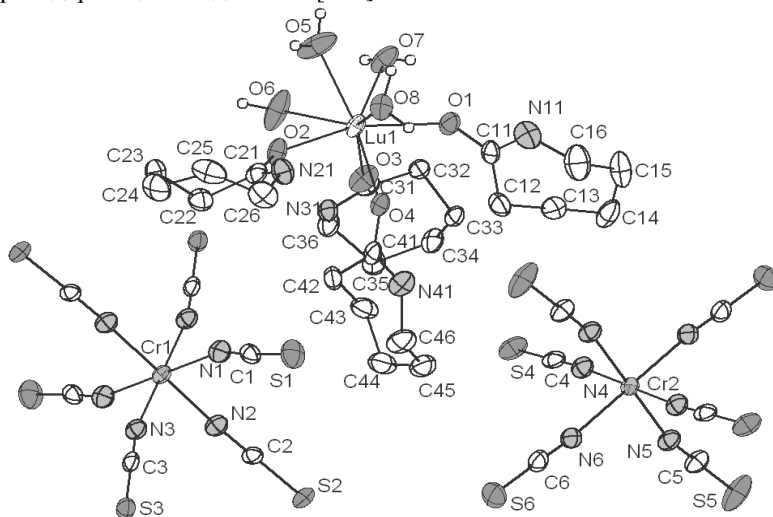


Рис. Фрагмент структуры комплекса $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

ДКС изучены методами ИК- и электронной спектроскопии, РФА, РСА, магнетохимии, химического и термического анализов; обнаружен обратимый термохромизм.

Список литературы

1. А. В. Вировец [и др.]. Журн. структ. химии (2009) 50 : 144.
2. Е. В. Черкасова [et al.]. Inorg. Chem. Commun. (2006) 9 : 4.
3. Е. В. Черкасова [et al.]. Key Eng. Mat. (2016) 670 : 9.

Моделирование процесса полировки поверхности монокристалла кремния

А. В. Юхневич, И. А. Майер, А. Е. Усенко

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: yukhnevich@bsu.by*

Формирование совершенных поверхностей кристалла кремния – одна из актуальных задач в технологиях изготовления миниатюрных кремниевых приборов различного назначения (электронных, оптических, электромеханических, химико-аналитических, медицинских). Качество таких приборов определяется точностью изготовления частей, которая, в свою очередь, определяется качеством поверхностей всех деталей. Ряд перспективных технологий изготовления таких приборов основан на маскированном растворении кристалла (МРК). Ключевым этапом в этих технологиях является рациональный выбор растворителя исходного кристалла. Такой растворитель при действии на кристалл в окнах масок должен обеспечить образование совершенной формы каждой детали сложного изделия на всех этапах его изготовления. В настоящее время неизвестны составы растворителей (жидкостных, газовых, плазменных), позволяющих реализовать предпочтительную атомную точность при изготовлении деталей перспективных миниатюрных изделий, в частности, затруднительно получить атомарно-гладкую («идеальную») поверхность деталей с необходимой кристаллографической ориентацией.

В данном сообщении рассмотрен очередной этап создания таких новых растворителей, основанный на математическом моделировании процесса растворения кристалла. В НИИ ФХП БГУ разрабатываются варианты атомной модели растворения алмазоподобных кристаллов, подходящие для решения этих задач. Модели реализуются в виде специальных компьютерных программ, основанных на кинетическом методе Монте–Карло [1]. Параметры этих программ содержат информацию о составе и технологии использования искоемых растворителей. Новый рассматриваемый вариант модели растворения кристалла отличается от предыдущих возможностью более подробного изучения хода процесса. Это достигается за счет получения и сравнения зависимостей количества поверхностных атомов от числа элементарных актов растворения. Особенности формы этих зависимостей содержат информацию о деталях процесса в конкретных условиях. Рассматривается пример работы новой компьютерной программы при анализе процесса «идеальной» полировки шероховатой поверхности типа (001) кристалла кремния.

Список литературы

1. А. В. Юхневич, И. А. Майер, А. Е. Усенко. Нано- и микросистемная техника (2017) 19 (3) : 158.

CHEMISTRY OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS

Plasmon spectra`s analysis for Ag, Au sols with acrylic acids

E. A. Kononova, I. I. Mikhaleenko

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia,

e-mail: kononova_ea@list.ru, mikhaleenko_ii@pfur.ru

Gold and silver plasmon spectra (PS) of metallic particles with diameter 8–10 nm were obtained and analyzed for hydrosols before and after addition of acrylic (AA), methacrylic (MAA) and propionic (PA) acids. The purpose was to compare the influence of C₃ acids adsorption on the state of some metal nanoparticles (NPs) characterized by the volume fraction ratio NV, damping factor of metal electron plasma vibrations γ and the effective concentration of conduction electrons N_e . These parameters have been calculated from the dependence of the optical absorption (A) on the wavelength in the long-wavelength range in terms of the Mie theory and the concept of plasma-resonances absorption theory. The changes of coefficient of scatter of conduction electrons can be written by equation

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_{ee} + \Delta\gamma_{ef} + \Delta\gamma_{ed} = \Delta(n_d\sigma_s V_F),$$

Where γ_{ee} , γ_{ef} , γ_{ed} are connected respectively with the scatter of conduction electrons by electrons, by phonons and by lattice defects in near-surface layer of NPs. At given temperature the coefficients γ_{ee} and γ_{ef} remain constant, and $\Delta\gamma_{ed} \neq 0$ reflects the changes of defects concentration n_d , or effective cross section of surface defects σ_s or electron speed at Fermi level [1]. So, a change in γ upon the adsorption depends on the amount of an adsorbate and its orientation.

The influence of AA and MAA adsorption on the absorption spectra was different (Fig. 1). At an increase in acid concentration the amplitude of PS peak decreased for Ag but also shifted for Au. A similar result was obtained for AA, PA.

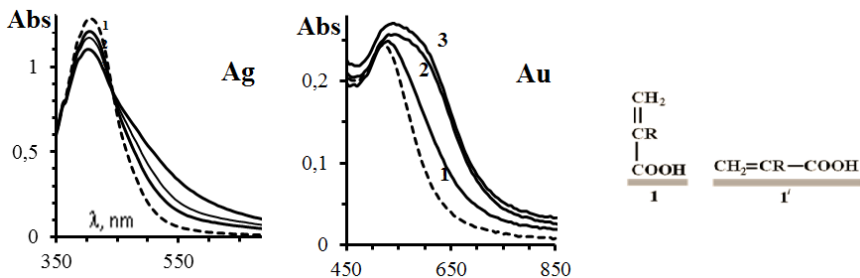


Fig. 1. Absorption spectra of silver and gold sols without (dotted line) and with methacrylic acid ($C_A = 0.2; 0.3; 0.4$ M (1, 2, 3)) and reorientation of adsorbate

Acid's adsorption changes the volume fraction NV of silver and gold particles as well as the parameter γ . The AA and MA adsorption is accompanied by its molecules reorientation in the surface layer when acids C_A concentration increases.

The relative change of NPs volume fraction (Fig. 2), when an acid is added, can be $\Delta NV > 0$ (increase in NV) or $\Delta NV < 0$ (decrease in NV) that is associated with disaggregation of NPs (i. e. the system becomes more dispersed) and aggregation or flocculation proceed respectively. It should be noted that in case of Au NPs we observed simultaneously the change in the conduction electron density that was not more than 4 % for PA and 12–15 % for AA and MAA. In was derived the linear relationship between the change in the conduction electron density ΔNe and the change in the coefficient $\Delta\gamma$ which characterizes the donor-acceptor interactions between adsorbed molecules and gold NPs (Fig. 3).

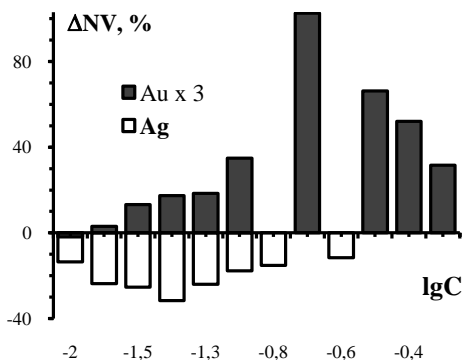


Fig. 2. The changes of NV vs. acrylic acid concentration

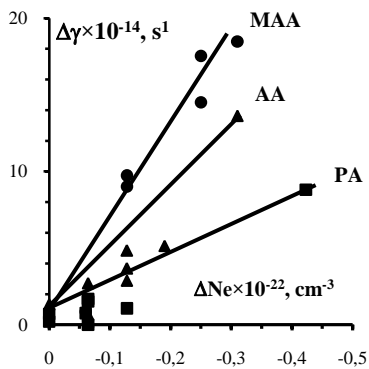


Fig. 3. Correlations between the changes of parameters γ и Ne for Au sol due to C_3 acid adsorption

So, the electrons of NPs metallic subsurface “feels” adsorption as defect centers with which participation the electrons transfer from Au NPs to adsorbed molecule occurs. The number of Au centers (electrons donors) or the value of effective cross section of electron scattering on such centers depends on the acid nature and augments in the row $PA < AA < MAA$.

To compare the influence of AA concentration on NPs dispersion we can note the opposite effect with great relative changes of $\Delta NV > 0$ ($100 \times 3 = 300$ %) in case of Au and smaller changes of $\Delta NV < 0$ for Ag. Concentration dependences of optical density of adsorption peak and NV for Ag hydrosol show discontinuity at $C = \sim 0.05$ M and $\Delta NV_{MAA} > 0$ that is explained by reorientation of adsorbed molecule and different shape of aggregated metallic

particles. Electrons transfer occurs only with Au. The same effect was obtained after low temperature treatment [2].

References

1. E. A. Kononova [et al.]. Prot. Met. (2008) 44:170
2. E. A. Kononova [et al.]. Rus. J. Phys.Chem. (2010) 84 : 1053.

TiO₂/epoxy composites as effective anticorrosion coatings for steel

E. A. Ovodok¹, H. M. Maltanova¹, S. K. Poznyak¹, M. I. Ivanovskaya¹,
U. S. Shendziukou¹, N. Scharnagl², V. Spacek³

¹Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail: ovodok@bsu.by, annamaltanova@gmail.com*

²Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Centre for Materials and Coastal Research GmbH, Geesthacht, Germany

³Synpo Research Institute, Pardubice, Czech Republic

Epoxy resins are thermosetting polymers which have been widely used in different fields including anticorrosive protection [1]. Incorporation of nanoparticles in epoxy matrix can enhance corrosion resistance as well as improve optical, thermal and mechanical properties of the epoxy coatings [2]. Among different nanoparticles used as additives for epoxy resins, TiO₂ is the most perspective owing to unique properties, relative low cost and wide-spread application. The aim of the present work was to prepare TiO₂/epoxy coatings on steel and to study the influence of TiO₂ additive on anticorrosive properties of the coatings.

In the experiments, commercially available water-based epoxy resin CHS-Epoxy 200v55 and Telalite 180 amine hardener were used for preparation of the epoxy coatings. The TiO₂ particles were fabricated according to the method described in [3]. TiO₂/epoxy composite coatings with 0.5, 1 and 2 wt. % of TiO₂ were prepared by adding an appropriate amount of TiO₂ particles into the epoxy resin followed by mechanical dispersing and then addition of the curing agent. The obtained mixture was deposited onto steel plates using casting blade method.

The resultant cured coatings with a thickness of $60 \pm 3 \mu\text{m}$ were partly transparent, non-porous and demonstrated excellent adhesion to steel surface. The distribution of TiO₂ particles in the cured epoxy matrix was studied by SEM and EDX mapping. In addition, RAMAN spectroscopy was applied for characterization of 3D distribution of titania particles in the coatings. TiO₂ particles were found to be rather uniformly distributed in epoxy network. The corrosion resistance of the epoxy coatings modified with TiO₂ nanoparticles was investigated by standard salt spray test. Unmodified epoxy coatings were failed

with rust formation after 24 h. Incorporation of TiO₂ particles into polymer matrix increased the corrosion resistance of the epoxy coating up to 96 h.

In conclusion, the epoxy coatings loaded with TiO₂ nanoparticles were deposited onto steel substrate by casting blade technique. The addition of TiO₂ to epoxy resin led to enhance of anticorrosion performance of the coatings.

References

1. F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park J. Ind. Eng. Chem. (2015) 29 : 1.
2. T. S. Radoman [et al.]. Materials and Design (2014) 62 : 158.
3. E. Ovodok [et al.]. Materials Today: Proceedings (2017) 4 : 11526.

Role of plasma electrolytic oxidation treatment for in-situ growth of LDH-nanocontainers for active corrosion protection of aluminum alloy

M. Serdechnova¹, A. Bouali¹, S. Karpushenkov², C. Blawert¹,
M. L. Zheludkevich¹

¹Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Germany

²Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail:*
maria.serdechnova@hzg.de

Nowadays, the use of chromates is prohibited in many industrial applications due to their high toxicity. Recently, layered double hydroxides (LDH) have been extensively studied as environmentally friendly nanocontainers, useful for corrosion protection of active metal substrates (e. g. aluminum alloy 2024) [1]. Being loaded with corrosion inhibitors, LDH act as "smart" nanocontainers: the release of a corrosion inhibitor and the formation of a protective layer occurs only when defects occur and corrosion begins. The same idea was extended in order to add self-healing properties to aluminum alloys treated with plasma electrolytic oxidation (PEO) [1, 2, 3]. This combination is important because, since the properties of solid and well-adhering ceramic layers formed during PEO processing, are strongly compromised by the presence of defects (different types of pores and cracks).

The structure, morphology and composition of PEO coatings with parental ZnAl LDH-nitrate and LDH loaded with corrosion inhibitor (vanadate) were studied in the frames of this work. It was demonstrated that the amorphous bohemite phase is suitable for the LDH growth, while crystalline α - and γ -Al₂O₃ can not be converted to LDH structure. Corrosion behavior of PEO+LDH coated AA2024 loaded with a corrosion inhibitor was evaluated and a significant increase in corrosion resistance was demonstrated.

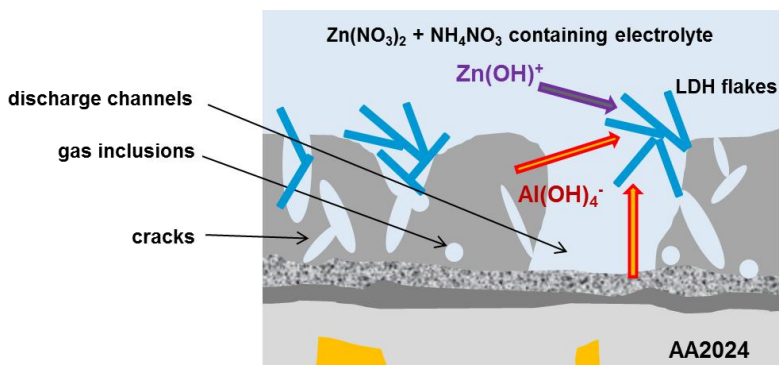


Fig. The schematic presentation of aluminum availability for the LDH growth

References

1. J. Tedim [et al.]. *Electrochimica Acta* (2014) 117 : 164.
2. J. Tedim [et al.]. *Electrochimica Acta* (2016) 210 : 215.
3. M. Serdechnova [et al.]. *JES* (2017) 164 (2) : C36.
4. M. Serdechnova [et al.]. *Coatings* (2017) 7(11) : 190.
5. M. Mohedano [et al.]. *Materials & Design* (2017) 120 : 36.

Лигандный и размерный эффекты при электрохимическом осаждении атомных слоев кадмия на квантовые точки CdSe

Е. Н. Анискевич¹, А. В. Прудников², А. В. Антанович¹, М. В. Артемьев²,
Г. А. Рагойша², Е. А. Стрельцов¹

¹Белорусский государственный университет,

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: aniskevich.y.m@gmail.com*

Электрохимическое осаждение металлов на инородные подложки при потенциалах, превышающих равновесный потенциал $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0)$ (*underpotential deposition – upd*), является поверхностно-лимитированным процессом и ограничивается формированием атомных слоев [1]. Процесс *upd* представляет интерес как метод оценки доступности поверхности квантовых точек халькогенидных полупроводников для ионов и молекул различных реагентов, а также дает информацию об энергии взаимодействия адатомов с поверхностными атомами полупроводника. В докладе рассматриваются результаты исследования процесса *upd* кадмия на пленках квантовых точек CdSe варьируемого диаметра (2,4–5 нм),

сформированных электро-форетическим осаждением из их коллоидных растворов на поверхность FTO электродов.

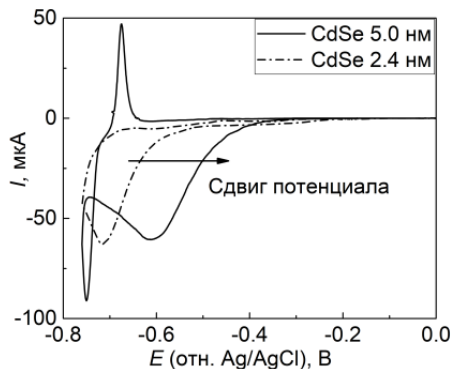


Рис. Катодное восстановление Cd^{2+} на пленочных электродах из квантовых точек CdSe разного размера. Лиганд – сульфид, $c(\text{CdSO}_4) = 10$ ммоль/л

Установлено, что процесс *upd* зависит от лигандного окружения (стабилизирующей оболочки) наночастиц CdSe. Использование олеат-иона в качестве лиганда-стабилизатора препятствует *upd* кадмия. Замена олеат-ионов на сульфид- и селенид-анионы обеспечивает значительное увеличение (на порядок) тока *upd* кадмия. Таким образом, процесс *upd* позволяет судить о доступности поверхности CdSe с разной лигандной оболочкой для ионов металла. При исследовании *upd* Cd нами обнаружен также размерный эффект, заключающийся в зависимости потенциала начала процесса *upd* от диаметра квантовых точек CdSe (рис.).

References

1. E. Herrero [et al.]. Chem. Rev. (2001) 101 : 1897.

Получение 2D/1D наногетероструктур CdSe/CdS типа ядро-оболочка

А. В. Антанович¹, А. В. Прудников¹, А. Л. Чувилин^{2,3}, М. В. Артемьев¹

¹НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: artsiom.antanovich@gmail.com

²CI SpNano GUNE, Сан-Себастьян, Испания

³Ikerbasque, Basque Foundation for Science, Бильбао, Испания

Полупроводниковые нанокристаллы (ПНК) халькогенидов кадмия являются предметом интенсивных исследований благодаря своим уникальным электронным и оптическим свойствам, которые делают их привлекательными материалами для широкого круга различных практических приложений. К настоящему времени было разработано

большое количество методик получения коллоидных ПНК, позволяющих контролировать их состав, размер, форму и иные параметры. Коллоидные квантовые нанопластины являются сравнительно новой группой ПНК халькогенидов кадмия, которые, однако, уже в настоящее время вызывают значительный интерес, поскольку они проявляют оптоэлектронные свойства, превосходящие свойства ПНК иных размерностей (квантовые точки и наностержни).

На сегодняшний день все больший интерес привлекают к себе гетероструктуры сложной морфологии, так как они обладают более широким диапазоном полезных для практики свойств за счет сочетания в себе элементов с различным пространственным ограничением. В рамках настоящей работы нами была разработана оригинальная методика получения гетеронанопластин CdSe/CdS сложной морфологии, сочетающих элементы с одномерным и двумерным пространственным ограничением носителей заряда (рис. 1).

Формирование $2D/1D$ гетероперехода достигается за счет политипизма «сфалерит–вюрцит», присущего халькогенидам кадмия и управления кристаллической структурой с помощью органических лигандов, присутствующих в реакционной смеси.

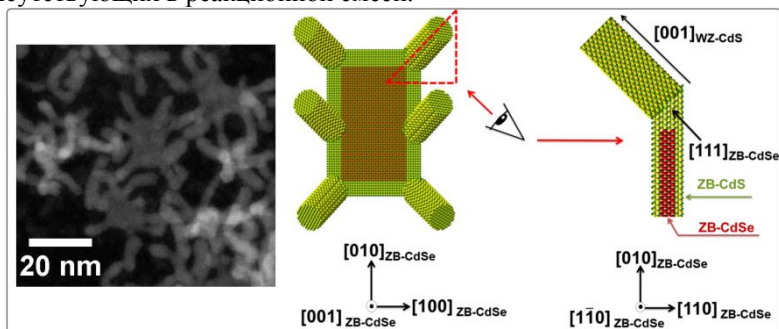


Рис. 1. Электронномикроскопическая фотография гетеронанопластин CdSe/CdS и схема их строения

В работе представлены результаты исследования структуры и состава данных гетероструктур методами электронной микроскопии, дополненной элементным картированием методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, методом рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии. На основании экспериментальных данных получена информация о строении синтезированных гетеронанопластин CdSe/CdS и предложен механизм их формирования. Показано, что гетеронанопластины CdSe/CdS с $2D/1D$ гетеропереходом характеризуются усиленным поглощением в области длин волн $\lambda < 460$ нм, что делает их

перспективным материалом для люминесцентных конвертеров и концентраторов солнечного излучения.

Работа выполнена в рамках программы «Химреагенты».

Особенности синтеза Ag–Au биметаллических золей в присутствии Na₂EDTA

В. А. Журавков, Г. П. Шевченко, Г. В. Шишко

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: zhuravkov@gmail.com*

Использование Na₂EDTA для получения золей серебра и золота известно давно [1–7]. Однако сведения о применении Na₂EDTA для получения золей биметаллов Ag–Au в литературе отсутствуют.

В работе [8] нами впервые показана возможность синтеза золей биметаллов Ag–Au в присутствии Na₂EDTA, причем формируются гомогенно смешанные коллоидные частицы двух металлов (частицы сплава) без образования частиц отдельных металлов. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния концентрации Na₂EDTA на состав наночастиц в Ag–Au биметаллических золях. Золи синтезировали в щелочной среде (pH 12), при температуре рабочей среды $T = 80$ °С, с равными исходными концентрациями металлов $[Ag] = [Au]$ и общей концентрацией $[Ag + Au] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; время синтеза 20 мин.

Установлено (табл.), что при небольших концентрациях Na₂EDTA ($[Na_2EDTA] = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) синтезированный золь биметалла состоит из наночастиц, характеризующихся примерно равным количеством исходных металлов (мольное соотношение Ag/Au (%) = 45/55), с максимумом спектра поглощения (466 нм), расположенном практически посередине между максимумами спектра поглощения серебряного (418 нм) и золотого (520 нм) золей. Наночастицы биметалла, формирующие золь, представляют собой сфероиды со средним размером частиц 11,5 нм и с широким распределением по размерам (табл.).

При увеличении концентрации Na₂EDTA (см. табл.) в реакционной смеси состав биметаллических наночастиц в золях существенно изменяется в сторону преобладания золота, что сопровождается смещением максимума их спектров поглощения в длинноволновую область. Влияние Na₂EDTA на состав формируемых биметаллических наночастиц Ag–Au связано с тем, что Na₂EDTA выступает не только в качестве восстанавливающего, но и комплексообразующего и стабилизирующего реагента.

Характеристики наночастиц Ag–Au в зависимости от концентрации Na₂EDTA

Концентрация Na ₂ EDTA в реакционной смеси, моль/л	Положение максимума спектра поглощения биметалла, нм	Мольное соотношение состава биметалла Ag/Au, %	Средний диаметр наночастиц биметалла, нм	Стандартное отклонение
$1,25 \cdot 10^{-4}$	466	45/55	11,5	1,74
$5 \cdot 10^{-4}$	471	40/60	8,4	1,06
$50 \cdot 10^{-4}$	483	25/75	7,2	0,69

В докладе представлен механизм формирования биметаллических наночастиц Ag–Au в присутствии Na₂EDTA.

References

1. A. Fabrikanos, S. Athanassiou, K. H. Lieser. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. (1963) 18 : 8.
2. Dawei Wang [et al.]. Chem. Lett. (2007) 36 : 7.
3. Ya Ya N. Bonggotgetsakul [et al.]. J. Membr. Sci. (2011) 379 : 1.
4. Licheng Liu [et al.]. J. Phys. Chem. C. (2009) 113 : 20.
5. T. S. Sreerprasad, T. Pradeep. Langmuir (2011) 27 : 7.
6. H el ene Dozol [et al.]. J. Phys. Chem. C. (2013) 117 : 40.
7. G. P. Shevchenko [et al.]. Colloids Surf., A (2014) 446 : 5.
8. Г. П. Шевченко [et al.]. Сб. ст. Свиридовские чтения (2016) 13 : 211.

Особенности очистки углеродных нанотрубок от примесей

Б. Г. Шулицкий¹, Д. В. Табулина¹, Т. Г. Русальская¹, Ю. П. Шаман²,
И. В. Комиссаров¹, А. Г. Кароза³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

²Технологический центр МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия

³Институт физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: *tabulina_ludmila@rambler.ru*

Внимание к углеродным нанотрубкам (УНТ) обусловлено удивительным сочетанием их физико-химических свойств. В связи с этим, несмотря на двадцатилетнюю историю исследования этого материала, он остается перспективным для практического использования, простирающегося от нанoeлектроники до композиционных материалов [1]. Основной причиной, сдерживающей практическое применение УНТ, является отсутствие надежных методов их очистки от примесей после синтеза [2, 3]. В настоящей работе исследованы особенности очистки

УНТ, синтезированных парогозовым методом (CVD-методом), от сопутствующих примесей. В частности, таких побочных продуктов синтеза, как аморфный углерод, карбиды каталитических металлов и самих каталитических составляющих синтеза. В проведенном исследовании изучено влияние разных условий предварительного окисления материала-сырца (отжиг в воздушной атмосфере, жидкофазная обработка в концентрированном растворе перекиси водорода) на выход финишного материала и структуру УНТ.

Длительность обработки материала-сырца в растворе перекиси водорода варьировали. Для последующего освобождения УНТ от неорганических примесей были использованы обработки в концентрированных соляной и азотной кислотах. Цель проведенных исследований состояла в выявлении оптимальных условий для получения УНТ, содержащих не более 1 %, по массе, неорганических примесей и не подвергнутых деструктивным структурным изменениям. Изменения количественного и качественного химического состава материала-сырца, структурных характеристик УНТ после предпринятых обработок изучены поэтапно с использованием методов рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (РЭДС), спектроскопия комбинационного рассеяния лазерного излучения, просвечивающая электронная микроскопия. Выход финишного материала определяли гравиметрическим методом. Исследования методом РЭДС проводили в трех местах образцов, размещенных на кремниевой подложке.

Проведенные исследования позволили установить, что жидкофазный способ, включающий окислительную обработку материала-сырца в растворе перекиси водорода, более эффективен, чем газофазный, т. к. способствует сохранению структуры УНТ и повышает выход финишного продукта (табл.).

Влияние использованных для очистки материала-сырца окислительных обработок и минеральных кислот на выход вещества и содержание в нем углерода (данные РЭДС)

№	Виды обработки	Длительность окисления, ч	Выход вещества, %	Содержание углерода, ат. %
1	Отжиг Соляная кислота	1,5	10±4	9,2;39,4;55,0
2	Перекись водорода Соляная кислота	0,5	39 ± 6	27,0; 36,4; 75,8
		1,0	31 ± 3	59,0; 63,5; 78,2
		2,0	30 ± 3	61,9; 62,1; 76,2
		3,0	17 ± 3	65,8; 67,9; 55,0
3	Соляная кислота	1	27 ± 3	94,8; 95,8; 93,5
	Перекись водорода			
	Соляная кислота			
	Азотная кислота	1		

При этом для эффективной очистки УНТ от неорганических примесей необходимо сочетать обработку соляной кислотой с окислением материала-сырца в растворе перекиси водорода. Позитивное влияние на качество очистки УНТ оказывает финишная обработка концентрированной азотной кислотой. Это позволяет получать УНТ, в массиве которых содержание неорганических примесей составляет $\leq 1\%$, по массе. Выявлено, что способ очистки УНТ от примесей, включающий обработки в растворах перекиси водорода и азотной кислоте (при оптимальной длительности), деструктивного влияния на структуру УНТ не оказывает (рис.).

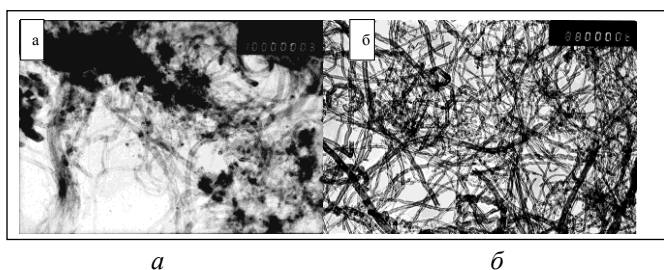


Рис. Электронно-микроскопические снимки материалов: *a* – исходного; *б* – после полной очистки, включая и стадию обработки в HNO_3 1 ч

Список литературы

1. J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. S. Yaish [et al.]. Nano Letters (2004) 4 : 517.
2. P.-X. Hou, Ch. Liu, H.-M.Cheng. Carbon (2008) 46 : 2003.
3. D. Chattopadhyay, J. Galeska [et al.]. Carbon (2002) 40 : 985.

CHEMISTRY OF MOLECULAR SYSTEMS

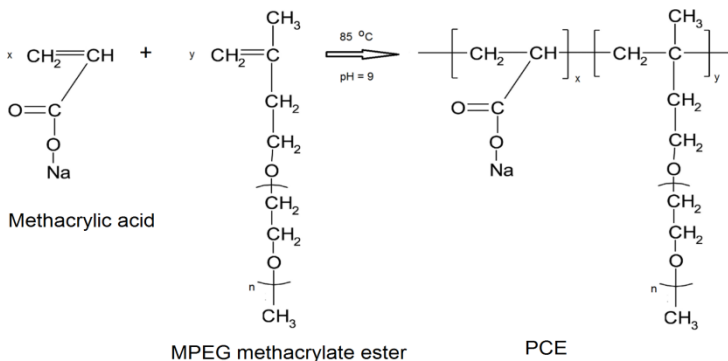
Synthesis of polycarboxylate superplasticizers for cement-sand paste

D. A. Belov, D. M. Kuzmenkov, Y. V. Velugo

Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail: BelovDA@bsu.by*

Polycarboxylate superplasticizers based on methacrylic acid and methoxylated polyethylene glycol with a molecular weight of 1000 were synthesized by the method of monomers coordination in the mixture. The influence of the obtained superplasticizers on the spreadability of cement-sand paste based on cement of Belarusian manufacturers was investigated. It was found that the effectiveness of plasticizing additives based on polycarboxylates depends significantly on their molecular weight and tricalcium aluminate content in cement.

The methoxylated methacrylic acid derivative was synthesized, with a 7 fold excess of acid, in order to shift the equilibrium of the esterification reaction towards the products, as well as to prepare a mixture for the subsequent polymerization of methacrylic acid and its ether in a ratio of 6 : 1.



The suitability of using the resulting mixture of monomers for the synthesis of polycarboxylates, by the method of radical polymerization, is shown. To determine the influence of the size of macromolecules, 5 samples were obtained, with intrinsic viscosity ranging from 0.12 to 0.91.

The effect of macromolecule size on the plasticizing ability of additives for cement-sand paste on the basis of cement of Belarusian plants was determined. It has been established that for cement with a lower content of tricalcium aluminate (4.0–4.2 %), the greatest efficiency is achieved for samples with mean sizes of macromolecules $[\eta] = 0.27$ providing an optimal ratio of the rate

of adsorption to the content in the aqueous phase. For the cement with a high tricalcium aluminate content (8.5 %), a low molecular weight sample $[\eta] = 0.12$, which is adsorbed in the tricalcium aluminate phase, is more effective.

References

1. J. Plank, K. Pöllmann, N. Zouaoui [et al.]. Cement and Concrete Research (2008) 38 : 1210.
2. H. Tan, C. Qi, B. Ma [et al.]. Materials Research Innovations (2015) 19 : 423.
3. Jinzhi Liu; Yong Yang; Xin Shu [et al.]. J. Mater. Sci. Eng. (2015) 184 : 1.
4. M. Palacios, F. Puertas, P. Bowen. J. Mater. Sci. (2009) 44 : 2714.

Synthesis of new mesoionic tetrazolium-5-aminide

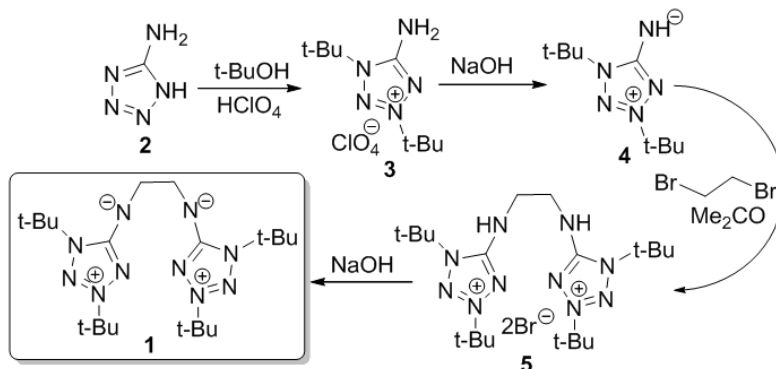
V. A. Budevich¹, S. V. Voitekhovich², O. A. Ivashkevich¹

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail: vl.budevich@gmail.com*

Today there is a growing interest in tetrazole based mesoionic compounds because they are potential candidates for use as components of energetic ionic liquids [1]. Also mesoionic tetrazoles are attractive ligands for synthesis of new complexes with transition metals [2].

The purpose of this work was to develop simple method for the synthesis of new mesoionic tetrazole, namely ethane-1,2-diylbis((1,3-di-*tert*-butyl-1H-tetrazol-3-ium-5-yl)amide) (**1**) which is of interest as chelating multi-nitrogen ligand for coordination chemistry. The developed method for synthesis of **1** includes four main stages. At first, quaternization of available 5-aminotetrazole (**2**) with *t*-BuOH/HClO₄ system allowed us to obtain tetrazolium salt **3** which gave tetrazolium-5-aminide **4** under base treatment [3]. Then bis-tetrazolium salt **5** was prepared by alkylation of **4** with 1,2-dibromoethane in acetone. Finally, reaction of **5** with sodium hydroxide led to target compound **1**.



Structures of obtained compounds were characterized by NMR, IR and MS.

References

7. Q. Zhang, J. M. Shreeve. *Chem. Rev.* (2014) 114 : 10527.
8. S. Voitekhovich [et. al.]. *Inorg. Chim. Acta* (2014) 419 : 124.
9. S. Voitekhovich [et. al.]. *Tetrahedron* (2008) 64 : 8721.

Novel cholesterol-like steroids with artificial side chains: design as molecular probes or potential drugs precursors: docking studies against selected human and mycobacterial steroid-operating proteins

Y. V. Faletrov¹, M. S. Horetski¹, J. V. Panada¹, L. A. Novikova², V. S. Efimova², N.N. Sluchanko³, K.V. Tugaeva³, N.S. Frolova¹, E. V. Rudaya¹, V. M. Shkumatov¹

¹Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail*: yaroslav82@tut.by

²Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology,

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³A. N. Bach Institute of Biochemistry, Federal Research Center of Biotechnology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Various 3-β-hydroxysteroids with artificial side-chains (substituents at C17) have been developed that are analogues to fluorescent cholesterol, such as 22-NBD-cholesterol, BODIPY-cholesterol. These compounds with azide, alkyne or nitrile groups in side-chains have found popularity due to their properties as small bioorthogonal tags enabling detection *via* both click-chemistry based conjugation and Raman microscopy. Previously we described

interactions of some fluorescent cholesterol-like compounds with cholesterol-converting oxidoreductases [1–3].

Here we report about design, synthesis and *in silico* docking evaluation of novel original cholesterol-like steroids bearing fluorescent (NBD, BODIPY or indole) or Raman-active (alkyne, nitrile or pyridine) groups, synthesized in our lab, with respect to their interaction with some pharmacologically-relevant cholesterol-operating proteins of human, namely human cytochromes P450 CYP11A1 and 17A1, transport protein STARD1 and receptor ROR γ t as well as mycobacterial CYP125 (pdb IDs 3mzs, 3ruk, 3p0l, 3kyt, 2x5w, respectively). The first free proteins realize initial steps of steroidogenesis [2], ROR γ t controls status of immune T helper 17 cells [4], CYP125 initiates cholesterol degradation in mycobacteria [5].

Our computer-aided simulations have demonstrated previously unknown abilities of the steroidal compounds to realize affine interactions with all the proteins mentioned. This allowed us to speculate about perspectives of the usage of the novel probes for studies of the structural and functional properties of the proteins, giving new information about new potential drugs regulating steroidogenesis and steroidal axis of host-pathogen interaction during tuberculosis.

This work was supported by grants from BRFFI (X16P-065) and Belarusian State Program of Scientific Investigations (№ 20161380).

References

1. Y. V. Faletrov [et. al.]. FEBS J. (2013) 280 : 3109.
2. N. N. Sluchanko [et. al.]. Protein Expr. Purif. (2016) 119 : 27.
3. Y. V. Faletrov [et. al.]. Steroids (2017) 117 : 29.
4. L. Jin [et. al.]. Mol. Endocrinol. (2010) 24 : 923.
5. Ortiz de Montellano P. R. J. Inorg. Biochem. (2018) 180 : 235.

Theoretical study on binding steroid analogues bearing BODIPY fluorophores with cytochrome P450 enzymes and STARD1 transport protein

M. S. Horetski, Y. V. Faletrov, N. S. Frolova, E.V. Rudaya V. M. Shkumatov
Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus, *e-mail: matvey.horetski@gmail.com*

Cytochromes P450 are the most abundant oxidases identified in all kingdoms of life. These enzymes are steroidogenesis responsible and are necessary for vital activity [1]. STARD1 transport protein allows cholesterol transfer within the mitochondrial membrane, followed by cholesterol–P450 scc

interaction [2]. Thus non-covalent bonded conjugates of fluorescent steroid analogues and non-steroidal BODIPY dyes with P450 family and STARD1 protein are suitable for use in live-cell fluorescent microscopy, flow cytometry and etc. [3, 4]. Today only a few compounds with fluorescent scaffold perform properties similar to nature steroid [4]. We decided to propose some new steroid structures A-D (Fig. 1) with BODIPY moiety able to interact with cytochromes P450 and STARD1 protein.

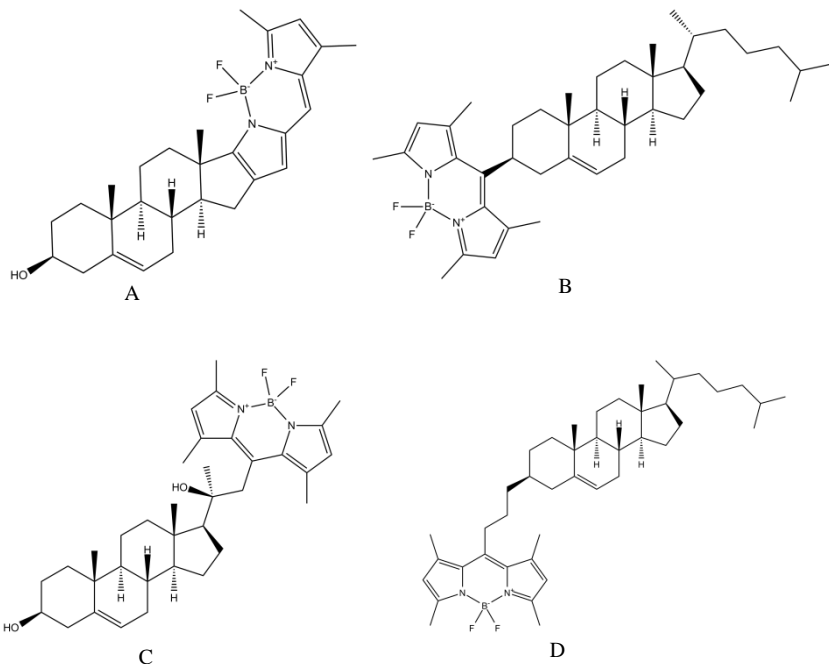


Fig. 1. Proposed BODIPY-labeled steroid structures

For *in silico* work protein structures were taken from the on-line service RCSB Protein Data Bank. Ligand structures for molecular docking were made using Chem Office (CambridgeSoft, USA) with subsequent molecular mechanics (UFF) ground state geometry optimization in Avogadro software (Cambridge, USA). Simulation of ligand-protein interaction was performed in Autodock Vina and Auto Dock Tools (Graphics Laboratory, Scripps Research Institute, USA) software. Calculated free Gibbs energy (kcal/mol) of BODIPY-labeled steroid-protein interactions comparing with native ligands are presented in the Table.

Table. Calculated interaction energies (kcal/mol) of ligands under investigation. PDB proteins codes 3dax, 3v8d and 3sn5 for CYP7A1, 3mzs for CYP11A1, 3p0l for STARD1, 3ruk for CYP17A1, and 5jkw for CYP19A1

	3dax	3v8d	3sn5	3ruk	3mzs	5jkw	3p0l
A	-9.8	-9.8	-10.9	-9.9	-14.0	-10.1	-8.7
B	-10.6	-9.6	-8.8	-9.6	-11.9	-10.4	-8.8
C	-10.5	-9.4	-9.2	-10.6	-9.0	-10.4	-7.5
D	-10.0	-9.6	-10.2	-9.88	-8.7	-9.7	-9.6
Cholesterol	-7.9	-12.2	-12.2	–	-11.9	–	-9.8
Pregnenolone	–	–	–	-11.4	–	–	–
Estrone	–	–	–	–	–	-11.8	–

Theoretical results represent similar affinity of labeled steroids and nature ligands to studied proteins. In case of CYP11A1 affinity to A is better than to native cholesterol. For verification calculation results *in vitro* experiment is required.

Authors are grateful for grant support from the Belarussian State Program of Scientific Investigations (№ 20161380).

References

1. D. C. Lamb [et al.]. JVI. (2009) 83 : 16.
2. C. B. Kallen [et al.]. J. Biol. Chem. (1998) 273 : 41.
3. M. S. Horetski [et al.]. J. Belarus. State. Univ. Chem. (2018) 1, in press.
4. Z. Liu [et al.]. Chembiochem. (2014) 15 : 14.

Methyl methacrylate based resins for road marking systems

M. A. Lasminskaya, I. A. Klimovtsova, E. V. Grinyuk,
G. V. Butovskaya, L. P. Krul

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus, *e-mail: krul@bsu.by*

Copolymers of methyl methacrylate (MMA) with alkyl (meth) acrylates are increasingly being used as the basis for road marking systems [1, 2]. To obtain these systems the copolymers are dissolved in a mixture of MMA with components of redox initiation mixtures for radical polymerization of MMA at ordinary temperatures. However, detailed information concerning the chemical composition of the industrial resins based on MMA, as well as the technological peculiarities of their synthesis is absent.

We determined that the resins of DEGAROUTE®661 (Germany) and INDOPOL HP (Russia), intended for road marking, included copolymers of MMA with n-butyl acrylate (BA), the mole fraction of the latter in the

copolymer being 15-20 %, while MMA monomer used for the copolymer dissolution in the resin had mass fraction close to 0.5.

Our work is aimed at a production of resins close in composition to industrial analogues. Radical copolymerization of MMA with BA in the presence of benzoyl peroxide has been carried out by a compensating copolymerization method involving one of the monomers dosed feeding during the reaction [3]. Synthesis conditions are determined giving an opportunity to produce a resin similar to DEGAROUTE®661. Based on the resin synthesized a composition is obtained capable to cure at an ordinary temperature for 15-20 minutes, to be used as a basis for road marking material.

References

1. СТБ 1520–2008. Материалы для горизонтальной разметки автомобильных дорог. Мн.: Госстандарт. 2008.
2. Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям М.: Пэйнт-Медиа. 2004.
3. L. L. Semenycheva [et al.]. Russ. J. Appl. Chem. (2015) 88 : 1686.

Properties of layer-by-layer coatings based on poly(allylamine)-graft-poly(ethylene glycol) copolymers and dextran sulfate

K. S. Livanovich, T. G. Shutava

Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, *e-mail: konstantin.livonovich@yandex.by*

Polymers grafted with poly(ethylene glycol) (PEG) are in demand in many biomedical applications as perspective materials to form coating possessing high resistance to protein adsorption[1]. Grafted copolymers of poly(allylamine hydrochloride) (PAH, M_w 70 kDa) and PEG, M_w 5 kDa (PAH-PEG) were synthesized using EDC/sulfo-NHS crosslinkers [2]. The end-group of PEG was preliminary carboxylated with potassium permanganate. The degree of grafting was controlled by varying the mass ratio of PEG to PAH and determined spectrophotometrically [3]. Copolymers were purified by dialysis (MWCO 10 kDa) and freeze-dried. Their structure was confirmed by FTIR spectroscopy.

Multilayer coatings (PAH-PEG/DexS)_{3,5} were formed via layer-by-layer (LbL) assembly of the copolymers and dextran sulfate (DexS, 500 kDa) at ambient temperature from diluted solutions (1 mg/mL, pH 5.5±0.2). A quartz crystal microbalance (QCM 200 SRS, 5 MHz) equipped with a flow cell was used for monitoring the formation of multilayers (Table). Fetal bovine serum (FBS) was adsorbed on the LbL film surface for 1 h and then removed by passing water through the cell. The mass adsorbed on a resonator was calculated

according to the Sauerbray equation, the density of coatings was assumed to be equal 1.3 g/cm^3 [4].

Table. Properties of PAH-PEG/DexCoatings

PAH-PEG	m(PEG)/m(PAH), mg/mg	Grafting degree (g)	Bilayer thickness*, nm	Mass of adsorbed FBS proteins**, $\mu\text{g/cm}^2$
PAH	–	–	0.7	1.6
1	0.2	58	1.0	1.0
2	2.7	18	1.1	0.7
3	5.5	9.6	0.9	0.6
4	11.0	5.3	0.9	0.2

* $\pm 15 \%$; ** $\pm 0.2 \mu\text{g/cm}^2$

Thus, replacing PAH in a (PAH/DexS)_{3,5} coating by PEG-grafted copolymer allowed us to reduce FBS proteins adsorption on the films surface by 38–88 %.

References

1. Z. Amoozgar, Y. Yeo. WIREs Nanomed. Nanobiotechnol. (2012) 4 : 219.
2. G. Hermanson. Bioconjugate techniques: 2nd ed. Elsevier (2008) : 215.
3. T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov. Colloid. Surface. A. (2018) 539 : 69.
4. Y. Lvov [et al.]. Colloid. Surface (1999) A146 : 337.

Aggregation of kanamycin A. Quantum chemical calculations

Vadim E. Matulis, Ivan P. Bosko

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail: matulisvad@gmail.com*

Kanamycin is an aminoglycoside antibiotic. The study of the structure of kanamycin provides valuable information for the investigation of other antibiotics, which can facilitate an understanding of their biological activity, and is also useful for molecular modeling calculations. The absolute configuration of kanamycin A was determined by X-ray diffraction study of kanamycin monosulfate [1]. Kanamycin can form stable dimers and higher aggregates in solutions. However, in literature there are a few data on the aggregation of kanamycin. Theoretical determination of the structure of kanamycin dimer is a difficult task, because kanamycin is a flexible molecule and a lot of conformations should be considered.

In this work, the structure of kanamycin A dimer has been investigated. The semi-empirical GFN-xTB method has been used for the conformational search to obtain the initial structures for global minimum searching. The resulting

structures were ranked by energy and the geometry of the ten lowest energy structures has been optimized using PBEh-3c method, which is more accurate than the widely used B3LYP/6-31G(d). Obtained global minimum dimer structure (Fig.) is more than 150 kJ/mol lower in energy than the kanamycin A monomer in the gas phase. For this lowest energy structure electronic properties, NMR and IR spectra have been calculated.

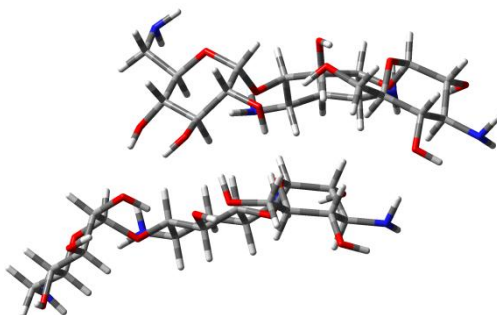


Fig. The calculated lowest energy structure of kanamycin A dimer

References

1. Y. A. Puius, T. H. Stievater, T. Srikrishnan. Carbohydr. Res. (2006) 341 : 2871.

Formation enthalpies of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles. Quantum chemical calculations

Vadim E. Matulis, Mikhail G. Dzianisik, Oleg A. Ivashkevich
Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus, *e-mail:matulisvad@gmail.com*

Five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles are important due to their wide application in various fields of technology, medicine, agriculture. In addition, tetrazoles and nitrotriazoles have a sufficiently high thermal stability along with considerable energetics and high nitrogen content, therefore they are effective components of composite propellants, explosive and gas-generating compositions. So, it is especially important to have information on the enthalpy of formation of these substances. Thermodynamic properties are also useful for developing methods of selective azole ring functionalization or introduction of azole fragment into more complex molecules. However, in literature there are a few data on the formation enthalpies of these compounds.

In this work, the standard gas-phase formation enthalpies of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles have been calculated using isodesmic or atomization reactions. The first method requires knowledge of the experimental gas-phase formation enthalpies of all substances participating in the corresponding reaction, while determination of the formation enthalpies via atomization reactions does not have these shortcomings. The values of the gas-phase formation enthalpies of azoles, calculated using both methods, are in good agreement with the experimental ones. The only exception is 2-methyltetrazole. The experimental value of the gas-phase formation enthalpy of 2-methyltetrazole [1] is higher than that of 1-methyltetrazole, which also contradicts the results of our calculations. This indicates that further experimental studies of the formation enthalpy of 2-methyltetrazole are necessary.

References

1. A. A. Kozyro [et. al.]. Russ. J. Phys. Chem. (1990) 64 : 348.

Design and synthesis of pyrazole amide derivatives succinate dehydrogenase inhibitors

N. B. Sun, Y. Lu, J. Yu, S. L. Wang, W. Ke, L. Wang

Research Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou, China, *e-mail: yj313513@sina.com*

Succinate dehydrogenase inhibitors affect the respiratory chain electron transport system of pathogens by acting on the protein complex II (succinate dehydrogenase), hinder its energy metabolism, thereby inhibiting the growth of pathogenic bacteria, leading to its death. It is a method for prevention and treatment of diseases. Due to this unique mechanism of succinate dehydrogenase inhibitors and the characteristics such as low toxicity, high activity, variable structures of these inhibitors, it has gradually attracted the attention of pesticide companies and scientists in recent years [1]. As pathogens have gradually produced different degrees of resistance to existing inhibitor products [2, 3] including pyridine-ethyl-benzamides, furan amides, pyrazole-amides and others [4, 5, 6], the development of novel succinate dehydrogenase inhibitors is increasingly showing its necessity and urgency. Hereby we report the design, synthesis, fungicidal activity and SAR study of novel fluorinated pyrazole amide derivatives as succinate dehydrogenase inhibitors, which can be divided into the following parts.

1. Virtual screening model establishment (Fig. 1) of those organic molecules that can be used as candidate inhibitors via computer softwares for the likes of

SYBYL, DOCK, eHiTS and data libraries such as ACD3D, NCI3D and DRUG LIKE, etc.

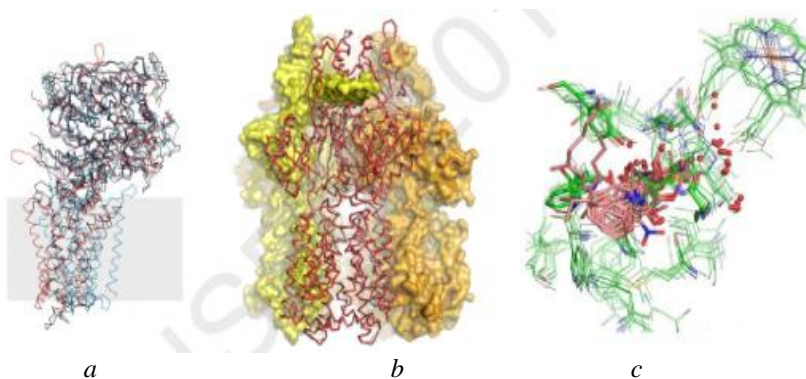
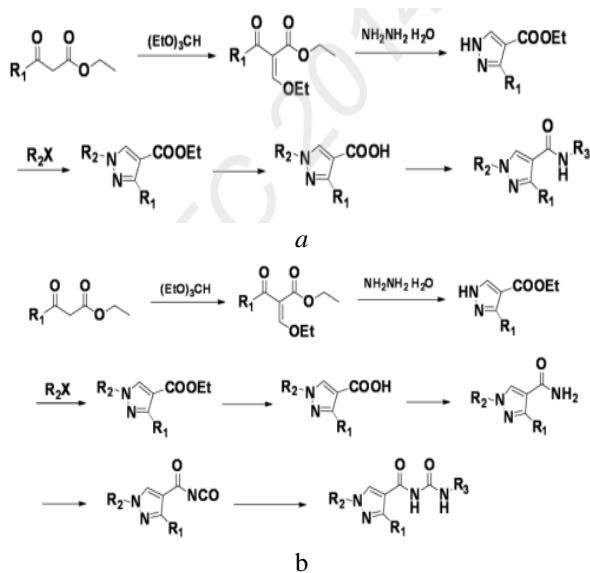
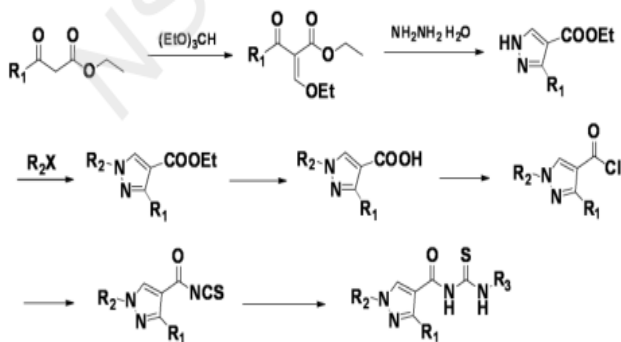


Fig. 1. Crystal structure (*a*, *b*) of SDH and docking conformation of SDH with inhibitors (*c*)

2. Rational design and green synthesis of fluorinated pyrazole amide derivatives based on the screening results (Fig. 2).





c

Fig. 2. Synthesis of fluorinated pyrazole amide derivatives (a, b, c)

3. The establishment of the biological activity model of the compound and the SAR (structure and activity relationship) study by taking into account the factors of hydrophobicity, electricity, and three-dimensional structure of the inhibitor compound, and followed by the synthetic optimization of the inhibitor structure as well as activity verification.

The aim of our study is to provide useful information for further discovery of novel precursor compounds with bactericidal activities, but also a theoretical and practical basis for the preparation of new, green and environmentally friendly pesticides on a global perspective.

References

1. P. E. Russell. Outlook. Pest. Manage. (2009) 20 : 122.
2. A. Thomas [et. al.]. Plant. Dis. (2012) 96 : 979.
3. B. A. Fraaije [et.al.].Mol. Plant. Pathol. (2012) 13 : 263.
4. T. Veloukas, G. S. Karaoglanidis. Pest. Manage. Sci. (2012) 68 : 858.
5. J. Nan [et. al.]. Org. Lett. (2004) 6 : 4551.
6. C. A. Berdugo [et. al.]. Pestic. Biochem. Phys. (2012) 104 : 171.

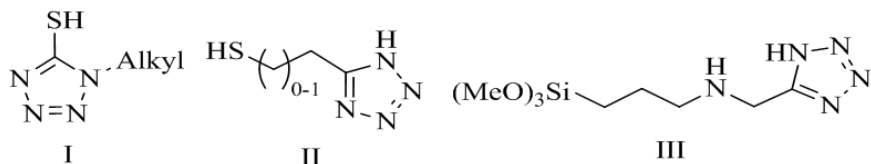
Tetrazole derivatives as capping ligands and precursors for nanostructured materials

S. V. Voitekhovich

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus, e-mail: azole@tut.by

Tetrazole derivatives have received much attention in the recent years in the field of nanostructured materials [1]. This interest is due to the unique combination of properties of these multi-nitrogen heterocyclic compounds. First, it is the donor character peculiar to the tetrazole ring that determines the

ability of tetrazoles to form stable metal complexes as well as to stabilize colloidal nanocrystals (NCs). Second, it is a specific thermally induced fragmentation of the tetrazole ring leading to the formation of a high proportion of volatile products, mainly nitrogen. In consequence of these features, the easily available 1-alkyltetrazole-5-thiols (I) were studied as suitable capping ligands for CdS [2], Au, Ag, Pd, Pt [3] NCs. Corresponding stable NCs were prepared by solution-phase organic syntheses, including ligand exchange strategies, or by a solid-phase single-precursor approach based on the thermal decomposition of tetrazole-5-thiolates. Using tetrazoles I as ligands opens up a straightforward opportunity to obtain conductive organic-free nanocrystalline solids that have great potential in photovoltaic and catalytic applications [4].



Due to the hydrophilic nature of the heteroring, tetrazoles are of great interest in the preparation of water-soluble nanocrystals. 5-Mercaptoalkyltetrazoles (II) were found to be a good substitute for mercaptocarboxylic acids widely used as a capping agents in the aqueous synthesis of colloidal semiconductor NCs; the use of II allowed the authors of [5, 6] to prepare water soluble CdTe NCs characterized by a strong luminescence with a quantum yield of 60–77 %. NCs capped with tetrazoles II possess the unique ability to reversibly form hydrogels upon addition of metal salts. After forming the gels, the CdTe NCs preserve their absorption and photoluminescence properties, although their emission is markedly quenched. The metal-assisted gelation of tetrazole-capped NCs can also be employed to integrate different types of NCs to tune the emission of the resulting gel [7]. Such an approach has been proposed for the gelation of NCs covered by silica shells. For these purposes, silica shells were functionalized with tetrazole III, which had the ability to bind to the silica surface by a silane group [8].

Tetrazole-stabilized Au NPs immobilized on TiO₂ were found to show catalytic activity in the CO oxidation [9]. A thermal heat treatment of above Au/TiO₂ hybrid material resulted in an increased catalytic activity in comparison to the untreated samples, demonstrating the possibility to remove the tetrazole ligand from the NCs surface. This opens the possibility to use NCs stabilized with tetrazoles as long-time storable catalysts on demand which can be thermally activated under modest conditions, while preserving their catalytically active size range of several nanometers.

References

1. S. V. Voitekhovich [et al.]. *Small* (2015) 11:5728.

2. S. V. Voitekhovich [et al.]. Chem. Mater. (2008) 20:4545.
3. M. N. Nichik[et al.].J. Phys. Chem. C (2011) 115:16928.
4. J. Lauth[et al.].Adv. Funct. Mater. (2014) 24:1081.
5. V. Lesnyak[et al.]. ACS Nano (2010) 4:4090.
6. S. V. Voitekhovich [et al.]. Chem. Eur. J. (2016) 22:14746.
7. V. Lesnyak[et al.] J. Am. Chem. Soc. (2011) 133:13413.
8. C. Rengers[et al.].Nanoscale (2015) 7:12713.
9. C. Guhrenz[etal.].Z. Phys. Chem. (2017) 231:51.

Secondary metabolites from *Neosartorya fischeri*

S. L. Wang, N. B. Sun, Y. Lu, J. Yu, L. Wang, W. Ke
 College of Biology and Environment Engineering, Zhejiang Shuren University,
 Hangzhou 310015, P. R. China, e-mail: wangshilei1105@163.com

Neosartorya fischeri is a heat-resistant mold frequently reported to cause spoilage in fruit products [1]. It is a distinct fungal species related to *Aspergillus fumigatus*. Unlike the extensively investigated of the *Aspergillus* genus, there are few researches on the secondary metabolites of *Neosartorya* species [2–8]. From several years ago, we initiated a program of investigating the secondary metabolites of *Neosartorya fischeri*. Several secondary metabolites were isolated from the CHCl₃ extract of *Neosartorya fischeri*. The structures of the compounds were established by extensive spectroscopic methods.

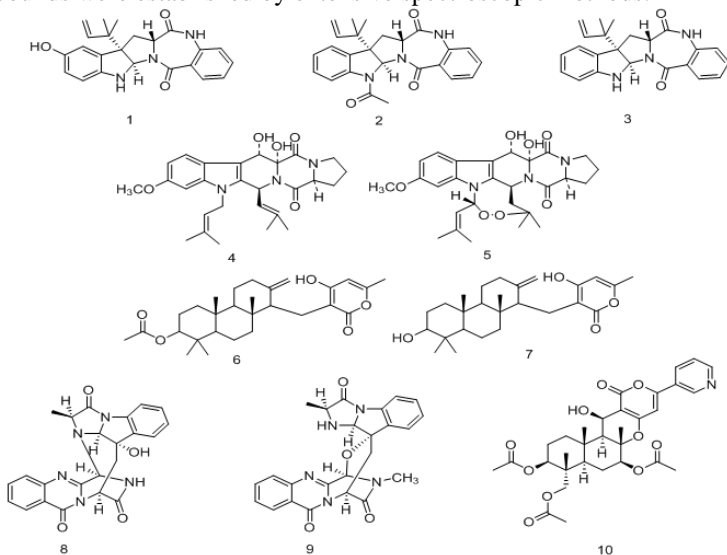


Fig. The structures of secondary metabolites obtained from *Neosartorya afischeri*

References

1. B. C. M. Salomão [et al.]. *LWT-FoodSci. Technol.* (2007) 40 : 676.
2. A. Eamvijarn [et al.]. *Tetrahedron* (2013) 69 : 8583.
3. H. Fujimoto [et al.]. *J. Nat. Prod.* (1993) 56 : 1268.
4. T. Morino [et al.]. *J. Antibiot.* (1994) 47 : 1546.
5. B. Proksa [et al.]. *Phytochemistry* (1998) 48 : 1161.
6. D. Wakana [et al.]. *T. Mycotoxins* (2006) 56 : 3.
7. S. M. Wong [et al.]. *J. Antibiot.* (1993) 46 : 545.
8. Z. Z. Zheng [et al.]. *Helv. Chim. Acta* (2014) 97 : 1020

A green and environmentally-friendly synthetic method for the production of pyridylaldehydes

J. Yu, Y. Lu, N. B. Sun, S. L. Wang, L. Wang, W. Ke

Research Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou, China, email: yj313513@sina.com

Pyridylaldehydes are important synthetic intermediates with huge market potential due to their widespread application in the fields of medicine, agriculture, perfumery, food additives, dyes as well as others [1–5]. Traditional synthetic routes reported in the literatures include oxidation [6, 7] using pyridine methanol and vinyl pyridine as raw materials, hydrogenation reduction [8, 9] using cyanopyridine and ethyl picolinate as starting materials, and synthesis using picoline as raw material [10–11] including chlorination hydrolysis and liquid phase oxidation. However, the above mentioned methods are suffering from the drawbacks in the need of tough reaction conditions, obtaining the products with low yield that makes the synthesis not cost-efficient, using toxic reagents and reagents that can cause environmental pollution, and as well as others. Therefore, it is meaningful to develop a high-efficient, low-cost and environmentally-friendly synthetic route that can be employed in industry. This report introduces a green synthetic route for the production of an important organic intermediate pyridylaldehydes, namely, the environmental-friendly gas-phase oxidation [12] in a fixed bed which uses double-metal oxidants as catalysts, oxygen as oxidant and water as a solvent, and has the advantages of being high economic and cost efficient, therefore it can be applied in industrial production. The above method is a practice that accords with the concept of green chemistry and also the innovation mode of Industry-University-Research.

The topic of this report is to convey an idea of green chemistry (Fig. 1), which is the focus of attention in today's organic synthesis.

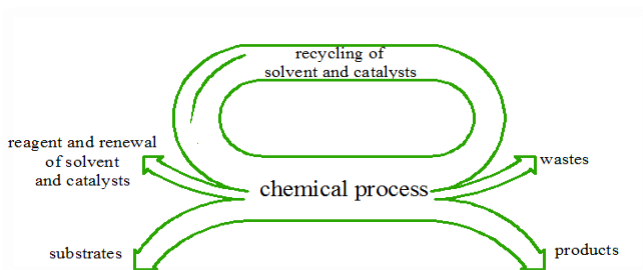


Fig. 1. A general idea of green chemistry

The scheme of traditional synthetic methods of pyridylaldehydes is presented in (Fig. 2). The scheme of green and environmentally-friendly gas-phase oxidation in a fixed bed is presented in Fig. 3. The key of this method lies in the selection of a catalysts.

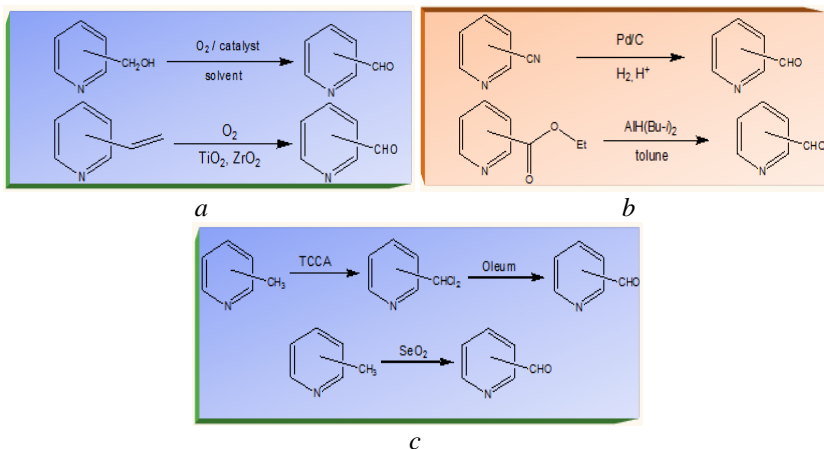


Fig. 2 Traditional synthetic methods of pyridylaldehydes:

- a* – oxidation using pyridine methanol and vinyl pyridine as raw materials,
- b* – hydrogenation reduction using cyanopyridine and ethyl picolinate as starting materials,
- c* – synthesis using picoline as raw material including chlorination hydrolysis and liquid phase oxidation

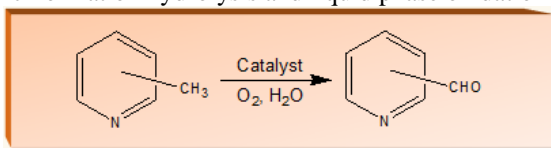


Fig. 3. Gas-phase oxidation in a fixed bed

References

1. Y. Qin [et al.]. CN 1709864 (2005).
2. X. H. Xu [et al.]. CN 101914081 (2010).
3. J. F. Li [et al.]. CN 101654431 (2010).
4. G. F. Zi [et al.]. J. Organomet. Chem. (2010) 695 : 730.
5. Li Zhang [et. al.]. Chem. Commun. (2009) 47 : 7408.
6. X. He [et al.]. Adv. Synth. Catal. (2009) 351 : 89.
7. L. Nie [et al.]. CN 1800132 (2006).
8. Q. Chen [et al.]. CN 1763009 (2006).
9. A. Miyazawa [et al.]. JP 2007050340 (2007).
10. D. D. Shen, J. T. Zhu. Chin. J. Pharm. (2006) 37 : 448.
11. B. Marcot, R. Palland. Compt. Rend. (1959) 248 : 252.
12. J. Yu [et al.]. J. Chem. Eng. Chin. Univ. (2013) 4 : 604.

Молекулярная структура бороксин-содержащих фенольных полимеров

Е. Ю. Бобкова¹, В. С. Васильева¹, М. А. Ксенофонтов¹,
Л. Е. Островская¹, М. Б. Шундалов^{1,2}

¹НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь,
e-mail: lab_dozator@mail.ru

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Снижение горючести полимерных материалов – одна из наиболее актуальных задач современной полимерной химии. Разработанный в НИИ ПФП им. А. Н. Севченко БГУ одностадийный способ получения фенольных газонаполненных полимеров основан на использовании мономерных композиций, что позволяет влиять на структуру и свойства полимера путем введения добавок в исходные композиции [1, 2].

Проведены исследования колебательных спектров и дериватограмм продуктов взаимодействия суммарных сланцевых фенолов с борной кислотой, полимерной матрицы газонаполненного алкилрезорцинового полимера, модифицированного смесями борной кислоты и оксида алюминия. Установлены спектральные закономерности, свидетельствующие о снижении концентрации димерных и полимерных водородных связей за счет участия гидроксильных групп в формировании бор-содержащих фрагментов полимера. На основе анализа ИК спектров поглощения и результатов квантово-химических расчетов моделей комплексов в рамках формализма ТФП (приближение ВЗЛҀР/сс-рVDZ) показано, что причиной изменения физико-химических свойств

(повышение термостойкости и снижение горючести) пенополимера является комплексобразование полимера и добавки. Установлено, что наблюдаемые изменения в спектрах могут быть обусловлены формированием бороксинового цикла (фрагмент I, рис. 1, а), поскольку в случае фрагмента II (рис. 1, б) спектр должен содержать интенсивную полосу около 1245 см^{-1} (1266 см^{-1} по данным нашего расчета), обусловленную валентными колебаниями ОС-связей гетероцикла, отсутствующую в ИК-спектре модифицированного полимера.

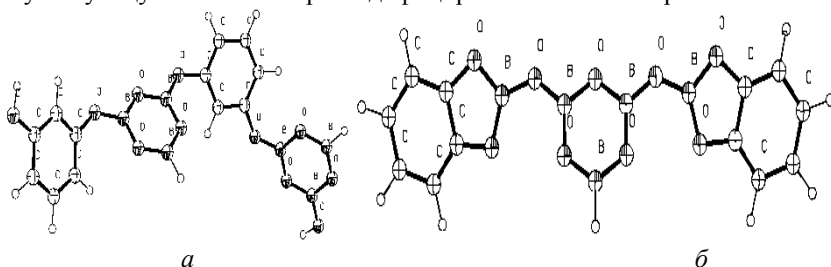


Рис. 1. Модельные структуры фрагментов бор-содержащих полимеров: фрагмент I (а), фрагмент II (б)

Бороксин ($\text{H}_3\text{O}_3\text{B}_3$) – циклическое соединение бора с кислородом, в котором атомы кислорода чередуются с группами $>\text{B}-\text{H}$. В обычных условиях молекулы бороксина неустойчивы, однако, при встраивании бороксинового цикла в полимерную структуру упомянутый фрагмент, во-первых, стабилизируется, во-вторых, в результате замещения атомов водорода способен создавать разветвленные пространственные структуры [3] и, в-третьих, обеспечивает снижение горючести полимера [4]. Бороксиновый фрагмент обладает весьма характерным колебательным спектром, что позволяет использовать методы колебательной ИК-спектроскопии для определения его присутствия в полимерной цепи.

Результаты дериватографических исследований модифицированного пенополимера показали, что у всех образцов на ДТА кривых эндотермический эффект, сопровождающийся потерями массы, растет и сдвигается в высокотемпературную область по мере увеличения содержания борной кислоты и оксида алюминия в композиции для получения пенополимера. При этом, наблюдается также уменьшение интенсивности экзоэффекта и смещение его в более высокотемпературную область у модифицированных образцов, что может быть вызвано образованием в полимере большего количества поперечных связей (вследствие взаимодействия гидроксильных групп с борной кислотой), влияющих на температурную устойчивость полимера. Значительный рост эндоэффекта (примерно на порядок) и сдвиг тепловых эффектов в более высокотемпературную область для пенополимера с оптимальным

содержанием добавок способствуют снижению горючести, что подтвердили испытания горючести.

Таким образом, проведенные спектроскопические, термографические и квантово-химические исследования позволили установить, что повышение термостойкости и снижение горючести газонаполненного алкил-резорцинового полимера, синтезированного в присутствии целевых добавок, обусловлено химическим взаимодействием гидроксильных групп полимера с борной кислотой, сопровождающимся формированием бороксиновых фрагментов.

References

1. М. А. Ксенофонтов, Л. Е. Островская, А. С. Хатенко, Л. И. Винокурова. Пат. РФ 1722022.
2. М. А. Ксенофонтов, Л. Е. Островская, А. С. Хатенко [и др.]. Пат. РФ 1741401.
3. A. P. Côté [et al.]. Science (2005) 310 : 1166.
4. A. L. Korich, P. M. Iovine. Dalton Trans. (2010) 39 : 1423.

Сорбция цис-диамминдихлороплатины(II) катионообменными полисахаридами

¹П. М. Бычковский, ¹Д. А. Адамчик, ¹Е. Г. Дрепаков,
²Т. Л. Юркштович, ²С. О. Соломевич, ²Н. В. Голуб, ²Н. К. Юркштович,
²Р. И. Костерова, ²В. А. Алиновская

¹Учебно-научно-производственное республиканское унитарное
предприятие «Унитехпром БГУ», Минск, Беларусь, *e-mail*:

bychkovsky@tut.by

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь

Эффективность химиотерапевтических средств во многом определяется селективностью их действия, т.е. направленной доставкой к органам и клеткам-мишеням без воздействия на здоровые ткани организма. Для создания систем адресной доставки цис-диамминдихлороплатины(II) (цисплатин), снижения токсических проявлений препарата актуально включение цитостатика в состав макромолекул модифицированных полисахаридов. В работе представлены сравнительные данные по равновесной сорбции цисплатина катионообменными полисахаридами, содержащими карбоксильные и фосфатные группы, и результаты изучения противоопухолевой активности полученных продуктов в условиях *in vitro*. В качестве сорбентов были использованы окисленные в системе оксид азота(IV) – трихлорметан

пленки бактериальной целлюлозы с содержанием карбоксильных групп 1,3–5,2 ммоль/г (ОБЦ) и этерифицированный в системе ортофосфорная кислота – мочеви́на гелеобразующий фосфат крахмала (ФК) с содержанием фосфатных групп 2,0–3,4 ммоль/г [1, 2]. Исследование сорбционного процесса цисплатина катионообменными полисахаридами осуществлялось в статическом режиме в диапазоне исходных концентраций цитостатика в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л при модуле ванны 1 : 250 и температуре 20 ± 2 °С. Установлена более высокая скорость достижения сорбционного равновесия цисплатина микрогелями ФК (0,5–1,0 ч) по сравнению с ОБЦ (24 ч), определены значения максимальной сорбции, составляющие 0,53 и 0,64 ммоль/г, соответственно, что не превышает 20 % от количества функциональных групп в фазе исследованных сорбентов.

Изотерма сорбции цисплатина ОБЦ хорошо описывается уравнением Лэнгмюра. Количество сорбированного цисплатина микрогелями ФК зависит от степени набухания, что свидетельствует о преимущественном вкладе распределительного процесса. Рассчитаны коэффициенты распределения цисплатина между фазами катионита и внешнего раствора. Установлено, что наиболее высокую избирательность к цисплатину проявляет катионит с карбоксильными группами. Присутствие фосфорсодержащих групп в составе крахмала приводит к снижению коэффициентов распределения более чем в 10 раз. На основании данных ИК-спектроскопии, а также результатов потенциометрического титрования катионитов в отсутствие и присутствии цисплатина сделано предположение, что процесс сорбции цисплатина на ОБЦ включает следующие стадии: диффузия нейтрального комплекса цисплатина в фазу окисленной целлюлозы, гетерогенный гидролиз сорбированного комплекса с образованием аквакатиона цис-диаммин-аквахлорплатины(II)⁺, связь цис-диаммин-аквахлорплатины(II)⁺ с карбоксильными группами по ионообменному механизму; частичное замещение молекулы воды в координационной сфере платины на карбоксил-ионы. Таким образом, сорбция цисплатина на ОБЦ имеет предположительно ионно-координационный характер. Показано, что скорость высвобождения цисплатина из ионообменных полисахаридов определяется, главным образом, прочностью связи сорбент–сорбат. Установлено, что полное высвобождение цитостатика из фазы ОБЦ в 0,1 моль/л раствор соляной кислоты достигается при температуре 40–50 °С и воздействии ультразвука. Этот факт свидетельствует о том, что кинетику высвобождения цитостатика из фазы ОБЦ в биологические среды будет определять скорость биодеградации полимерной матрицы, которую можно регулировать содержанием карбоксильных групп. В отличие от ОБЦ высвобождение комплекса платины из фазы ФК происходит в гораздо

более мягких условиях. Процесс высвобождения продуктов взаимодействия цисплатина с ФК в фосфатный буферный раствор, имитирующем биологические среды, состоит из нескольких стадий: первая фаза процесса продолжается до 20 мин. и заключается в быстрой десорбции цисплатина с поверхности ФК (20 %). В течение следующего периода (20 мин – 24 ч) высвобождение цитостатика переходит во вторую стадию, характеризующуюся практически постоянной скоростью. За этот период высвобождается еще около 40 % комплекса платины. На завершающем этапе скорость релиза вновь падает и зависит от скорости биодеградации полимера.

Разработаны методики синтеза пролонгированных форм цисплатина на основе ОБЦ и ФК. Исследование противоопухолевой активности цисплатина, иммобилизованного на ОБЦ и ФК, проведено на монослойной культуре опухолевых клеток *HeLa* (эпителиоидная карцинома шейки матки человека, клон «М» *HeLa*) в ГУ «РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова» (Минск, Беларусь). Установлено, что при включении цисплатина в состав ионообменных полисахаридов противоопухолевая активность цитостатика сохраняется.

Список литературы

1. Т. Л. Юркштович, П. М. Бычковский, Д. А. Адамчик. Межд. научн. конф. «Россия – Беларусь – Сколково: единое инновационное пространство». Минск. (2012) : 177.
2. Т. Л. Юркштович [и др.]. Сб. ст. Свиридовские чтения: (2017) 13 : 336.

Каталитическая активность палладий-полимерного нанокompозита в синтезе 1,1'-бифенила

А. В. Зураев, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: zuraev@bsu.by*

1,1'-Бифенил и его производные являются важными соединениями, представляющими собой перспективные базисные структуры с широким спектром применения: в качестве диэлектрических жидкостей, агентов теплопереноса, пестицидов и фармакологически-активных соединений. Однако их широкое применение часто сдерживается ввиду их высокой токсичности и сложности методов их получения [1]. Как правило, для получения 1,1'-бифенилов используют реакции образования углерод-углеродной связи, катализируемые различными неретикулируемыми комплексными соединениями на основе солей палладия. Наиболее

перспективной из них является катализируемая палладий-органическими соединениями реакция Сузуки–Мияуры, представляющая собой сочетание арилгалогенидов с арилборными производными [2, 3].

Нами было обнаружено, что образующиеся в результате самораспространяющегося высокотемпературного разложения на воздухе палладиевой соли поли-5-винилтетразола (Pd-ПВТ) частицы наноразмерного палладия, инкорпорированные в полимерную матрицу, проявляют высокую каталитическую активность в реакции сочетания фенилборной кислоты с иодбензолом (рис.). Максимальный выход 1,1'-бифенила достигается при использовании 5 мол. % (в пересчете на металл) катализатора и проведении процесса в этиловом спирте. Эффективность катализатора полностью сохраняется в течение 6 циклов, после чего начинает медленно уменьшаться.

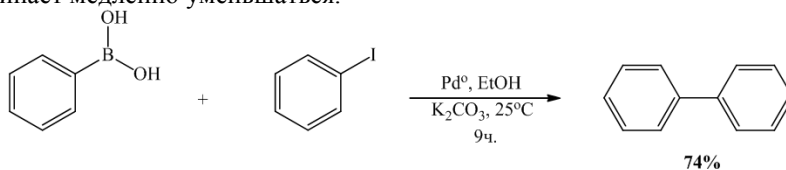


Рис. Схема синтеза 1,1'-бифенила

По данным количественного и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии в получаемом в результате термолита Pd-ПВТ палладий-полимерном нанокompозите содержится около 36% металлического палладия с размером нанокристаллов палладия до 40 нм. Оксидной фазы металла в получаемом композите не обнаружено.

Список литературы

1. N. Miyaura. TOPC (2002) 219 : 1.
2. M. Y. Todd, C. J. Abell. Comb. Chem. (2001) 3 : 319.
3. A. Giroux. Tetrahedron Lett. (2003) 44 : 233.

Оптимизация процесса получения метилированного поли-5-винилтетразола

О. С. Ковалевич, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич

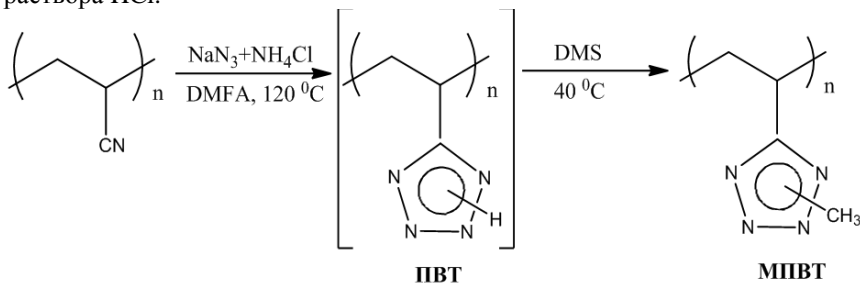
НИИ физико-химических проблем, Минск, Беларусь, e-mail: azole@bsu.by

Благодаря высокой термостабильности при значительной энергоёмкости и высоком содержании азота, тетразолсодержащие полимеры представляют интерес преимущественно в связи с возможностью их использования специальных областях техники: в качестве связующих компонентов ракетных топлив, порохов, газогенерирующих и взрывчатых композиций, зажигательных составов и

т. п. В последнее десятилетие в ряде работ показана также перспективность их использования для получения протон проводящих мембран, сорбентов ионов металлов, микропористых материалов, металлокомплексных катализаторов и для других целей [1].

Одним из важных в практическом плане представителей тетразолсодержащих полимеров является метилированный поли-5-винилтетразол (МПВТ). В настоящее время наиболее используемым методом его получения является двухстадийный процесс: первоначально путем азидирования полиакрилонитрила синтезируют поли-5-винилтетразол (ПВТ), который после выделения и очистки вводят в реакцию метилирования диметилсульфатом. Недостатком этого метода является необходимость использования большого количества растворителей и осадителей, в частности, диметилформамида, для проведения обеих стадий процесса и раствора HCl для осаждения ПВТ.

Нами показано, что процесс получения МПВТ может быть осуществлен без промежуточного выделения ПВТ. При этом получаемый продукт по составу, структуре и свойствам практически идентичен таковому, получаемому с использованием двухстадийного процесса. Возможность отказа от промежуточного выделения ПВТ позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для получения МПВТ диметилформамида, а также исключить из процесса использование раствора HCl.



На примере промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), использующегося для производства полиакрилонитрильного волокна Нитрон Д-5, также показано, что этот метод пригоден и для получения тетразолсодержащих сополимеров.

Список литературы

1. П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич. Вестник БГУ. Сер. 2 (2013) 1 : 3.

Модификация метилфеофорбида *a* путем реакции переэтерификации

Н. В. Лопухова¹, Л. А. Тулаева¹, Д. В. Белых²

¹Сыктывкарский Государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия, *e-mail: lopuhova2809@mail.ru, tulaeva65@mail.ru*

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, *e-mail: belykh-dv@mail.ru*

Производные хлорофилла являются перспективными исходными соединениями для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Некоторые вещества, полученные из хлорофилла *a*, уже активно используются как эффективные диагностические и противоопухолевые препараты в фотодинамической терапии и медицине. Метилфеофорбид *a* представляет собой удобное исходное соединение для последующих превращений и отработки методов модификации менее доступных фитохлоринов.

В литературе [1] приведена реакция переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* различными спиртами (рис.), которая хорошо идет при кипячении в толуоле, в присутствии 4-*N,N*-диметиламинопиридина и катализатора 2-хлорпиридин иодида (ДМАР и СМПИ).

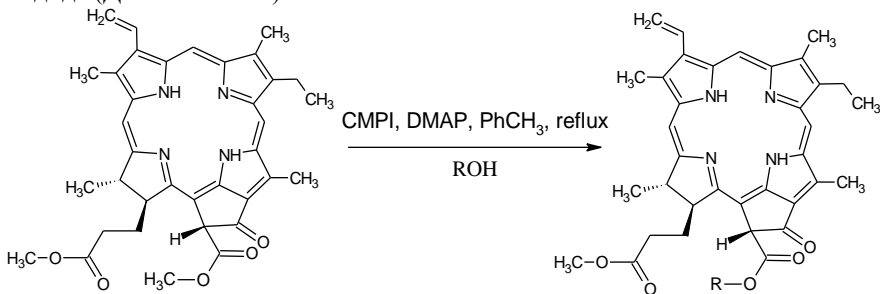


Рис. Схема переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* спиртами

Синтез 13(2)-эфиров метилфеофорбида *a* проводили в аналогичных условиях в присутствии каталитического количества молекулярного иода и в его отсутствие [2]. Установлено, что переэтерификация сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* происходит хемоселективно, сложноэфирная группа заместителя в положении 17 переэтерификации не подвергается.

Анализируя результаты реакции переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* спиртами в разных условиях, можно сделать вывод, что переэтерификация без молекулярного иода хорошо протекает при относительно большом избытке спиртов (выходы на уровне 30 %), но спирты с большой молекулярной массой и длинным углеводородным радикалом плохо отмываются в процессе очистки 13(2)-эфиров, что искажает препаративные выходы. Следовательно, при синтезе 13(2)-эфиров с доступными спиртами, которые могут быть добавлены в избытке в реакционную смесь и хорошо отмыты при очистке, по-видимому, использовать «активацию» реагентом Мукайма нет необходимости.

Список литературы

1. S. Shinoda, A. Osuka. *Tetrahedron Letters* (1996) 37(28) : 4945.
2. I. O. Balashova, V. E. Pushkarev, V. I. Shestov [et al.]. *Macrocyclics* (2015) 8(3) : 233.
3. S. Shinoda, H. Tsukube, Y. Nishimura [et. al.]. *Tetrahedron* (1997) 53(40) : 13657.

Дисперсионная и осадительная окислительная полимеризация азотсодержащих ароматических соединений

Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман, С. Э. Похил, И. В. Плющий
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия, *e-mail: valsorja@mail.ru*

В настоящее время нет окончательной ясности в вопросе о механизме и кинетических закономерностях окислительной полимеризации ароматических аминов и пирролов, что представляет самостоятельную проблему химии высокомолекулярных соединений и теории окислительно-восстановительных процессов в целом. Дискуссионным также остается вопрос о природе активных центров окислительной полимеризации, причем в литературе имеются упоминания о радикальном [1], катионном [2] и катион-радикальном [3] механизмах. Хотя рассматриваемые механизмы способны объяснить формирование полимерной цепи в условиях окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров и в ряде случаев позволяют правильно оценить их относительную активность в этом процессе, до настоящего времени отсутствует непротиворечивое объяснение эффекта автокатализа. Также весьма противоречивы объяснения кинетической роли новой фазы, которую формирует образующийся полимер. Хотя кинетические закономерности большинства процессов окислительной

полимеризации могут быть описаны эмпирическим уравнением (1) до настоящего отсутствует его строгое теоретическое обоснование.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1[M][Ox] + k_2[M][P], \quad (1)$$

где $[M]$ – концентрация мономера; $[Ox]$ – концентрация окислителя; $[P]$ – концентрация полимерного продукта; k_1, k_2 – константы скорости; t – время.

Для объяснения эффекта автокатализа при окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров, авторами предложен механизм, приведенный на рис. 1, предполагающий образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между мономером (донор) и окисленными участками цепей (акцептор) и его последующее быстрое окисление [4].

На основании предложенного механизма, в предположении об образовании КПЗ в адсорбционном слое агрегатов n -меров, образующихся в результате окисления мономера, теоретически выведено общее кинетическое уравнение (2), описывающее кинетику процессов окислительной полимеризации любых мономеров. Как видно, уравнение (1), является частным случаем уравнения (2) при выполнении условия: $K[M] \ll 1$.

$$-\frac{d[M]}{dt} = W_s + \frac{k_c([M]_0 - [M])[M]}{1 + K[M]}, \quad (2)$$

где W_s – скорость некаталитического окисления мономера; k_c – константа скорости образования КПЗ в адсорбционном слое; K – константа адсорбционного равновесия мономера на поверхности агрегатов его n -меров.

Применимость кинетического уравнения (2) показана как при окислительной полимеризации ряда азотсодержащих ароматических мономеров в водной среде (осадительная полимеризация), так и в присутствии растворимых в воде полимеров-стабилизаторов (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поли-N-винил-2-пирролидон). В последнем случае образуются стабилизированные дисперсии электропроводящих полимеров (дисперсионная полимеризация) [5]. Образующиеся стабилизированные дисперсии представляют интерес для осуществления процессов переработки электропроводящих полимеров, получения композиционных материалов на их основе, а также в качестве носителей ряда биологически активных веществ. В частности, были получены носители ряда аминокислот и доксорубина. Самостоятельный интерес представляют результаты иммобилизации регуляторов роста растений (цитокинины и ауксины) дисперсной фазой полученных коллоидных растворов. Таким образом, предложена новая теория кинетики и механизмов процессов окислительной полимеризации

азотсодержащих ароматических мономеров, объяснены закономерности образования дисперсий азотсодержащих полисопряженных систем, а также обозначены перспективы их применения.

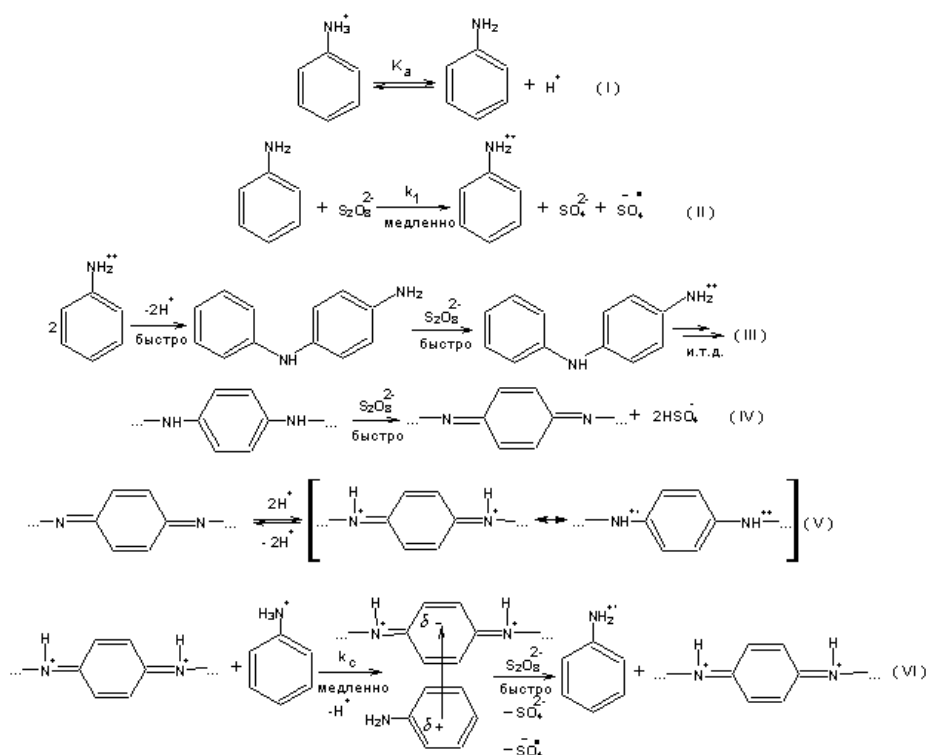


Рис. 1. Механизм окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров на примере анилина

Работа выполнена по программе внутренних инициативных грантов для поддержки молодых ученых – преподавателей по стратегическим направлениям развития РХТУ им. Д. И. Менделеева в рамках проекта «Новые фитоактивные наноразмерные системы для повышения стрессоустойчивости растений».

Список литературы

1. Н. Minami [et al.]. J. Polym. Sci. Part A (2000) 38 : 4238.
2. Y. Wei [et al.]. J. Polym. Sci. Part A (1989) 27 : 2385.
3. I. Mav [et al.]. J. Polym. Sci. Part A (2001) 39 : 2471.
4. Я. О. Межуев [и др.]. Ж. общей химии (2014) 84 : 2029.
5. Я. О. Межуев [и др.]. Успехи химии (2017) 86 : 1271.

Стабилизация гидрофобизованной фенолформальдегидной смолы поверхностно-активными веществами

Т. А. Савицкая, И. М. Кимленко, В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок
Белорусский государственный университет,
Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»
Минск, Беларусь, e-mail: savitskayata@bsu.by

Проведен анализ возможных механизмов стабилизации фенолформальдегидной смолы (ФФС) резольного типа Фенотам-Н201М, гидрофобизованной полиметилсилоксановой жидкостью (ПМС-200), поверхностно-активными веществами (ПАВ) различной химической природы. Изучено взаимодействие различных эмульгаторов с водой и ПМС-200 с целью выявления возможности их дальнейшего использования для стабилизации ФФС. Показано, что гидроксипропил- и гидроксипропилцеллюлоза с ПМС в присутствии и без SiO_2 при различном соотношении компонентов в целом оказывают стабилизирующее действие. В качестве эффективных добавок к ФФС выбраны гидроксипропил- и гидроксипропилцеллюлоза индивидуально и в сочетании с ПЭГ-1500, ПЭГ-4000, ПЭГ-6000, бетаином. Показано, что наиболее стабильная эмульсия образуется при добавлении к смеси ФФС и ПМС гидроксипропилцеллюлозы. Установлены факторы кинетической устойчивости образующейся дисперсной системы по отношению к коагуляции, прямой и обратной седиментации при введении добавок гидрофобных ПАВ. Проведение систематического исследования влияния ПАВ различной химической природы на коллоидно-химические свойства ФФС позволит расширить номенклатуру связующих и комплексных добавок для производства теплоизоляционных материалов, отказаться от дефицитных и дорогостоящих импортных компонентов и повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции [1, 2].

Список литературы

1. Т. А. Савицкая [и др.]. Сб. ст. Свиридовские чтения (2015) 11 : 121.
2. Я. А. Косенок [и др.]. Проблемы взаимодействия излучения с веществом (2016) 73 : 77.

Создание новых флуоресцентных лигандов стероид 7-гидроксилаз человека

Я. В. Фалетров¹, Я. В. Диченко²

¹ НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь,

² Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, *e-mail: dichenko@iboch.by*

В настоящее время флуоресцентные соединения нашли широкое применение в различных прикладных биологических и биомедицинских исследованиях в качестве удобных инструментов для изучения механизмов функционирования отдельных клеток, органов и организмов на молекулярном уровне. Одной из наиболее часто используемых меток является 7-нитробенз-2-окса-1,3-диазольная (НБД) группа, которая широко применяется для флуоресцентного мечения аминов.

Стероид 7 α -гидроксилазы – группа ферментов цитохромов P450, локализованных в основном в клетках печени и мозга [1] и участвующих в гидроксилировании ряда физиологически важных стероидов, в том числе предшественников желчных кислот, стероидных гормонов и нейростероидов, по 6 или 7 положениям [2]. Точечные аминокислотные замены в структуре данных ферментов приводят к возникновению различных тяжелых заболеваний, среди которых врожденные дефекты печени (летальное заболевание у новорожденных), спастическая параплегия типа 5 (нейродегенеративное заболевание) [3], рак желчного пузыря [4], рак кишечника [5], атеросклероз [6], гиперхолестеринемия [7]. Однако причины возникновения данных заболеваний на молекулярном уровне до настоящего времени не выяснены. В этом смысле использование флуоресцирующих НБД-производных лигандов этих ферментов может быть инструментом для установления механизма влияния точечных мутаций на пространственную структуру стероид 7-гидроксилаз и понимания основ функционирования указанных ферментов в норме и при патологии.

В качестве базовых структур для синтеза новых лигандов стероид 7-гидроксилаз использовали субстраты этих ферментов дегидроэпиандростерон (ДГЭА), прегненолон (ПРЕГ), а также N-гетероциклические производные 4-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)анилин и пиколиламин; соединения спроектированной структуры затем были синтезированы и охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов анализа (рис.).

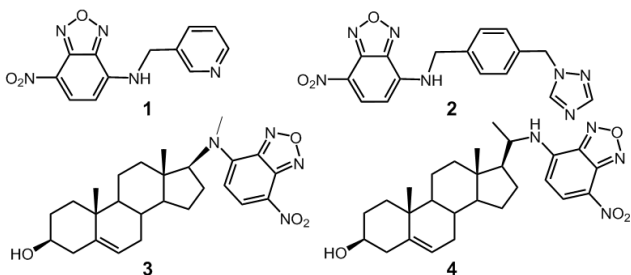


Рис. Структурные формулы исследованных потенциальных лигандов стероид 7-гидроксилаз

Для выяснения принципиальной возможности разрабатываемых лигандов связываться в активном центре цитохромов P450, данные соединения подвергались процедуре скрининга *in silico*. Установлено, что НБД-производные стероидов и азола обладают высоким сродством к исследуемым белкам, при этом соответствующие величины энергий связывания сравнимы с таковыми для известных субстратов CYP7A1 и CYP7B1 (порядка – 10 ккал/моль). Полученный результат позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных высокоэффективных флуоресцентных лигандов стероид 7-гидроксилаз человека. Тестирование НБД-производных *in vitro* подтвердило результаты компьютерного анализа и показало, что полученные соединения связываются в активном центре стероид 7-гидроксилаз, причем отличия в связывании НБД-производных разными ферментами позволили охарактеризовать структурные особенности активного центра исследуемых белков.

Таким образом, с использованием методов компьютерного моделирования разработаны новые флуоресцентные лиганды стероид 7-гидроксилаз человека с высокой эффективностью связывающиеся в активном центре ферментов, что позволяет использовать их для анализа свойств этих белков.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № X16-085).

Список литературы

1. D. W. Russell *Annu. Rev. Biochem.* (2003) 74 : 137.
2. K. A. Rose [et al.]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1997) 30 : 4925.
3. A. R. Stiles [et al.]. *J. Biol. Chem.* (2009) 89 : 28485.
4. C. R. Pullinger [et al.]. *J. Clinical Investig.* (2002) 17 : 109.
5. G. Paumgartner. *Lancet* (1991) 21 : 1117.
6. S. Tabata [et al.]. *Cancer Sci.* (2006) 10 : 406.
7. M. K. Hofman [et al.]. *Clin. Sci. (Lond.)* (2005) 45 : 539.

Сшивающие агенты для гелеобразующих композиций на основе водных растворов сополимеров метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия

Л. Б. Якимцова¹, Д. В. Киевицкая²

¹Белорусский государственный университет, *e-mail*: yakimtsova@bsu.by

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Показано [1], что водные растворы сополимеров метакрилата натрия (MANa) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) в присутствии триацетата хрома (АХ) способны при повышенной температуре образовывать полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ), что обуславливает возможность их использования в технологиях ограничения водопритоков в нефтяных пластах. Оценка динамики гелеобразования сополимеров с АХ и свойств ПЭГГ показала, что оптимальное содержание звеньев MANa в сополимере составляет 0,24–0,38 мол. долей, концентрация сополимеров в гелеобразующих композициях – 2 %, концентрация катионов Cr^{3+} – 800 мг/л. В таких же условиях была исследована возможность применения в качестве сшивающих агентов растворов сополимеров солей сильных и слабых кислот *d*-элементов: Mn, Fe, Cu, Zn, а также Mg и Al.

Ацетаты и хлориды двухвалентной меди вызывали образование осадка сополимеров в результате формирования внутримолекулярного комплекса. Аналогичным образом вели себя сульфат алюминия, цитрат и оксалат железа. При использовании солей других двухвалентных катионов гелеобразования по всему объему композиции не происходило. Растворы хлоридов Al^{3+} и Fe^{3+} без нагревания сразу образовывали нетекущий ПЭГГ, в то время как гелеобразующие композиции должны сохранять текучесть от 4 до 24 ч, чтобы иметь возможность доставить их в нефтяной пласт.

Установлено, что, помимо АХ, ацетат Al^{3+} также образует ПЭГГ с сополимерами MANa и АМПСNa. Понижение pH композиции от 6,5 до 4,5 не оказывало существенного влияния на формирование ПЭГГ. Гидрогели с АХ более прочные и менее текучие, чем с ацетатом Al^{3+} . У них большие величины гель-фракции, однако степень набухания ниже. Таким образом, ацетат Al^{3+} может быть использован в качестве сшивающего агента водных растворов сополимеров MANa и АМПСNa. Эффективность сшивания ацетатом алюминия более низкая по сравнению с АХ, но ПЭГГ способны удерживать большее количество воды.

Список литературы

1. Л. Б. Якимцова, Д. В. Киевицкая. Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки: мат. Всеросс. научно-практ. конф. (2017) : 82.

METAL COMPLEXES

Ruthenium/phosphine complexes: an effective tool to improve the cytotoxicity of natural product molecules

A. A. Batista, K. M. Oliveira and J. Honorato
Federal University of San Carlos, San Carlos, San Paulo, Brazil
e-mail:daab@ufscar.br

Previous papers published by us have described the efficacy of ruthenium complexes with diimine, phosphine and picolinate ligands against cancer cells and *Mycobacterium tuberculosis*, where they showed strong *in vitro* and *in vivo* activity against tuberculosis, including multidrug-resistant bacteria [1, 2]. In the present work we have synthesized and characterized new ruthenium complexes containing phosphines, diimines and natural products as ligands, aiming to study their anticancer activities. The complexes showed to be more cytotoxic than the free ligands and the widely used anticancer drug cisplatin, under identical conditions. The cytotoxicity assays, *in vitro*, of the complexes against human tumor cell lines, including breast, prostate and lung, and against lung non-tumor human cell line, were carried out with the MTT method. In addition, we have analyzed the effect of ruthenium complexes on the mechanism of cell death. The complexes have ability to interact with CT-DNA and HSA and whether they cause cytotoxic effects in different tumor cell lines.

References

1. F. R. Pavan [et al.]. Plos One (2013) 8 (8) : e64242.
2. E. S. de Freitas [et al.]. Molecules (2014) 19 (5): 5999.

Cupric chloride complexes with 1-isopropyl-1H-1,2,4-triazole

M. M. Degtyarik¹, D. Saparova², S. V. Voitekhovich¹, A. S. Lyakhov¹,
L. S. Ivashkevich¹, O. A. Ivashkevich¹

¹Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail:monija@tut.by*

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

Cupric halide complexes with heterocyclic ligands show a great structural variety taking place due to the ability of Cu²⁺ cations to realize different types of coordination, and the ability of halide ions as well as heterocyclic ligands to form bridge linking. Realization of specific structural types of such complexes strongly depends on the nature and structure of heterocyclic ligands. To date, complexation of 1-*R*-1,2,4-triazoles with cupric halides has been investigated to

a small extent. Moreover, among complexes with the simplest 1-alkyl-1*H*-1,2,4-triazoles, only few complexes have been structurally characterized, namely with ethyl [1], butyl [2] and *tert*-butyl [3] substituted triazoles.

The present study is devoted to complexing behavior of 1-isopropyl-1*H*-1,2,4-triazole (L). This ligand was prepared in 80 % yield by the regioselective alkylation of 1,2,4-triazole with 2-propanol in sulfuric acid:

Triazole L was found to react with copper(II) chloride dihydrate to form complexes $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ (**I**) and $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ (**II**). Both compounds were structurally characterized by single crystal X-ray analysis. It was found that complex **I** crystallizes in the monoclinic space group $P 2_1/c$, whereas complex **II** is triclinic (S. G. $P\bar{1}$). Both compounds present mononuclear complexes, in which Cu^{2+} cations lie on inversion centres (Fig. 1, 2).

Cu^{2+} cations adopt a distorted octahedral coordination in complexes **I** and **II** with coordination cores $\text{CuCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ and CuCl_2N_4 , respectively. In both compounds, ligands L are coordinated only *via* the triazole ring N^4 atoms. The coordination octahedrons in complexes **I** and **II** are considerably elongated at the expense of long axial bonds $\text{Cu}-\text{Cl}$, so the chlorine atoms can be considered as semi-coordinated. The bonds $\text{Cu}-\text{N}$ and $\text{Cu}-\text{O}$ are usual in the two complexes.

In the crystal structure of complex **I**, there are classic intermolecular hydrogen bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ of all water hydrogen atoms with chlorine atoms of neighboring complex molecules. These bonds are responsible for formation of hydrogen-bonded 2D network parallel to the *bc* plane. Complex **II** reveals only non-classic hydrogen bonds $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ between the triazole ring H and Cl atoms. Among them there are both intermolecular and intramolecular hydrogen bonds.

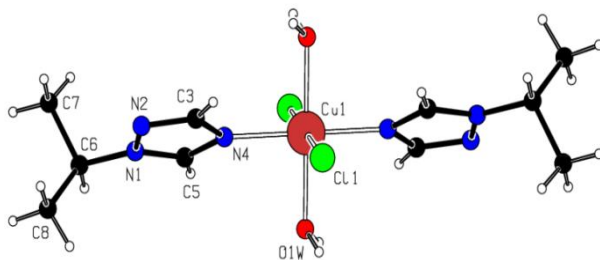


Fig. 1. Complex molecule of **I**, with the atom numbering for the asymmetric unit

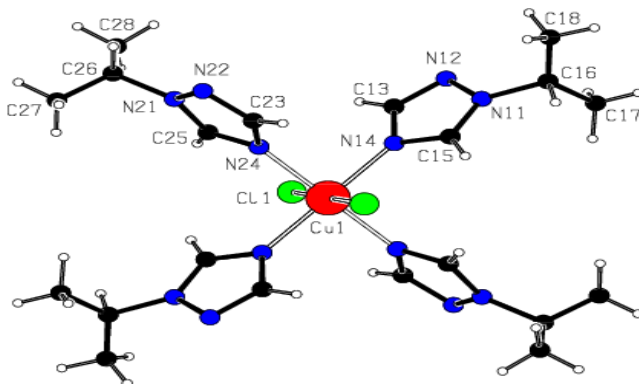


Fig. 2. Complex molecule of **II**, with the atom numbering for the asymmetric unit

References

1. Yu. L. Slovokhotov [et al.]. Cryst. Struct. Commun. (1981) 10 : 577.
2. K. F. Wang [et al.]. J. Braz. Chem. Soc. (2010) 21 : 614.
3. S. V. Voitekhovich [et al.]. Z. Anorg. Allg. Chem. (2018) 644 : 100.

Dihydroxybenzoic acids as polydentate ligands in the organoantimony(V) complexes

Yu. O. Gubanova, V. V. Sharutin, O. K. Sharutina

South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia, *e-mail: ulchik_7757@mail.ru*

The determining factor of the product of the reaction between pentaphenylantimony (PPA) and dihydroxybenzoic acids is the location of functional groups in respect to each other in the benzene ring.

During the interaction of PPA with 2,5- and 2,6-dihydroxybenzoic acids the hydrogen atom is substituted only in the carboxyl group by the Ph₄Sb fragment with obtaining compounds **I** and **II**, respectively (Fig.). The carboxyl group and *para*-hydroxyl group take part in the interaction between PPA and 2,4-dihydroxybenzoic acid. It leads to formation of the binuclear product **III** (Fig.). 2,3-Dihydroxybenzoic acid interacts with PPA like a diol without involving the carboxyl group with formation of the ionic complex **IV** (Fig.). The five-membered metallocycle is present in the complex's anion.

According to X-ray analysis, the coordination of antimony atoms in I–IV varies from tetrahedral to octahedral. The nature of bonding with a ligand and intramolecular interactions depends on the acid's structure.

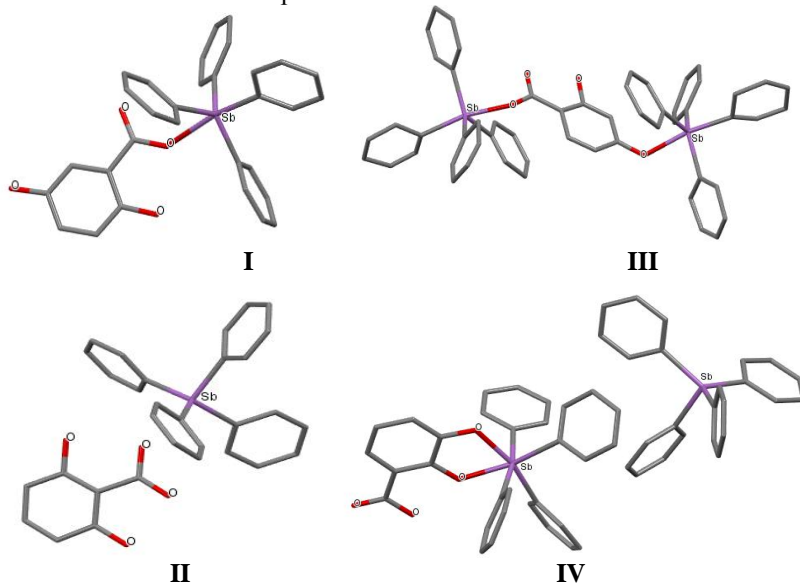


Fig. Molecular structures of compounds I–IV

Theoretical study of platinum(II) chloride complexes with 2-alkyl-tetrazol-5-ylacetic acids and process of their hydrolysis

Vitaly E. Matulis, E. G. Ragoyja, T. V. Serebryanskaya, O. A. Ivashkevich
Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail*: Vitaly_Matulis@lyceum.by

Platinum(II) chloride complexes with 2-alkyl-tetrazol-5-ylacetic acids are of great importance because of their possible biological activity, which was manifested by similar structures against human cancer cells *in vitro* [1]. The investigation of geometry, electronic structure and ^1H NMR-spectra of platinum(II) chloride complexes with 2-alkyl-tetrazol-5-ylacetic acids as well as process of their hydrolysis has been carried out using density functional theory approach.

The geometry of all structures were optimized in gas phase using CAM-B3LYP functional and 6-311+G(d) basis set for all atoms except Pt, for which Def2-TZVPPD basis set were applied. NMR-spectra were calculated in aqueous

solution by GIAO CAM-B3LYP/6-311++G(2df,pd) method. The solvation effects were considered in terms of PCM.

To evaluate the reliability of the chosen method, the calculations of the geometry and ^1H NMR-spectra of the isomeric platinum(II) chloride complexes with 2-methyl-tetrazol-5-ylacetic acid have been carried out and the results were compared with experimental data. The calculated geometric parameters of *trans-anti*-form (Fig. **a**) are in a good agreement with X-ray crystallography data, which have previously proved that *trans*-isomer crystallizes as *anti*-form [1]. Our calculations show that in solution *trans*-isomer can exist in the form of *sin*- and *anti*-conformers (Fig. **a** and **b**), while for *cis*-isomer the only one stable form is observed (Fig. **c**). The calculated inversion barrier between *sin*- and *anti*-conformers appeared to be rather high, which determines sufficient mean lifetime and therefore the presence of individual signals of both conformers in the NMR-spectrum of the *trans*-isomeric complex. The presence of signals corresponding to only one conformer in the experimental ^1H NMR-spectrum can be explained by much greater stability of *anti*-form and as the result its dominance in the solution (according to our calculation, the content of the *anti*-form in solution exceeds 90 %). The calculated chemical shift of methyl group protons for *anti*-conformer of this complex is in a good agreement with experimental data, which proves that the *anti*-conformer dominates in the solution. Thus, it has been shown, that chosen level of theory enables to predict considered characteristics for such structures with high accuracy.

The experimental study of hydrolysis of *cis*- and *trans*-platinum(II) chloride complex with 2-*iso*-propyl-tetrazol-5-ylacetic acid shows that the formation of monoqua complexes of both *cis*- and *trans*-isomers is accompanied by the appearance of characteristic splitted signals of the corresponding alkyl substituent (two doublets in case of *iso*-propyl substituent). Our calculations show that such splitting is associated with non-equivalence of *iso*-propyl groups in the hydrolysis product due to the reduction of symmetry from C_1 (in the initial *trans-anti*-complex) or C_2 (in *cis*-complex) to C_1 (in monoqua complex). The calculated chemical shifts of methyl group protons for *trans-anti*- and *cis*-isomeric forms of dichloride and monoqua complexes are in good agreement with experimental data.

Thus, based on the carried out calculations and experimental ^1H NMR-spectra we have reliably established that monoqua form of *trans*-platinum(II) chloride complex with 2-substituted-tetrazol-5-ylacetic acid as well as the initial dichloride exist in aqueous solution in the *anti*-form and explained the experimentally observed signal splitting in ^1H NMR-spectrum of *cis*- and *trans*-isomers during hydrolysis.

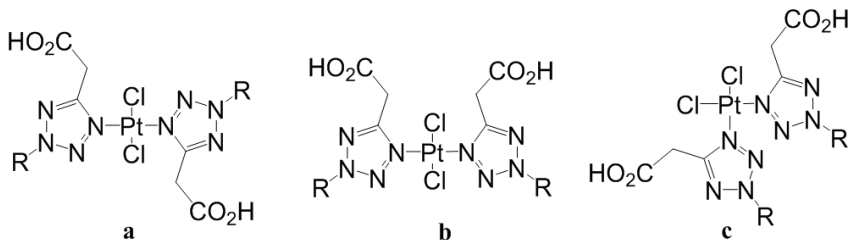


Fig. Structures of platinum(II) chloride complexes with 2-alkyl-2H-tetrazol-5-ylacetic acid (R – alkyl substituent): **a** – *trans-anti*-form, **b** – *trans-sin*-form, **c** – *cis*-isomer

The authors acknowledge the financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant X16P-036).

References

1. E. A. Popova et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2016) : 4659.

Quantum-chemical and IR-spectroscopic study of the processes of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis

Vitaly E. Matulis, E. G. Ragojja, A.V. Zuraev, O. A. Ivashkevich
Belarusian State University, Minsk, Belarus, *e-mail*: Vitaly_Matulis@lyceum.by

The methods for preparation of tetrazole-containing polymers and their thermochemical properties are relatively well researched, that is primarily due to the prospects of their use as components of high-energy special-purpose compositions [1, 2]. However, despite of the high complexing ability of the tetrazole ring, the methods for the preparation and thermolysis of metal-containing polyvinyltetrazoles have scarcely been studied yet. It was found that the reaction between sodium salt of poly-5-vinyltetrazole (PVT) and copper(II) nitrate in aqueous solutions is a convenient way to obtain copper(II) poly-5-vinyltetrazolate.

To determine the structure of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate as well as the products of its thermolysis we carried out density functional theory calculations of the IR-spectra of the corresponding model structures and the results of the calculations were compared with the experimental data.

The geometry optimization and calculations of vibrational frequencies of the model structures has been carried out using B3LYP functional and 6-31G(d)

basis set for all atoms except Cu and I, for which SDD basis set were applied. Iodine atoms were used to terminate the polymer chain.

The various model structures in which the tetrazole ring coordinates one or two copper ions through different nitrogen atoms and including up to four copper ions have been considered to simulate IR-spectrum of initial copper(II) poly-5-vinyltetrazolate. Based on the comparison of the results of calculations with the experimental data, it can be concluded that the initial complex should have a layered structure where each tetrazole ring coordinates two copper ions.

Preliminary comparison of typical values of vibrational frequencies for different atomic groups with the bands observed in experimental spectrum of thermolysis products allows us to assume the presence of $C\equiv N$, $C=C$, $C-N$ and $N-H$ groups. Taking into account this fact together with the structure of initial complex and tendencies of bonds cleavage in similar substances five possible products (Figure) have been supposed.

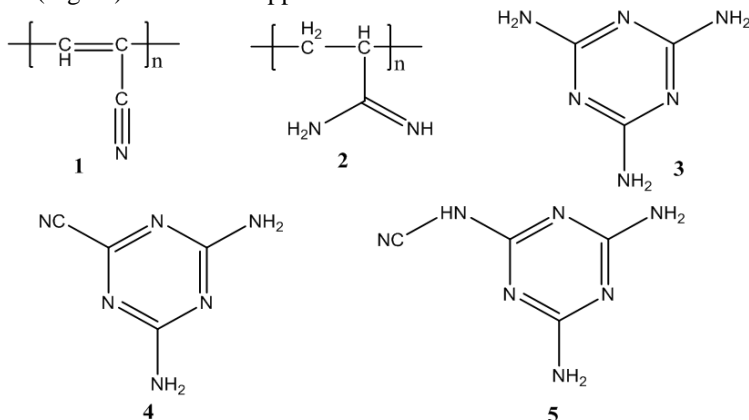


Fig. Structures of supposed thermolysis products

IR-spectra calculated for all supposed products have been compared with the experimental one. These calculations were carried out on the level of theory described above using iodine atoms to simulate polymer chain in products 1 and 2. To reliably determine the composition of thermolysis products we carried out the calculations of IR-spectra of all supposed products (Fig.) and compared the results with experimental data. The best agreement with the experiment was found in case of the product 1. Analysis of the results of our calculations, available experimental spectra of products 3 and 5, as well as consideration of possible ways of thermolysis leans towards the conclusion that the presence of the structure 3 in thermolysis product is also very likely. It should be noted, that the agreement of the calculated IR-spectrum for initial poly-5-vinyltetrazole and

its thermolysis products with experiment was reasonable only in the range of frequencies up to 2000 cm^{-1} .

Thus, the obtained results allow us to conclude that structures 1 and 3 are the most probable products of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis.

References

1. P. N. Gaponik, O. A. Ivashkevich. Vestnik BSU, Ser. 2. (2013) 1 : 3.
2. S. V. Levchik [et al.]. Thermochemica Acta (1990) 168 : 211.

Изучение антирадикальной активности соединений в присутствии ионов переходных металлов методом флуоресцентных зондов

А. Веренич, И. Л. Юркова

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, *e-mail: yurkovail@bsu.by*

Активные формы кислорода (АФК) (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 , HClO) играют важную роль в биосистемах. Среди АФК гидроксильный радикал – самая реакционноспособная и токсичная частица, известная в настоящее время. Радикалы HO^\bullet инициируют процессы деструкции важнейших биомолекул и играют решающую роль в развитии патологических процессов в биосистемах [1]. Один из путей образования радикалов HO^\bullet в организме – это разложение H_2O_2 , катализируемое ионами переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^+).

Образование АФК в биосистемах контролируется различными эндо- и экзогенными соединениями – антиоксидантами (АО) [1]. Роль АО не всегда однозначна, при определенных условиях они могут оказывать прооксидантное действие. Для выбора подходящих соединений в качестве АО и понимания механизма их действия необходимы различные методы оценки их антирадикальной и антиоксидантной активности. Метод флуоресцентных зондов позволяет детектировать короткоживущие активные частицы, обладает высокой чувствительностью и прост в исполнении [2].

Целью данной работы было определение антирадикальной активности (АРА) различных соединений с помощью флуоресцентного зонда, терефталевой кислоты (ТФ), в условиях Fe^{2+} (Cu^{2+})-опосредованного генерирования радикалов HO^\bullet . АРА оценивали по величине константы скорости реакции соединения с частицами HO^\bullet (k_{vHO^\bullet}) и индексу IC_{50} (концентрация полумаксимального ингибирования). В качестве объектов исследования выбраны азид натрия, маннит, а также серосодержащие

аминокислоты – цистеин (Цис) и таурин (Тау). Исследуемые соединения способны конкурировать с ТФ за взаимодействие с частицами HO^\bullet , что препятствует образованию флуоресцирующего продукта – 2-гидроксиретфалата (2-ГТФ).

На первом этапе работы исследовали способность выбранного флуоресцентного зонда давать надежные результаты о количестве радикалов HO^\bullet , генерируемых в системах $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})/\text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии соединений, способных хелатировать или восстанавливать ионы железа и меди. Полученные результаты согласуются с литературными ЭПР-данными [3], что указывает на надежность данного метода, не требующего в отличие от ЭПР дорогой аппаратуры и сложной подготовки проб.

Далее при тестировании соединений в системе $\text{ТФ-Fe}^{2+}\text{-EDTA-H}_2\text{O}_2$ установлено снижение АРА в ряду азид натрия, маннит, Тау, на что указывают соответствующие им величины индекса IC_{50} : 0,04, 0,13, 22,4 мМ. Значения констант скорости $k_{\nu\text{HO}^\bullet}$ для NaN_3 , маннита и Тау составили соответственно $4,55 \cdot 10^9$, $1,2 \cdot 10^9$ и $1,05 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными ($1,1 \cdot 10^{10}$, $1,7 \cdot 10^9$ и $2,42 \cdot 10^6 - 1,4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1]).

Исследование АРА Цис показало, что его эффект значительно отличается от такового, полученного для сульфокислоты Тау. Установлено, что при добавлении Цис в систему $\text{ТФ-Fe}^{2+}\text{-EDTA-H}_2\text{O}_2$ флуоресцентный сигнал в сравнении с контролем изменяется неоднозначным образом: в диапазоне концентраций Цис 0,005–0,5 мМ повышается, а в области 1–10 мМ – снижается (рис.).

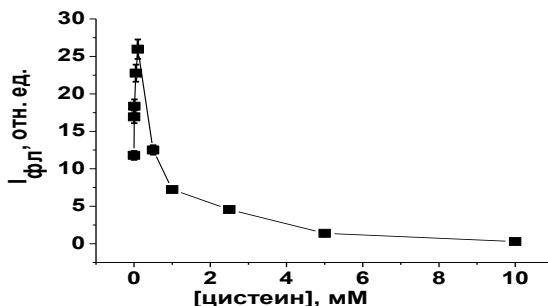


Рис. Зависимость интенсивности флуоресценции 2-ГТФ от концентрации цистеина в системе $\text{ТФ-Fe}^{2+}\text{-EDTA-H}_2\text{O}_2$

Для Цис получена достаточно высокая величина индекса $IC_{50} = 1,4 \text{ мМ}$, а рассчитанная в работе константа скорости ($2,75 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) значительно ниже литературной ($3,4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1]). Это указывает на более сложные химические процессы, протекающие в используемой тест-системе в

присутствии Цис. Проокислительное действие биотила можно объяснить его влиянием на соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в системе.

Так, флуоресцентный зонд, терефталевая кислота, позволяет не только оценить АРА различных веществ, но и получить информацию об их возможном проокислительном действии в присутствии ионов металлов.

Список литературы

1. В. Halliwell, J. M. C. Gutteridge. Free radicals in biology and medicine, fourth edition / Oxford : University press (2012) : 851 p.
2. A. Gomes, E. Fernandes, J. L. F. C. Lima. J. Biochem. Biophys. Methods. (2005) 65 : 45.
3. E. H. Fowles, B. C. Gilbert, M. R. Giles, A. C. Whitwood. Free Radic. Res. (2007) 41 : 515.

Биоактивные металлокомплексы производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидрокси-бензальдегида: антиокислительная и антимикробная активность

Г. И. Горбачевич¹, Н. В. Логинова¹, Г. А. Ксендзова²,
Н. П. Осипович², С. И. Стахевич¹, И. Н. Слабко³

¹Белорусский государственный университет,

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,

³Белорусский государственный медицинский университет,
Минск, Беларусь, e-mail: hleb.harbatsevich@gmail.com

Среди органических лигандов, используемых для синтеза биоактивных комплексов, важное место занимают природные и синтетические производные 1,2-дигидроксибензолов, так как, проявляя окислительно-восстановительные свойства, они способны участвовать во многих биологических процессах (коферменты оксидоредуктаз, природные антиокислители, витамины и др.) [1]. Металлокомплексы с синтетическими производными 1,2-дигидроксибензолов проявляют антиокислительную, антибактериальную и антифунгальную активность, т. е. характеризуются более широким спектром действия по сравнению со стандартными антибиотиками, что делает их перспективными базовыми структурами для поиска фармакологически активных соединений [2].

В данной работе в качестве лигандов при синтезе металлокомплексов использовали производные 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида: *N*'-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензильден)изоникотиногидразид и 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензильден)гидразинкарботиоамид. Определены условия синтеза

комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Ag(I) с производными 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида с высоким выходом продукта (70–90 %): инертная атмосфера (аргон), стехиометрическое соотношение лиганд : ацетат металла 2 : 1, метанол или водно-этанольная смесь в качестве растворителя. Установлено, что синтезированные комплексы рентгеноаморфны, имеют состав с мольным отношением металл : лиганд = 1 : 2, характеризуются высокой липофильностью ($\lg P_{ow} = 1,6-3,0$) и антиоксидантной активностью, в частности, способностью нейтрализовать супероксид анион-радикал ($IC_{50} = 1,1-16,3$ мкмоль/л) и восстанавливать феррицитохром *c* ($v = 0,2-0,5$ нмоль/мин) *in vitro*. Установлена высокая и умеренная активность металлокомплексов в отношении грамположительных бактерий (*B. subtilis*, *S. lutea*, *M. smegmatis*, МИК = 0,007–0,071 мкмоль/мл), дрожжевых и плесневых грибов (*A. alternata*, *A. niger*, *Candidasp.*, RI = 80–100 %).

Список литературы

1. O. I. Shadyro [et al.]. Free Radical Res. (2003) 37 : 1087.
2. N. V. Loginova [et al.]. Polyhedron (2015) 88 : 125.

Развитие методов синтеза тетразолсодержащих лигандов

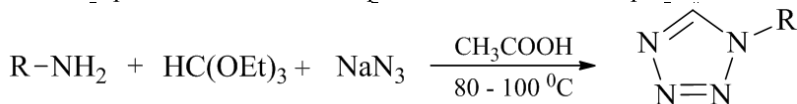
Ю. В. Григорьев

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail:azole@bsu.by

Современные достижения координационной химии связаны, главным образом, с созданием новых лигандных систем, позволяющих реализовать определенные типы координации лигандов, что открывает широкие возможности в рациональном дизайне супрамолекулярных структур с целью получения материалов с заданными свойствами. Функционально замещенные производные тетразола за счет присущей им способности к различным способам координации создают широкий спектр возможностей формирования моно-, би- и полиядерных комплексов, что несомненно делает актуальным поиск удобных и эффективных методов синтеза тетразолсодержащих лигандов. В последние десятилетия нами предложен и изучен ряд синтетических методов, позволяющих получать широкий круг N-, C- и C,N-замещенных тетразолов.

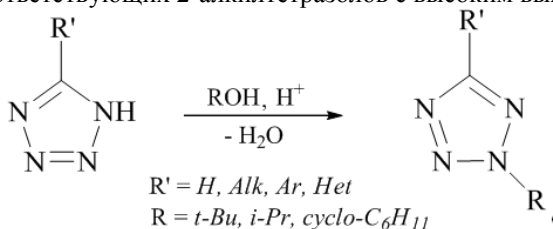
Удобным и безопасным способом получения 1-замещенных тетразолов оказалась реакция гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиадом и азидом натрия [1]. С использованием этого метода к настоящему времени нами получено и охарактеризовано более ста 1-алкил-, арил- и гетарилтетразолов, перспективных для исследований

в качестве биологически активных объектов, лигандов в процессах комплексообразования с солями переходных металлов и др.

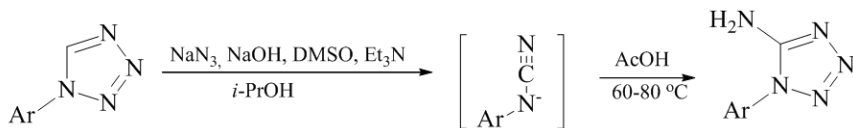


$R = Alk, Ar, Het$

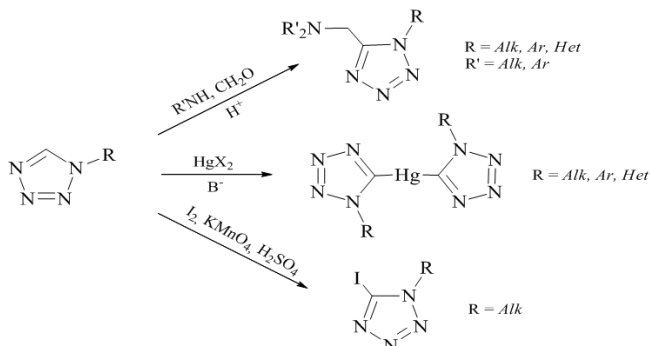
Классический метод получения N-алкилтетразолов – реакция алкилирования NH-незамещенных тетразолов галоидными алкилами или диалкилсульфатами в основных и нейтральных средах, приводящая к получению смеси 1- и 2-алкилтетразолов, разделение которых часто является относительно непростой задачей. Нами предложен и подробно изучен метод кислотного катализируемого алкилирования тетразолов вторичными и третичными спиртами, приводящий к селективному получению соответствующих 2-алкилтетразолов с высоким выходом [2].



В результате изучения устойчивости 1-замещенных тетразолов к воздействию оснований найден эффективный метод введения аминогруппы в положение C(5) тетразольного цикла 1-арилтетразолов [2].



Хорошей возможностью для функционализации 1-замещенных тетразолов являются реакции по атому углерода цикла, которые до наших исследований изучались мало, поскольку считалось, что электрофильное замещение водорода затруднено вследствие дезактивации этого положения аннулярными атомами азота.



Нами показано, что 1-замещенные тетразолы вступают в такие, характерные для СН-кислот, реакции электрофильного замещения по углеродному атому цикла, как аминометилирование, меркурирование и прямое иодирование [3–5].

Список литературы

1. Ю. В. Григорьев [и др.]. Химия гетероцикл. соед. (2017) 53 : 670.
2. С. В. Войтехович, О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник. ЖОрХ (2013) 49 : 655.
3. В. П. Каравай, П. Н. Гапоник. Хим. гетероцикл. соед. (1991) : 66.
4. П. Н. Гапоник, Ю. В. Григорьев, В. П. Каравай. Металлорг. хим. (1988) 1 : 846.
5. Ю. В. Григорьев, П. Н. Гапоник. Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. (1992) 1 : 73.

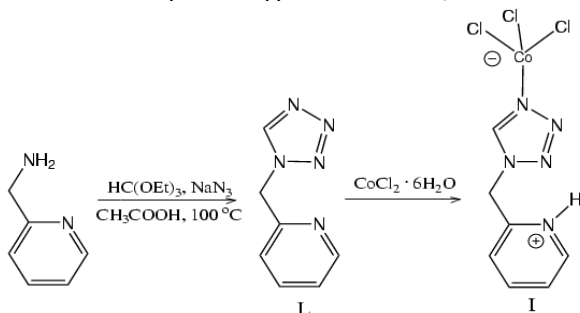
Синтез и кристаллическая структура комплекса хлорида кобальта(II) с 2-((тетразол-1-ил)метил)пиридином

Ю. В. Григорьев, И. М. Григорьева, А. С. Ляхов, Л. С. Ивашкевич
 НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail:azole@bsu.by

Комплексы кобальта(II), железа(II) и железа(III) с органическими лигандами, особенно сочетающимися в одной молекуле два способных к координации гетероциклических фрагмента различной природы, привлекают большое внимание в качестве перспективных соединений для создания молекулярных магнетиков и спин-кроссоверов. Производные тетразола являются подходящими лигандами для этих целей. В связи с этим, настоящая работа посвящена синтезу нового бигетероциклического

лиганда, включающего тетразольный и пиридиновый циклы, а также синтезу его комплекса с хлоридом кобальта(II).

Взаимодействием пиколиламина с триэтилортоформиатом и азидом натрия по методике [1] нами получен бигетероциклический лиганд 2-((тетразол-1-ил)метил)пиридин(L) с выходом более 60 %. В результате взаимодействия данного лиганда с хлоридом кобальта(II) синтезирован моноядерный комплекс $[Co(LH)Cl_3]$ (I), структура которого изучена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Установлено, что комплекс существует в цвиттер-ионной форме с локализацией положительного заряда на протонированном атоме азота пиридинового цикла и отрицательного заряда во фрагменте $CoCl_3$.



Комплекс I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. В координационное окружение атома кобальта входят три атома хлора и один атом азота N4 тетразольного цикла, образующие координационный полиэдр в виде искаженного тетраэдра (рис. 1). Длины координационных связей $Co-Cl$ и $Co-N$ имеют обычные значения. Валентные углы в координационном тетраэдре находятся в интервале $102,81(4)-114,849(17)^\circ$.

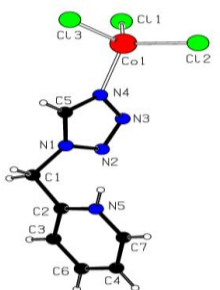


Рис. 1. Строение молекулы комплекса I

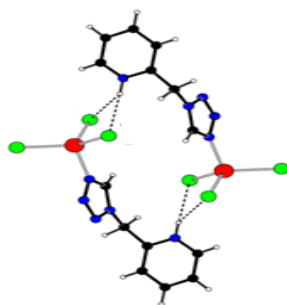


Рис. 2. Водородно-связанные димеры в кристаллической структуре комплекса I

В кристаллической структуре комплекса I имеют место классические межмолекулярные бифуркатные водородные связи N–H···Cl атомов водорода групп N–H пиридинового фрагмента с атомами хлора соседних молекул комплекса. Эти водородные связи формируют в структуре соединения centrosymmetric водородно-связанные димеры (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект X16P-009.

Список литературы

1. Ю. В. Григорьев и др. Химия гетероцикл. соед. (2017) 53 : 670.

Спин-кроссовер в координационных соединениях сульфата, гексафторсилката и перрената железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридином

И. И. Дюкова^{1,2}, Е. В. Коротаяев², Л. Г. Лавренова^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия, e-mail: ira.dukova.94@mail.ru

Координационные соединения 3d-металлов, в которых наблюдается переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние (спин-кроссовер, СКО) являются перспективными материалами для создания устройств систем записи и хранения информации. Синтез новых комплексов, обладающих СКО, и их исследование необходимо как для дальнейшего развития теории этого интересного явления, так и для практического использования.

Разработаны методики синтеза новых комплексов сульфата, гексафторсилката и перрената железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридином (L) состава [FeL₂](SO₄) (I), [FeL₂]SiF₆ (II) и [FeL₂](ReO₄)₂ (III). Соединения идентифицированы и исследованы с помощью методов элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения (СДО)) и ИК-спектроскопии. Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в интервале температур 80–520 К показало, что в данных соединениях наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, в I – двухступенчатый переход, в II и III – одноступенчатые переходы.

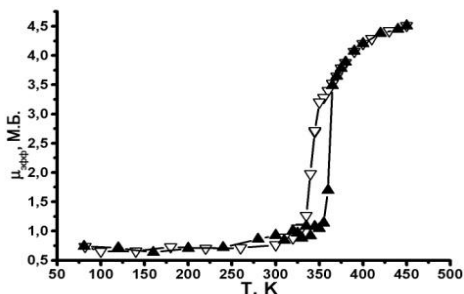


Рис. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2$

Температуры СКО (T_c) **I**: $T_{c1}\uparrow = 423$ К, $T_{c1}\downarrow = 420$ К, $T_{c2}\uparrow = 503$ К, $T_{c2}\downarrow = 495$ К; **II**: $T_{c1}\uparrow = T_{c1}\downarrow = 476$ К; **III**: $T_{c1}\uparrow = 362$ К, $T_{c1}\downarrow = 341$ К. Для комплекса $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2$ наблюдается резкий СКО с гистерезисом ($\Delta T = 21$ К) (рис.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-53-00020 Бел_а.

Бенхротренкарбоксилаты РЗЭ: два процесса релаксации намагниченности в моноядерных комплексах

Н. Н. Ефимов, А. В. Гавриков, П. С. Коротеев, А. Б. Илюхин,
Ж. В. Доброхотова, В. М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва,
Россия, e-mail: nnefimov@narod.ru

В настоящее время комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с анионами карбоновых кислот, содержащих стабильные металлоорганические производные в качестве заместителя в кислотном остатке, исследуются достаточно интенсивно. Подобный интерес связан с перспективами их использования в качестве основы логических элементов и элементов памяти квантовых компьютеров (в связи с возможным наличием свойств молекулярных магнетиков), а также эффективных прекурсоров для получения наноразмерных сложных оксидов (в связи с сосуществованием в их структурах атомов металлов различной природы). Вместе с тем, эти соединения до сих пор остаются крайне малоисследованными. Так, до публикации нашей работы [1] в литературе полностью отсутствовали данные о бенхротренкарбоксилатах лантанидов (бенхротрен – $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$, Vcr).

В настоящей работе обсуждается синтез и магнитное поведение двух серий новых гетеролептических производных лантанидов и бенхротренкарбоновой кислоты: моноядерных комплексов $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (1), Gd (2), Tb (3a), Dy (4a), Ho (5a)) и 1D-полимерные $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (3b), Dy (4b), Ho (5b), Er (6), Tm (7), Yb (8) и Y (9)). Для полученных соединений определены молекулярные и кристаллические структуры. Показано определяющее влияние природы Ln и условий синтеза на структуру 1–9.

Известно, что наиболее эффективным методом определения динамики магнитного поведения является исследование частотных зависимостей магнитной восприимчивости в переменном поле малой амплитуды. Исследования магнитного поведения в динамическом режиме обнаружили наличие медленной магнитной релаксации для комплексов 3a, 4a, 4b, 6 и 8. Обращает на себя внимание тот факт, что на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости $\chi''(\nu)$ обнаружены два максимума (низкочастотный – НЧ и высокочастотный – ВЧ) для 4a (см. рис.), 4b и 6. С целью определения высоты эффективного энергетического барьера перемагничивания молекулы (Δ_{eff}/k_B) данные $\chi''(\nu)$ аппроксимировали с использованием обобщенной модели Дебая для случая двух релаксационных процессов (см. рис. слева). Это позволило прецизионно определить времена релаксации намагниченности комплексов. Для моноядерного комплекса диспрозия 4a $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 100$ К и 118 К в нулевом поле (128 К и 143 К в оптимальном поле 2000 Э), для НЧ и ВЧ процессов релаксации, соответственно.

Стоит особо отметить, что указанные значения являются наибольшими из известных на сегодняшний день для карбоксилатных комплексов лантанидов.

Известно [2], что даже небольшое изменение (в третьей – четвертой координационной сфере) структуры комплекса может существенно повлиять на динамику его магнитного поведения. На основании результатов расчета параметров магнитной анизотропии с использованием электростатической модели [3] можно заключить, что наблюдение двух максимумов на зависимостях $\chi''(\nu)$, соответствующее наличию двух релаксационных процессов для моноядерного комплекса Dy 4a, связано с разупорядочением одного протона в одной из координированных молекул воды.

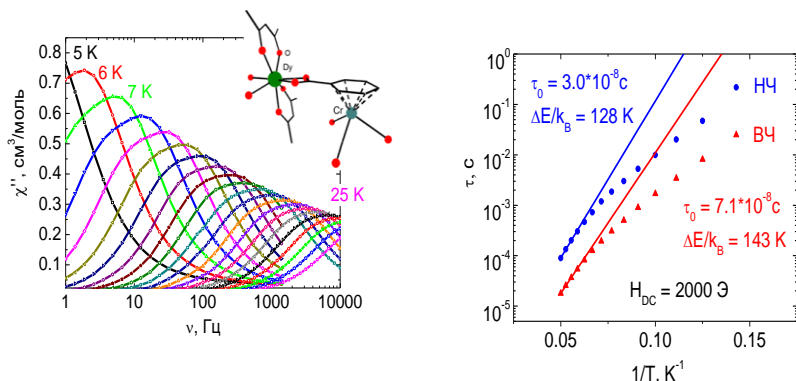


Рис. Зависимость $\chi''(\nu)$ в оптимальном магнитном поле (слева; линии – аппроксимация по модели Дебая) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (справа; линии – аппроксимация высокотемпературной части уравнением Аррениуса) в оптимальном магнитном поле для моноядерного комплекса **Dy4a**

Список литературы

1. A. V. Gavrikov [et al.]. Dalton Trans. (2017) 46 : 3369.
2. A. A. Pavlov [et al.]. J. Phys. Chem. Lett. (2016) 7 : 4111.
3. N. F. Chilton [et al.]. Nat. Commun. (2013) 4 : 2551.

Синтез и строение карбоксилатов три- и тетрафенилсурьмы

А. Н. Ефремов, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина
 Южно-Уральский государственный университет
 (национальный исследовательский университет),
 Россия, Челябинск, *e-mail: distorshn_94@mail.ru*

Дикарбоксилаты три- и тетраарилсурьмы являются одним из наиболее изученных классов сурьмоорганических соединений, однако дикарбоксилаты три- и тетрафенилсурьмы, в арильных кольцах которых присутствуют атомы галогена, изучены в наименьшей степени.

Бис(2,3,4,5-тетрафторбензоат) и *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоат) трифенилсурьмы были получены с высоким выходом до 90 % по реакции окислительного присоединения из трифенилсурьмы, фторбензойных кислот и *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире. Данный метод синтеза является одностадийным и характеризуется мягкими условиями проведения реакции (20 °С, 12 ч).

2,3,4,5-Тетрафторбензоат и 2,3,4,5,6-пентафторбензоат тетрафенилсурьмы получены по реакции замещения из пентафенилсурьмы и фторбензойных кислот (1:1 мольн.) в бензоле с выходом до 85 %.

По данным РСА, атомы сурьмы в дикарбоксилатах три- и тетрафенилсурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Экваториальные заместители (фенильные радикалы) находятся дальше от центрального атома, чем аксиальные (рисунок). В формировании пространственной структуры кристаллов принимают участие межмолекулярные водородные связи $F \cdots H-C$ и $O \cdots H-C$.

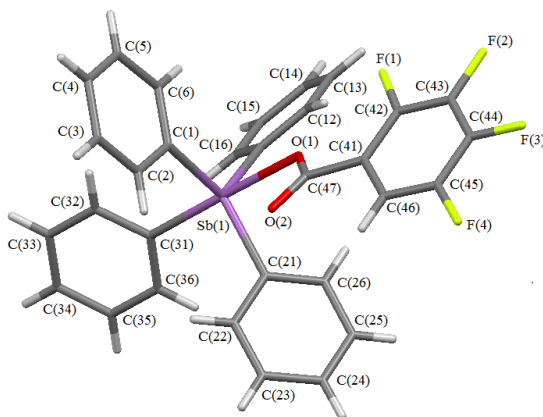


Рис. Строение 2,3,4,5-тетрафторбензоата тетрафенилсурьмы

Замещённые малонаты металлов первого переходного ряда: синтез, строения, свойства

Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, Е. С. Бажина, А. С. Чистяков,
А. К. Матюхина, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
Москва, Россия, e-mail: *kamphor@mail.ru*

Проведены систематические исследования в области синтеза соединений 3d-металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), оксованадия(IV)) с анионами замещённых малоновых кислот, выполняющих функцию хелатирующих или мостиковых лигандов, что открывает возможности для синтеза координационных соединений, обладающих широким структурным разнообразием: от моно- и полиядерных до полимерных систем каркасного строения. Выделены соединения как

гомометаллические, так и гетерометаллические, в которых сочетаются атомы различных 3d-металлов, либо атомы 3d-металлов и s- (щелочных, щелочноземельных) или f-металлов. Также есть примеры сочетания атомов трёх разных металлов в одном соединении, включая соединения с атомами редкоземельных элементов [1].

Основными факторами, влияющими на строение получаемых координационных соединений, являются природа металлоцентра и заместитель в дианионе кислоты. В основе построения большинства замещённых малонатов цинка(II), меди(II) и оксованадия(IV) лежит бисхелатный фрагмент, в котором два дианиона кислоты образуют два хелатных цикла с металлоцентром [1,2] (рис. а). В случае атомов никеля(II) и кобальта(II) образование такого фрагмента наблюдается преимущественно для соединений с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и, в отдельных случаях, с анионами диметилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот (в частности, в гетерометаллических комплексах CoII-BaII и NiII-AgI) [3].

Для большинства соединений кобальта(II) и никеля(II) с анионами диметилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот не наблюдается образования хелатных фрагментов, а в ряде случаев анион кислоты образует хелатные циклы с атомами s-элементов, а не переходных при их совместном присутствии в соединении, что в целом не характерно для гетерометаллических малонатов [4,5]. Использование однозарядных катионов (атомов щелочных металлов и органического катиона тетрабутиламмония) позволило выделить уникальные по своему строению соединения, в основе построения которых лежит 36-ядерный гидроксомалонатный полианион [5,6] (рис. б).

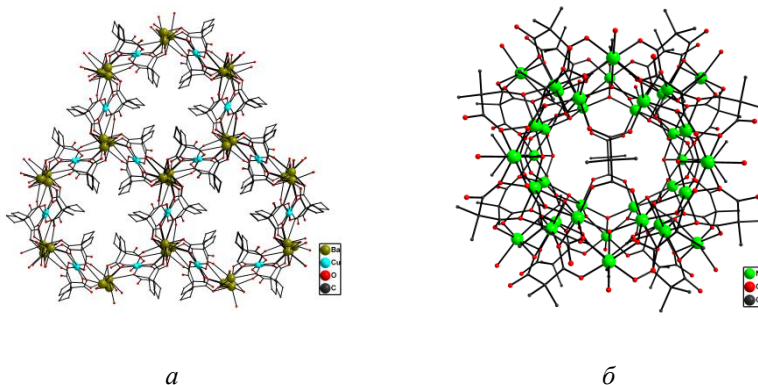


Рис. Фрагмент каркаса соединения меди(II)-бария с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (а); строение 36-ядерного полианиона соединения никеля(II) с анионами диметилмалоновой кислоты (б) (атомы водорода не показаны)

Строение всех полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для полученных соединений с парамагнитными атомами проведены исследования магнитных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60179) и Российского научного фонда (14-23-00176).

Список литературы

1. N. V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, A. S. Bogomyakov et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2017) 547.
2. E. S. Bazhina, G. G. Aleksandrov, A. S. Bogomyakov et al. Polyhedron (2014) 77:47.
3. Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, Е. В. Александров и др. Изв. АН. Сер. хим. (2016) 3:759.
4. E. Zorina-Tikhonova, N. Gogoleva, A. Sidorov et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2017) 1396.
5. E. Zorina, N. Zauzolkova, A. Sidorov et al. Inorg. Chim. Acta (2013) 396:108.
6. E. Zorina-Tikhonova, N. Gogoleva, A. Sidorov et al. Polyhedron (2017) 130:67.

Строение и свойства комплексов карбоксилатов 3d-металлов с гидразидами бензойной и фенилуксусной кислот

Т. В. Мандзий¹, Т. В. Кокшарова¹, В. С. Сергиенко^{2,3}, М. Д. Суражская²
¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина, *e-mail: mandziitaras@gmail.com*
²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия,
³Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

Изучено взаимодействие валератов, бензоатов и 5-сульфосалицилатов кобальта(II), никеля(II) и цинка с гидразидами бензойной (L) и фенилуксусной (R) кислот. Комплексы валератов и бензоатов с бензгидразидом получали взаимодействием водного раствора лиганда с кристаллическими солями металлов, комплексы 5-сульфосалицилатов – взаимодействием водного раствора сульфосалицилата соответствующего металла с водным раствором бензгидрида. Все комплексы с фенилацетгидразидом получали при добавлении к водному раствору фенилацетгидрида метанольного раствора карбоксилата

соответствующего 3*d*-металла. Изучено влияние на состав продуктов взаимодействия соотношения исходных реагентов, природы растворителя, температуры.

В комплексах валератов и сульфосалицилатов никеля(II) и цинка с бензгидразидом реализуется соотношение металл : лиганд = 1 : 2, во всех остальных комплексах – 1 : 3. Бензоат никеля(II) в зависимости от соотношения реагентов с бензгидразидом дает два состава – 1 : 2 и 1 : 3. Для кобальта(II) был получен также комплекс $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$. В составе комплексов сульфосалицилатов всех трех металлов и бензоата никеля(II) с фенилацетгидразидом присутствует кристаллизационная вода.

Для комплексов $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_3Ssal – 5-сульфосалициловая кислота) (I), $[\text{NiR}_3]\text{Benz}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Ni}(\text{R})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) структуры определены методом РСА. Структурные единицы комплекса I – комплексные катионы $[\text{Co}(\text{L})_3]^{2+}$, хлорид- и гидроксид-анионы, молекулы сульфосалициловой кислоты и воды, объединенные между собой водородными связями. В комплексном катионе центральный ион кобальта находится в октаэдрическом окружении из трех молекул бидентатного бензгидразида, хромофор CoN_3O_3 . Фенильные циклы участвуют в π – π -стэкинг-взаимодействии с формированием центросимметричных димеров. Внешнесферные молекулы сульфосалициловой кислоты представляют собой димер, в котором все атомы двух молекул H_3Ssal находятся попарно в заслоненном состоянии, что весьма редко встречается при π – π -стэкинг-взаимодействиях.

В фенилацетгидразидных комплексах кристаллы построены из комплексных катионов $[\text{MR}_3]^{2+}$, бензоат (комплекс II) или дважды депротонированный сульфосалицилат (комплекс III) и кристаллизационных молекул воды. Атом металла координирован по вершинам октаэдра тремя атомами кислорода и тремя атомами азота трех бидентатно-хелатных фенилацетгидразидных лигандов с образованием пятичленного цикла.

По данным ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения установлено, что все комплексы состава 1 : 3 имеют октаэдрическое строение координационного узла MN_3O_3 , а комплексы никеля(II) с бензгидразидом состава 1 : 2 – тетраэдрическое NiN_2O_2 .

Изучена термическая устойчивость синтезированных координационных соединений. Для бензоатных комплексов с бензгидразидом термическая устойчивость практически не зависит от природы металла, во всех остальных случаях термостабильность зависит от природы металла, гидразида и аниона. Для обоих лигандов и всех анионов комплексы никеля(II) более устойчивы, чем комплексы цинка. Комплексы кобальта(II) более устойчивы по сравнению с комплексами никеля(II) и цинка для соединений валератов и бензоатов с

фенилацетгидразидом, менее устойчивы для бензгидразид-валератных соединений и занимают промежуточное положение для фенилацетгидразид-сульфосалицилатов.

Синтез, строение и спектральные характеристики комплексов некоторых металлов с N-гидроксиамидом 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохиолин-1-иден]-2-оксопропановой кислоты

Е. И. Полякова, В. В. Давыдов

Российский университет дружбы народов, Москва

e-mail: alania1980@mail.ru

Комплексы металлов с N-гидроксиамидом 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохиолин-1-иден]-2-оксопропановой кислоты (**L**) представляют интерес как новые биологически активные вещества, а также как объекты для изучения проблем конкурентной координации сложных полифункциональных гетероциклических лигандов в координационной химии.

Синтез комплексов солей Cu(II), Cu(I), Co(II) и Cd(II) с **L** выполнен в неводных средах при соотношении $M : L = 1 : 2$ или $1 : 1$. Согласно данным элементного анализа комплексы имеют состав $CuLCl_2 \cdot H_2O$, $CuLBr_2 \cdot 2H_2O$, $Cu_2(L-H)_2$, $Cu(L-H)NO_3 \cdot H_2O$, $CoL(L-H)Cl$, $CdL(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, где L-H – депротонированная молекула **L**. Монокристаллов координационных соединений, пригодных для РСА, получить не удалось, поэтому сведения об их строении в растворах и в твердом состоянии были получены методами электронной, ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии. Соединение **L** может входить в состав комплексов в молекулярной форме или анионной (депротонированной) форме L-H. При этом в ходе синтеза возможно изменение изомерной формы лиганда, а его присоединение к металлу может осуществляться за счет разных донорных центров (N, O).

Ранее нами было установлено, что в кристалле и растворах **L** находится в виде енаминного изомера (рис.).

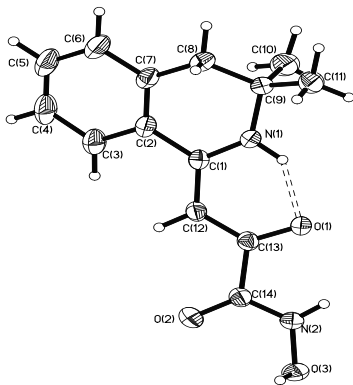


Рис. Структура L в кристалле

В ЯМР ^1H -спектрах растворов комплексов диамагнитных Cd(II) и Cu(I) наблюдали отсутствие сигналов протонов группы OH (9,93 мд) и $\text{NH}_{\text{цикл}}$ (11,6 мд), которые имеются в спектре L. Указанный факт свидетельствует в пользу реализации азометинового изомера лиганда в составе указанных комплексов (схема 1). Это согласуется с результатами изучения комплексов методами ЭСП- и ИК-спектроскопии.

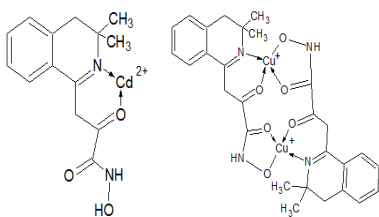


Схема 1

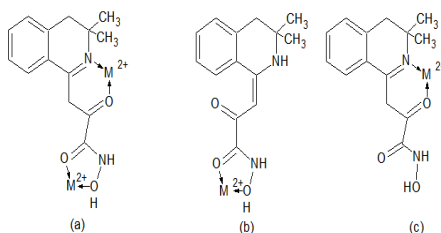


Схема 2

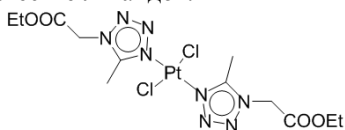
На схеме 2 представлено наиболее вероятное строение комплексов Cu(II) и Co(II) с L.

Количественные исследования взаимодействий ДНК и сывороточного альбумина с *транс*-комплексами Pt(II) , Pd(II) с производными тетразолилуксусных кислот в качестве лигандов

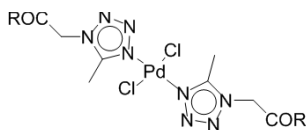
А. В. Протас, Е. А. Попова, О. В. Миколайчук, Р. Е. Трифонов
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, Россия, e-mail: aleksandra.protas@mail.ru

Тетразолсодержащие координационные соединения ионов металлов платиновой группы являются перспективными соединениями, проявляющими противоопухолевую активность [1]. В данном



исследовании с помощью анализа CHN, HRESI-MS, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР и ИК-спектроскопии охарактеризованы две серии комплексов Pd(II) и Pt(II), содержащих сложные эфиры, амиды тетразолилуксусных кислот в качестве лигандов.

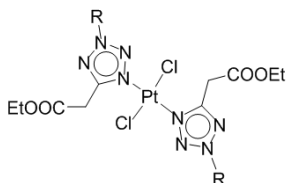


1

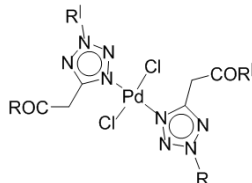


R = OH (2), OEt (3), O*n*Bu (4), O*n*'Bu (5)


NH₂ (6), NHⁱBu (7), NH- (8), NH- (9)



R = ^tBu (10), CH₂CH₂OH (11)



R = ^tBu (12), CH₂CH₂OH (13),

R = ^tBu, R' = NH- (15)

Взаимодействие между металлокомплексами с ДНК и бычьим сывороточным альбумином определяли экспериментально (УФ-спектрометрия, флуорометрические и электрофоретические методы) и теоретически (молекулярный докинг). В соответствии с полученными данными, константы связывания (K_b) всех металлокомплексов показывают высокую аффинность связывания с ДНК. Однако в случае комплексов платины это сродство несколько выше ($K_b = 2,58 \div 5,93 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ для комплексов Pd(II) и $K_b = 8,82 \div 13,30 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ для комплексов Pt (II)). Эффективность взаимодействия БСА с изученными комплексами металлов подтверждается соответствующими константами связывания (K_{bin}), которые находятся в оптимальном диапазоне ($K_{bin} = 0,83 \div 4,12 \times 10^5 \text{ L M}^{-1}$). Исследования методом молекулярного докинга согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01124).

Список литературы

1. Е. А. Попова, А. В. Протас, Р. Е. Трифонов. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*. 2017, 17. DOI: 10.2174/1871520617666170327143148.

ИК-спектроскопическое исследование комплексов галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом

Д. С. Сапарова¹, Вадим Е. Матулис², М. М. Дегтярик²

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: monija@tut.by

Недавно нами синтезированы и охарактеризованы комплексы галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом (L) состава CuL_2X_2 и CuL_4X_2 , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ [1]. Состав и строение металлокомплексов определены методами элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Необходимо отметить, что методом ИК-спектроскопии относительно быстро и без разрушения исходного образца можно проследить характер изменений, претерпеваемых лигандом при его комплексообразовании с ионом металла, место локализации координационной связи, а также наличие водородных связей и межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, структурная особенность ИК-спектров азолов и их КС является внутренним свойством этих соединений, зависящим только от расположения и взаимного влияния связей, входящих в элементарную ячейку атомов, а частота колебаний определяется, главным образом, массой колеблющихся атомов и их групп, а также жесткостью химической связи. Анализ средней области ИК-спектров при $3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ свободного L и его КС показывает, что наибольшие изменения при координации L ионом металла претерпевает область валентных колебаний связей С–Н триазольного цикла $\nu(\text{CH})_{\text{Гр}}$ и алкильного заместителя, соответственно $3160\text{--}3020$ и $2990\text{--}2880\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах изученных комплексов [1] происходит смещение и расщепление полосы $\nu(\text{CH})_{\text{Гр}}$ на несколько компонент. В связи с тем, что согласно РСА изученные КС хлорида и бромиды Cu(II) являются изоструктурными, то и изменения их спектроскопической картины также однотипны и зависят в основном от количества координированных молекул лиганда и природы аниона. Необходимо отметить, что при координации L центральным атомом происходит разрушение полимерной структуры исходного лиганда, образованного водородными связями. В связи с этим в ИК-спектрах металлокомплексов исчезают полосы поглощения $\nu[\text{C}(5)\text{H} \dots \text{N}(4)]$. Так как полиазотсодержащие гетероциклы являются амбидентными соединениями, экспериментально сложно получить надежную информацию о характеристичности основных частот в ИК-спектрах изученного триазола и его КС, а также корректно соотнести изменения положения атомов и групп в координационном полиэдре металлокомплекса с интенсивностью их полос поглощения в ИК-спектре. Для решения этой задачи возможны два пути: во-первых, применение ИК-

спектроскопии для получения информации о достаточно большом числе различных по составу КС рассматриваемого класса с целью выявления общих закономерностей с последующей идентификацией наиболее характеристичных частот колебательных спектров; во-вторых, данные квантово-химических расчетов и теоретического анализа колебательных спектров, которые дают хорошее понимание их природы и способствуют более точному и детальному отнесению полос поглощения к определенному виду колебаний.

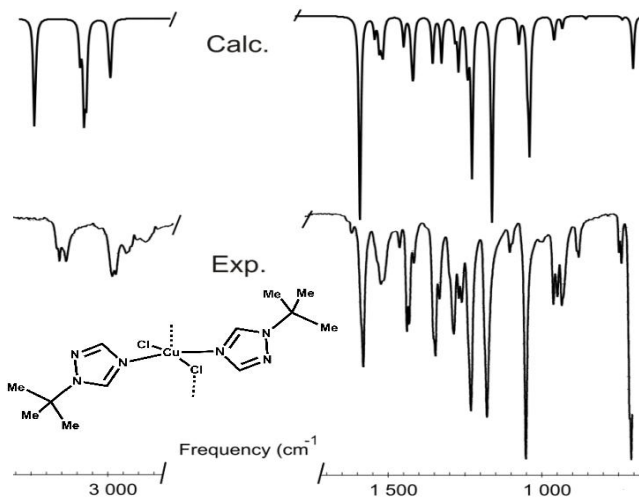


Рис. Расчетный (Calc) и экспериментальный (Exp) ИК спектры CuL_2Cl_2
 ИК-спектры L и его комплексов с хлоридом меди(II) были рассчитаны с использованием программного пакета Gaussian 09 с использованием уровня теории B3PW91/6-311G(d,p). Разложение нормальных мод по внутренним координатам выполнялось с использованием программного пакета GAMESS. Как видно из рисунка, экспериментальный ИК-спектр КС хорошо согласуется с теоретически прогнозируемым, что позволило обеспечить надежное отнесение наблюдаемых полос поглощения

Список литературы

1. S. V. Voitekhovich [et. al.].Z . Anorg. Allg. Chem. (2018) 644 : 100.

CATALYSIS, PHOTOCATALYSIS

Fe(III)-комплекс в реакции окисления пропилена

Ф. Б. Алиева, Б. Т. Усубалиев, Э. А. Гусейнова, М. К. Муншиева
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева
Национальной академии наук Азербайджана, Баку,
Азербайджан, *e-mail: a.fira 01ch@mail.ru*
НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Баку,
Азербайджан

Представлены результаты исследования каталитической активности Fe(III)-комплекса, нанесенного на оксиды кремния, титана и алюминия в реакции окисления пропилена.

Для изучения каталитической активности Fe(III)-комплекса методом пропитки были приготовлены 0,5 % железосодержащие катализаторы. Исследование закономерностей протекания процесса каталитического окисления пропилена в присутствии Fe(III)-комплекса, нанесенного на оксиды кремния, титана и алюминия, проводили на традиционной проточной установке со стационарным слоем катализатора в паровой фазе в интервале температур 150–450 °С при атмосферном давлении. Объемная скорость подачи сырьевой смеси составляла 1320 ч⁻¹. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в указанных условиях катализаторы 0,5 % Fe/SiO₂ и 0,5 % Fe/TiO₂ практически неактивны. Каталитическую активность продемонстрировал 0,5 % Fe/ γ -Al₂O₃.

На протяжении всего периода ведения процесса наблюдали незначительное снижение активности катализатора. При этом было отмечено визуально заметное потемнение поверхности катализатора. Примечательно, что исходный оксид алюминия также проявлял определенную активность в процессе окисления пропилена, однако конверсия сырья в его присутствии была в 1,5–2 раза ниже, чем в случае использования модифицированного аналога оксида алюминия.

Результаты, полученные в ходе предварительных исследований, свидетельствуют о наличии определенных особенностей 0,5 % Fe/ γ -Al₂O₃ катализатора, которые связывают кинетические аспекты селективности (по Киперману) с физико-химической (структурной) природой катализатора. Полученные результаты свидетельствуют, что:

а) в присутствии γ -Al₂O₃ энергия активации образования компонента В ниже, чем компонента Д; температурный коэффициент образования компонента В меньше, чем Д, поэтому с повышением температуры процесса от 330 до 420 °С наблюдается рост селективности по компоненту Д;

б) в присутствии 0,5 % Fe/ γ -Al₂O₃ преимущественное образование компонента Д связано с более низкой энергией активации образования данного компонента Д (рис.).

Вероятно, ввод модификатора приводит к снижению энергии связи поверхности катализатора с кислородом и реагентами, обеспечивая беспрепятственную перегруппировку образующихся промежуточных комплексов, а также способствует формированию пор определенной геометрической, пространственной размерности, не узких, которые препятствуют хемосорбции продуктов реакции и их последующему глубокому окислению.

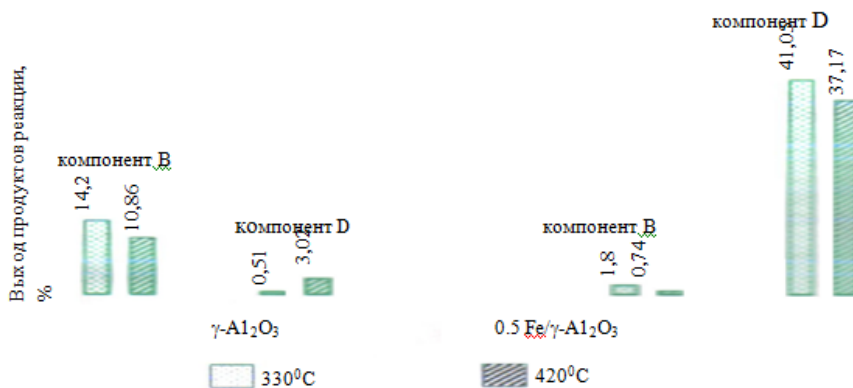


Рис. Сравнительные показатели селективности 0,5 % Fe/ γ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃ в процессе окисления пропилена

Финансовая поддержка научного фонда Государственной нефтяной компании Азербайджанской Республики. Договор №01LR-НАНА

Катализируемый медно-полимерным композитом «click»-синтез 1-бензил-4-арил-1H-1,2,3-триазолов

А. В. Зураев, Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич

НИИ физико-химических проблем Белорусского

государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: zuraev@bsu.by

1,4-Дизамещенные-1H-1,2,3-триазолы являются важными N-гетероароматическими соединениями, представляющими собой перспективные структуры, обладающие широким спектром биологической активности:

противоопухолевой, противовирусной, противоаллергической и фунгицидной. Однако их широкое применение часто сдерживается сложностью методов получения. Эффективным методом синтеза таких соединений являются открытые Шарплесом и Мельдалем «click»-реакции, поиск оптимальных катализаторов для реализации которых до настоящего времени остается одним из приоритетных направлений «click»-химии [1, 2].

Нами обнаружено, что образующийся в результате термоллиза медной соли поли-5-винилтетразола (Cu-ПВТ) медно-полимерный композит (Kat) проявляет высокую каталитическую активность в синтезе 1-бензил-4-арил-1Н-1,2,3-триазолов по реакции, представленной на рисунке. Реакция, в зависимости от строения используемого арилацетилена, протекает в течение 25–180 мин в воде при комнатной температуре с высоким выходом целевых продуктов. Оптимальным является использование 5 мол. % (в пересчете на металл) катализатора, эффективность которого сохраняется в течение 8 циклов.

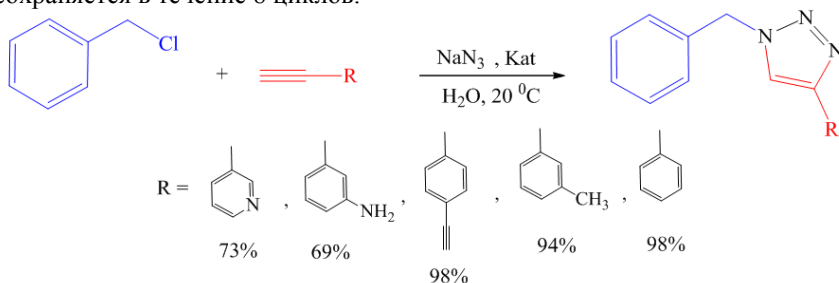


Рис. Схема «click»-синтеза 1-бензил-4-арил-1Н-1,2,3-триазолов

Согласно данным количественного и рентгенофазового анализа, а также сканирующей электронной микроскопии, получаемый термолизом Cu-ПВТ медно-полимерный композит содержит около 25 % (вес.) металлической меди в виде нанокристаллов с размером частиц около 30 нм. Несмотря на то, что термолиз Cu-ПВТ проводится на воздухе, оксидной фазы в получаемом композите не обнаруживается.

Список литературы

1. Н. С. Kolb, М. G. Finn, К. В. Sharpless. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001) 40 : 2004.
2. J. Li, M. Zheng, W. Tang. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2006) 16 : 5009.

Получение физиологически активных изобензофуранов из 3-карена в присутствии модифицированных глин

А. Ю. Сидоренко¹, И. В. Ильина², А. В. Кравцова¹, А. Ахо³, О. В. Ардашов², К. П. Волчо², Н. Ф. Салахутдинов², Д. Ю. Мурзин³, В. Е. Агабеков¹

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: camphene@gmail.com

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
СО РАН, Новосибирск, Россия

³Университет Abo Akademi, Турку, Финляндия

Известно, что при взаимодействии (+)-2-карена с альдегидами в присутствии коммерческой монтмориллонитовой глины К-10 (Германия) образуется хиральные гексагидроизобензофураны [1]. При этом продукт реакции (+)-2-карена с ванилином проявляет высокую нейротекторную активность на модели болезни Паркинсона *in vivo* [2]. В природных источниках (+)-2-карен содержится в незначительных количествах и является труднодоступным реагентом. В то же время, недавно было показано, что это соединение образуется при катализируемой глинами изомеризации 3-карена, одного из основных компонентов скипидара [3].

Превращение 3-карена изучено при 140 °С в присутствии коммерческих монтмориллонитов К-10, К-30, кислотно-модифицированной иллитовой глины L-1 (месторождение «Лукомль-1» Беларусь) и синтетического алюмосиликата AS-36 (Россия). Наибольшее количество 2-карена (15,0 масс. %) образуется при конверсии 3-карена 50 % на глине К-30 с концентрацией кислотных центров 100,0 мкмоль/г (рис.).

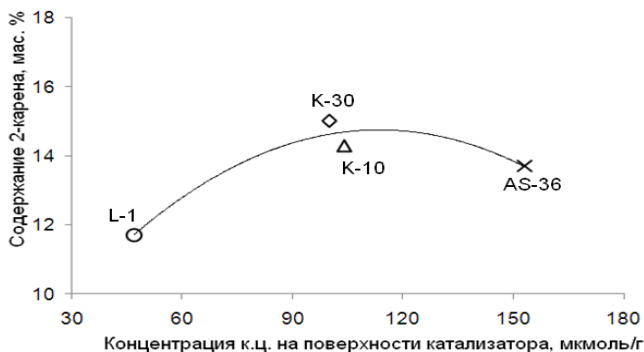
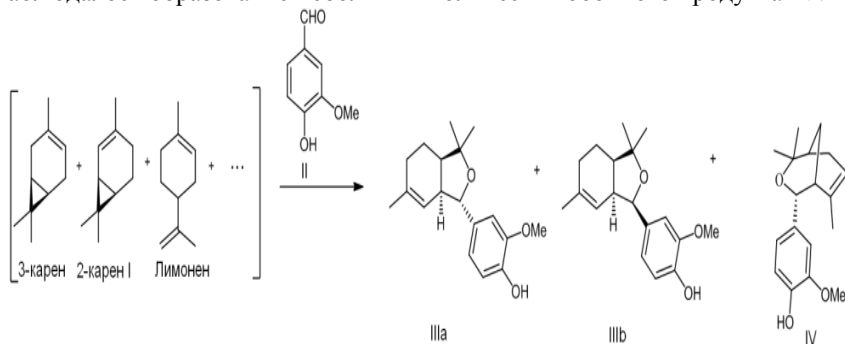


Рис. Зависимость содержания 2-карена в реакционной смеси (конверсия 3-карена 50,0%) от концентрации кислотных центров на поверхности катализатора

К полученной смеси (1,0 г), содержащей (масс. %): 2-карен I (15,0), 3-карен (50,7), ментадиены (23,5), ментены (4,2) и цимолы (4,8), добавляли 0,4 г ванилина II и выдерживали в течение 20 ч при комнатной температуре в присутствии катализаторов К-10, К-30, L-1 и AS-36. Продукты выделяли методом колоночной хроматографии. Целевые гексагидроизобензофураны III образовывались в виде двух диастереомеров (III а и III б) с общим выходом (% в расчете на содержащийся в исходной смеси 2-карен) 59,8 (К-10), 48,8 (К-30), 51,0 (L-1) и 52,9 (AS-36).

Кроме того, за счет взаимодействия ванилина с ментадиенами [1] наблюдалось образование небольших количеств побочного продукта IV.



Важно отметить, что на монтмориллонитовой глине К-10 диастереомеры IIIа и IIIб образовывались в отношении 1,5 : 1, тогда как в присутствии иллита L-1 преобладал продукт IIIб (0,6 : 1). Это может быть обусловлено более низкой концентрацией кислотных центров в глине L-1 (47,0 мкмоль/г), чем в К-10 (104,0 мкмоль/г).

Таким образом, впервые показана возможность использования природного монотерпеноида (+)-3-карена в синтезе гексагидроизобензофуранов, обладающих высокой нейропротекторной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X17PM-003) и РФФИ (17-53-04005 Бел_мол_a).

Список литературы

1. I. V. П'ина, К.Р. Volcho, D.V. Korchagina [et al.]. *Helv. Chim. Acta* (2010) 93 : 2135.
2. A. V. Pavlova, I. V. П'ина, E. A. Morozova [et al.]. *Lett. Drug Design Discov.* (2014) : 11611.
3. A. Yu. Sidorenko, A. Aho, J. Ganbaatar [et al.]. *Mol. Cat.* (2017) 443 : 193.

Изомеризация эпоксида α -пинена в присутствии кислотного-модифицированных глин

А. Ю. Сидоренко¹, А. В. Кравцова¹, А. Ахо², Д. Ю. Мурзин², В. Е. Агабеков¹

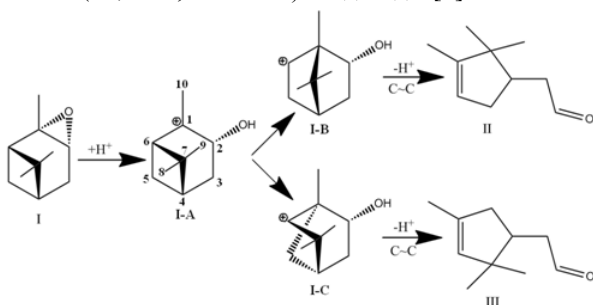
¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: camphene@gmail.com

²Университет Abo Akademi, Турку, Финляндия

Одним из продуктов глубокой химической переработки скипидара является эпоксид α -пинена (эпоксипинан). В процессе его изомеризации в присутствии галогенидов цинка образуется камфоленовый альдегид, широко используемый в синтезе соединений с запахом сандалового дерева. В присутствии других катализаторов из эпоксипинана можно получить другие ценные продукты (карвеол, пинокарвеол, пинол и др) [1].

Нами впервые было проведено систематическое исследование изомеризации эпоксида α -пинена на кислотном-модифицированных глинах [2]. Реакцию проводили при температурах 30 и 50 °С в присутствии коммерческих монтмориллонитов К-10 и К-30 (Германия), кислотном-модифицированной иллитовой глины L-1 (месторождение «Лукомль-1», Беларусь) и синтетического алюмосиликата AS-36 (Россия), используя циклогексан как растворитель [2].

Основными продуктами реакции при 99,9 % конверсии эпоксида α -пинена I в присутствии предварительно высушенных при 150 °С катализаторов являются камфоленовый II (40,1–50,2 масс. %) и *изо*-камфоленовый III (12,7–28,0 масс. %) альдегиды [2].



Выход соединения II (около 40,0 масс. %) практически не зависит от концентрации кислотных центров на поверхности глин, увеличиваясь до 50,2 масс. % в присутствии наиболее кислотного AS-36. При этом содержание изомера III линейно уменьшается с ростом концентрации кислотных центров в катализаторе (рис. 1, а). Суммарное количество альдегидов в реакционной смеси увеличивается от 62,7 до 68,1 масс. % при росте отношения количества кислотных центров Льюиса (L) и Бренстеда (B) от 0,9 до 2,9 (рис. 1, б).

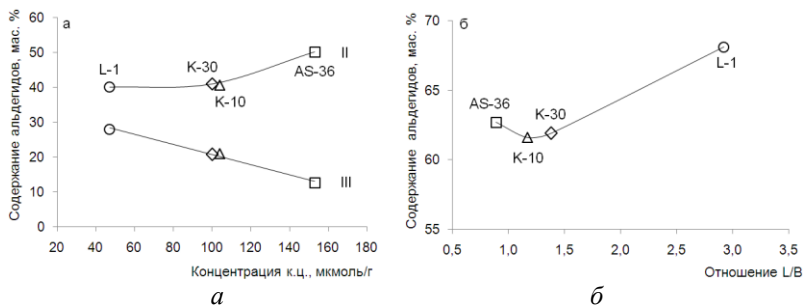


Рис. 1. Зависимость содержания альдегидов от концентрации кислотных центров на поверхности катализатора (*a*) и отношения L/B (*б*)

Селективность изомеризации эпоксида α -пинена (при конверсии 99,9 %) зависит от температуры сушки (T_d) катализатора [2]. Так, при увеличении T_d от 50 до 350 °С содержание *изо*-камфоленового альдегида уменьшается от 33,4 до 22,0 масс. %, акамфоленового альдегида – увеличивается от 34,3 до 44,0 масс. %.

Наибольшее количество *изо*-камфоленового альдегида (33,4 масс. %) образуется на иллитовой глине L-1, которая обладает наименьшей кислотностью (47,0 мкмоль/г) и отношением L/B равным 2,9. На поверхности глины, высушенной при 50 °С находятся молекулы воды, которые при взаимодействии с поверхностью подвергаются поляризации и проявляют свойства слабых кислотных центров Бренстеда. Такие центры обуславливают превращение эпоксида α -пинена в соединение III [2]. При этом выход II увеличивается с ростом кислотности катализатора (рис. 1, *a*).

Отметим, что образование относительно высокого количества *изо*-камфоленового альдегида III не характерно для других типов исследованных ранее катализаторов [2]. Камфоленовый альдегид широко используется в синтезе душистых веществ, тогда как возможность синтеза производных на основе III практически не изучена. Поэтому иллитовая глина представляет практический интерес для синтеза *изо*-камфоленового альдегида.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «ХТиМ», подпрограмма «Лесохимия», проект 4.1.2.

Список литературы

1. M. Golets, S. Ajaikumar, J. P. Mikkola. Chem. Rev. Vol. (2015) 115 : 3141.
2. A. Yu. Sidorenko, A. V. Kravtsova, A. Aho [et al.]. Mol. Cat. (2018). Accepted Manuscript.

ELECTROCHEMICAL PROCESSES

Electrodeposition of nanocrystalline Ni–Re alloy coatings

O. L. Bersirova, V. S. Kublanovsky

Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine

e-mail: bersibol@ukr.net

Rhenium is a refractory metal with a unique complex of properties that makes rhenium and its alloys perspective for a variety of applications – electrical, catalytic, energy, biomedical, etc. [1]. The main processes for Re and its alloys fabrication are powder metallurgy, chemical vapor deposition, electroless deposition. Electroplating at room temperature using non-toxic baths can become a successful alternative and also provide the deposition of uniform Re coatings.

Rhenium belongs to a group of metals that are difficult to produce by electrolysis of aqueous solutions, mainly because of its very low overpotential for hydrogen evolution. The electrodeposition of pure Re is associated with low current efficiency and coating quality. However, by adding a nickel salt to the bath, thick Re-rich (> 90 at. %) coatings were obtained with high current efficiency (> 90 %). Ni–Re coatings are characterized by a high electrocatalytic activity, low overpotential for hydrogen evolution, large extension of the surface and good corrosion resistance. It is advisable to obtain Ni–Re alloys by electrodeposition from sulphamate bath in DC mode. The coating of steady composition can be deposited in sulphamate bath at pH 5.0 with low current density.

The main objective of the current work was to investigate the effect of operating conditions on the chemical composition, surface morphology, structure, and corrosion properties of electrolytic deposits [2–11].

Rhenium codeposition with nickel was studied. Ni–Re alloys were electrodeposited in DC mode from sulphamate baths at current densities ranged from 0.1 to 5.0 A dm⁻² at temperature of 15 °C. Coatings were characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy. Fig. 1 shows typical SEM images of selected samples.

Smoothness and brightness of the deposits were strongly related to the conditions of the electroplating process (current density and bath composition, temperature).

Most of Ni–Re deposits obtained were compact, exhibited metallic shine and were adhered to the electrode (substrate) material. The fine hairline cracks appeared on the coatings surface of Ni–Re alloys with Re-content 58 at.%. At current densities of 0.3–1.0 A·dm⁻² the resulting coatings were brittle. The increase in the current density above 3.0 A·dm⁻² led to spongy deposits and almost halved the Re content in the deposit. Nano-grained Re–Ni alloys with

Re-content from 5 to 8 at.% were electrodeposited onto Cu from sulfamate electrolytes at 15 °C.

The grain size of the deposits was estimated from the full width at half maximum of the most intense diffraction line by Scherrer's equation. Re-containing alloys were nanocrystalline, the grain size was 5–35 nm. Test results in Fig. 2 present the effect of current density on the rhenium atomic content and grain size in Ni–Re coatings.

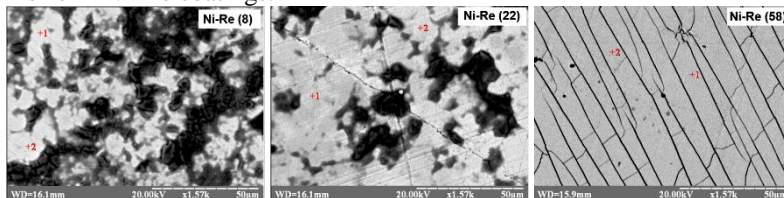


Fig. 1. SEM micrographs of Ni–Re coatings plated on Cu substrate in sulphamate baths at different current densities, $A\ dm^{-2}$: 5 (a), 3 (b), 0.3 (c), $T = 15\ ^\circ C$

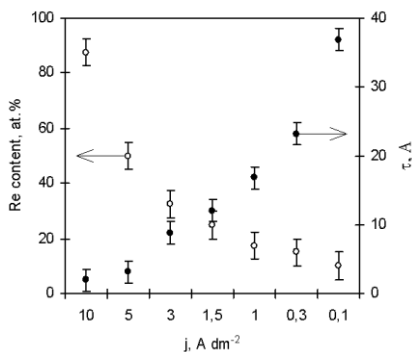


Fig. 2. Effect of the current density on the rhenium content and grain size

References

- O. Bersirova, S. Byk, V. Kublanovsky. Ukr. Khim. Zh. (2017) 5 : 50.
- V. Kublanovsky [et al.]. Physicochem. Mech. of Mater. (2008) 7 : 308.
- V. Kublanovsky [et al.]. Protect. of Met. & Phys. Chem. of Surf. (2009) 45 : 588.
- V. Gromova [et al.]. Metallofiz. Nov. Tekh. (2006) 28 : 83.
- O. Bersirova [et al.]. Physicochem. Mech. of Mater. (2004) 4 : 620.
- O. Bersirova [et al.]. Chemija (2003) 14 : 16.
- O. Bersirova, A. Królikowski, V. Kublanovsky. Ochrona przed korozja (2002) 11A : 149.
- O. Bersirova, V. Kublanovsky, H. Cesiulis. ECS Transactions (2013) 50:155.
- O. Bersirova, V. Kublanovsky. Russ. J. of Appl. Chem. (2009) 82 : 1944.
- O. Bersirova, V. Kublanovsky. Materials Science (2012) 48 : 197.
- H. Cesiulis [et al.]. Proc. of BALTTTRIB 2009 (2009) : 253.

Red-Ox processes in aqueous solutions under low-temperature glow discharge electrolysis

V. S. Kublanovsky¹, A. V. Kravchenko², A. Pivovarov², O. L. Bersirova¹

¹V. I. Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry of
National Academy of Science of Ukraine, Kiev, Ukraine

² SHEI Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepro, Ukraine.
e-mail: kublan@ukr.net

The fundamental aspects of low-temperature glow discharge (LTGD) electrolysis action on water and water solutions of different classes of inorganic and organic compounds were revealed. It was shown that the formation of liquid bipolar bifunctional electrode which is a conductor of second kind is the basis of faraday processes. This fact is the peculiarity of LTGD electrolysis and that differs from the classic electrolysis [1–2]. The use of LTGD electrolysis, when the cathode is in a liquid phase and the anode is at some distance from the liquid surface, makes it possible to produce nonequilibrium oxidation processes in the liquid being treated. Oxidation processes occur in the liquid which cannot be effected by using conventional electrolysis or the action of arc-corona-, townsend- or barrier-discharge plasma on the liquid.

The changes of physical-chemical properties of water solutions, features of electrochemical processes during the reduction of metals were investigated. We have carried out studies on the use of LTGD electrolysis for the purification of industrial wastewater containing inorganic heavy metal salts, radioisotopes and a wide range of organic compounds, including heavy biodegradable nonionic surfactants and microbiological contaminants.

The possibility of LTGD electrolysis application for trans-uranium and trans-plutonium compounds extraction using continuous acting reactor has been considered. High effectiveness of this method of above-mentioned elements extraction has been showed. The relative contribution of filtration of the solutions based on nature waters in a whole effect of liquid environments purification from trans-uranium elements during the LTGD electrolysis has been determined. The effect of extraneous salts on the degree of solutions purification from radioactive elements was determined. The dependence of degree of the purification from initial concentrations of radioactive elements and the number of recycles during processing of liquid in continuous reactor was examined. The stability of voluminous glow-discharge plasma from current strength in electrochemical circuit was considered. The degree of purification of liquids was determined to be influenced by solution expenditure, current strength and voltage on reactor electrodes. Purification degree was shown to depend on particles aggregation time and their subsequent separation by filtration (Fig. 1). The effect of LTGD electrolysis on Sr and Cs extraction, as well as joint influence of glow discharge and inorganic substances, adsorbing and deposited Cs and Sr, was investigated. Cs was shown to be detained slightly

on filters during electrolysis, whereas in case of Sr purification degree can be 90 % and higher.

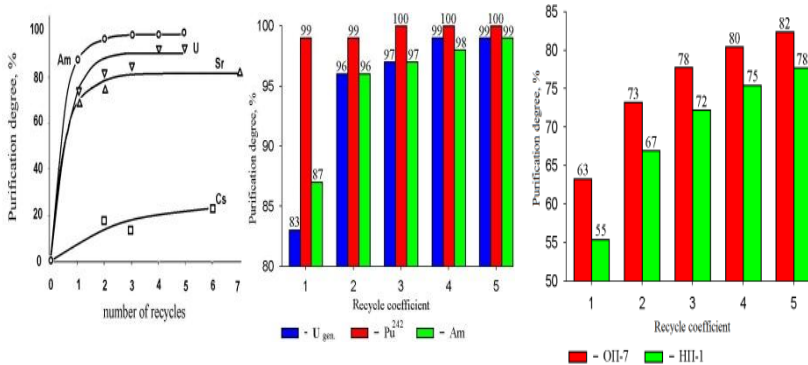


Fig. 1. The purification degree of aqueous solutions of radioactive isotopes

Fig. 2. Dependence of purification degree of solutions containing surfactants on the recycle rate

When organic surface-active substances (SAS) get into water reservoirs, they violate their sanitary regime: the supply of dissolved oxygen in water is depleted, the concentration of petroleum products increases owing to their emulsification in the surface films. Furthermore, because of the high foaming capacity of SAS, the surface of water reservoirs has a considerable amount of foam, which spoils the appearance of the water reservoir and prevents the use of it for recreation and other purposes. The use of LTGD electrolysis allows one to achieve the almost complete decomposition of the SAS contained in waste waters and to obtain CO₂ and water as decomposition end products (Fig. 2). Comparison of this method with other electrical methods for the destruction of SAS shows its far higher efficiency. We have carried out a study of the influence of the main technological factors with the development of a mathematical model of a process for the cleaning of aqueous solutions from nonionogenic SAS. The efficiency of water purification of pathogenic microorganisms was shown in Fig. 3, 4.

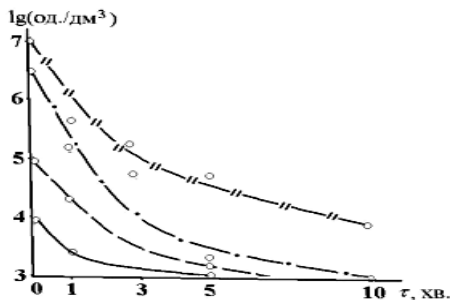


Fig. 3. Dynamics of the death of *kolifag* drinking water under the influence of the LTGD electrolysis

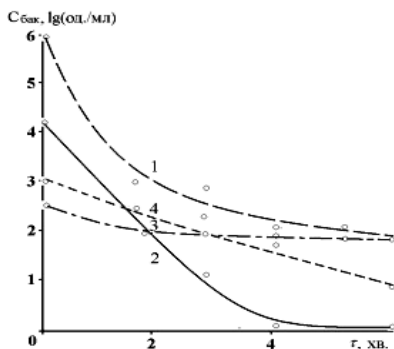


Fig. 4. Dynamics of death of bacteria in the drain water under the influence of the LTGD electrolysis: 1-TMC; 2-LCP; 3-*clostridia*; 4-*enterococci*

References

1. A.V. Kravchenko [et al.]. The low-temperature glow discharge electrolysis: theory and practice. Aktsent PP, Dnipropetrovsk (2013) : 381.
2. A. V. Kravchenko [et al.]. Plasma Chemistry (2004) 38 : 375.

Электрохимическое модифицирование Bi_2Te_3 и гетероструктур $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ адатомными слоями Pb

А. С. Боковец¹, Е. Н. Анискевич¹, Г. А. Рагойша², Е. А. Стрельцов¹

¹Белорусский государственный университет,

²НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь,

e-mail: alexeibokovets@gmail.com

Наноструктурирование является одним из наиболее перспективных путей достижения высоких термоэлектрических характеристик материалов на основе теллуридов металлов [1, 2]. В докладе рассматриваются подходы к наноинженерии теллуридов висмута и свинца, основанные на электрохимическом осаждении адатомных слоев Pb на Bi_2Te_3 и гетероструктуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$. Нами установлено, что катодное осаждение Pb при потенциале, большем равновесного потенциала $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$, протекает на теллуриде висмута как электрохимическая реакция, ограниченная формированием одного атомного слоя продукта (адатомного слоя), подобно электроосаждению адатомного слоя на теллур, изученному ранее [3]. Однако свойства атомных слоев Pb на теллуриде висмута и теллуре существенно различаются. В первом случае циклы катодного осаждения и

анодного окисления адатомного слоя Pb протекают относительно обратимо (химически обратимо) при электрохимической необратимости самой катодной реакции. Электрохимическая необратимость поверхностно лимитированной реакции проявляется в том, что прямая и обратная реакции протекают в разных, практически не перекрывающихся областях потенциала (рис.1). Она также проявляется в соответствующем типе эквивалентной электрической схемы, получаемой анализом спектров импеданса (в фарадеевской ветви эквивалентной схемы отсутствует псевдоемкость, характерная для электрохимически обратимых поверхностно лимитированных реакций [4]). В присутствии теллура, поверхностно лимитированное осаждение Pb протекает химически необратимо, что проявляется в непрерывном изменении формы вольтамперограммы от цикла к циклу и является следствием химического взаимодействия между электроосаждаемым адатомным слоем металла и теллуrom.

Реакция, обуславливающая химическую необратимость электроосаждения адатомного слоя Pb на теллур, исследована методом циклической потенциодинамической электрохимической микрогравиметрии на кварцевом кристаллическом датчике изменения массы. На рис. 2 показан необратимый прирост массы электрода в циклах сканирования потенциала Te-электрода при катодном осаждении и анодном окислении адатомного слоя Pb. Значительное увеличение массы происходит в первом цикле, в результате электроосаждения адатомного слоя Pb и последующего превращения части Pb в PbTe. В последующих циклах масса продолжает прирастать, хотя и в меньшей степени, чем в первом. Трансформация адатомных слоев Pb в слой наноразмерного теллурида свинца приводит к необратимому изменению электрохимического отклика поверхностно лимитированного осаждения Pb (рис. 1). На циклической вольтамперограмме в дополнение к общему пику катодного осаждения адатомных слоев Pb на Bi_2Te_3 и на Te (пик около $-0,2$ В), проявляется и нарастает от цикла к циклу отдельный пик около $-0,15$ В, соответствующий катодному осаждению адатомного слоя Pb на PbTe, сформированного в результате взаимодействия адатомного слоя Pb с теллуrom. Появление данного пика оказалось также ценным индикатором, позволяющим выявлять присутствие примеси теллура в теллуриде висмута (наноразмерные теллурид висмута и теллур практически не различимы по рентгеновской дифракции).

Таким образом, лимитированное поверхностно электроосаждение адатомных слоев Pb на теллурид висмута представляет интерес, в первую очередь, как средство поверхностного модифицирования атомами Pb слоистой структуры теллурида висмута, а аналогичный процесс на теллуре

– как средство контролируемого на уровне атомных слоев формирования наноразмерного PbTe и гетероструктур $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$.

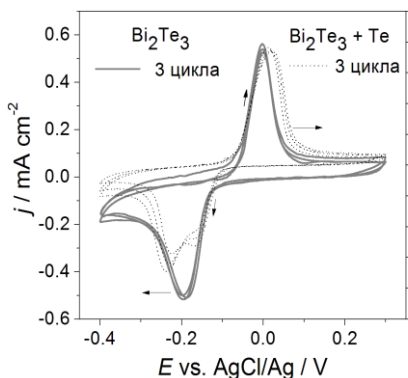


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$ электродов в процессах катодного осаждения и анодного окисления атомных слоев Pb

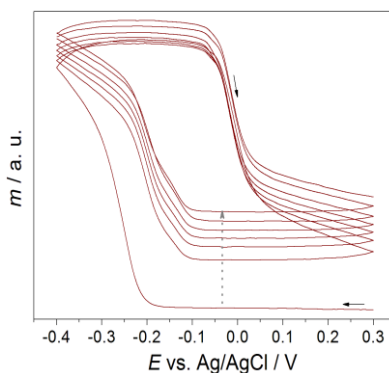


Рис.2. Массограмма Te-электрода в циклах катодного осаждения и анодного окисления атомных слоев Pb

Список литературы

1. L. D. Hicks [et al.]. Phys. Rev. B. (1993) 47 : 12727.
2. K. Biswas [et al.]. Nature (2012) 489 : 414.
3. P. V. Chulkin [et al.]. J. Solid State Electrochem. (2015) 19 : 2511.
4. G. A. Ragoisha. Electroanalysis (2015) 27 : 855.

Фотокоррозионная устойчивость пленочных фотоэлектродов оксосульфида висмута в водных растворах

Е. А. Бондаренко, А. В. Мазаник, Е. А. Стрельцов
Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, e-mail: bondarenea@mail.ru

Недавно нами был обнаружен уникальный эффект гигантской квантовой эффективности (Y) генерации катодного фототока (ГКЭГКФ) для пленочных фотоэлектродов оксосульфида висмута (ОСВ) при их освещении видимым светом [1]. В растворе, содержащем окислитель (например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), при катодной поляризации фотоэлектродов величина Y достигает $\sim 2500\%$. Эффект ГКЭГКФ начинает проявляться при определенной концентрации окислителя в растворе ($c > 10^{-3}$ М для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), выступающего в роли акцептора фотоэлектронов. Причина anomalно высоких значений Y связана с возможностью участия в

фотоэлектрохимическом (ФЭХ) процессе электронов из внешней цепи за счет резкого уменьшения сопротивления пленки полупроводника при ее освещении. Цель данной работы заключалась в дальнейшем выяснении механизма эффекта ГКЭГКФ, а также исследовании фотокоррозионной устойчивости пленок ОСВ в водных растворах, содержащих редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и I_3^-/I^- .

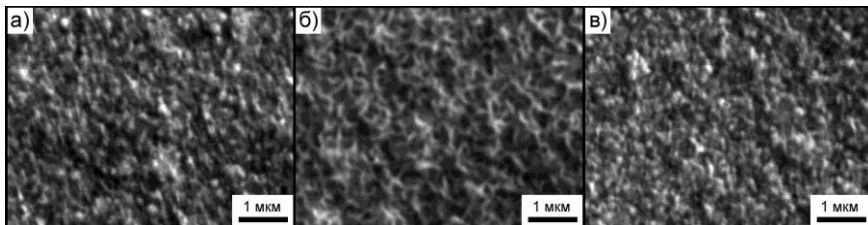


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности пленок оксосульфида висмута: а) исходный образец; б), в) после протекания ФЭХ процесса в растворах: 0,025 М I_2 + 0,05 М KI + 0,1 М K_2SO_4 (б) и 0,05 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,05 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,1 М K_2SO_4 (в).

Потенциостатическая поляризация электродов при $E = -0,2$ В (отн. потенциала разомкнутой цепи) 30 мин в условиях освещения ($\lambda = 465$ нм, $I = 0,15$ мВт/см²)

Как видно из рисунка, микроструктура поверхности фотоэлектродов, после протекания ФЭХ процесса, остается практически неизменной. Высокая фотокоррозионная устойчивость подтверждается неизменностью рентгеновских дифрактограмм и спектров комбинационного рассеяния исходных образцов и образцов, подвергшихся ФЭХ процессу.

Список литературы

1. Е. А. Bondarenko [et al.]. *Advanced Materials* (2017) 29 : 40.

Влияние добавки золя SnO_2 в растворы электрохимического осаждения меди, цинка, никеля на процессы электрокристаллизации металлов

А. О. Конаков¹, Т. Н. Воробьева^{1,2}, А. В. Волкова¹,
А. М. Мальтанова², Н. Шарнагл³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ Физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

³Центр материалов и поверхностных исследований, Гештрахт, Германия
e-mail: artjom7777@rambler.ru

Электрохимическое осаждение металлов из коллоидных электролитов – перспективный, но малоизученный способ регулирования структуры

покрытий. В отличие от покрытий, осаждаемых из электролитов-суспензий, содержащих ультрадисперсные частицы алмаза, корунда, оксида вольфрама и др., наночастицы оксидов в золе, обладая высокой поверхностной энергией, равномерно адсорбируются на растущей поверхности, хорошо зарастают выделяющимся на катоде металлом, модифицируя структуру растущих покрытий. Показано, что введение мизерных количеств золя диоксида олова ($\sim 0,5$ г/дм³) в слабощелочные пирофосфатные электролиты меднения, цинкования, никелирования в определенных условиях электроосаждения позволяет получать особо мелкозернистые плотные покрытия с повышенной защитной способностью [1–3]. Причины такого влияния золя как универсальной блескообразующей добавки в электролиты неясны.

В данной работе выявлена природа влияния золя SnO₂, введенного в слабощелочные пирофосфатные растворы электрохимического осаждения меди, цинка, никеля, на процессы электрокристаллизации металлов, для чего проведен анализ предыдущих публикаций авторов [1–5] и новых экспериментальных данных о стабилизации золя в электролитах и поведении наночастиц диоксида олова на катоде в процессах роста покрытий.

Золь SnO₂с размером наночастиц 2–5 нм получали методом аммиачного гидролиза SnCl₄·5H₂O с последующим диализом [1]. Ранее было показано, что наночастицы золя, судя по данным рентгено- и электронографического исследования [4] аморфны, а по данным ИК-спектроскопии [5] состоят из ядра (SnO₂) и оболочки SnO_{2-x}(OH)_{2x}. Несмотря на аморфное состояние, они обладают фотокаталитической активностью, обеспечивая восстановление золота(III) из раствора золотохлористоводородной кислоты под действием УФ-облучения [4]. Недавно нами был также обнаружен эффект фотоиндуцированного восстановления ионов меди в присутствии сульфосалицилат-ионов, которые, по-видимому, могут выполнять функцию акцептора фотодырок.

Установлено, что золь устойчив в слабощелочных растворах в присутствии стабилизирующих пирофосфат-ионов. Показано, что наночастицы SnO₂ имеют отрицательный заряд и его наибольшая по абсолютному значению величина достигается при pH 9,2 (рис. 1), что определяет выбор соответствующих электролитов для электрохимического осаждения металлов в присутствии добавки золя. Стабильность наночастиц золя по отношению к агрегации и коагуляции, а также положительное влияние золя на микроструктуру покрытий зависят также от содержания SnO₂ в электролитах (оптимально 0,25–0,50 г/дм³).

В процессах электровосстановления ионов металлов происходит адсорбция наночастиц золя на поверхности катода и растущего покрытия, что вызывает смещение электродного потенциала начала восстановления в

область больших (менее отрицательных) значений [2]. Кроме того, адсорбирующиеся наночастицы играют роль центров электрокристаллизации, изменяя механизм зародышеобразования и способствуя образованию мелкозернистых особо плотных пленок металла [1–3].

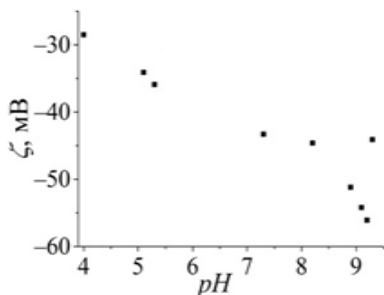


Рис. 1. Зависимость дзета-потенциала золя SnO₂ от pH электролита

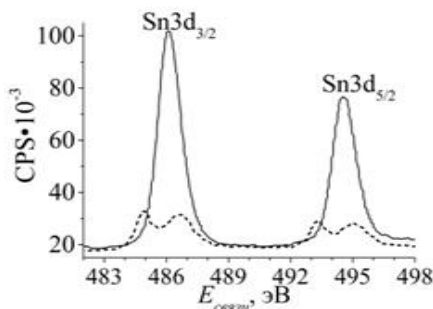


Рис. 2. РФЭ-спектр Sn 3d поверхности никелевого покрытия до (сплошная линия) и после (пунктир) ионного травления

По данным элементного анализа содержание включаемого в осаждаемые покрытия SnO₂ крайне мало (< 1 %), что обусловлено не только малой концентрацией золя в электролите, но и вытеснением диоксида олова на поверхность покрытий в процессе электрокристаллизации. Это подтверждают результаты РФЭС-исследования, свидетельствующие, как правило, о большем содержании олова именно на внешней поверхности покрытий. Так, в спектре поверхности никелевого покрытия обнаруживается пики Sn 3d_{5/2} и Sn 3d_{3/2} энергией связи [6], соответствующей SnO₂ (рис. 2). После ионного травления покрытия на глубину в несколько нанометров интенсивность поглощения уменьшается и в спектре появляется максимум, соответствующий олову в нулевой степени окисления, что указывает на возможное электровосстановление олова(IV) в наночастицах, включенных в приповерхностный слой металла.

Все эти факты свидетельствуют об электрокаталитическом действии адсорбированных наночастиц золя.

Список литературы

1. Т. Н. Воробьева, А. О. Конаков, Д. И. Насонова. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск: БГУ (2016) 12 : 76.
2. Т. Н. Воробьева, А. О. Конаков, Е. В. Костенко [и др.]. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск: БГУ (2017) 13 : 225.

3. Т. Н. Воробьева, А. О. Конаков. Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия (2017) 2 : 36.
4. А. М. Мальтанова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск: БГУ (2013) 9 : 104.
5. А. О. Konakov, T. N. Vorobyova, H. M. Maltanova. 4-th Int. Sci. Conf. "Advances in Synthesis and Complexing": Moskow, RUDN (2017) 2. : 105.
6. J. Fang [et al.]. RSC Advances (2013) 3 : 18791.

BiOBr фотоэлектроды с различной скоростью переноса электронов и дырок в раствор: эффект укладки пластинчатых кристаллитов и природы редокс-системы

М. Е. Козыревич, Н. В. Малащенко, Е. А. Стрельцов

Белорусский государственный университет, *e-mail: mkozyrevich@gmail.com*

В последнее десятилетие оксогалогениды висмута BiOX (где X = Cl, Br, I) привлекают значительное внимание, прежде всего, в качестве перспективных полупроводниковых фотокатализаторов [1, 2]. Широкое использование BiOX в фотокатализе связано с возможностью получения порошков с чрезвычайно развитой поверхностью, экологическим фактором (отсутствием токсичности соединений), а также легкостью синтеза (большинство способов получения BiOX основаны на гидролизе солей висмута). При фотокатализе в основном используются порошки (значительно реже пленки или слои). В водном растворе, каждая полупроводниковая частица выступает в виде короткозамкнутого фотоэлектрохимического (ФЭХ) элемента, на котором протекают сопряженные анодные (окислительные) и катодные (восстановительные) процессы с участием фотогенерированных зарядов. Фотодырки, а также различные активные частицы и молекулы ($\text{OH}\cdot$, O_2^- , $\text{NO}_2\cdot$, H_2O_2 и др.) окисляют загрязняющие воду органические вещества вплоть до CO_2 .

Чтобы обеспечить эффект фотокатализа, необходимо, в первую очередь, получить «отдельную» наночастицу с высокой ФЭХ активностью. Если фотокатализу с использованием BiOX посвящено огромное количество работ (причем число таких публикаций продолжает непрерывно расти), то направлению, связанному с использованием BiOX в солнечных ячейках, уделено значительно меньше внимания. Такой дисбаланс, связан со следующими обстоятельствами. В солнечном элементе, в отличие от короткозамкнутого, необходимо обеспечить *направленное* движение фотозарядов через BiOX фотоэлектрод, представляющий собой слой, случайным образом упакованных и хаотично

контактирующих между собой кристаллитов. Оксогоалогениды висмута BiOX обладают слоистым строением со следующим расположением атомных слоев: $[\text{X}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{X}]$, при котором каждый атом висмута окружен 4 атомами кислорода и 4 атомами галогена. Указанные атомы связаны прочными ковалентными связями, в то время как между слоями из атомов галогенов действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Поэтому легче всего получают пластинчатые кристаллиты с плоскостями $\{001\}$, поверхность которых образована атомами галогена. Яркое выраженное слоистое строение BiOX способствует проявлению сильной анизотропии свойств. В частности, установлено, что электропроводность параллельно плоскости $\{001\}$ значительно выше, чем в перпендикулярном направлении.

Цель данной работы заключалась в исследовании зависимости ФЭХ поведения (величины и знака фототока) BiOBr фотоэлектродов в водных растворах, содержащих различные редокс-системы, от степени текстурирования полупроводника и ориентации пластинчатых кристаллитов относительно проводящей подложки. В качестве последней использовали проводящие стекла на основе оксида индия–олова (*indium–thin oxide* – ИТО). Для получения слоев BiOBr нами были использованы два метода.

По первому методу проводили электрохимическое осаждение BiOBr на поверхность ИТО из водного раствора состава: 0,1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 2 М KBr + 50 мМ 1,4-бензохинона (рН 2,16). Процесс осуществляли в потенциостатическом режиме при $E = -0,1$ В (отн. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$). Образование слоя BiOBr происходило вследствие повышения рН в приэлектродной зоне катода (в результате восстановления 1,4-бензохинона), с последующим гидролизом комплекса $[\text{BiBr}_4^-]$. По второму способу предварительно получали коллоид BiOBr в ацетоне. Для этого готовили водный раствор состава: 0,1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 2 М KBr (рН 2,11). При разбавлении дистиллированной водой образовывалась суспензия беложелтого цвета, которую декантировали, полученный порошок промывали дистиллированной водой и диспергировали в ацетоне (10 мг BiOBr на 75 мл ацетона) ультразвуком до коллоидного состояния. Электрофоретическое осаждение коллоидных частиц BiOBr проводили при напряжении 20 В на аноде.

Слои BiOBr , полученные двумя методами, характеризуются разной укладкой пластинчатых кристаллитов и ФЭХ поведением: электрохимические слои генерируют анодный фототок, а электрофоретические – катодный (рис.). Показано, что скорости перехода фотозарядов в раствор и соседние кристаллиты определяются состоянием поверхности BiOBr , природой редокс-системы и ориентацией пластинчатых кристаллитов друг относительно друга и ИТО.

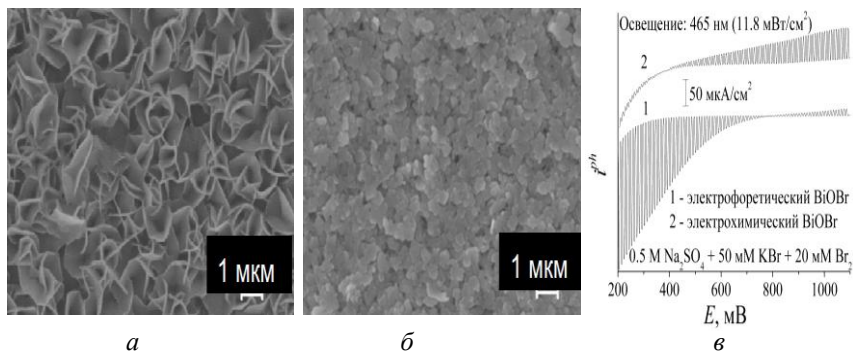


Рис. Электронно-микроскопические изображения (*а*, *б*) поверхности слоев BiOBr и поляризационные кривые (*в*) электродов, сформированных электрохимическим (*а*) и электрофоретическим осаждением (*б*) при периодическом освещении

Список литературы

1. Jie Li [et al.]. *Nanoscale* (2014) 6 : 8478.
2. LiqunYe [et al.]. *Environ. Sci.: Nano* (2014) 1 : 90.

Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах

Д. П. Милешко

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия,
e-mail: mileskho.leon@yandex.ru

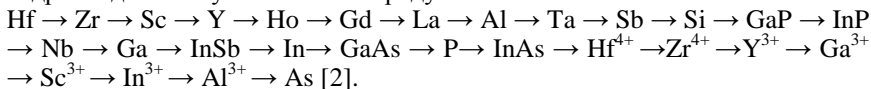
Впервые термодинамическая оценка действия легирующих добавок, содержащихся в танталовом аноде, была проведена Ю. П. Шишкиным [1]. В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП). Определение СЭП для электродов, отделенных анодными оксидами смешанных составов от многокомпонентных электролитов, содержащих органический растворитель с добавками воды, является сложной проблемой, которая до сих пор не решена. Кроме того, так как электродный потенциал системы анод – анодный оксид зависит от активности индивидуальных ионов, то он не имеет определенного термодинамического значения. Поскольку же анодные реакции протекают на межфазных границах, то применение классического подхода представляется неправомерным.

Поэтому в настоящей работе для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций был принят обычный и более точный критерий – абсолютная величина изменения энергии Гиббса:

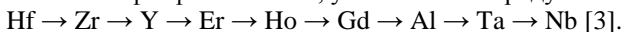
$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

где: ΔH_{298}° – изменение стандартной энтальпии; ΔS_{298}° – изменение стандартной энтропии.

Установлено, что реакционная способность по отношению к гидроксид-ионам уменьшается в ряду:



Показано, что реакционная способность вентильных металлов по отношению к фосфат-анионам, уменьшается в ряду:



Мера химического сродства кремния с анионами многокомпонентных электролитов на основе этиленгликоля с добавками воды увеличивается в следующем порядке: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{B(OH)}_4^- \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- [4].$

Таким образом, доказана возможность применения термодинамического моделирования для установления механизмов электролитического анодирования металлов и полупроводников.

Список литературы

1. Ю.П.Шишкин. Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали (1972) 2(27): 63.
2. Л.П.Милешко, С.П.Авдеев, В.А. Никитенко. Физика и химия обработки материалов (2008) 1:55.
3. А. С.Хлебинская, Л. П.Милешко, А. И. Королева. Физика и химия обработки материалов (2016) 2 : 58.
4. Л. П. Милешко, А. Н. Королев. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ (2009).

Изучение химического растворения пленки диоксида марганца методом дискового электрода с кольцом

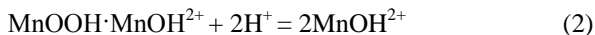
Г. А. Цагарели, Ш. М. Махатадзе, М. В. Соселия, Н. Г. Майсурадзе
ТГУ, Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. И. Агладзе,
Тбилиси, Грузия, e-mail: gitsagareli@gmail.com

Тонкие пленки диоксида марганца (ДМ) проявляют свойства необходимые для создания электрохимических суперконденсаторов [1]. Механизм действия пленки ДМ обусловлен протекающей в твердой фазе быстрой, обратимой реакции со сменой степеней окисления марганца. Пленки должны выдерживать большое количество разрядно-зарядных циклов и обладать механической и химической стойкостью.

В настоящей работе поведение пленки в различных растворах изучали методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) из платины. Пленку ДМ электрохимически осаждали на поверхность платинового диска из раствора $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при потенциале 1,2 В относительно ртути-сульфатного электрода сравнения и температуре 25 °С. На кольцевом электроде устанавливали потенциал равный 0,08 В, при котором возможно восстановление ионов Mn^{3+} . Скорость вращения электрода равнялась 650 об/мин. В растворах, содержащих только лишь H_2SO_4 или MnSO_4 , пленка ДМ не растворялась и на кольце не наблюдали катодного тока. Если же раствор содержал H_2SO_4 и MnSO_4 одновременно, то происходило растворение пленки ДМ и на кольце появлялся катодный ток восстановления ДМ. При сравнительно малых концентрациях ионов Mn^{2+} в растворе величина катодного тока, а, следовательно, и скорость растворения ДМ пропорционально возрастала с ростом концентрации ионов Mn^{2+} . Однако, при дальнейшем ее увеличении катодный ток на кольце все меньше зависел от концентрации ионов Mn^{2+} , стремясь к пределу. Такое поведение можно объяснить хемосорбцией ионов Mn^{2+} на поверхности ДМ и представить этот процесс в виде уравнения:



В кислых растворах далее происходило растворение адсорбированных частиц:



В работе [2] обосновывается стабильность частицы MnOH^{2+} в водном растворе.

При достижении предельного заполнения поверхности ДМ на дисковом электроде хемосорбированными частицами повышение концентрации ионов Mn^{2+} в растворе уже не должно сказываться на скорости химического растворения ДМ, что и наблюдали на опыте. Об этом же свидетельствует постепенное уменьшение зависимости тока на кольце от увеличения угловой скорости вращения электрода.

Увеличение концентрации H_2SO_4 вызывало пропорциональное увеличение катодного тока восстановления ионов Mn^{3+} на кольце. Порядок реакции, рассчитанный по тангенсу наклона логарифмической зависимости тока на кольце от концентрации H_2SO_4 , оказался близким к единице, что соответствует уравнению (2).

В условиях эксперимента коэффициент эффективности ВДЭК близок к теоретической величине $N = 0,4$, т. е. 40 % частиц, образующихся на диске, достигают кольца. Для расчета скорости химического растворения ДМ можно воспользоваться формулой

$$V = \frac{1,25 i}{nFS},$$

где i – ток на кольце; n – число электронов, расходуемое на образуемую частицу; F – постоянная Фарадея; S – площадь диска.

Теория ВДЭК разработана для электрохимических процессов, протекающих на дисковом электроде, и в случае, когда 40 % образуемых на диске частиц достигают кольца, численный коэффициент должен равняться 2,5. Однако в нашем случае восстановителем выступает не электрод, а ионы Mn^{2+} из раствора, уравнение (1). Таким образом, половина ионов Mn^{3+} , достигающих кольца, поступает из раствора, поэтому численный коэффициент вдвое меньше обычной величины и равняется 1,25.

Из наклона графика зависимости скорости растворения ДМ от температуры была определена энергия активации процесса растворения ДМ, которая оказалась равной 25 кДж/моль. По всей видимости, скорость процесса химического растворения ДМ в основном определяется диффузией.

При увеличении толщины пленки сильно возрастает скорость растворения ДМ. ДМ является пористым веществом, поэтому повышение его массы ведет к увеличению истинной поверхности. Отсюда следует, что скорость процесса растворения ДМ определяется диффузией ионов Mn^{3+} в глубь раствора. Диффузия других частиц, участвующих в реакции (ионов Mn^{2+} или H^+), должна зависеть только лишь от геометрической площади дискового электрода, а не от его истинной поверхности, т. е. массы электрода.

Работа осуществлена при финансовой поддержки Грузинского Научного Национального Фонда им. Шота Руставели в рамках гранта №FR17_478, «Получение нанопленок и суспензии диоксида марганца модифицированного железом для суперконденсаторов».

Список литературы

1. W. Wei, X. Cui, W. Chen, D. G. Iveg. Chem. Soc. Rev. (2011) 40 : 1697.
2. C. F. Wells. Nature (1965) 205 : 693.

Роль 1,4-бутиндиола в процессе электровосстановления Sn(II) и Ag(I) с образованием сплава Sn-Ag эвтектического состава

М. А. Шикун¹, О. Н. Врублевская², Т. Н. Воробьева¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: mariawerner21@gmail.com

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Сплав олово–серебро эвтектического состава (3,5 масс.% Ag) востребован при сборке изделий электронной техники, приборов, для соединения медных труб в холодильных установках и др., поскольку имеет низкую $T_{пл}$ (221 °С), хорошие эксплуатационные характеристики и малую токсичность [1, 2]. В принципе, получить эвтектику Sn–Ag можно путем совместного электрохимического восстановления Sn(II) и Ag(I) в водных растворах, что проще и дешевле, чем металлургическими методами. Проблема заключается в склонности соединений Sn(II) к гидролизу, а соединений Ag(I) – к восстановлению в объеме растворов, что делает необходимым использовать водные электролиты с $pH < 2$ или с $pH > 9$ и вводить в них антиоксиданты, например, гидрохиноны, катехолы. Кроме того, из-за высокого положительного значения электродного потенциала серебра крайне трудно ограничить содержание Ag в сплаве. Авторами доклада ранее [3] предложен стабильный раствор с $pH 1,1$ состава (моль/дм³): SnSO₄ – 0,1, AgNO₃ – 0,005, CS(NH₂)₂ – 0,053, H₂SO₄–0,005, гидрохинон – 0,0045 и 1,4-бутиндиол – 9,8 ммоль/дм³. Введение добавки 1,4-бутиндиола (БД), обеспечило, в отличие от известных электролитов, осаждение покрытий из сплава Sn–Ag с пониженной массовой долей серебра 7,8–3,7 % (что близко к составу эвтектики) и отсутствие образования дендритов.

Цель данной работы – анализ характера влияния БД на процессы совместного и раздельного восстановления Sn(II) и Ag(I), на микроструктуру покрытий в предложенном растворе. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучали поведение медного электрода с барьерным слоем Ni–P в электролите полного состава, без и с БД, а также для сравнения – в электролите в присутствии лишь одного из ионов Sn(II) или Ag(I). Использовали хлорсеребряный электрод сравнения и измерительный платиновый электрод, скорость развертки потенциала 2 мВ/с. Микроструктуру покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ЦВА исследование показало, что введение БД в раствор соли олова приводит к небольшому смещению потенциала начала восстановления Sn(II) от –0,63 до –0,61 В и уменьшению плотности катодного тока (рис. 1,

a). Плотность катодного тока восстановления ионов серебра в электролите в отсутствие соли олова в десятки раз меньше, чем ионов олова (рис. 1, *б*). На катодной ветви ЦВА кривой наблюдается плато предельного диффузионного тока. Введение БД в электролит, не содержащий Sn(II), приводит к существенному смещению потенциала начала восстановления серебра(I) в область больших потенциалов (от $-0,36$ до $-0,27$ В), при этом незначительно уменьшается плотность катодного тока восстановления Ag(I), которое, как и в предыдущем случае протекает на предельном диффузионном токе (рис. 1, *б*).

Совместное восстановление Sn(II) и Ag(I) независимо от наличия в растворе БД происходит с эффектом деполаризации по отношению к восстановлению как Sn(II), так и Ag(I), причем этот эффект гораздо ярче выражен в присутствии БД (рис. 1, *в*). Эффект деполаризации можно объяснить образованием интерметаллического соединения Ag_3Sn , обнаруженного в получаемых покрытиях методом рентгенофазового анализа. Образование интерметаллида подтверждается также наличием пика на катодной ветви ЦВА кривой при $-0,37$ и $-0,33$ В (в отсутствие и в присутствии БД в электролите, соответственно).

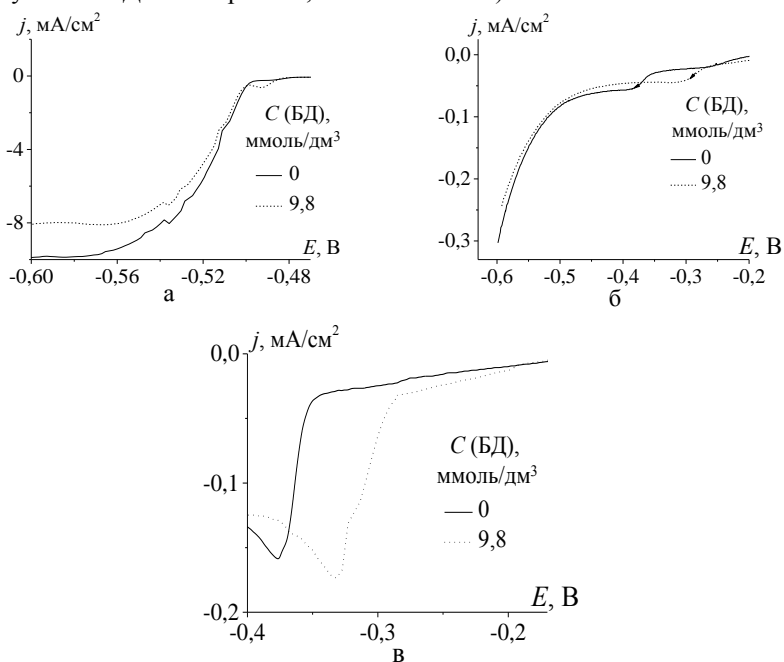


Рис. 1. Катодные ветви ЦВА-кривых для растворов в присутствии: *a* – ионов Sn(II), *б* – ионов Ag(I), *в* – ионов Sn(II) и Ag(I)

По данным СЭМ исследования введение БД в электролит вызывает существенное уменьшение размеров зерен сплава (рис. 2).

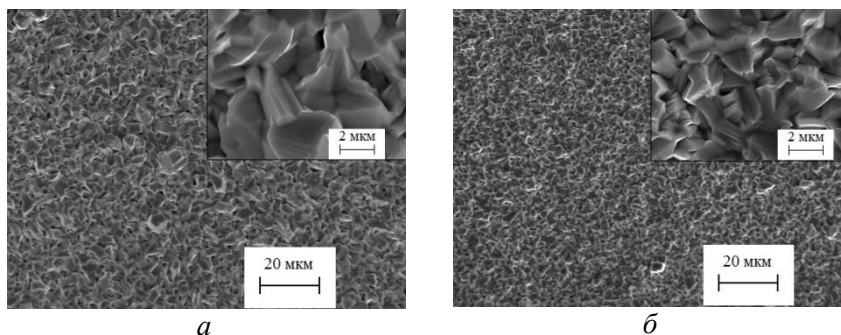


Рис. 2. СЭМ фото поверхности сплава Sn–Ag, полученного из раствора:
a–в отсутствие БД *б*– в присутствии БД ($9,8 \text{ ммоль/дм}^3$)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что БД влияет как на кинетику восстановления ионов Sn(II) и Ag(I), так и на микроструктуру покрытий. Эти факты согласуются с данными работы [4], в которой указано, что БД выполняет функции блескообразователя и лиганда, в нашем случае, по-видимому, обеспечивающего формирование смешанных БД-тиомочевинных комплексов, как с ионами серебра, так и с ионами олова(II).

Список литературы

1. W. R. Osorio[et al.]. J. Alloys Comp. (2013) 572 : 97.
2. L. X. Wei, A. Haseeb, G. Yingxin. ASQED, 4th Asia Symp.IEEE (2012) : 291.
3. О. Н. Врублевская [и др.]. Химия БГУ (2018) 1 : (в печати).
4. G. I. Medvedev, A. A. Rybin, N. A. Makrushin. Russ. J. Appl. Chem. (2012) 85 : 1163.

CHEMISTRY OF SURFACE AND THIN FILMS

TiO₂/epoxy composites as effective anticorrosion coatings for steel

E. A. Ovodok¹, H. M. Maltanova¹, S. K. Poznyak¹, M. I. Ivanovskaya¹,
U. S. Shendziukou¹, N. Scharnagl², V. Spacek³

¹Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus, *e-mail: ovodok@bsu.by, annamaltanova@gmail.com*

²Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Centre for Materials and Coastal Research
GmbH, Geesthacht, Germany

³Synpo Research Institute, Pardubice, Czech Republic

Epoxy resins are thermosetting polymers which have been widely used in different fields including anticorrosive protection [1]. Incorporation of nanoparticles in epoxy matrix can enhance corrosion resistance as well as improve optical, thermal and mechanical properties of the epoxy coatings [2]. Among different nanoparticles used as additives for epoxy resins, TiO₂ is the most perspective owing to unique properties, relative low cost and wide-spread application. The purpose of present work was to prepare TiO₂/epoxy coatings on steel and to study the influence of TiO₂ additive on anticorrosive properties of the coatings.

In the experiments, commercially available water-based epoxy resin CHS-Epoxy 200v55 and Telalite 180 amine hardener were used for preparation of the epoxy coatings. The TiO₂ particles were fabricated according to the method described in [3]. TiO₂/epoxy composite coatings with 0.5, 1 and 2 wt.% of TiO₂ were prepared by adding an appropriate amount of TiO₂ particles into the epoxy resin followed by mechanical dispersing and then addition of the curing agent. The obtained mixture was deposited onto steel plates using casting blade method.

The resultant cured coatings with a thickness of $60 \pm 3 \mu\text{m}$ were partly transparent, non-porous and demonstrated excellent adhesion to steel surface. The distribution of TiO₂ particles in the cured epoxy matrix was studied by SEM and EDX mapping. In addition, RAMAN spectroscopy was applied for characterization of 3D distribution of titania particles in the coatings. TiO₂ particles were found to be rather uniformly distributed in epoxy network. The corrosion resistance of the epoxy coatings modified with TiO₂ nanoparticles was investigated by standard salt spray test. Unmodified epoxy coatings were failed with rust formation after 24 h. Incorporation of TiO₂ particles into polymer matrix increased the corrosion resistance of the epoxy coating up to 96 h.

In conclusion, the epoxy coatings loaded with TiO₂ nanoparticles were deposited onto steel substrate by casting blade technique. The addition of TiO₂ to epoxy resin led to the enhance of anticorrosion performance of the coatings.

References

1. F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park. *J. Ind. Eng. Chem.* (2015) 29 : 1.
2. T. S. Radoman [et al.]. *Materials and Design* (2014) 62 : 158.
3. E. Ovodok [et al.]. *Materials Today: Proceedings* (2017) 4 : 11526.

Investigation of the lateral arrangement of phospholipid monolayers with respect to the adsorption of hyaluronan

D. C. F. Wieland

Helmholtz Zentrum Geestacht, Max-Planck- Straße 21502 Geestacht, Germany
e-mail: Florian.wieland@hzg.de

The unmatched tribological performance of articulated joints is due to both the properties of the cartilage itself and the assumed self-organization of the molecules in the synovial fluid (SF) and at the surface of cartilage [1]. The components of the SF account for the response of synovial tribological system to different load and shear conditions by re-structuring and thereby providing extremely low friction coefficients under low and high pressures up to several tens of MPa and different shear rates [2]. It is known that phospholipids form lamellar structures on cartilage surfaces and are able to reduce friction and wear [3]. The question is open how these structures are influenced by the adsorption of the biopolymer hyaluronan (HA) as it is one of the main components of the SF.

To elucidate interaction between phospholipids and hyaluronan, we performed x-ray reflectivity and grazing incidence diffraction measurements on Langmuir layers of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) and investigated how the adsorption of HA changes the arrangement of the lipids. We varied the molecular weight (MW) of hyaluronan and the salt concentration in the subphase, in order to determine the influence of these parameters of the interaction. Our data indicate that the adsorption of HA to DPPC monolayer strongly decreases with the increase in the MW of HA. Further divalent ions in the subphase strongly enhanced the binding of HA to DPPC. 4

References

1. J. Klein. P. I. Mech. Eng J-J. Eng. (2006) 220 (J8) : 691.
2. S. Lee, N. D. Spencer. Science (2008) 319 (5863) : 575.
3. B. A. Hills. Int. Medicine J. (2002) 32 (5–6) : 242.
4. D. C. F. Wieland [et al.]. Soft Matter. (2016) 12 : 729.

Оценка развитости поверхности газочувствительных оксидных материалов с помощью фрактальной размерности

Н. Е. Боборико

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: boboriko@bsu.by

Поверхность оксидного материала, а, следовательно, и гетерофазная граница оксидный материал – воздушная среда не является плоской. Рельеф данной поверхности определяется как химическим составом

композита, так и методом его получения. Наличие развитого рельефа поверхности оксидного материала играет значительную роль в улучшении газочувствительных характеристик композита, поскольку приводит к увеличению фактической площади контакта детектируемых молекул с активными центрами на поверхности оксидов, тем самым улучшая рецепторную функцию газочувствительного материала. Удобным подходом для оценки развитости поверхности оксидного материала является ее представление в виде фрактала, поскольку данный подход является инвариантным по отношению к измерительному масштабу [1]. Реальная поверхность оксида является броуновской поверхностью, т. е. неровности на данной поверхности распределены случайным образом. Развитость поверхности может быть численно оценена с помощью фрактальной размерности, или размерности Хаусдорфа–Безиковича. Для фрактального объекта эта размерность строго больше его топологической размерности. В частности, значение данной величины для поверхности оксидного материала должно лежать в диапазоне от двух до трех, причем тем больше двух, чем более развита поверхность композита.

Определение фрактальной размерности поверхности проводили методом малоуглового рассеяния нейтронов (ЛНФ ОИЯИ, Дубна, Россия). При рассеянии нейтронов на фрактальных объектах интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна абсолютному значению вектора рассеяния q в отрицательной степени α , т.е. $I(q) \sim q^{-\alpha}$. Показатель степени α заключает в себе информацию о фрактальной размерности D объекта, на котором происходит рассеяние. В случае поверхностных фракталов $\alpha = 6 - D$ [2].

Были исследованы оксидные материалы $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, полученные золь-гель методом, прошедшие температурную обработку при 450°C в течение двух часов, с различным содержанием оксида молибдена. Как было показано ранее [3], данные материалы могут быть использованы для формирования газочувствительных слоев химических газовых сенсоров. Введение оксида молибдена в диоксид титана приводит к увеличению выходного сигнала сенсора при детектировании водорода [4].

Как следует из анализа зависимостей интенсивности малоуглового рассеяния от вектора рассеяния для диоксида титана TiO_2 и композитов $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ с содержанием оксида молибдена 1 и 10 мол.% (рис.), увеличение количества оксида молибдена в композите приводит к формированию более развитой поверхности оксидного материала – значение фрактальной размерности увеличивается от 2,06 для TiO_2 до 2,25 для композита $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (10 мол.% MoO_3) (таблица).

Степень развитости поверхности оксидного материала не является единственным критерием, определяющим газочувствительную активность композита, но служит важной характеристикой структуры материала. Формирование более развитой поверхности оксидного композита

улучшает рецепторную функцию материала, что приводит к увеличению выходного сигнала сенсора при детектировании газа.

Значение фрактальной размерности в зависимости от состава композита

Состав оксидного материала	Значение фрактальной размерности
TiO ₂	2,06
TiO ₂ -MoO ₃ (1 мол.%)	2,17
TiO ₂ -MoO ₃ (10 мол.%)	2,25

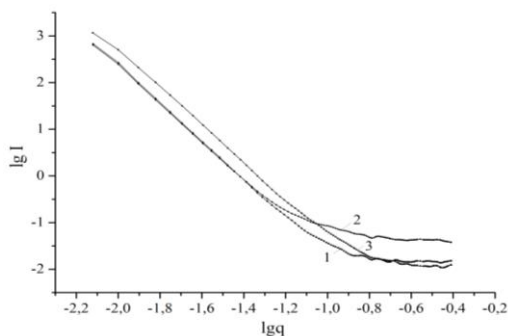


Рис. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов от вектора рассеяния: 1 – TiO₂; 2 – TiO₂-MoO₃ (1 мол.% MoO₃); 3 – TiO₂-MoO₃ (10 мол.% MoO₃)

Таким образом, представление поверхности оксидного материала как фрактала позволяет численно оценить развитость поверхности, которая является одним из параметров, определяющих газочувствительные свойства оксидного композита. Из результатов оценки фрактальной размерности композитов TiO₂-MoO₃ следует, что введение в диоксид титана оксида молибдена приводит к формированию более развитой поверхности оксидного материала, что коррелирует с газочувствительными свойствами данных композитов при детектировании водорода.

Список литературы

1. Н. А. Торхов [и др.]. Физика и техника полупроводников (2009) 43 : 38.
2. A. Yu. Cherny [et al.]. J. Surf. Investig. X-Ray+ (2010) 4 : 903.
3. N. E. Boboriko, D. I. Mychko. Vib. Spectrosc. (2014) 70 : 36.
4. Н. Е. Боборико [и др.]. Доклады НАН (2014) 58 : 75.

Адсорбция паров углеводородов, кетонов, спиртов и воды микропористым углеродным адсорбентом

Н. А. Макаревич^{1,2}, А. В. Черный¹, Н. И. Богданович²,
С. И. Третьяков², Е. А. Лагунова²

¹Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь»,
Минск, Беларусь, e-mail: nikma@tut.by

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В.
Ломоносова, Архангельск, Россия, e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Проведена оценка эффективности действия микропористого наноуглеродного адсорбента при поглощении некоторых органических веществ и воды. Дана его адсорбционная характеристика и изучена кинетики адсорбции $A_\tau = f(\tau)$ с получением констант скоростей и коэффициентов диффузии адсорбатов.

Нанопористый активный уголь (АУ) получен из черного щелока сульфатной варки древесины крупнотоннажного целлюлозно-бумажного производства (Архангельский ЦБК) методом термохимической активации [1, 2]. АУ отличается смешанной микро-, супер- и мезопористой структурой и пригоден для работы в газовых и жидких средах: воздушные фильтры, очистка питьевой воды и сточных вод, очистка алкоголя, электродные материалы для суперконденсаторов, фармацевия и др.

Изотерма $A = f(P/P_0)$ низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, распределение пор по размерам АУ, удельная поверхность $S_{уд}$, м²/г получены на сорбтометре ASAP 2020 MP производства США. Общая удельная поверхность $S_{уд,\Sigma}$ АУ рассчитана по методу *Brunauer–Emmett–Teller (BET)* и составила 1710 м²/г, $S_{уд,мезо}$ мезопор по *Barrett–Joyner–Halenda (BJH)*– 774 м²/г, объемы и распределение микропор по размерам (ср. размер $\approx 1,15$ – $1,17$ нм) оценены методами *Horvath–Kawazoe (H-K)* [3].

Изучали кинетику адсорбции предельных углеводородов (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан и *n*-декан), кислородсодержащих органических соединений (этанол, изо-бутанол, *n*-бутанол, ацетон, метилэтилкетон) и воды в неподвижном слое АУ, помещаемого в насыщенные при заданных температурах (293 К и 313К) пары растворителей.

При описании внутридиффузионной кинетики физической адсорбции применяли модель квазигомогенного пористого тела[4]:

$$\dot{A} = \hat{A} \cdot \exp(-k * \tau), \text{ или } \dot{A} = \hat{A} \cdot \exp(-\pi^2 \cdot D * \tau / R^2), \quad (1)$$

где симплекс $E = 1 - a/a_p$, a – текущая, a_p – равновесная адсорбция; k^* – кажущаяся константа скорости адсорбции; B – экспериментальный множитель, зависящий от природы адсорбционной системы; D^* – кажущийся коэффициент внутренней диффузии, м²/с, рассчитываемый по

(2); τ – продолжительность адсорбции, с; R – приведенный радиус шаровых частиц угля, м.

$$k^* = \pi^2 D^* / R^2 \quad (2)$$

По адсорбционной активности A , г/г (максимальные, вблизи к равновесным, значения) адсорбаты располагаются в следующий ряд: n -бутанол < вода < декан << этанол < гептан < гексан < пентан < изобутанол < метилэтилкетон < ацетон. При этом для ряда n -бутанол < вода < декан $A = 20 \div 30$ г/г, для ряда этанол < гептан < гексан < пентан < изобутанол < метилэтилкетон < ацетон $A = 20 \div 30$ г/г. Кроме того, установлено, что величины адсорбции при 303 К практически в 2 раза выше, чем в случае адсорбции при 293 К.

На основании полученных экспериментальных результатов определены: константы скорости адсорбции, коэффициенты диффузии, энергии активации, степени гидрофобности и гидрофильности АУ. Например, при 293 К и 303 К коэффициенты D^* , 10^{-12} м²/с, соответственно равны: для n -пентана 2,22; для n -гексана 2,56 и 0,93; для n -гептана 1,30 и 1,36; для n -декана 1,06 и 1,50.

Список литературы

1. Е. А. Лагунова [и др.]. Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: мат. Межд. науч.-техн. конф., Минск(2014) : 127.
2. Н. И. Богданович [и др.]. Изв. ВУЗ «Лесной журнал» (2012) 1 : 107.
3. Н. А. Макаревич, Н. И. Богданович. Теоретические основы адсорбции: уч. пос. САФУ (2015) : 362.
4. Н. А. Макаревич, Н. И. Богданович, С. И. Третьяков. Химия и хим. технол. (2014) 57 (7) : 108.

Структурные характеристики пленок Ленгмюра-Блоджетт на пористых поверхностях

Г. Б. Мельникова¹, О. Г. Ледвиг²

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь, *e-mail: galachkax@gmail.com*

²Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка», Минск, Беларусь

В настоящее время широко используются тонкие и ультратонкие пленки, в том числе, полимерные, а также ведется разработка принципиально новых композиционных материалов на основе полимерных соединений и наночастиц. Одной из наиболее перспективных

технологий для решения такого рода задач является метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), позволяющий создавать конденсированные упорядоченные мономолекулярные слои полимеров и управлять их структурой, а также конструировать многослойные пленки и композиты с включениями наночастиц, молекулярных комплексов, в том числе и биологически активных.

Модифицирование полиэлектролитной пленкой нафiona различных типов подложек позволяет создавать ион-селективные электроды, сенсоры. В настоящей работе для формирования монослойных пленок нафiona использовали коммерческий продукт раствор перфторированной смолы “*Nafton1100 EW*” (*Sigma-Aldrich*), который представляет собой 5 % суспензию полимера в низших алифатических спиртах и воде. ЛБ-пленку нафiona на поверхность ультрафильтрационной полисульфоновой мембраны наносили с использованием горизонтального типа выделения при сжатии монослоя, достигаемом одновременным движением двух барьеров. Были также выделены композиционные однослойные пленки нафiona, содержащие наночастицы оксида кремний ($d = 30\text{--}50$ нм, *Sigma-Aldrich*). Для определения давления формирования плотного слоя предварительно получали изотермы сжатия монослоя. Экспериментальные исследования проводили на установке «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями» (ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси», Беларусь). Пленки выделяли как на полисульфоновые ультрафильтрационные мембраны (МИФИЛ-ПС, Беларусь), так и на предварительно гидрофилизированные кремниевые подложки (для изучения структуры исходных ЛБ-пленок). Структуру образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 11 A (“*Mickromasch*”, Эстония), жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны не более 10 нм.

Методом АСМ было показано, что пленка нафiona, выделенная при давлении 5 мН/м не образует плотного слоя на поверхности кремниевой подложки. При увеличении давления выделения до 9 мН/м формируется плотный монослой, характеризующийся однородной плотноупакованной пористой структурой, на поверхности пористой полисульфоновой и кремниевой подложек. При разбавлении исходного нафiona этиловым спиртом 1 : 1 (по объему) давление формирования плотной пленки уменьшается до 5 мН/м, при этом уменьшается и толщина выделяемой пленки от 100 до 30 нм. В случае смещения нафiona и суспензии наночастиц оксида кремния в этиловом спирте ($c = 1$ мг/мл) в различных объемных соотношениях с увеличением содержания наночастиц они определяют конечную структуру монослоя, для которой характерно

огибание наночастиц оксида кремния пленкой нафiona. В результате нанесения пленок на поверхность ПС-мембран поры и структурные полимерные неоднородности полимерной мембраны закрываются монослоем нафiona. Значения среднеквадратичной шероховатости уменьшаются, что свидетельствует об образовании однородной поверхности с плотным монослоем, огибающим исходную структуру пористой поверхности (рис. 1).

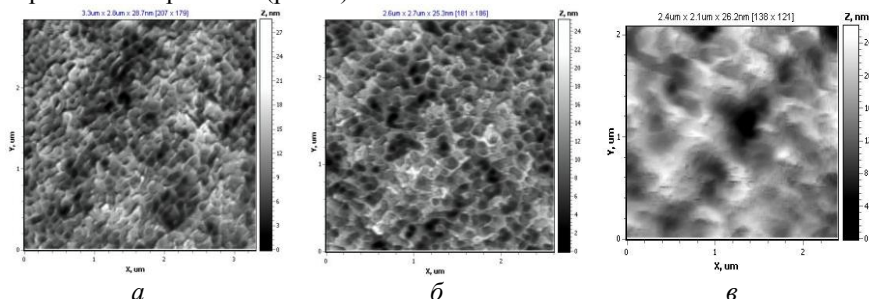


Рис. Структура пленок нафiona и нафiona с оксидом кремния, выделенных на поверхности ПС-мембран: *a* – исходная ПС-мембрана, *б* – ПС / нафion; *в* – ПС / (нафion + SiO₂)

Таким образом, определены условия выделения пленок нафiona монослойных и композиционных, содержащих наночастицы кремния. Установлены поверхностные давления, при которых формируются плотные монослойные ЛБ-пленки, а также методом АСМ изучена их структура как на кремниевых подложках, так и на ПС-мембранах. Полученные образцы могут найти применение как в качестве ион-селективных мембран, так и сенсоров.

Исследование состава светопоглощающих поверхностей на основе электрохимически осажденных покрытий Ni–P

С. С. Перевозников, Л. С. Цыбульская, В. С. Шендюков
НИИ физико-химических проблем БГУ,
Минск, Беларусь, *e-mail: PerevoznikovS@yandex.ru*

Проблема снижения рассеянного фона в оптических приборах особенно актуальна при производстве миниатюрных высокопроизводительных устройств с повышенной разрешающей способностью. Для этих целей используют покрытия, имеющие минимальный коэффициент отражения электромагнитного излучения в интересующем диапазоне длин волн. Покрытия никель–фосфор,

полученные химическим [1] или электрохимическим методом [2], после обработки в растворах минеральных кислот-окислителей приобретают поверхность с низким коэффициентом отражения ($\sim 0,5\%$) в видимой области спектра. Однако для электрохимически осажденных покрытий Ni-P механизм формирования таких поверхностей и их химический состав до сих пор остаются невыясненными.

Цель работы состояла в исследовании фазового состава светопоглощающей пленки, сформированной посредством обработки в окислительной среде покрытий Ni-P, как в исходном состоянии, так и после прогрева в вакууме.

Покрытия Ni-P (5 ат. % P) были получены методом электрохимического осаждения из электролита, разработанного ранее состава [3]. Последующее окисление покрытий Ni-P осуществляли в 4,5 М растворе азотной кислоты. Черный слой отделяли от поверхности покрытия в виде порошка ультразвуковой обработкой в этиловом спирте и сушили при 20 °С до постоянной массы. Поведение черного порошка при прогреве в интервале температур 25–900 °С изучали методами термического анализа и рентгенофазового анализа (РФА).

На дифрактограммах черного порошка в исходном состоянии наблюдается гало в области углов 30–35 градусов и широкий рефлекс при 42–48 градусах, максимум которого совпадает с положением линии Ni(111) в покрытии Ni-P (рис. а). Согласно данным ДСК при прогреве черного порошка в атмосфере азота наблюдается уменьшение его массы с ростом температуры от 25 до 400 °С на 11,4 %, причем наиболее интенсивно в интервале температур 80–150 °С, что может быть связано с удалением из порошка адсорбированной воды. При дальнейшем прогреве порошка до 900 °С убыль массы мала и составляет 0,8 %. На кривой ДСК присутствуют два экзотермических пика: широкий в диапазоне 200–470 °С и острый при 744,8 °С. Прогрев образцов при 500 °С в вакууме согласно данным РФА приводит к формированию двух фаз фосфидов никеля: Ni_3P_2 и $Ni_{12}P_5$ (рис. б). Содержание фосфора в них составляет около 29 ат. %, что гораздо больше, чем в покрытии Ni-P до травления. Следует отметить, что при прогреве исходного покрытия Ni-P при 500 °С образуются фазы фосфида Ni_3P и чистого никеля.

При температуре прогрева черного порошка 800 °С наряду с сформировавшимися ранее фазами фосфидов никеля были зафиксированы кислородсодержащие фазы: метафосфат и пиррофосфат никеля (рис. в), присутствие которых в черном порошке до прогрева было обнаружено методом ИК-спектроскопии в [4]. По-видимому, экзотермический пик при 744,8 °С, зарегистрированный на кривой ДСК, соответствует процессу кристаллизации $Ni(PO_3)_2$ и $Ni_2P_2O_7$.

Таким образом показано, что в состав светопоглощающей пленки может входить адсорбированная вода, удаляющаяся при прогреве до

150 °С, ультрадисперсные частицы с высоким содержанием фосфора, кристаллизующиеся при 500 °С в виде Ni_{12}P_5 и Ni_5P_2 а также аморфные метафосфат и пиррофосфат никеля, кристаллизующиеся в виде отдельных фаз при прогреве в вакууме при 800 °С.

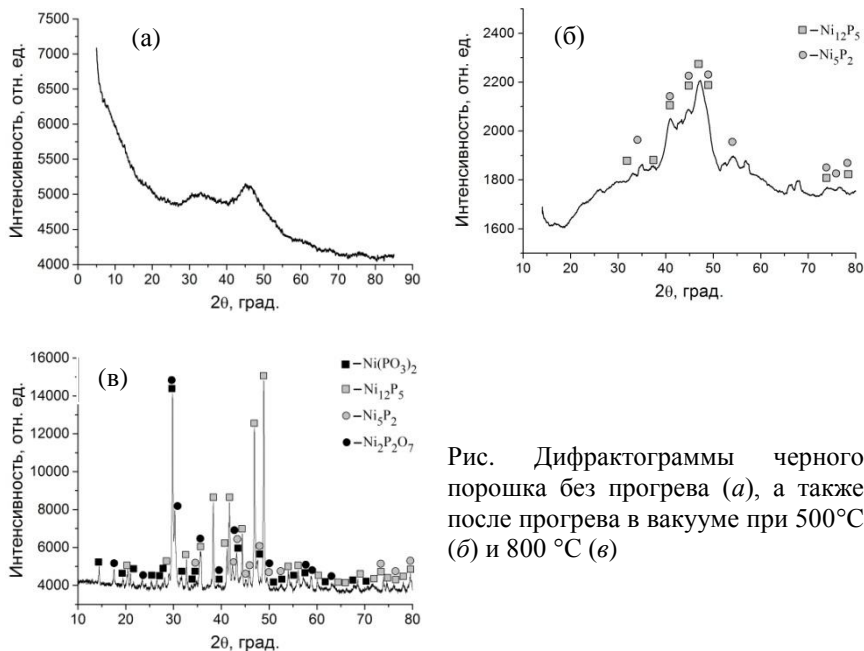


Рис. Дифрактограммы черного порошка без прогрева (а), а также после прогрева в вакууме при 500°С (б) и 800 °С (в)

Список литературы

1. R. J. Brown [et al.]. J. Mat. Chem. (2002) 12 : 2749.
2. С. С. Перевозников [и др.]. Вопр. хим. и хим. технол. (2011) 4 : 116.
3. Патент 17348 РБ. МПК С 25Д 3/56.
4. S. S. Perevoznikov [et al.]. J. Appl. Spectr. (2014) 81 (4) : 592.

Получение тонких пленок полилактида методом центрифугирования

И. Г. Чишанков, В. И. Куликовская, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: kulikouskaya@ichnm.basnet.by

Полилактиды—биоразлагаемые полимеры с контролируемыми физико-химическими свойствами и сроками биодegradации. Благодаря

биосовместимости и способности разлагаться в организме без образования токсичных продуктов пленки полилактидов находят применение в медицине в качестве фиксирующих[1], противоспаечных[2] и перевязочных материалов [3], а также скаффолдов для клеток [4].

В данной работе установлено влияние природы растворителя (дихлорметан, хлороформ и этилацетат) и концентрации полилактида в растворе (от 5 до 40 мг/мл) на морфологию покрытий, формируемых методом центрифугирования.

Показано, что при использовании в качестве растворителя дихлорметана морфология пленок зависит от концентрации полилактида в растворе (рис.), при этом формируются как пористые, так и сплошные однородные пленки с показателем шероховатости (R_{ms}) ~ 1 нм. Формирование пленок из хлороформа вне зависимости от используемых концентраций в диапазоне 5–40 мг/мл приводит к образованию сплошных бездефектных пленок с шероховатостью < 1 нм. Установлено, что из растворов в этилацетате методом центрифугирования получаются неоднородные островковые пленки.

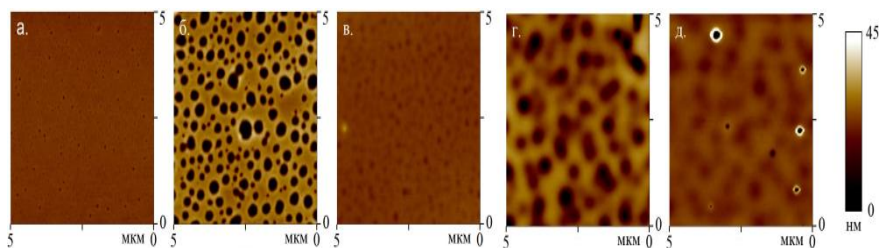


Рис. АСМ изображение поверхности пленок полилактида, полученных из раствора в дихлорметане с концентрацией 5 (а), 10 (б), 20 (в), 30 (г) и 40 (д) мг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х17В-002)

Список литературы

1. В. Y. Okumara [et al.]. Adv. Mater. (2009) 21 : 4388.
2. К. Fujino [et al.]. Surg. Endosc. (2011) 25 : 3428.
3. Н. Miyazaki [et al.]. Wound. Rep. Reg. (2012) 20 (4) : 573.
4. L. Ricotti [et al.]. Biomed Microdevices (2010) 12 : 809.

CHEMISTRY TEACHING IN UNIVERSITIES

The principle of consistency and continuity in supplementary chemical education of gifted teenagers

S. I. Gilmanshina, V. A. Glushkova

Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia,

e-mail: gilmanshina@yandex.ru

Today a transition proceeds from the cognitive concept of education to a concept focused on the personality of the student, to the development of his creative and intellectual potential that actualizes the application of the principles of consistency and continuity in chemical education.

The continuity of chemical education in applying to gifted teenagers means that they continuously, without long interruptions, engage in targeted cognitive activities, including additional chemical education and self-education. Continuity of chemical education is, first of all, the continuity of its content. Otherwise, the continuous development of the substantively and meaningful component, which is included in the general logic of the disclosure of the of chemistry course in general. In addition, the principle of continuity is manifested in cutting-edge education, the use of content, methods and forms that promote the development of the creative personality.

The principles of consistency and continuity are most clearly realized in the work of the Chemistry Institute of Kazan State University with gifted adolescents – the students of the IT-lyceum-boarding school.

At the same time, work on additional chemical education is conducted in three directions. Studying the decision of the Olympiad problems on the basis of IT-lyceum is carried out by the student-prize-winner of the All-Russian Olympiad in Chemistry. The monthly result-based training of lyceum students of 10–11 classes in the laboratories of the Department of Chemical Education is conducted by leading associate professors, PhD in Chemistry. Theoretical and experimental training in the Small Chemical Institute on the basis of an innovative chemical corps is conducted by the post-graduate student, the prize-winner of the All-Russian Chemistry Olympiad and associate professors of the Chemical Institute. The success of this work is evidenced by the fact that over the past five years there has been a steady positive dynamics in the number of winners and prize-winners of the All-Russian Olympiad in Chemistry among students of the IT-lyceum-boarding school.

References

11. S. I. Gilmanshina, F. D. Khalikova. EpSBS (2016) XII : 50 from <http://dx.doi.org/10.15405/epsbs.2016.07.9>.
12. F. D. Khalikova, S. I. Gilmanshina (2017) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 240 from <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/240/1/012042>.

Electronic educational resources in chemical and pedagogical education

S. I. Gilmanshina, G. G. Zoljaletdinova, I. R. Gilmanshin
Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia,
e-mail: gilmanshina@yandex.ru

Today, in accordance with the world trends in the development of education which includes chemical education, e-learning, based on the application of distance education technologies, is relevant. In Russia, the use of distance education technologies and e-learning in a network form acquired the increased attention at the state level. The priority project is the "Modern digital educational environment in the Russian Federation", which passport was approved by the Presidium of the Council under the President of the Russian Federation on October 25, 2016. Distance educational technologies are considered as a set of methods, forms and means of mediated, as a rule, through the Internet interaction of trainees with each other and with the teacher in the course of training.

The Kazan Federal University (KFU) is successfully implementing e-learning, the goal of which is to increase the effectiveness of training in the result of the use of such active teaching methods as electronic educational resources (EER) and individual educational trajectories for students. At the Department of Chemical Education the work on the development of the EER is conducted since 2010. At present, the following EER are developed and applied in the educational process by the teachers of this department:

- "General theoretical bases of analytical chemistry. Qualitative analysis" (winner of the 2013 KFU competition).
- "Methods of solving problems of physcolloid chemistry in school chemistry",
- "Chemistry: preparation for the Universal state exam".
- "Practice on Chemistry", "Chemistry Teaching Theory".
- "Methods of chemistry", "Features teaching chemistry in rural schools".
- "Didactic games in the teaching of chemistry".
- "Methods of teaching and education".
- "Methods of teaching in the field of chemistry" [1, 2].

In addition, for the Admission Committee of the KFU, the EER has been developed to prepare for a unified state examination on general and inorganic chemistry. The Center for Advanced Training and Professional Retraining of the KFU since 2016 has been developed and used in Volga Region courses for advanced training of EER teachers of chemistry entitled "The improvement of the chemistry teacher professional competencies in accordance with the Federal state educational standard for basic general education".

References

1. S. I. Gilmanshina (2014) from <https://edu.kpfu.ru/enrol/index.php?id=1028>
2. S. S. Kosmodemyanskaya (2016) from <https://edu.kpfu.ru/course/view.ph>

Chemistry in curriculum for future engineers in food machinery

V. Khaletski¹, E. Tur¹, M. Paz Aguilar-Caballos²

¹Brest State Technical University, Brest, Belarus,
e-mail: vitali.khaletski@gmail.com

²University of Cordoba, Cordoba, Spain

Republic of Belarus has a developed rural economy. Food is an important export item in national economic. The share of Brest region to the total export of agricultural products of Belarus in 2017 was 25 %. For this reason since 2011 a new speciality “Food Machinery” has been opened at Brest State Technical University (BrSTU). As the modern food industry uses a wide range of chemical methods in the production, processing, storage and analysis of food products the chemistry should be incorporated to the curriculum for future engineers.

The students study the basis of General chemistry in the first year. As the main element of this academic discipline there are three *content lines* [1]. These lines form the template of classical General chemistry course:

- substance: composition, structure and properties,
- chemical process: energetics, rate and equilibrium,
- chemical methods of identification and quantification of substances.

Three additional content lines were offered to adjust the chemical education to the students’ needs:

- chemistry and engineering as an area of future professional activity,
- chemistry and environment protection,
- chemistry and every-day life.

The course includes 50 h of lectures, 34 h of laboratory classes and 18 h of seminars and corresponds to 6 credits.

Main outcomes which we expect from the General chemistry course is not only to form basic academic competences but prepare students for series of special disciplines at second, third and fourth years such as material science and food technology. Content lines allow us to create strong and flexible interdisciplinary connections between General chemistry and other units inside curriculum.

The third year students start studying new academic discipline “Technology of Food Production”. It is designed for three semesters (13.5 credits). The course includes laboratory classes (64 h). For this purpose training laboratory was equipped at the BrSTU (Fig.). The list of laboratory works comprises the determination of chemical and organoleptic properties of milk, dairy and fermented milk products, fruits and vegetables, yeast, bread, grain, flour, pasta, meat and meat products, sausage, fish, table salt, starch, baby food, tea, honey, sugar and seasonings; determination of water quality for the needs of food

industry. All these investigations require basic knowledge of analytical chemistry and laboratory work skills from the students (titration, preparation of solutions, weighing etc).

However it is not enough for a qualified engineer to know only the classical method of chemical analysis. Modern precision instrumental analytical methods are used in a wide scale in a food industry. Of course detailed consideration of these ones is impossible due to the lack of time and the complex nature of the teaching material. But familiarization of students with modern analytical chemistry application can be achieved in a review lecture. This idea was realized at the BrSTU in collaboration with colleagues from the University of Cordoba (Faculty of Science). The lecture of the following content was delivered for fourth year students:

- EU regulations and guidelines about food additives, residues and contaminants;
- high-performance liquid chromatography;
- ultra-high performance liquid chromatography;
- strategies to improve the analytical features in food analysis (derivatization and use of pre-concentration techniques;
- role of nanomaterials such as sorbents;
- selected applications for food analysis.

This lecture pulled students' interest, because it showed state-of-the-art chemical science and its application in food industry.



Fig. Training laboratory for academic discipline
“Technology of Food Production”

Undoubtedly the formation of a continuous chemical education system within the curriculum allows us to prepare high-qualified engineers capable to implement applied tasks.

References

1. V. Khaletski. Baltic STE 2015: State-of-the-Art and Future Perspectives: (2015) : 59.

Reading comprehension in chemistry education: the promise of primary research articles

S. L. Queiroz, P. F. O. Cabral

São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo,
São Paulo, Brazil, *e-mail: salete@iqsc.usp.br*

Science educators have demonstrated the benefits of integrating primary literature into the undergraduate curriculum [1, 2]. This paper describes the use of primary research articles in a scientific communication course at the University of São Paulo, Brazil. The main goal is to expose undergraduate chemistry students to the primary literature, demonstrating how they can understand and benefit from using it. In the first part of the course, students are taught explicit strategies for critically reading primary literature regarding the possibilities of biodiesel production and purification. In the second part of the course, the students present six primary research articles in a forum, which simulates a symposium that might take place at a professional meeting. Examples of symposium topics included the use of clays for purification of biodiesel and treatment for purification water of biodiesel using electroflocculation. For each of the six articles, it was solicited a student to be a presenter, and all presenters have Power Point slides. The slides were analyzed using a theoretical framework proposed by Antonio Marcuschi [3], which incorporated key concepts linked to reading comprehension (notion of reading horizons).

The results indicate the symposium motivated students to read the primary research articles with sufficient comprehension to explain the research to their classmates. Besides that, the strategy serves as a foundation for developing higher-order cognitive skills (HOCS) throughout the undergraduate curriculum [4].

Acknowledgments

FAPESP (Proc. n° 2016/20073-0) for financial support.

References

1. J. M. Sinatra and S. H. Broughton. *Read Res. Quaterly* (2011) 46 : 309.
2. L. Wenk and L. Tronsky. *J. College Sci. Teach.* (2001) 40 : 60.
3. L. A. Marcuschi. *Produção textual, análise de gêneros e compreensão*. São Paulo: Parábola Editorial (2008) : 296.
4. U. Zoller, D. Pushkin. *Chem. Educat. Res. Practice* (2007) 8 : 153.

Professional and creative directivity for students of chemical specialities of non-linguistic universities as a component of their professional development

A. M. Romanova, V. V. Zhyliniski

Department of Intercultural Communication and Technical Translation,
Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: zhyliniski@yandex.ru, annaromanova@yahoo.com

This article is dedicated to the problem of creating engineers personality through the processes of developing profession-creative directivity (PCD) of students of non-linguistic universities. The authors have studied correlation of such scientific notions as PCD, creative activity, professional art, motivation, reflexive abilities, and creative self-realisation. The work also focuses on the problem of developing world outlook of students of engineering and chemical professions while teaching them English for special purposes.

Indicators of the formation of PCD of students are: the presence of students' positive motivation of educational and research activities; manifestation of creative activity and actively transforming the creative position in the performance of professionally oriented tasks; manifestation of reflection skills. The experimentally tested author's characteristic evaluating the formation of professional and creative orientation for students of technical higher education institution on potentially-creative, actively-creative, competence-creative levels is presented [1].

The most promising pedagogical means providing the organization of educational process on formation of PCD for students of chemical higher education institution by means of "Foreign language" discipline are proved to be: 1) organization of educational and cognitive activities of students as educational and creative, 2) creation on educational occupations of the developing environment, 3) training of students to the independent decision and drawing up educational tasks [2]. We have outlined the ways of PCD forming for chemical speciality students using the model that takes into the account: 1) personal-developing approach to learning as an important condition of the educational process in a modern University; 2) integrative-synergetic (interdisciplinary approach to the organization of interaction of foreign language and professional training) and competence (professional, foreign language communicative competence) approaches [3].

References

1. V. D. Shadrikov. The Ability of the Person M.: In-t of practical psychology; Voronezh: Research and Production Association "Modek" (1997) 285.
2. G. S. Altshulle, I. M. Vertkin. How to Become a Genius: Life Strategy of Creative Personality. Minsk: Belarus (1994) : 479.
3. A. M. Romanova. Bulletin of University (State University of Management). (2010) 21 : 43.

Molecule modelers in 3D virtual laboratories

U. K. Slabin

Department of Chemistry and Biochemistry, College of Arts and Sciences,
University of Oregon, Eugene, Oregon, USA, *e-mail: uslabin@uoregon.edu*

Virtual laboratory is a software designed to model a chemical process, to change its settings and parameters, to demonstrate characteristic signs of chemical reactions, whether qualitative (textures, colors, precipitates, bubbles, flame, etc.) or quantitative (tables, plots, charts), or both. In contrast to distance laboratory – a telecommunication system used in chemical engineering to conduct real chemical experiments in a geographic location different from that of the experimenter – virtual laboratory is typical for chemical education. Being a vehicle for computer method of teaching chemistry, this software enables special means for implementing interactive instruction and often has an editor for developing new lab assignments.

Developed originally as self-contained software, virtual laboratories have been evolving into interactive Internet pages. They are growing increasingly popular as independent resources and as components of massive open online courses (MOOC). E. g. on www.ChemCollective.org one can set virtual experiments in laboratories of stoichiometry, thermochemistry, chemical equilibrium, solubility, oxidation-reduction, electrochemistry. A remarkable feature of the website is laboratory of forensics, in which students study chemistry investigating a staged crime scene. Along with other animations and simulations, websites of California State University collection of open and free net resources www.merlot.org and of American Chemical Society www.ACS.org provide extensive lists of virtual laboratories. Instructors and students, teachers and pupils do not have to download and install them – the laboratories are ready available for use online.

At all the diversity of themes, designs, and practical instructional values of virtual chemical laboratories, most of them remain two-dimensional (flat). This disadvantage is seldom experienced; however, in some topics of chemical science three-dimensional representation of objects is a paramount: configurations and conformations of organic compounds, molecular shapes of covalent compounds with various types of hybridization, spatial orientation of atomic and molecular orbitals. In a real-world classroom, the problem is solved using ball-and-stick or space-filling molecular models; sometimes an effective two-dimensional visualization can help, too. However, will it work in distance chemical education?

For all the above reasons, chemistry instructors are exploring educational affordances of three-dimensional (3D) virtual immersive environments like Second Life (SL). Students and instructors communicate in world in voice and text chat and act as avatars that can be modified up to photographic resemblance with the originals [1].

Over the last decade, the author has virtually replicated in SL buildings of University of Oregon Center for Advanced Technology in Education, UO Jordan Schnitzer Museum of Arts JSMA.UOregon.edu, Lane Community College www.LaneCC.edu. The author's recent work is replication of Madrone Hall in Linn-Benton Community College www.LinnBenton.edu with its physical and chemical laboratories, where one can run virtual chemical experiments.

Among the available functionalities (some of them were originally developed at Drexel University), one should mention molecule modelers (rezzers), didactically valuable for solving the aforementioned problems of three-dimensional representation when studying certain topic of chemistry. The college course of general chemistry includes valence shell electron pair repulsion theory (VSEPR). Students study molecular shapes as results of hybridization of atomic orbitals and repulsion of the molecular with lone electron pairs. The theory implies that this repulsion must be minimal. This 3D topic follows Lewis dot structures, usually drawn in 2D. It is logical to suppose, therefore, that a virtual 3D laboratory will be a more appropriate environment to consider objects in.

A simple molecule modeler in this virtual laboratory works as follows: rezzing a molecular template with a specific type of hybridization (trigonal planar for sp^2 , tetrahedral for sp^3 , trigonal bipyramidal for sp^3d , octahedral for sp^3d^2) → manipulating the central atom (specifying chemical element) → manipulating peripheral atoms (specifying chemical element) → manipulating the bonds (making them double or triple or a lone electron pair) → optional manipulating the molecule (ion, radical) as a whole (labeling and turning on rotation) → optional saving the molecule in the avatar's inventory for future use (demonstration, sharing with classmates, more close studying). A more sophisticated molecule modeler for complex chemical species works with thin files of compounds, prepared in HyperChem. When one puts the file content to the modeler, the molecule with bond lengths and angles optimized to minimum energy is rezzed instantly. Operating this modeler, students familiarize with basic cheminformatics.

A group of students can work with the same molecule modeler at the same time. Successful collaborative building in world requires coordination of activity and depends on psychological effects of immersion, presence, proteus, and communication by avatar's poses and gestures. Acquired in the virtual laboratory, these skills of working as a team will be of great importance for students' future real job in chemical research and industry.

References

1. В. К. Слабин. Сб. научн. статей Междунар. научно-метод. конф. «Методика преподавания химических и экологических дисциплин» 13–14 ноября 2014 г., Брест (2014) : 150.

Integrative-differential approach to teaching chemistry

A. M. Stikhova

FGBOU VO F. F. Ushakov State Maritime University,
Russia, Novorossiysk, *e-mail: stihova.am@mail.ru*

While working out general conceptual idea of teaching chemistry one should take into account the fact that integrative-differential approach is a determining tendency (trend) in contemporary educational process [1]. Integrative-differential approach is inter-penetration of two opposite processes: integration and differentiation activity as a source of developing and manifesting itself in the process of teaching as a combination of uniqueness, diversity, many-sidedness with universality and integrity. Methodologic system of teaching chemistry at higher school is created. It includes different ways (types) of directing students' professional activity.

Presentation of methodologic system is given on the basis of realization of proposed theoretical concepts on integrative-differential essence of students' independent work. Integrative-differential essence of independent work manifests itself in research forms of teaching students and promotes motivation development to professional activity. It is proved that teaching chemistry on the bases of integrative-differential approach heightens students' independent work efficiency. From conceptual point of view it is proved that creative character of students' activity is manifested in students' project and course work. Elaborated system of students' independent activity in chemistry enlarges diagnostic possibility of general system of educational quality assessment and makes it more objective and professionally specified. Teaching aids and textbooks as well as on-line programs are created to heighten effectiveness of organizing students' independent activity. In the course of undertaken pedagogic investigation it was established that the efficiency of students' independent work was increased, and management functions were gradually transformed from a teacher to a student.

The presented analyses of the elaborated concept of teaching chemistry on the bases of integrative-differential approach stipulates (provides bases to) transition from a particular-subject to integral and integrative-differential systematic approach in teaching chemistry. This, in its turn, will lead to creation of integrative-differential knowledge of chemistry and to an individual development of students' activity.

References

1. N. I. Chuprikova *Differentsionno-integratsionnaya teoriya razvitiya* [Differential-integral theory of development]. Moscow: Yazyki slavyanskikh kul'tur, (2011) : 496.

Использование современных технологий преподавания аналитической химии иностранным учащимся в Белорусском государственном медицинском университете

В. Н. Беляцкий, О. Н. Ринейская

Белорусский государственный медицинский университет, Минск,
Беларусь, e-mail: vbelyatsky@mail.ru

В современную эпоху развития международного сотрудничества возникает острая необходимость преподавания различных дисциплин иностранным студентам на русском и английском языках, что предполагает существенные изменения в структуре, организационных формах и методике обучения и иностранных студентов.

В работе рассматриваются технологии преподавания аналитической химии для иностранных студентов. Данная дисциплина является фундаментом для получения и освоения на ее основе знаний по таким дисциплинам, как «Фармацевтическая химия», «Токсикологическая химия», «Фармацевтическая технология». Курс аналитической химии включает три больших раздела: методы идентификации неорганических веществ, количественный анализ и физико-химические методы анализа.

Особенностью преподавания аналитической химии в Белорусском государственном медицинском университете является то, что одновременно осуществляется преподавание для отечественных и иностранных студентов на одном лекционном потоке, в то время как проведение лабораторно-практических занятий происходит в отдельной группе. Лекции читаются с использованием мультимедийного оборудования, что способствует лучшему усвоению учебного материала, причем все презентации представлены в электронном учебно-методическом комплексе (ЭУМК), размещенном на сайте университета. Кроме того, все лекции, а также учебники и учебно-методические пособия, размещаются в системе дистанционного обучения на платформе «Moodle» как на русском, так и на английском языках [1, 2]. При чтении лекций на русском языке вследствие языкового барьера нередко возникает проблема недостаточного понимания студентами специальной терминологии дисциплины. В такой ситуации, временами, перевод сложного химического термина на английский язык помогает значительно облегчить понимание материала. Поэтому наиболее сложный материал лекций в мультимедийной презентации дублируется также на английском языке. При чтении лекций и проведении занятий для студентов, обучающихся на английском языке, также значительное внимание уделяется разъяснению терминов. При проведении лабораторных занятий некоторые понятия переводятся не только на английский, но и персидский язык, так как подавляющее большинство иностранных учащихся БГМУ в настоящее время приехали из Ирана.

Оптимальной формой современной организации учебного процесса считается такая, которая позволяет надежно осуществить обратную связь между студентами и преподавателем. Этой цели служат лабораторные занятия, правильная организация которых определяет их методическую эффективность. В ходе занятий проводится обсуждение материала, выполняется экспериментальная часть работы с обязательным составлением отчета о проведенных экспериментах. Контроль знаний проводится при помощи тестов и контрольных работ.

Особое внимание уделяется разделу «Физико-химические методы анализа». Компьютеризация приборов, формирование библиотек спектров создали абсолютно новую ситуацию при изучении данного раздела. Студенты знакомятся с возможностями данных методов, работая с фотоколориметрами, рН-метрами, проводя эксперименты с использованием хроматографии. Возможности методов обсуждаются на занятиях после поиска необходимой информации в Интернете или Государственной Фармакопее Республики Беларусь. Студенты самостоятельно в рамках учебно-исследовательской работы занимаются поиском методик для анализа фармацевтических субстанций, что позволяет не только пополнять теоретические знания, но и творчески применять их в учебно-познавательной деятельности.

В БГМУ ежегодно проводится научно-практическая конференция молодых ученых с международным участием «Актуальные проблемы современной медицины и фармации», на которой студенты выступают с обзорными докладами по наиболее интересным проблемам современной аналитической химии, либо докладывают результаты собственных научных работ. Среди иностранных студентов участие в научной конференции пользуется большой популярностью, так как наличие успехов в научно-исследовательской работе является значимым свидетельством профессионализма выпускника [3].

Таким образом, принятые подходы к образовательному процессу в БГМУ способствуют повышению мотивации к изучению профильных и специальных дисциплин и формированию прочных знаний по изучаемым дисциплинам.

Список литературы

1. В. Н. Беляцкий, О. Н. Ринейская. IV Республ. конф. по аналитической химии с междунар. участием «Аналитика РБ-2015» (2015) : 44.
2. В. Н. Беляцкий, Л. Э. Зайтуллаева, О. Н. Ринейская. Сб. тр. 9 съезда фармацевтических работников Республики Беларусь «Актуальные вопросы фармации Республики Беларусь», Минск (2016) 1 : 28.
3. Т. Lakhvich. J. Baltic Science Education (2017) 16 (6) : 832.

Современные средства обучения химии как потенциал развития исследовательской культуры учащихся

А. С. Берестнев

Научно-методическое учреждение «Национальный институт образования»
Министерства образования Республики Беларусь,
Минск, Беларусь, *e-mail: berestnev-1985@mail.ru*

В условиях научно-технического прогресса, роста наукоемких и высокотехнологичных производств, требуется обеспечить высокий уровень подготовки специалистов по соответствующим предметам как для овладения рабочими профессиями, так и различными специальностями среднего специального и высшего образования. Приоритетной задачей в сфере образовательной политики Республики Беларусь является развитие естественнонаучного образования [1].

В рамках Государственной программы «Образование и молодежная политика» на 2016–2020 гг. (далее – Государственная программа), утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 28.03.2016 № 250, предусмотрено оснащение кабинетов химии мебелью, оборудованием и средствами обучения химии. В период с 2013 г. по настоящее время Национальный институт образования координирует процесс оснащения кабинетов естественнонаучного направления в учреждениях общего среднего образования. На данном этапе по Республике Беларусь оснащено 979 кабинетов: из них 366 – кабинеты химии (37 %) и 613 – физики (63 %) [2].

Включены новые позиций оборудования такие как: интерактивная панель (моноблок), рН-метр, дозатор для пипеток, комплекс программно-аппаратный с комплектом датчиков, сушильный шкаф (термостат) и другие. Это позволит учителю в рамках учреждения общего среднего образования развивать исследовательские компетенции учащихся, тем самым решать задачи образовательного процесса, поставленные государством и обществом.

Развитие исследовательских компетенций учащихся возможно путем использования *IT*-технологий в процессе обучения химии, привлечения их к участию в научно-практических конференциях среди учащихся общего среднего образования республиканского и международного уровня.

Несмотря на существенный сдвиг в модернизации химического образования на уровне общего среднего в Республике Беларусь, приобретение и оснащение мебелью, оборудованием и средствами обучения химии сопровождается рядом проблем: 1) постоянный, динамически развивающийся технический прогресс, требующий корректировки перечня оборудования; причем скорость прогресса в разы

больше скорости переоснащения; 2) динамически изменяющиеся учебные программы по учебным предметам естественнонаучного цикла; 3) изменение численности наполняемости класса и другие.

Подводя итог, можно сказать, что проблематика в данном направлении актуальна, она требует решений, как с практической, так и с научной стороны. Это обуславливает актуальность научных исследований в рамках методики обучения естественнонаучных дисциплин и химии в частности.

Автор планирует сделать на базе Национального института образования следующие шаги по ликвидации пробелов: 1) разработать методику использования учебного оборудования в процессе обучения химии, которое поставляется в учреждения общего среднего образования; 2) апробировать методику использования современного оборудования и средств обучения при обучении химии; 3) наладить обратную связь с учителями-практиками для изучения эффективности использования оборудования и средств обучения, закупаемого для обучения химии.

Список литературы

1. Современная образовательная среда. Мат. конф. «Приоритетные направления развития». Минск: НИО (2010) 2 : 432.

2. А. С. Берестнев. Мат. Междунар. научно-практ. конф. «Научная деятельность как путь формирования профессиональных компетентностей будущего специалиста», 7–8 декабря 2017 г., Сумы (2017) 2 : 140.

Метод электронного обучения (*e-learning*) в преподавании естественнонаучных дисциплин в высшей школе

Н. Е. Боборико¹, Я. В. Диченко²

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь, *e-mail: boboriko@bsu.by*

²ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси», Минск, Беларусь, *e-mail: dichenko@iboch.by*

К наиболее важным преимуществам метода электронного обучения (*e-learning*), подразумевающего систему обучения с помощью информационных и электронных технологий, можно отнести свободу доступа обучаемого к образовательным материалам и гибкость процесса обучения. Обучаемый может обращаться к образовательным материалам, используя любые доступные ему гаджеты, в любое удобное для него время, возвращаться к пройденному материалу или просматривать предстоящий материал в произвольном порядке. Данные преимущества играют максимальную роль в преподавании дисциплин высшей школы, особенно для студентов старших курсов, обладающих достаточной

степенью самоконтроля и мотивацией к обучению, поскольку делают процесс обучения свободным и мобильным.

Метод электронного обучения был применен в преподавании дисциплины «Строение вещества» для студентов пятого курса химического факультета БГУ, а также дисциплины «Биоинформатика и компьютерное конструирование лекарств» для студентов пятого курса биологического факультета БГУ. В рамках преподавания дисциплины «Строение вещества» метод *e-learning* был реализован с применением платформы для разработки и использования образовательных онлайн-ресурсов БГУ на базе LMS MOODLE [1]. В рамках преподавания дисциплины «Биоинформатика и компьютерное конструирование лекарств» для электронного обучения была использована российская образовательная платформа и конструктор бесплатных открытых онлайн-курсов *Stepik* [2]. Образовательная платформа *Stepik* представляет собой один из массовых открытых образовательных онлайн-ресурсов, позволяющих одновременно обучать сотни тысяч студентов. Распространенность таких платформ возрастает с 2010 г., и с каждым годом их популярность лишь увеличивается. Применение метода *e-learning* на такой платформе позволяет глубоко персонифицировать процесс обучения, поскольку система, исходя из того, насколько быстро и легко студент справляется с предлагаемым образовательным материалом, предоставляет обучаемому задания различной степени сложности. Кроме того, данная платформа поддерживает возможность создания задач с применением инструментария языка программирования *Python* и, следовательно, формулирования заданий с использованием внешних ресурсов (баз данных и др.). При изменении данных на внешнем ресурсе реализуется автоматическая корректировка таких заданий.

Образовательные материалы, представленные на онлайн-ресурсах в рамках дисциплин «Строение вещества» и «Биоинформатика и компьютерное конструирование лекарств», включали мультимедийные презентации лекций, задания к семинарским, практическим и лабораторным занятиям, контрольные задания, а также материалы для подготовки к экзамену. Как показывает анкетирование студентов, завершивших обучение по данным дисциплинам, использование электронного обучения облегчает усвоение материала, позволяет каждому студенту осваивать учебный материал в своем темпе, а также с психологической точки зрения позволяет проще обращаться к преподавателю за помощью по непонятным вопросам, поскольку дает возможность обойти вербальное общение студента и педагога – любой вопрос может быть обсужден в электронной форме. Для преподавателя использование метода электронного обучения позволяет легко генерировать большое количество тестовых и контрольных заданий

различного типа (открытые, закрытые, с возможностью множественного выбора) из сформированной им базы данных с последующим детальным анализом результатов обучаемого, как индивидуальных, так и коллективных, а также возможностью проанализировать качество тестовых вопросов с учетом числа студентов, которые успешно справились с вопросом. При анкетировании студенты указывают на то, что контрольные задания в электронной системе проще, чем аудиторские контрольные работы, что, вероятнее всего, связано с неограниченной возможностью пользоваться любыми материалами при выполнении контрольных работ в электронном виде.

Таким образом, электронное обучение является современным, мобильным, идеологически близким для студентов образовательным методом обучения, обладающим рядом неоспоримых преимуществ как для обучаемого, так и для преподавателя. Для студента в данном подходе наиболее важна свобода и гибкость образовательного процесса. Преподавателю использование данного метода позволяет легче донести образовательный материал до студента, персонифицировать обучение, а также провести глубокий и всесторонний анализ результатов обучения.

Список литературы

1. Строение вещества (5 курс) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dl.bsu.by/course/view.php?id=890>. – Дата доступа: 01.02.2018.
2. Биоинформатика и компьютерное конструирование лекарств [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://stepik.org/course/957/>. – Дата доступа: 01.02.2018.

Научная школа академика В. В. Свиридова в области методики преподавания химии

Е. И. Василевская¹

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: Vasileli@bsu.by

К заслугам академика В. В. Свиридова следует отнести не только, создание школы в области неорганической химии и химии конденсированного состояния, но и формирование педагогического коллектива, во многом определившего содержание и направления подготовки специалистов-химиков. Одним из направлений научно-методической работы на кафедре неорганической химии являлась модернизация содержания химического образования в высшей школе. Основной упор был сделан на объяснение закономерностей в изменении

свойств элементов на основе достижений в области термодинамики и строения вещества. Под руководством академика В. В. Свиридова к концу 1960-х годов было существенно переработано содержание курса неорганической химии, а подготовленная коллективом кафедры развернутая программа курса общей и неорганической химии была принята в качестве базовой для химических факультетов всех университетов Советского Союза. Значительное внимание было уделено методике проведения семинарских занятий и организации лабораторного практикума по неорганической химии, что послужило основой для развития и реализации обучающее-исследовательского принципа организации учебного процесса. Одновременно развивалась тестовая система контроля знаний, были заложены основы для создания рейтинговой системы оценки учебной деятельности студентов.

Большое внимание академик В. В. Свиридов уделял отражению в учебном процессе результатов оригинальных научных исследований, в том числе и выполняемых сотрудниками кафедры. Это нашло и находит отражение в содержании учебных дисциплин, предлагаемых студентам, специализирующимся на кафедре, а также в создании в последние десятилетия принципиально новых учебных курсов, таких как «Нанохимия», «Прикладная квантовая химия», «Химия конденсированных систем», «Бионеорганическая химия» «Био- и хемоинформатика», «Химия молекулярно организованных систем», «Химическая устойчивость конструкционных материалов» и др. Подготовлен уникальный курс «Химия: введение в специальность», призванный показать студентам, какое место занимает химия в структуре современных наук. Для методического обеспечения указанных курсов преподавателями кафедры подготовлены и изданы с грифом Министерства образования Республики Беларусь соответствующие учебные пособия.

Еще одним направлением научно-методической работы школы академика В. В. Свиридова является реализация преемственности в системе непрерывного химического образования. Будучи главным редактором журнала «Хімія: праблемы выкладання» академик В. В. Свиридов занимался анализом состояния преподавания химии в средней школе, обращал внимание на реализацию научного подхода в рассмотрении химических процессов и явлений при сохранении доступности учебного материала для школьников. Эти тенденции сохраняются и в нынешней издательской политике журнала под руководством ученика В. В. Свиридова – доцента Д. И. Мычко. Многие идеи академика В. В. Свиридова были реализованы и при создании белорусских учебников химии для средних и средних специальных учебных заведений.

Подготовка студентов и аспирантов, обеспечение возможностей для их всестороннего развития также всегда были в центре внимания коллектива,

возглавляемого В. В. Свиридовым. В начале 1990-х годов по его инициативе был реализован пилотный проект по реализации продолженной углубленной подготовки (шестого года обучения) для нескольких лучших студентов кафедры, что послужило прообразом современной магистратуры. В настоящее время выпускники кафедры работают преподавателями в Гродненском государственном университете, Брестском техническом университете, Командно-инженерном институте МЧС, а также в университетах Германии, Англии, США, Канады, Южной Кореи, Гонконга, Португалии.

В заключение следует отметить, что научно-исследовательская работа по проблемам высшего образования впервые была выполнена на кафедре неорганической химии под руководством академика В.В. Свиридова в 1973 г. Результаты работ, выполняемых в последующие годы, активно представлены в публикациях и докладах на международных конференциях, успешно внедряются в учебный процесс.

Проектирование содержания обучения по образовательным стандартам поколения 3+ на химическом факультете БГУ

С. В. Ващенко, Е. И. Василевская

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, e-mail: vaschenko@bsu.by

В настоящее время учреждениями высшего образования Республики Беларусь запланирован и прорабатывается переход к новому поколению образовательных стандартов высшего образования (далее – стандартов), которые базируются на основе существующих стандартов третьего поколения и получили название стандарты поколения 3+. Стандарты нового поколения отражают наметившиеся в современном образовательном процессе тенденции к непрерывному образованию, реализуемые в том числе и путем создания многоступенчатых образовательных структур, к формированию новых интегрированных технологий обучения, к определению новых требований к качеству образования.

Стандарты поколения 3+ должны обеспечивать: качество и конкурентоспособность образования; фундаментальность и актуальность содержания подготовки; связь с рынком труда и возможность оперативно реагировать на его запросы; расширение академических свобод; возможности академической мобильности и сетевого образования [1–2].

Существенным отличием стандартов поколения 3+ является использование в них компетентного подхода, который предполагает,

что вначале нужно определить результат обучения по специальности – т. е. набор компетенций, затем определить перечень дисциплин, формирующих эти компетенции (т. е. разработать учебный план), после чего переходить к разработке образовательного стандарта для этой специальности. При этом необходимо обеспечить преемственность содержания образовательных программ I и II ступени, а, следовательно, проектирование образовательных стандартов для бакалавриата и магистратуры необходимо начинать синхронно и во взаимосвязи.

В докладе рассмотрена модель реализации компетентностного подхода при подготовке химиков – бакалавров и химиков – магистров. Так, при подготовке химика-бакалавра наряду с универсальными компетенциями необходимо сформировать и следующие профессиональные компетенции:

- использовать теоретические концепции неорганической химии для решения расчетных задач, планирования эксперимента и проведения синтезов неорганических соединений с использованием методических указаний и литературных источников;

- знать состав, строение и свойства представителей основных классов органических соединений и механизмы важнейших органических реакций, уметь прогнозировать реакционную способность веществ на основе их строения, планировать и осуществлять эксперимент по синтезу простых органических веществ с использованием методических указаний и литературных источников;

- применять основные постулаты, положения и законы физической химии для определения оптимальных условий протекания химических процессов и факторов, влияющих на их направление и скорость;

- понимать необходимость безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств и оценивать возможные риски;

- знать теоретические основы аналитической химии, включающие помимо учения о химическом равновесии групповые и индивидуальные свойства ионов и веществ, и применять полученные знания для решения конкретных аналитических задач и другие.

При переходе от подготовки по программе I ступени к магистратуре набор компетенций предполагает углубленное понимание строения и организации материи, современных достижений химической науки, способность к генерации собственных научных идей. Приведено содержание ряда модулей для специальности «Химия», в которые объединены близкие по содержанию учебные дисциплины, формирующие один набор компетенций.

Список литературы

1. А. В. Макаров. Высэйшая школа (2016) 5 : 3.
2. М. А. Журавков и др. Высэйшая школа (2016) 4 : 3.

Внедрение информационных технологий в химический лабораторный практикум

Е. Н. Мицкевич¹, В. В. Жилко^{1,2}, Н. Г. Васильева¹, А. Л. Козлова-Козыревская¹, И. В. Мельситова², Н. А. Санкевич²

¹Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
e-mail: elenamitskevich35@gmail.com

Образовательный процесс в высшей школе в настоящее время трудно представить без информационно-коммуникационных технологий (ИКТ), которые позволяют решать целый ряд дидактических задач.

В преподавании химических дисциплин в высшей школе наиболее активно используются: мультимедийное сопровождение лекций (презентации, анимации, видеоролики) для повышения наглядности и эмоциональной насыщенности учебного материала; электронные версии учебных пособий и электронные учебники, в том числе виртуальные лабораторные практикумы, что упрощает доступ к нужной информации и позволяет более рационально организовать самостоятельную работу студентов; компьютерное тестирование с целью диагностики пробелов в знаниях обучающихся. Существует огромное количество электронных книг в открытом доступе, что позволяет легко получать доступ к фундаментальным химическим знаниям и понятиям, при этом затрачивая на поиск мизерное количество времени.

Опыт преподавания химических дисциплин («Общая и неорганическая химия», «Органическая химия», «Аналитическая химия, «Химия полимеров») в БГПУ показал, что использование ИКТ может быть эффективно также при проведении лабораторных работ. Изучение дисциплин «Органическая химия» и «Основы химии полимеров» трудно представить без программы ChemDraw, входящей в пакет ChemOffice от Cambridgesoft. Данное приложение открывает широчайшие возможности в создании и редактировании химических структур; конвертации названия соединения в структуру и обратное название соединения по структуре (ИЮПАК); симуляции ЯМР-спектров и др.

Регистратор данных NOVA LINK компании Фурье в комплексе с программным обеспечением MultiLab предоставляет возможность расширить диапазон реакций, которые можно применять для проведения учебного эксперимента, поскольку позволяет наблюдать изменение количественных характеристик исследуемой системы в табличном или графическом виде. Эти реакции могут не сопровождаться видимыми эффектами (изменением цвета, образованием газа либо осадка), достаточно

изменения водородного показателя, температуры, оптической плотности раствора. Все показания датчика в виде таблицы либо в виде графика проецируются на монитор ноутбука либо, если есть такая возможность, на интерактивную доску в режиме реального времени. По окончании эксперимента полученные данные обрабатываются и анализируются с помощью Мастера анализа.

Удачным примером использования лаборатории Фурье является опыт по смещению равновесия электролитической диссоциации слабого электролита при внесении в ее раствор соли, содержащей одноименный ион (например, уксусной кислоты и ацетата натрия). Предварительно студентами вычисляется рН раствора кислоты до и после внесения в ее раствор определенной навески соли. Показания датчика рН, как и показания температуры в предыдущем опыте, выводятся на интерактивную доску в графическом виде в режиме реального времени, результаты расчета совпадают с результатами эксперимента. Таким образом, понятия «химическое равновесие», «смещение химического равновесия» приобретают для студентов, по их же словам, большую наглядность. В курсе аналитической химии такую же наглядность демонстрирует подобный эксперимент при изучении темы «Расчет и построение кривых титрования».

Тем не менее, по нашему мнению, полная замена реальной работы с веществом виртуальными лабораторными работами, демонстрационными экспериментами, видеозаписями допустима лишь в случае необходимости моделирования процесса, осуществление на практике которого небезопасно в условиях учебной лаборатории, либо требует сложного аппаратного оформления. Однако разумное дополнение традиционной техники выполнения эксперимента в химическом практикуме с современными информационно-коммуникационных технологий не только существенно экономит рабочее время занятия, повышает наглядность учебного материала, выполняет мотивирующую функцию, но также позволяет обучающимся установить взаимосвязь между абстрактными законами и понятиями химии и реально протекающими физическими и химическими процессами.

Список литературы

1. А. В. Картузов. Ярославский педагогический вестник (2009) 60 (3) : 61.
2. А. К. Колеченко. Энциклопедия педагогических технологий: пособие для преподавателей. СПб.: КАРО (2006) : 265.

Использование метода исторической реконструкции при формировании методологической культуры будущих учителей химии в рамках курса «Методология химии»

Д. И. Мычко

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: dimbgu@mail.ru

В работах, посвященных проблемам развития химического образования, академик В. В. Свиридов обратил внимание на то, что «в отсутствие исторической компоненты изучаемая наука представляется статичной, теряется понимание задач науки и способов получения нового знания» [1]. При рассмотрении им принципов рационального отбора историко-научного материала, приоритеты были отданы не столько расширению эрудиции (сумме знаний), сколько рефлексии динамики знания, логики его развития (сумме законов знания). При этом указывалось на особое значение этих вопросов для подготовки будущих преподавателей.

Этот подход был использован автором данной статьи в спецкурсе «Методологический анализ теоретических концепций химии», разработанному по поручению В. В. Свиридова для студентов, обучающихся по специальности научно-педагогическая деятельность. Со временем этот курс приобрел форму проблемного изложения, призванного вовлечь студентов в самостоятельное исследование хода исторического развития теоретических концепций, раскрытие их генезиса с помощью методологического анализа научно-познавательной деятельности ученых при разработке этих концепций с учетом тех социокультурных предпосылок и метатеоретических оснований, на которых строилась стратегия научного поиска. В такой версии он представлен в подготовленном автором пособии «Вопросы методологии и истории химии: от теории научного метода к методике обучения» [2]. Ожидаемым результатом организованного таким образом обучения является формирование у будущих учителей методологической культуры – промежуточного звена между личностью и ее целенаправленной деятельностью. В структуре методологической культуры выделяют такие элементы, как знания (проблем и образцов их решения), способности (сравнивать, оценивать, критиковать), и умения (конструировать, проектировать) [3].

Для того чтобы организовать познавательные действия студентов в обозначенном выше направлении, автором позаимствован из исторической науки метод исторической реконструкции (историко-генетический метод). Он интересен тем, что предполагает воспроизведение реальной истории

создания теоретических концепций химии. К этому автор добавил обязательный учет социокультурного контекста и господствующей в тот период научной картины мира, стиля мышления ученого. Это позволяет выявить и проанализировать, а потому осмыслить возникающие в процессе исследования препятствия, проблемы и схемы деятельности по их разрешению, и таким образом осознать методологию исследования.

Для того, чтобы структурировать познавательные действия студентов им предлагается реализовать метод исторической реконструкции в форме написания «автореферата диссертации» как бы поставив себя на место создателя теоретической концепции. Этот «автореферат» должен быть представлен согласно следующему плану: актуальность, проблема исследования и степень ее разработанности (предпосылочные знания), цель, объект и предмет исследования, аксиологические и теоретико-методологические основы исследования (парадигма, исследовательская программа, в рамках которой разворачивается научное исследование), гипотеза, задачи, методы, этапы и экспериментальная база исследования, основные научные положения, выносимые на защиту, достоверность и обоснованность результатов исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, их место в научной картине мира.

При выполнении такого исследования студенту приходится вжиться в образ ученого и научную атмосферу эпохи открытия закона или создания теории, воспроизвести в воображении химический эксперимент. Таким путем достигается сила подлинного восприятия методологии научной работы в ее непосредственности, что совершенно недоступно при поверхностном знакомстве с историей вопроса, как часто происходит при написании, а еще чаще при скачивании реферата из Интернета. Предложенный метод расширяет возможности обучающе-исследовательского подхода к формированию методологической культуры преподавателя химии.

Список литературы

1. В. В. Свиридов. Мат. XVI Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. М. (1998) : 404.
2. Д. И. Мычко. Вопросы методологии и истории химии: от теории научного метода к методике обучения: пособие, Минск : БГУ (2014) : 295. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/113999/1/Michko.pdf>. Дата доступа : 31.01.2018.
3. Я. С. Яскевич. Выш. шк. (2011) 3 : 4.

Формирование метакогнитивных умений учащихся при изучении химии в учреждениях общего среднего образования

Т. Н. Мякинник

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: tam.myakinnik@mail.ru

В современных условиях ведущим требованием становится совмещение действия и рефлексии и возрастание потенциала способности к самоорганизованной деятельности – саморазвитие [1]. Чтобы подготовить учащихся к жизни и деятельности в обществе, необходимо сформировать у них обобщенные ориентировочные основы реализации основных функций субъекта деятельности – метакогнитивные умения: анализ противоречий или ориентировка в ситуации, целеполагание, прогнозирование, планирование, принятие решений, критерии оценки, самоконтроль, коррекция, рефлексия. Метакогнитивные умения можно рассматривать и как основные «составляющие» учебной деятельности (если они взяты в своей статике, т. е. в тех структурных психологических образованиях, которые их обеспечивают), и как основные регулятивные процессы реализации учебной деятельности (если они взяты в их динамике, функционировании) [2].

Для того чтобы когнитивные и метакогнитивные процессы имели общую структурную основу и выражались в образовательных результатах учащихся, необходимы научно-методическое обеспечение учебной деятельности и организационно-управленческая деятельность учителя, осуществляемая на базе соответствующих способностей учащихся [3].

В докладе представлены комплекты научно-методического обеспечения по химии в виде различных средств:

- диагностические анкеты;
- фрагменты научных и методических текстов;
- структурно-логические схемы;
- нормативные документы и рекомендации;
- учебно-методические комплексы в виде различных компонентов:

рабочая тетрадь на печатной основе; сборник самостоятельных работ; дидактические карточки-задания; учебно-наглядное пособие; электронное средство обучения; программно-педагогическое средство; учебно-методическое пособие; контрольно-измерительные материалы; дидактические сценарии уроков.

Созданные компоненты учебно-методических комплексов соответствуют мотивационно-деятельностной парадигме обучения и позволяют организовать учебную деятельность через этапы: принятие и

понимание учебной задачи – поиск и создание средств ее решения – самостоятельное решение задачи – самоконтроль.

На примере таких компонентов УМК, как учебно-наглядные пособия по общей химии и неорганической химии [4] и программный продукт для обобщения и систематизации знаний (электронное средство обучения) [5], обоснованы возможности формирования метакогнитивных умений учащихся на уроках химии.

В контексте формирования и развития метакогнитивных знаний, умений и способностей учащихся, деятельность учителя и учебная деятельность учащихся представлены технологией учебной ситуации.

Важно обеспечить развитие самостоятельности учащихся в учебной деятельности в ходе осуществления единого действия-решения задачи: самостоятельно переходить от принятия и понимания-анализа учебной задачи к конструированию идеальных способов и средств ее решения, от постановки учебной задачи к определению адекватных учебных действий и выбору компонентов УМК, от самоуправления выполнением действий по реализации способа решения к действиям самоконтроля и рефлексии реализованного способа действия в отношении к замыслу, то есть обеспечить накопление и развитие у учащихся метапредметных знаний и умений.

Организационно-управленческая деятельность учителя по формированию метакогнитивных умений, обеспечивается дидактическим сценированием учебных занятий, методическим конструированием учебных ситуаций и антропологическим исследованием способностей учащихся.

Список литературы

1. О. С. Анисимов. Новое управленческое мышление: сущность и пути формирования М. : Экономика (1991) : 166.
2. Н.П. Ансимова [и др.] Общая психология М.: УИЦ «Гардарики» (2002) : 190.
3. Т. Н. Мякинник. Вестник МГИРО (2017) 3 : 20.
4. В. А. Красицкий, Т. Н. Мякинник, И. Е. Шиманович, О. Г. Ярошенко. Общая химия: уч.-нагляд. пос. Минск : Аверсэв (2014) 1, 2 : 8.
5. Т. Н. Мякинник, И. И. Борушко, В. В. Болтromeюк, С. П. Гузикова. Химия. Обобщение и систематизация: Программный продукт для обобщения и систематизации знаний: пос. для учащихся. Минск : Инфотриумф (2016).

Химический эксперимент по изучению природных объектов как основа организации научно-исследовательской деятельности учащихся

О. В. Поддубная

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»,
Горки, Беларусь, e-mail: olga.gorki@mail.ru

Изучение химии имеет двоякую цель:
одна – усовершенствование
естественных наук, другая –
умножение жизненных благ.

М. В. Ломоносов

Состояние инновационного движения и реформирования образования отражается в новых требованиях, предъявляемых к уровню подготовки будущих поколений, поэтому остро встает вопрос о необходимости поиска новых методических подходов и приемов к организации учебного процесса на основе научно-исследовательской деятельности учащихся в рамках школьных естественнонаучных дисциплин, в том числе химии [1].

Химический эксперимент придает особую специфику предмету химии. Он является важнейшим способом осуществления связи теории с практикой путем превращения знаний в стратегию деятельности.

УО БГСХА совместно с ГУО «СШ № 2 г. Горки» реализует региональный проект «Малая академия» – учебно-научный комплекс, призванный обеспечивать непрерывность в развитии и совершенствовании умений творческой, научно-исследовательской деятельности учащихся на основе сотрудничества школы и вуза, интеграции образовательных программ общего и дополнительного образования. Проект направлен на выявление и развитие творческих способностей и интереса к научной деятельности талантливых детей, создание необходимых условий для ее поддержки, пропаганду научных знаний, создание условий для интеллектуального развития и поддержки одаренных детей, в том числе содействия им в профессиональной ориентации и продолжении образования. Особенностью в реализации содержания факультативных занятий данного проекта является то, что учащиеся вовлечены в научно-исследовательскую деятельность, в которой для них раскрываются связи химии с биологией, зоологией, геологией, почвоведением, агрохимией, и экологией. Это позволяет учащимся продемонстрировать возможность применения уже имеющихся у них знаний по химии к описанию объектов окружающего мира, перевести эти знания в активную, творческую форму.

Школьник, испытав себя в роли исследователя, экспериментатора максимально усваивает учебный материал [2].

Организация исследовательской деятельности по химии в школьном учебно-воспитательном процессе проявляется в его ориентации на развитие самообразовательного потенциала учащихся, что, несомненно, является обязательным условием дальнейшего успешного обучения химии выпускников школ. Поэтому мы обратили внимание на условия, формы и приемы сотрудничества в системе «школа – вуз», позволяющего раскрыть дополнительные возможности развития исследовательской деятельности учащихся, ориентированной на подготовку школьников к самообразованию по химии. Наиболее ответственной и трудоемкой частью научно-исследовательской работы школьников по химии являлся подбор материала и организация лабораторных исследований, которые позволили бы развить самообразовательный потенциал и провести увлекательное занятие. Мы остановились на анализе природных объектах, в частности – воды, меда продуктов питания.

На базе филиала кафедры – химической лаборатории биологической очистки сточных вод – школьники 10 и 11 классов участвовали совместно со студентами – членами СНИЛ «Спектр» в отборе проб и анализе химических показателей поверхностных вод (рН, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^-). Совместно с учащимися гимназии № 1 города Фаниполь, Минского района студенты изучили методику определения аскорбиновой кислоты в плодах, овощах.

В 2015 г. выполнена исследовательская работа «Адсорбирующие свойства активированного угля и «белой таблетки» в рамках проекта «Малая академия» на кафедре химии УО БГСХА в СНИЛ «Спектр» Действие адсорбентов проверяли на растворах красителей, метиловом оранжевом и на безалкогольных негазированных напитках.

В 2016 г. на кафедре химии УО БГСХА выполнена исследовательская работа «Биологические аспекты и количественное определение биофлавоноида – витамина *P*». Основной целью исследовательской работы являлось количественное определение витамина *P* титриметрическим методом в пищевых продуктах». Автор работы Сидлеров Даниил, ГУО «Средняя школа № 2 г. Горки участвовал в республиканском конкурсе.

В 2017 г. выполнена исследовательская работа «Биологические аспекты и диастазная активность меда». Основной целью исследовательской работы являлось определение биологической активности меда по диастазному числу (шкала Готе) и оптимальной температуры применения меда.

Анализ результатов пятилетней работы проекта «Малая академия» на факультативных занятиях по химии показал, что данное мероприятие для

учащихся школ имело большие значение, с одной стороны как новая форма раскрытия собственных способностей, с другой – как мощный стимул к дальнейшему изучению химии.

Список литературы

1. Е. Г. Нелюбина. СНВ (2013) 2 (3). URL: <http://cyberleninka.ru/article-n/nauchno-issledovatel'skaya-deyatelnost-shkolnikov-po-himii-problemy-i-perspektivy> (дата обращения: 31.01.2018).
2. О. В. Поддубная, В. В. Лебедев. Сб. науч. статей Междунар. научно-метод. конф., Брест, 13–14 ноября 2014 г. (2014) : 274.

Курсовая работа по неорганической химии: от зачетного синтеза к исследовательскому проекту

О. В. Сергеева

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: SergejevaOV@bsu.by

В большинстве современных публикаций метод проектов рассматривается как инновационный подход, призванный радикально изменить образовательную среду и повысить эффективность обучения на разных его этапах. Более пристальный анализ позволяет констатировать, что, во-первых, этот метод не является новым, а применялся еще в начале 20 века. Во-вторых, система подготовки специалистов в классических университетах всегда включает курсовые и дипломные работы, которые, несомненно, имеют все основные признаки проектов.

В докладе с этой точки зрения рассматривается курсовая работа по неорганической химии, выполняемая студентами первого курса химического факультета Белорусского государственного университета. Эта первая курсовая работа, как правило, носит реферативный характер. Кроме курсовой работы, при завершении прохождения практикума по неорганическому синтезу студенты выполняют так называемый зачетный синтез, суть которого заключается в том, чтобы найти в литературе методики получения определенного соединения, проанализировать их, выбрать наиболее подходящий для учебной лаборатории вариант, синтезировать вещество и исследовать его свойства. Очевидно, что если реферат на заданную тему (особенности определенного класса соединений, материалов, процессов), объединить с синтезом и изучением свойств подходящего соединения, получается уже полноценный исследовательский проект.

Такие проекты могут быть индивидуальными, парными и групповыми. Темой практической части индивидуального проекта может быть поиск

и/или собственная разработка методики и практическое осуществление синтеза достаточно сложного либо малоустойчивого в обычных условиях соединения. Так, например, при выполнении курсовой работы «Соединения марганца в неустойчивых степенях окисления» студентом было проведено экспериментальное сравнение нескольких методов синтеза соединений $Mn(V)$ и $Mn(III)$, выбран оптимальный метод и получены соответствующие вещества в количестве, позволившем детально исследовать их свойства. В особых случаях, когда студент первого курса уже занимается научной работой в каком-либо научном коллективе, его индивидуальный курсовой проект может являться составной частью проекта, выполняемого в рамках конкретной программы исследований. Обычно такие работы носят преимущественно поисковый характер.

Выполнение парного или группового проекта, как и работа в реальном научном коллективе, помимо исследовательских навыков развивает также коммуникационные компетенции, способности к сотрудничеству и партнерству, навыки работы в команде, исполнительские и лидерские качества. Среди наиболее интересных тем групповых проектов можно отметить «Периодические (колебательные) химические реакции» и «Контактное восстановление металлов». При их выполнении группа совместно работает над теоретической частью, касающейся общих закономерностей рассматриваемых процессов, истории вопроса и т. п. Для практической части каждый участник в первом случае выбирает и осуществляет одну или несколько колебательных реакций (реакцию Белоусова–Жаботинского, Бриггса–Раушера, получение колец Лизеганга из различных материалов и т. д.). Во втором случае участники проекта выполняют контактное восстановление различных металлов из раствора. При этом можно варьировать пары восстанавливаемый металл – металл-восстановитель, концентрацию, температуру, pH растворов, вводить различные добавки, то есть изменять сложность и количество проводимых экспериментов в зависимости от числа и уровня подготовки участников. Работа над такими проектами обычно завершается докладом-презентацией или реальным демонстрационным экспериментом.

Отдельно стоит отметить проекты межпредметные (междисциплинарные). К их числу можно отнести проект-реконструкцию «175 лет фотографии: возвращение к истокам», выполненный группой студентов несколько лет назад, в котором были рассмотрены и воспроизведены исторические фотографические процессы, основанные на применении солей различных металлов. Кроме химической составляющей, этот проект включал и гуманитарную: знакомство с историко-культурным контекстом эпохи, биографиями и творчеством людей, стоявших у истоков процесса, работами современных авторов. Совершенно очевидно, что если в этом проекте участвуют студенты с выраженными творческими

способностями, итогом его может стать не только мультимедийная презентация, но и мини-выставка художественных работ, выполненных его участниками в различных фотографических техниках. Составные части этого проекта могут выступать в качестве тем отдельных проектов или включаться в другой контекст. Так, например, такой метод фотопечати, как цианотипия, можно использовать для демонстрации светочувствительности некоторых комплексных соединений железа при выполнении курсовой работы «Комплексные соединения железа» с зачетным синтезом триоксалаатоферрата(III) калия или аммония. Междисциплинарный характер с выраженной гуманитарной составляющей носит также проект «Неорганические пигменты», который постоянно привлекает повышенное внимание и интерес студентов.

Технологии формирования организационно-управленческой и научно-педагогической компетентности магистрантов-химиков

Н. В. Соловова, Н. В. Суханкина

Самарский национальный исследовательский университет

им. акад. С. П. Королева, Самара, Россия,

e-mail: sukhankina@inbox.ru

В настоящее время в сфере высшего образования активно растет спрос на магистратуру, основная задача которой – подготовить профессионалов, способных решать сложные задачи в научно-исследовательской, организационно-управленческой и педагогической сферах деятельности. Необходимость овладения студентами магистратуры профессиональной компетентностью в области организационно-управленческой и научно-педагогической деятельности обусловлена тем, что многие молодые специалисты намерены работать в образовательных учреждениях, и могут претендовать на руководящие должности. В связи с этим при проектировании процесса подготовки магистрантов в соответствии с ФГОС ВО поколения 3+ по направлению 04.04.01 Химия встает задача отбора интерактивных технологий и средств, формирующих опыт профессиональной деятельности [1]. Целесообразно введение в основную образовательную программу учебных дисциплин, позволяющих не только содержательно, но и организационно-технологически подготовить будущих преподавателей к работе в высшей школе. Важно, чтобы они учитывали специфику специальности и имели прикладную направленность. Одной из таких дисциплин является курс «Методика преподавания в высшей школе», который позволит студенту магистратуры

последовательно овладеть каждым элементом преподавательской деятельности [2]. На наш взгляд, в качестве основы для формирования организационно-управленческой и научно-педагогической компетентности магистрантов-химиков может выступать теория контекстного обучения и вытекающие из нее образовательные технологии. При этом содержание деятельности студентов при изучении дисциплины «Методика преподавания в высшей школе» проектируется в виде системы социально-профессиональных учебных проблемных ситуаций и задач, постепенно приближающихся к собственно профессиональным [3].

Список литературы

1. Н. В. Соловова. Формирование и оценка компетенций. Самара. (2015)
2. Методика преподавания в высшей школе. М.: Юрайт (2015).
3. А. А. Вербицкий. Компетентностный подход и теория контекстного обучения. М.: Иссл. центр проблем кач-ва подготовки специалистов (2004).

Как это было в XIX веке – формулы веществ и уравнения

С. В. Телешов¹, Е. В. Телешова², Т. А. Мирюгина³

¹ГБОУ школа № 189 «Шанс», Санкт-Петербург, Россия, ²

ЦВЛ Детская психиатрия им. С. С. Мнухина, Санкт-Петербург, Россия,

³ТПИ им. Д. И. Менделеева Тюменский филиал, Тобольск, Россия,

e-mail: histmetodik@mail.ru

Обращаем внимание на непривычные для современных учебников химии записи формул веществ и уравнений химических реакций. Существовали различные способы записи этих формул, так как среди химиков XIX века не было единообразия в методическом подходе [6].

Например, в учебнике [2] мы находим формулы, выражающие эквивалентные количества элементов (т. е. формулы показывают не существующие количества атомов, а «только отношения»): соляная кислота – HCl , серная кислота – $\text{S}_{\frac{1}{2}}\text{O}_{\frac{1}{2}}\text{H}$, фосфорная кислота – $\text{P}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{\frac{1}{3}}\text{H}$ (С. 137); а также атомистические формулы: гидрат калия – $\text{K}(\text{HO})$; гидрат закиси железа – $\text{Fe}(\text{HO})$; полуторахлористое железо – Fe_2Cl_3 ; гидрат окиси железа – $\text{Fe}_2(\text{HO})_3$; сернокислая окись железа – $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_3$.

Одновременно применялись дуалистические и унитарные формулы: HONO^5 и HNO^3 (азотная кислота), $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ и $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ (уксусная кислота), NaOH и NaHO (едкий натр) [4].

При первом взгляде на многие записи непонятно, почему авторы записывает формулы водорода то H_2 , то H ; кислорода то O , то O_2 ; а

иногда и как O_3 : $KClO_3 = KCl + O_3$; $HgO = Hg + O$; $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ [7], $Na + H_2O = H + NaHO$; $KClO_3 = KCl + O_3$; $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ [1].

Возможно, это связано с упрощением записи уравнения реакции – не надо ставить коэффициенты, да и запись выглядит методически более наглядно. Ведь в конце XIX – начале XX вв. химики понимали, и знали, что молекулы водорода, кислорода, хлора состоят из двух атомов.

Д. И. Менделеев еще в своей магистерской диссертации рассматривал эти вопросы [5] и пришел к выводу, что искусственная дуалистическая система должна быть замена унитарной. Изучение его учебника (первого оригинального по органической химии) разрешает многие вопросы [3].

Просмотр учебных пособий разных лет, которые применялись в школах России (кадетские корпуса, реальные и коммерческие училища), дает представление о том, как совершенствовалась методическая мысль наших коллег на протяжении ста пятидесяти лет [6].

Список литературы

1. В. Н. Ипатьев, А. В. Сапожников. Курс неорганической химии. Санкт-Петербург : изд. постав. Двора его Имп. Величества, т-ва М. О. Вольф (1903) VIII : 274.
2. А. Кекуле. Органическая химия или химия углеродистых соединений. М. : И. Кольчугин (1863) : 118.
3. Д. И. Менделеев. Органическая химия. Санкт-Петербург: изд. т-ва «Общественная польза» (1861) IV с. + IV с. + XXX с. : 502 с.
4. В. П. Остряков. Вспомогательная книжка для занимающихся в химической лаборатории. Санкт-Петербург: С. Степанов (1867) : 6с.+118с.+ IIс.
5. Публичное защищение диссертации на степень магистра старшим учителем Д. И. Менделеевым // Ж. Мин-ва Народного просвещения (1856) Ч. XCI : 98.
6. С. В. Телешов, Е. В. Телешова. Proceeding of the 20 National Scientific-Practical Conference, Panevezys, 25–26 April. (2014) : 185.
7. А. Р. Шуляченко. Учебник неорганической химии. Вып. 1. Санкт-Петербург: тип. Морского мин-ва (1872) : 4 с. + IV с. + 362 с.

Студенческие олимпиады в вузовском химическом образовании

В. Н. Хвалюк, А. А. Рагойша

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: khvalyuk@bsu.by, ragoisha@bsu.by

Во времена Ньютона образованный человек был в состоянии овладеть всеми знаниями человечества, по крайней мере, в основных чертах. С тех пор утекло много воды, а скорость прогресса угрожающе выросла. В замечательной книге С. Хокинга «Теория всего» автор много внимания уделяет вопросам возникновения и последующего развития Вселенной с момента большого взрыва до наших дней. При этом отправной точкой (без учета начальной сингулярности) часто является неоднородность четырехмерного пространства-времени, которая, в конечном счете, и привела к возникновению и развитию нашей цивилизации. Нынешняя Вселенная, по мнению астрофизиков, совершенно однородна во всех направлениях и расширяется с возрастающей скоростью. Здесь уместно обратить внимание на то, что эта однородность присуща огромным (вселенским) масштабам, тогда как при локальном рассмотрении неоднородность достигает чудовищных размеров (сравните разнообразие околоземного вакуума и форм жизни на Земле). И эта неоднородность является движущей силой еще большей дифференциации и дальнейшего развития.

Задумываясь о направлении процессов в современном образовании в нашей стране, и химическом, в частности, видится, что тяга к однородности, предрекаемая вторым началом термодинамики и характерная для вселенских масштабов, взяла верх над разумной дифференциацией, питающей прогресс. Пережившие официальные проверки и аккредитации знают, что в системах оценки деятельности преподавательских коллективов уровень знаний и образованности студента не является доминирующей характеристикой, главное – формальная сторона процесса, наличие бесчисленного количества бумаг и циркуляров.

Студенческие олимпиады – это своего рода попытка уйти от всепоглощающей унификации, стремление поддержать локальную неоднородность в образовании и дать ей развиваться и творить прогресс. В 2010 г. На химическом факультете БГУ впервые провели студенческую химическую олимпиаду «Кислород-2010», в которой участвовали студенты четырех минских вузов. Название олимпиады не случайно – без кислорода нет жизни, пусть будет доступен хоть один глоток. В то время нам было понятно, что знаниевая парадигма в образовании себя во многом

исчерпала. Набирающие обороты информационные технологии подсказали новую идею. Впервые на этой олимпиаде наряду с традиционными заданиями, мы предложили участникам задание на поиск информации в сети интернет. В то время основной упор мы делали на внедрение идеи о том, что сам по себе поиск, как результат работы софта и железа, без вмешательства человека малоинформативен, имеет низкую релевантность. Прошло время, поисковые машины приобрели зачатки искусственного интеллекта, и на повестку дня встал вопрос не только поиска, но и более эффективного использования его результатов для решения творческих задач. В этом году мы провели олимпиаду «Кислород-2018», на которой были сделаны именно такие акценты, включая использование ряда других компетенций (например, машинный перевод найденной информации с иностранного языка) для решения поставленной задачи. В докладе обсуждаются некоторые практические аспекты проведения олимпиады, рассматриваются предлагаемые задания и результаты.

Список литературы

1. А. А. Рагойша, В. Н. Хвалюк. Интернет-поиск в олимпиадах по химии. Естественнонаучное образование: Взаимодействие средней и высшей школы. М.: Изд. Московского университета (2012) : 269.

Формы взаимодействия УВО – УСО на примере химического факультета БГУ.

Ж. А. Цобкало

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: tsabkala@bsu.by

На химическом факультете БГУ многие десятилетия выстраивалась система сотрудничества с различными учреждениями и предприятиями, способствующая обеспечению преемственности в непрерывном химическом образовании [1]. Одним из направлений такого взаимодействия является профориентационная работа, которая преимущественно ориентирована на абитуриентов, планирующих в ближайшее время поступать на химический факультет. Пристальное внимание уделяется также детям дошкольного возраста, которым интересны зрелищные химические эксперименты, школьникам 7–11 классов, которым нравится дополнительно изучать химию в рамках школы «Юный химик», учителям химии, для которых на базе химического факультета проводятся занятия, направленные на повышение их квалификации. Для наших студентов очень важным является тесное взаимодействие химического факультета с другими организациями,

которое способствует развитию профессиональных компетенций и профессиональной готовности будущих химиков. Для них проводятся встречи с работниками химических предприятий, студенты проходят производственную и преддипломную практику, организуются экскурсии на производства, проводятся ярмарки вакансий, на которые приглашаются будущие работодатели.

Эффективное сотрудничество учреждений, обеспечивающих высшее образование (УВО) с учреждениями, обеспечивающими среднее образование (УСО), возможно с использованием как традиционных форм (проведение лекций, практических занятий, индивидуальных консультаций преподавателями УВО, экскурсии школьников), так и относительно новых подходов и форм работы, реализуемые на химическом факультете БГУ:

- пропедевтические объединения по интересам (для учащихся 1–4 классов «Я исследую мир», для учащихся 5 классов «Удивительная химия», для учащихся 6 классов «Экологическая химия»);
- посещение студентами открытых занятий учителей в УСО;
- тьюторство с участием студентов;
- он-лайн конференции;
- информационные группы, беседы в социальных сетях для учителей и учащихся;
- студенческий проект «Виртуозы химического эксперимента» (проведение студентами профориентационных встреч для учащихся на базе УВО или УСО);
- мастер-классы учителей-предметников для студентов химического факультета [2].

Гибридной формой профориентационной работы являются очно-заочные курсы «Абитуриент химического факультета», которые включают в себя как проведение несколько раз в год занятий интерактивного характера на базе УВО, так и дистанционное консультирование, а также предоставление методических материалов в ходе электронной переписки и общения в группе vk.com «Абитуриент химического факультета БГУ».

В дальнейшем рассматривается возможность проведения совместных вебинаров с участием преподавателей вузов и опытных учителей химии, ведение образовательного видеоканала, создание научно-познавательных лекций для учителей и учащихся в подкастинге.

Список литературы

1. Е. И. Василевская/ Преемственность в системе непрерывного химического образования. Минск : БГУ (2010) : 203.
2. <http://www.gazeta.bsu.by/2017/10/tonkasci-prafesii-praz-pershyya-ruki-studenty-ximfaka-prymerylisya-da-inavacyjnaga-navuchannya/>

Модельно-технологические характеристики методики формирования информационной культуры личности при обучении в рамках учебного предмета «Химия»

Л. И. Шитько¹, Д. И. Мычко²

¹ГУО «Средняя школа № 3 г. Несвижа», Несвиж, Беларусь,
e-mail: lusiash@yandex.ru

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: dimbgu@mail.ru

Овладение обучающимися информационной культурой – необходимое условие их успешного инкорпорирования в современное информационное общество. Это можно считать одной из приоритетных задач Стратегией развития информатизации в Республике Беларусь на 2016–2022 годы [1]. При решении задач по информатизации учебного процесса в плане его материально-технического обеспечения (доступность информационных ресурсов сети Интернет, система электронных образовательных ресурсов) и развития у обучающихся «умений и навыков использования средств информационно-коммуникационных технологий (ИКТ) для сбора, хранения, преобразования и передачи различных видов информации», в теории и методике обучения остается проблемным вопрос об эффективных методах формирования и развития информационной культуры личности (ИКЛ) как способности к ценностно-смысловому анализу информации, добытой с помощью ИКТ, и готовности к ее использованию в профессиональной деятельности и повседневной жизни. С нашей точки зрения, основной проблемой в данном случае является межпредметная разобщенность, которая выражается (по крайней мере, на уровне общего среднего образования) в том, что задача по формированию информационной культуры традиционно решается в рамках учебного предмета «Информатика» без привязки к конкретной образовательной информации, а на общеобразовательных предметах осваивают «разжеванную» информацию учебника. Подобный «репетиторский» подход к обучению естественнонаучным дисциплинам приводит к информационной инфантильности выпускников учебных заведений, склонности воспринимать знания в готовом виде и, как следствие, в их неспособности осваивать огромные потоки новой информации, что является основным фактором развития человеческого капитала в процессе самообразования.

С целью поиска путей решения обозначенной проблемы нами разработана модель формирования ИКЛ учащихся средствами

интерактивных методов обучения в информационно-образовательной среде при изучении предметов естественнонаучного цикла.

Разработанная модель включает следующие составляющие:

– ценностно-смысловой (мировоззренческий) компонент – система взглядов на мир информации и место человека в нем, включающая ценности, убеждения, идеалы, принципы познавательной деятельности с использованием информационных технологий (ИТ);

– методологический компонент – знания об информационной среде и законах ее функционирования, об ИТ, методологии и способах ее применения;

– когнитивный компонент – система общенаучных и предметных знаний, позволяющих интерпретировать потоки информации;

– коммуникационно-технологический компонент – система конкретно-практических умений и навыков использования ИТ для получения, хранения, передачи и обработки информации;

– контрольно-коррекционный компонент, который выражается в степени удовлетворенности информационными потребностями, в самооценке своей информационной компетентностью, в способности корректировать свою информационную деятельность с учетом задач и имеющихся информационных ресурсов, в гибкости и адаптивности в информационно-образовательной среде;

– организационно-управленческий компонент, который раскрывается через определенным образом организованную образовательную среду (совокупность педагогических и материально-технических условий, непосредственно воздействующих на процесс обучения и воспитания учащихся).

Разработанная модель позволила выявить возможные направления и механизмы, а также определить организационные формы и условия использования информационно-образовательных ресурсов в рамках учебных предметов естественнонаучного цикла.

В настоящее время она реализуется в рамках инновационного педагогического проекта «Внедрение модели формирования информационной культуры учащихся средствами интерактивных методов обучения предметам «Биология», «Физика», «Химия».

Список литературы

1. Государственная программа развития цифровой экономики и информационного общества на 2016–2020 годы. Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 23.03.2016 № 235. [Электронный ресурс]. Режим доступа:

<http://www.government.by/upload/docs/file4c1542d87d1083b5.PDF>. Дата доступа : 31.01.2018.

Использование метода проектов в лабораторном практикуме по синтезу высокомолекулярных соединений

Л. Б. Якимцова

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: yakimtsova@bsu.by

Возможности улучшения качества подготовки специалистов с использованием традиционных средств обучения практически исчерпаны. На занятиях применяются интерактивные методы, позволяющие студентам взаимодействовать как с преподавателем, так и между собой. Эти методы предполагают применение электронных средств обучения, замену словесной передачи информации визуальными образами, использование видеозаписи, наглядных пособий, работу в малых группах [1, 2].

Целью интерактивных методов обучения является вовлечение каждого студента в образовательный и исследовательский процессы через практическую деятельность. В освоении естественнонаучных дисциплин, в частности, дисциплины «Синтез высокомолекулярных соединений», из интерактивных методов хорошо зарекомендовал себя метод проектов, используемый в лабораторном практикуме. Проект - это комплекс исследовательских, расчетных и графических работ, выполняемых студентами самостоятельно, но под руководством преподавателя. Преподаватель выдает задание, в котором определена тема и цель проекта, организует планирование и выполнение эксперимента. Студенты самостоятельно осуществляют синтез и исследование свойств полимерного продукта, расчеты и представление конечных результатов. Каждый образец сшитого сополимера отличается от других соотношением мономерных звеньев и густотой сшивки. Далее определяются величины гель-фракции и степень набухания сополимеров в разных растворителях, для чего производятся необходимые расчеты. В процессе работы происходит совместное осмысление полученных результатов, построение графических зависимостей свойств сополимера от его состава и количества сшивающего агента. Результаты оформляются в виде презентации с обобщением полученных каждым студентом данных. Применение метода проектов способствует развитию умения самостоятельно мыслить, решать проблемы, прогнозировать результаты и устанавливать причинно-следственные связи.

Список литературы

1. Л.Б. Якимцова. Свиридовские чтения: сб. ст. Минск: БГУ (2016) 12 : 193.
2. Л. П. Круль, Л. Б. Якимцова. Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. Минск : БГУ (2013) 9 : 265.

Развитие исследовательской компетентности научно-педагогических работников как условие повышения качества высшего образования

О. Г. Ярошенко

Институт высшего образования НАПН Украины,
Киев, Украина, e-mail *ihed@ukr.net*

В эпоху глобальных изменений структуры и содержания высшего образования, канули в лету времена, когда защита диссертации служила бессрочным пропуском обладателя научной степени для преподавательской работы на кафедре. Нынче к его профессиональной деятельности предъявляются высокие требования. Он должен быть компетентным в преподавательской, методической, научной и организационной работе, систематически использовать научные достижения в образовательном процессе [1]. Исходя из того, что компетентный – соответствующий, а компетентность – знания, опыт в той или иной области, исследовательскую компетентность научно-педагогического работника рассматриваем как динамическую комбинацию когнитивного, деятельностного и ценностного компонентов, которые в совокупность обеспечивают ему эффективное осуществление научной деятельности.

Когнитивный компонент представлен знаниями преподаваемой науки, методологии научных исследований, психологии личности; способов использования результатов исследований в образовательном процессе, академического письма. Деятельностный компонент – это умения осуществлять научное исследование, представлять и использовать его результаты. Ценностный компонент важен тем, что отношение научно-педагогического работника к процессу и результату научного поиска определяется не меркантильными интересами, а убеждениями в том, что его научная деятельность создает имидж заведения высшего образования, повышает рейтинг университета, формирует будущую научную элиту страны.

Не зная, не используя результатов научных исследований в образовательном процессе, не владея в совершенстве основными методами исследований в естествознании – измерением, наблюдением, экспериментом, преподаватель не сможет качественно проводить лекции и лабораторные занятия. Вот почему в естественнонаучной подготовке студентов исследовательской компетентности научно-педагогических работников принадлежит исключительно важная роль.

Развитие исследовательской компетентности научно-педагогического работника является непрекращающимся процессом, который находится

под влиянием многих объективных и субъективных факторов. В своем развитии исследуемый феномен проходит несколько этапов: начальный или пропедевтический, становления, продуктивной реализации, создания научной школы. Не исключаем возможности существования также этапа стагнации.

Если рассмотренные компоненты исследовательской компетентности научно-педагогического работника экстраполировать на исследовательскую деятельность студентов, которая согласно действующему Закону Украины «О высшем образовании» [1] является обязательной составляющей подготовки будущих специалистов на всех уровнях высшего образования, то не возникнет необходимости искать специальные доказательства зависимости качества высшего образования от уровня исследовательской компетентности доцентов и профессоров. Личным примером, умением заинтересовать студентов научным поиском, вовлечь их в инициативную научную работу в кружке, на кафедре, за пределами университета, научить всему тому, что знают, умеют и ценят сами, они улучшают образовательный процесс, способствуют повышению качества высшего образования.

Список литературы

1. Про вищу освіту: Закон України від 01.07.2014 №1556-VII (із змінами, у редакції від 16.04, 2017, підстава №1958-19). –URL: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1556-18>.

VIII International Conference on Chemistry and Chemical Education
"Sviridov Readings 2018" has been supported
by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research,
by LLC «САНПИЛАВ».

Научное издание

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ 2018

8-я Международная конференция
по химии и химическому образованию

Минск, 10-13 апреля 2018 г.

Редакторы *Е. И. Василевская, Т. Н. Воробьева,*
Компьютерная верстка *Т. Н. Воробьева, О. Н. Врублевская,*
В.А. Журавков

Подписано в печать 27.03.2018 г.
Формат 60x84/16 Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 12,79. Уч.-изд. л. 17,2. Тираж 150 экз. Заказ № 99.

Издательское общество с ограниченной ответственностью «Красико-принт».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/148 от 21.01.2014
ул. Тимирязева 65 б, пом. 142, 220035, г. Минск,

Общество с ограниченной ответственностью «Бизнесофсет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/28 от 12.12.13
пр-т Независимости, 95-3, 210043, г. Минск,