



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

2

2018

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; первый проректор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Ответственный секретарь **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: vorobyeva@bsu.by

- Агабеков В. Е.** Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Бильдюкевич А. В.** Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Боднар И. В.** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.
- Воробьева Т. Н.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Егоров В. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Керстинг Б.** Институт неорганической химии Лейпцигского университета, Лейпциг, Германия.
- Кокорин А. И.** Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
- Кулак А. И.** Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Свиридов Д. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Усанов С. А.** Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief **IVASHKEVICH O. A.**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; deputy vice chancellor of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Executive secretary **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: vorobyeva@bsu.by

- Agabekov V. E.** Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bil'dukevich A. V.** Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk, Belarus.
- Bodnar I. V.** Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus.
- Egorov V. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Kersting B.** Institute of Inorganic Chemistry of the Leipzig University, Leipzig, Germany.
- Kokorin A. I.** Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
- Kulak A. I.** Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Sviridov D. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Usanov S. A.** National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Vorobyova T. N.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.

УДК 544.57

СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, ВАНАДИЯ

А. С. ЛОГВИНОВИЧ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, Л. Ю. САДОВСКАЯ¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Показано, что действие ультразвука на водные растворы оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия катализирует процессы их поликонденсации при наличии в ультразвуковом поле поверхности редокс-активного металла (никеля, кобальта). Установлено, что участие редокс-центров на поверхности металла в соноиндуцированной оляции придает процессу формирования оксидной фазы направленный характер, результатом чего является образование преимущественно иглообразных частиц.

Ключевые слова: ультразвук; оксид молибдена; оксид ванадия; оксид вольфрама; оксокислоты; поликонденсация.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17PM-073).

Образец цитирования:

Логвинович АС, Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Свиридов ДВ. Сонохимический синтез нанодисперсных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2018;2:3–9.

For citation:

Logvinovich AS, Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Sviridov DV. Sonochemical synthesis of nanodispersed molybdenum, tungsten, and vanadium oxides. *Journal of Belarusian State University. Chemistry*. 2018;2:3–9. Russian.

Авторы:

Александр Сергеевич Логвинович – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. В. Свиридова.

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Любовь Юрьевна Садовская – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. В. Свиридов.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Alexander S. Logvinovich, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. logvinovich2357@gmail.com

Tatyana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. sviridova@bsu.by

Lyubov Yu. Sadovskaya, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. lyubov.sadovskaya.93@mail.ru

Dmitry V. Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry. sviridov@bsu.by

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF NANODISPERSED MOLYBDENUM, TUNGSTEN, AND VANADIUM OXIDES

A. S. LOGVINOVICH^a, T. V. SVIRIDOVA^a, L. Yu. SADOVSKAYA^a, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

It is shown that the effect of ultrasound on the aqueous solutions of molybdic, tungstic and vanadic oxoacids results in the catalytic enhancement of their polycondensation only in the presence of the surface of redox-active metal (nickel, cobalt) in the ultrasonic field. It is revealed that the involvement of redox centers at the metal surface in the sonoinduced oxidation makes the formation of oxide phase to be a directional one leading to the synthesis of needle-like oxide particles.

Key words: ultrasound; molybdenum oxide; vanadium oxide; tungsten oxide; oxoacids; polycondensation.

Acknowledgements. The work was carried within the framework of the Belarusian Republican for Foundation for Fundamental Research project (grant No. X17PM-073).

Введение

В последние годы уделяется большое внимание разработке новых методов получения индивидуальных и смешанных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия с учетом перспектив создания на этой основе большого числа метастабильных оксидных фаз, в том числе имеющих структуру, характеризующуюся наличием приоритетных направлений роста (квазиодномерных образований в виде микро- и нанотрубок [1; 2], игольчатых кристаллов [3], усов и т. д.), планарных 2D-структур (эпитаксиальных пленок, ламелей, нанопластин [3; 4]) и 3D-структур (включая слоисто-канальные кристаллы [3; 5]). Присущие указанным оксидам структурные особенности, а также характерная для них редокс-активность [6] открывают широкие возможности по созданию высокоактивных каталитических систем [7; 8], неорганических фоторезистов для ионного травления [4], фотокатализаторов с функцией аккумуляции фотоиндуцированного заряда [9] и наноконтейнерных структур [10].

Традиционные способы получения индивидуальных и смешанных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия базируются на применении высокотемпературного разложения их аммониевых солей [11]. В то же время новые возможности по управлению размерно-морфологическими характеристиками частиц получаемых оксидов открываются в случае использования при синтезе в качестве прекурсора соответствующих оксокислот [3], способных к полимеризации в водных растворах. Полимеризация оксокислот переходных элементов протекает по механизму оляции [5] и сопровождается закономерным ростом pH раствора, следствием чего является развитие процессов фазообразования [5], приводящих к формированию оксидных золь и коллоидных растворов. С учетом этих обстоятельств ультразвуковое облучение может рассматриваться в качестве эффективного средства управления полимеризационными процессами с участием оксоанионов, поскольку в кавитационных пузырьках наблюдается локальное тепловыделение и изменение pH в сочетании с генерацией радикальных продуктов [12; 13]. Настоящая статья посвящена изучению соноиндуцированных полимеризационных процессов, протекающих в водных растворах молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот, и их катализа переходными металлами.

Методика эксперимента

Водные растворы молибденовой, ванадиевой и вольфрамовой кислот получали из раствора молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ванадата натрия (NaVO_3) и вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2 в H-форме.

Соноиндуцированную полимеризацию полученных оксокислот проводили с помощью ультразвукового излучателя Bandelin Sonopuls HD 2070 (Германия) (частота 22 кГц, продолжительность облучения 2–3 мин).

Процессы коллоидообразования в растворах оксокислот изучали путем измерения светорассеяния раствора за пределами области собственного поглощения (спектрофлуориметр Solar CM 2203, Беларусь), процессы полимеризации на ранних стадиях образования оксидной фазы – с помощью лазерного измерителя дисперсности Malvern Nanosizer ZS90 (Великобритания).

Электронно-микроскопическое исследование образующихся оксидных частиц выполняли с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским анализатором Rontec Edwin (Германия).

Результаты и их обсуждение

Процесс спонтанной полимеризации молибденовой кислоты является выражено заторможенным [3] и прерывается уже на начальных стадиях формирования олигомерных частиц, размер которых в результате не превышает 3 нм (рис. 1, б). Выполненные исследования показали, что ультразвуковое воздействие не оказывает существенного влияния на протекание полимеризационных процессов в водном растворе молибденовой кислоты, что подтверждается отсутствием признаков роста светорассеяния раствора и изменения его кислотности (рис. 1, а). В то же время при ультразвуковом облучении поверхности переходного металла (никеля, кобальта), находящегося в контакте с раствором молибденовой кислоты, наблюдается существенное повышение скорости полимеризации, а сама облучаемая поверхность начинает выполнять роль генератора оксидного коллоида.

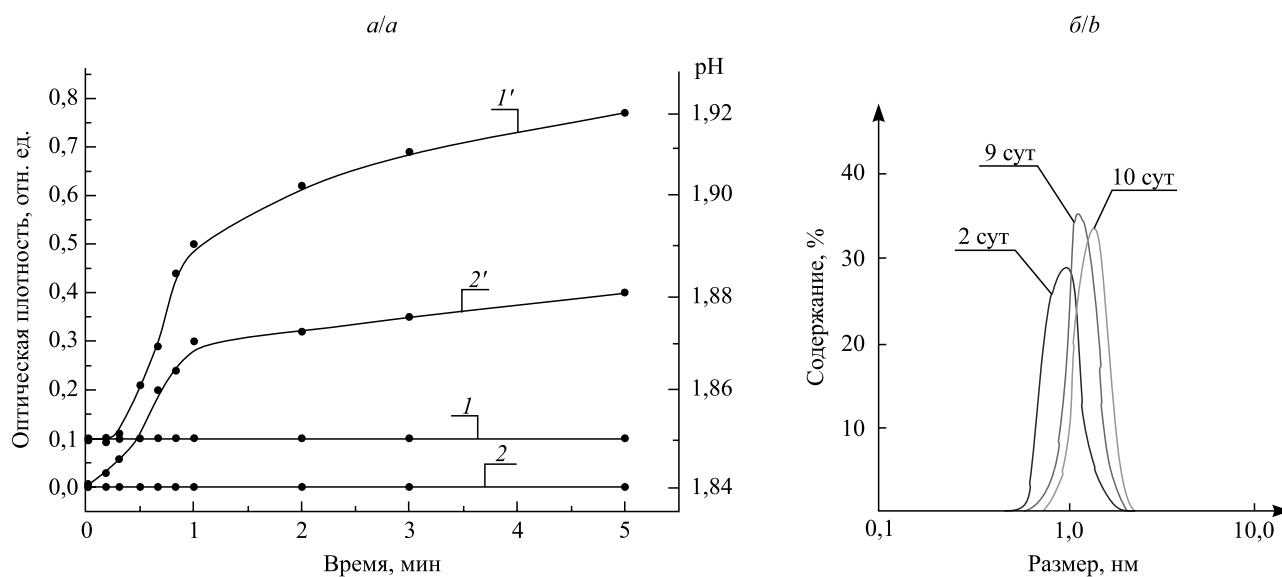


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения светорассеяния (1, 1') и кислотности раствора (2, 2') для процесса соноиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты в отсутствие (1, 2) и при наличии в ультразвуковом поле никелевой поверхности (1', 2') (а) и результаты исследования спонтанной полимеризации в растворе молибденовой кислоты методом динамического рассеяния лазерного излучения (б)

Fig. 1. Kinetic dependences of the change in light scattering (1, 1') and acidity of the solution (2, 2') for the process of sonoinduced polycondensation of molybdc acid in the absence (1, 2) and in the presence of a nickel surface (1', 2') in the ultrasonic field (а) and the results of the spontaneous polymerization of molybdc acid investigated by dynamic scattering of a laser radiation (b)

Таким образом, металлические никель и кобальт эффективно взаимодействуют с находящимися в водном растворе олигомерными остатками молибденовой кислоты, в результате ускоряются протекающие с их участием поликонденсационные процессы, что проявляется не только в росте светорассеяния водного раствора оксокислоты, но и в снижении его кислотности (см. рис. 1). При этом действие ультразвука на раствор молибденовой кислоты, находящийся в контакте с никелевой поверхностью, индуцирует протекание окислительно-восстановительных процессов, приводящих к окислению поверхности никеля и частичному восстановлению атомов молибдена, что влечет появление на поверхности металла и в объеме раствора молибденовой сини. Последнее обстоятельство отчетливо прослеживается в изменении спектров оптического поглощения раствора молибденовой кислоты, подвергнутого облучению в контакте с поверхностью никеля (рис. 2).

В то же время не происходит травления никеля в растворе молибденовой кислоты в процессе ультразвукового облучения и ионы металла количественно не переходят в раствор молибденовой кислоты, что подтверждается данными рентгенофлуоресцентной спектроскопии (см. рис. 2). Можно предположить, что ультразвуковое облучение способствует обратимому окислению никеля и восстановлению

атомов молибдена в составе олигомерных остатков. Поэтому связь между атомами молибдена и терминальными гидроксильными группами ослабляется, что облегчает их участие в полимеризационных процессах по механизму оляции. Данные процессы можно схематично представить следующим образом:



В результате протекания катализируемой никелем соноиндуцированной полимеризации молибденовой кислоты уже в течение первых минут сонолиза происходит формирование мелких оксидных зародышей с формой, близкой к сферической. Далее наблюдается агломерация сформированных зародышей и их последующий рост, приводящие к образованию протяженных кристаллов с габитусом, характерным для гексагонального триоксида молибдена [3] (рис. 3).

Вольфрамовая и ванадиевые кислоты, в отличие от молибденовой, способны к спонтанной полимеризации, которая в случае вольфрамовой кислоты приводит к получению трехмерносшитого геля, в то время как аналогичный процесс в случае ванадиевой кислоты завершается на стадии образования коллоидного раствора, образованного частицами размером не более 50 нм.

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что спонтанно протекающие поликонденсационные процессы в среде ванадиевой и вольфрамовой кислот не имеют приоритетной пространственной направленности и развиваются с одинаковой скоростью по трем направлениям, результатом чего является формирование трехмерносшитых оксидных агломератов ячеистого типа (в случае оксида ванадия) и сплошных образований (в случае оксида вольфрама).

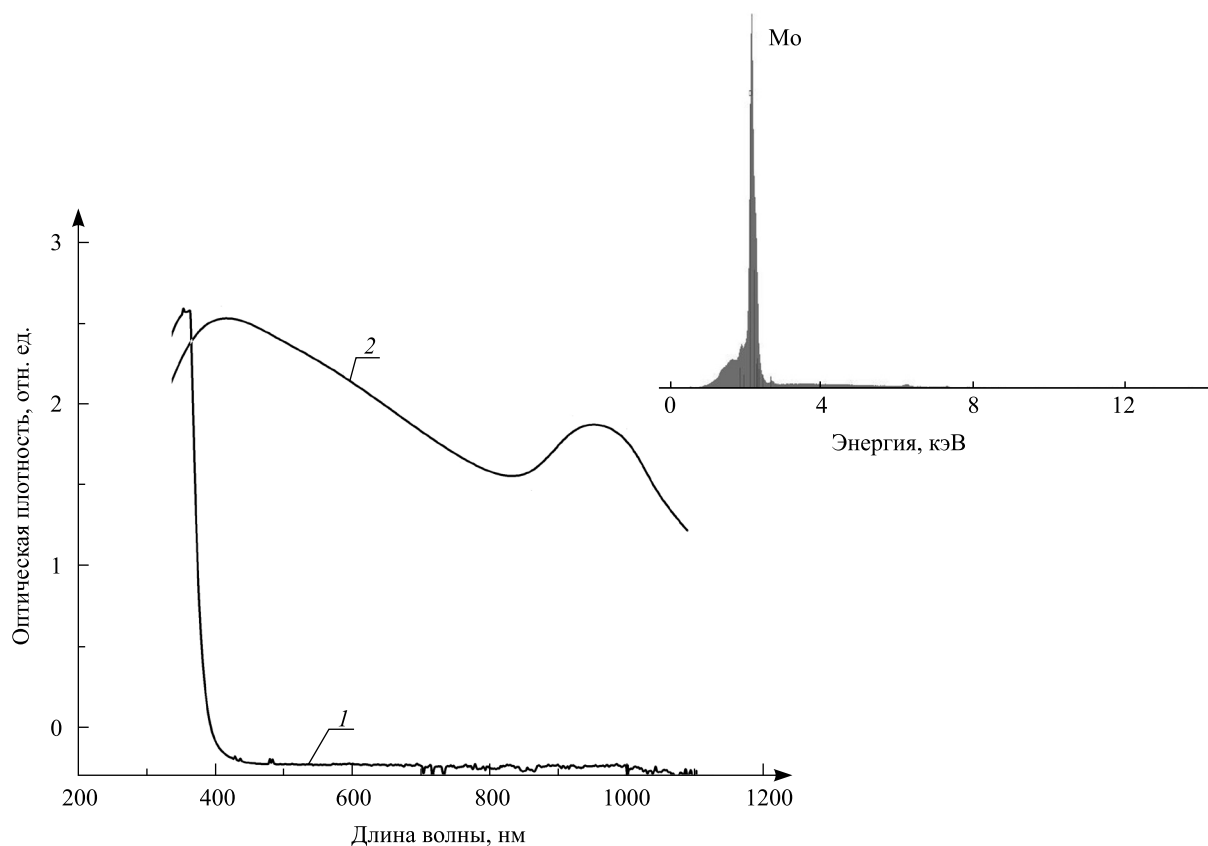


Рис. 2. Спектр оптического поглощения свежеполученного раствора молибденовой кислоты (1) и облученного ультразвуком в течение 10 мин в контакте с поверхностью никеля (2).

На врезке приведен рентгенофлуоресцентный спектр сухого остатка, полученного при высушивании раствора молибденовой кислоты после облучения ультразвуком в контакте с поверхностью никеля

Fig. 2. The optical absorption spectrum of the freshly prepared solution of molybdic acid (1) and that irradiated with ultrasound for 10 min in contact with the surface of nickel metal (2).

The inset shows the X-ray fluorescence spectrum of the residue obtained by drying the molybdic acid solution after irradiation with ultrasound in contact with the nickel surface

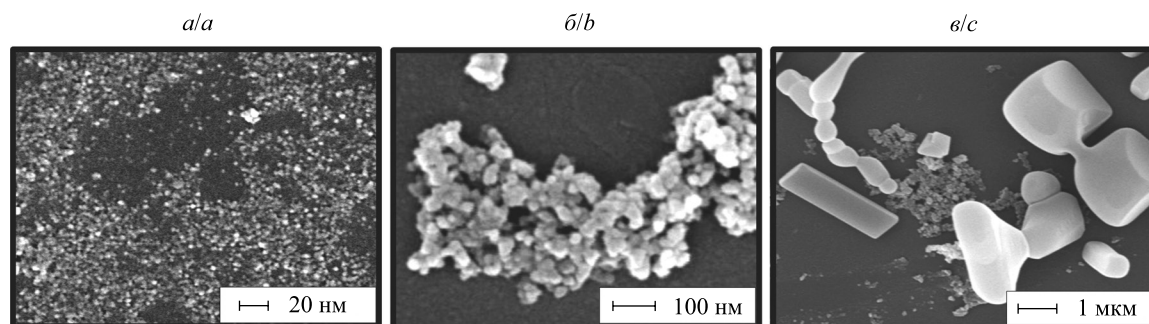


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения частиц, образовавшихся в результате соностимулированной поликонденсации молибденовой кислоты в контакте с поверхностью никеля в течение 60 с (а), 5 мин (б), 20 мин (в)

Fig. 3. Electron microscopic images of particles formed as a result of sonostimulated polycondensation of molybdenum acid in contact with the surface of nickel during 60 s (a), 5 min (b), 20 min (c)

Выполненное исследование показало, что присутствие в ультразвуковом поле металлического никеля и кобальта катализирует соноиндуцированные поликонденсационные процессы как в растворе ванадиевой, так и вольфрамовой оксокислоты. Как и в случае молибденовой кислоты, указанный эффект проявляется в виде резкого роста оптической плотности раствора оксокислоты и снижении его кислотности (рис. 4).

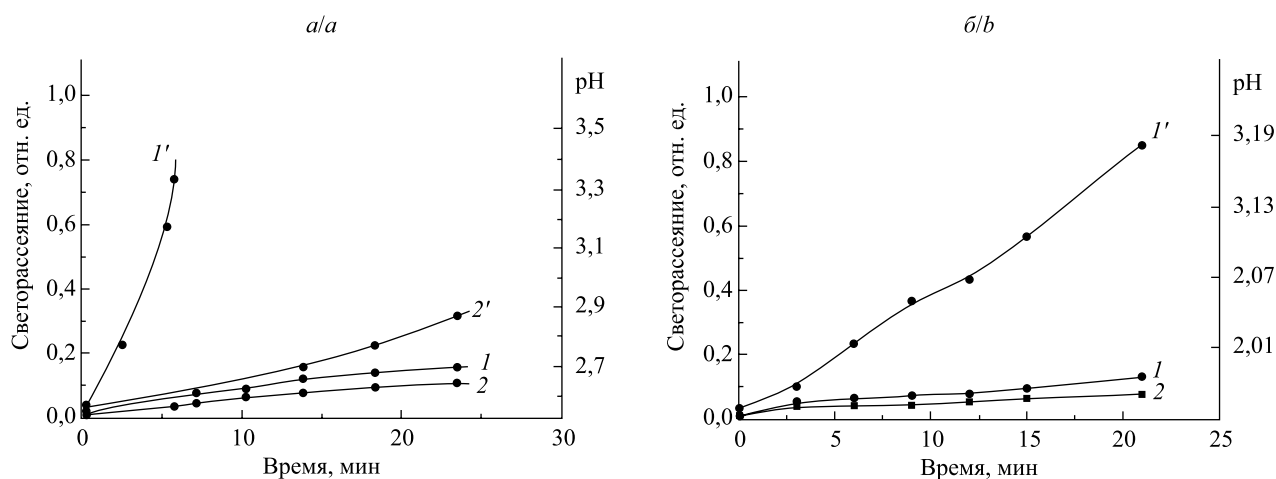


Рис. 4. Кинетические кривые изменения светорассеяния (I, I') и кислотности раствора (2, 2') для процесса соноиндуцированной поликонденсации ванадиевой (а) и вольфрамовой (б) кислот в отсутствие (I, 2) и при наличии никелевой поверхности в ультразвуковом поле (I', 2')

Fig. 4. The kinetic curves for the change in the light scattering (I, I') and the acidity of the solution (2, 2') for the process of sonically induced polycondensation of vanadic (a) and tungsten (b) acids in the absence (I, 2) and in the presence of a nickel surface in an ultrasonic field (I', 2')

Предложенный механизм катализа переходными металлами процессов полимеризации молибденовой оксокислоты справедлив и для полимеризации вольфрамовой и ванадиевой кислот. Косвенным подтверждением этого является изменение характера фазообразования в растворах вышеперечисленных оксокислот при ультразвуковом облучении в присутствии никеля. Из рис. 5 видно, что ультразвуковое облучение вольфрамовой и ванадиевой кислот в контакте с поверхностью никеля приводит к смене трехмерного механизма роста оксидной фазы на направленный. Точками роста в данном случае выступают связанные с терминальными гидроксильными группами атомы переходного элемента, доступные для окислительно-восстановительной «атаки» поверхностными атомами никеля. В итоге на исходных зародышах, образовавшихся в результате спонтанной полимеризации, происходит формирование иглоподобных наростов и создаются условия для направленного роста оксидной фазы.

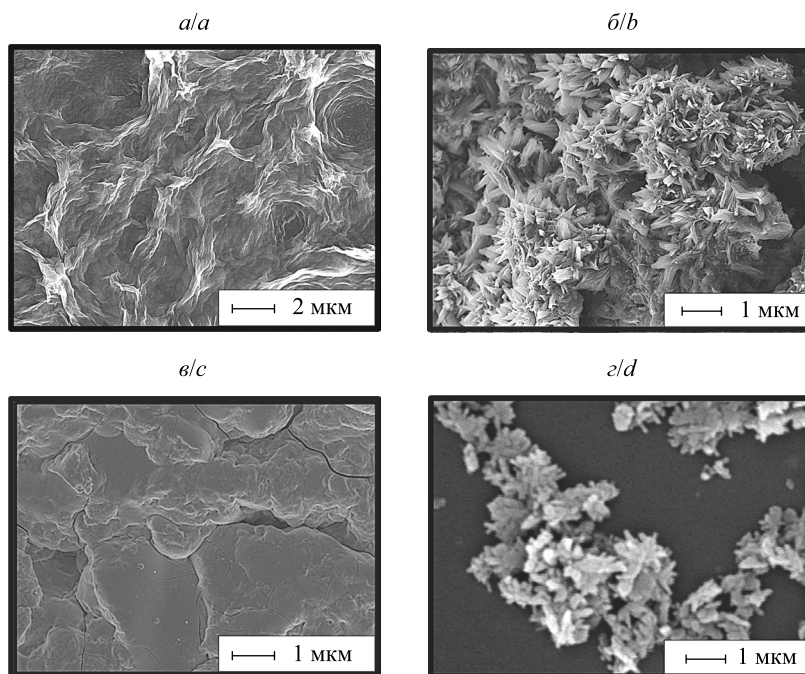


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения частиц, образовавшихся в результате спонтанной (а, в) и соностимулированной (б, г) поликонденсации ванадиевой (а, б) и вольфрамовой кислот (в, г) в контакте с поверхностью никеля

Fig. 5. Electron microscopic images of particles formed as a result of spontaneous (a, c) and sonostimulated (b, d) polycondensation of vanadium (a, b) and tungsten acids (c, d) in contact with the surface of nickel

Заключение

Исследования особенностей соностимулированной поликонденсации молибденовой, ванадиевой и вольфрамовой кислот показали, что присутствие в ультразвуковом поле поверхности редокс-активного металла (никеля, кобальта) катализирует поликонденсацию оксокислот при одновременном изменении хода фазообразования. Ускорение поликонденсационных процессов обусловлено редокс-превращениями с участием поверхностных атомов никеля (кобальта) и молибдена (вольфрама, ванадия), что создает благоприятные условия для протекания оляции. Поверхностная локализация указанных процессов меняет характер роста оксидной фазы, результатом чего является ее преимущественно направленный рост.

Библиографические ссылки

1. Patzke GR, Krumeich F, Nesper R. Oxidic Nanotubes and Nanorods – Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(14):2446–2461. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2446::AID-ANIE2446>3.0.CO;2-K.
2. Барабошина АА, Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Коварский АЛ, Свиридов ДВ. Твердофазный синтез смешанного молибден-ванадиевого оксида тубулярной морфологии. *Химическая физика*. 2016;35(2):26–32. DOI: 10.7868/S0207401X16020035.
3. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, editor. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
4. Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Кокорин АИ, Лапчук НМ, Свиридов ДВ. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$. *Химическая физика*. 2016;35(7):3–8. DOI: 10.7868/S0207401X16070128.
5. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Wiley; 2000.
6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Synthesis and characterization of Ni-MoO₃ composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
7. Satsuma A, Furuta A, Hattori A, Murakami Y. Crystal-plane-specific effect of promoters on active sites of vanadium pentoxide catalyst. *Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(8):3248–3252. DOI: 10.1021/j100161a052.
8. Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Свиридов ДВ. Превращения смешанных молибден-ванадиевых оксидов в процессах окисления углеводородов молекулярным кислородом. *Химическая физика*. 2013;32(11):69–74. DOI: 10.7868/S0207401X13110101.
9. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/\text{h-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.

10. Логвинович АС, Свиридова ТВ, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Подавление коррозионных процессов на поверхности никеля с помощью сонохимически иммобилизованных контейнерных оксидных структур. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2017;2:21–27.
11. Бойков ЕВ, Свиридова ТВ, Вишнецкая МВ, Свиридов ДВ, Кокорин АИ. Окисление бензола в присутствии тиофена на ванадий-молибденовом катализаторе. *Химическая физика*. 2013;32(5):50–54. DOI: 10.7868/S0207401X13050026.
12. Suslick KS, Doktycz SJ, Flint EB. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*. 1990;28(5):280–290. DOI: 10.1016/0041-624X(90)90033-K.
13. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.

References

1. Patzke GR, Krumeich F, Nesper R. Oxidic Nanotubes and Nanorods – Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(14):2446–2461. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2446::AID-ANIE2446>3.0.CO;2-K.
2. Baraboshina AA, Sviridova TV, Kokorin AI, Sviridov DV. Solid-state synthesis of molybdenum-vanadium mixed oxide of tubular morphology. *Khimicheskaya fizika*. 2016;35(2):26–32. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X16020035.
3. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, editor. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
4. Sviridova TV, Sadvovskaya LYu, Kokorin AI, Lapchuk NM, Sviridov DV. Photoinduced processes in thin films of MoO₃ and mixed oxide V₂O₅ : MoO₃. *Khimicheskaya fizika*. 2016;35(7):3–8. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X16070128.
5. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Wiley; 2000.
6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Synthesis and characterization of Ni-MoO₃ composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
7. Satsuma A, Furuta A, Hattori A, Murakami Y. Crystal-plane-specific effect of promoters on active sites of vanadium pentoxide catalyst. *Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(8):3248–3252. DOI: 10.1021/j100161a052.
8. Sviridova TV, Kokorin AI, Sviridov DV. Transformations of mixed molybdenum-vanadium oxides in the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(11):69–74. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13110101.
9. Sviridova TV, Sadvovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film TiO₂/h-MoO₃ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.
10. Logvinovich AS, Sviridova TV, Agabekov VE, Sviridov DV. Suppression of corrosion processes at the nickel surface employing immobilized container structures based on transition metal oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2017;2:21–27. Russian.
11. Boikov EV, Sviridova TV, Vishnetskaya MV, Sviridov DV, Kokorin AI. Oxidation of benzene and thiophene on a nanostructured vanadium-molybdenum mixed oxide. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(5):50–54. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13050026.
12. Suslick KS, Doktycz SJ, Flint EB. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*. 1990;28(5):280–290. DOI: 10.1016/0041-624X(90)90033-K.
13. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.

Статья поступила в редколлегию 16.05.2018.
Received by editorial board 16.05.2018.

УДК 543.422.3:66.061.351

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Л. ГУЛЕВИЧ¹⁾, Е. М. РАХМАНЬКО¹⁾, В. В. ЕГОРОВ^{1),2)}, М. С. СМІРНОВА¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследована анионообменная экстракция мекенат-анионов толуольными растворами пикрата тринонилоктадециламмония. Установлено, что введение в органическую фазу растворителей, обладающих кислотными свойствами, – хлороформа и *n*-октилового спирта приводит к резкому увеличению концентрационных констант обмена. Наибольший эффект обнаружен при введении трифторацетильных сольватирующих добавок. Рассчитаны соответствующие константы сольватации и средние сольватные числа. Разработана простая и селективная экстракционно-фотометрическая методика количественного определения мекенамовой кислоты в лекарственном препарате «Мекенаминовая кислота-Дарница».

Ключевые слова: анионообменная экстракция; высшая четвертичная аммониевая соль; мекенамовая кислота; трифторацетильная сольватирующая добавка.

ANION-EXCHANGE EXTRACTION OF MEFENAMIC ACID

A. L. GULEVICH^a, E. M. RAKHMAN'KO^a, V. V. EGOROV^{a, b}, M. S. SMIRNOVA^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. L. Gulevich (gulevich@bsu.by)

Anion-exchange extraction of mefenate anions with toluene solutions of trinonyloctadecylammonium picrate was studied. It has been established that the introduction of solvents with acid properties – chloroform and *n*-octylalcohol – into the organic phase leads to a sharp increase in the concentration exchange constants. The greatest effect was observed when trifluoroacetyl solvating additives were introduced into the organic phase. The corresponding solvation constants

Образец цитирования:

Гулевич АЛ, Рахманько ЕМ, Егоров ВВ, Смирнова МС. Анионообменная экстракция мекенамовой кислоты. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018;2:10–17.

For citation:

Gulevich AL, Rakhman'ko EM, Egorov VV, Smirnova MS. Anion-exchange extraction of mefenamic acid. *Journal of Belarusian State University. Chemistry.* 2018;2:10–17. Russian.

Авторы:

Александр Львович Гулевич – доктор химических наук; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета¹⁾, главный научный сотрудник²⁾.

Марина Сергеевна Смирнова – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета. Научный руководитель – В. В. Егоров.

Authors:

Alyaksandr L. Gulevich, doctor of science (chemistry); professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

gulevich@bsu.by

Evgenii M. Rakhman'ko, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^a, principal scientific researcher^b.

Marina S. Smirnova, postgraduate student at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

and average solvate numbers are calculated. A simple and selective extraction-photometric method for the quantitative determination of mefenamic acid in the drug «Mefenamic acid-Darnitsa» has been developed.

Key words: anion-exchange extraction; high-molecular quaternary ammonium salts; mefenamic acid; trifluoroacetyl solvating agent.

Введение

Мефенамовая (N-(2,3-диметилфенил)аминобензойная) кислота (рис. 1) является производной антралиновой кислоты и относится к группе нестероидных противовоспалительных препаратов [1; 2]. Обладает анальгезирующей, жаропонижающей и высокой противовоспалительной активностью. Применяется при ревматизме, неспецифическом инфекционном полиартрите, артралгиях и мышечных болях, невралгиях, головной и зубной боли, как жаропонижающее при различных лихорадочных состояниях. Выпускается в таблетках и капсулах, а также в виде натриевой соли в форме мази.

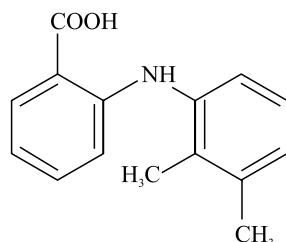


Рис. 1. Структурная формула мефенамовой кислоты
Fig. 1. The structural formula of mefenamic acid

Для идентификации и количественного определения мефенамовой кислоты и ее солей в фармацевтических препаратах используются самые разнообразные методы. Так, Европейская фармакопея рекомендует идентифицировать кислоту методом ИК-спектроскопии, а количественное определение проводить методом кислотно-основного титрования с феноловым красным в среде этанола [3]. Согласно Американской фармакопее идентификацию мефенамовой кислоты необходимо проводить методом ИК-абсорбции либо хроматографически, а количественный анализ – методом ВЭЖХ с УФ-детектором на длине волны 254 нм [4].

В Британской фармакопее [5] приводятся частные фармакопейные статьи для идентификации и количественного анализа таблеток и капсул мефенамовой кислоты. Идентифицируется мефенамовая кислота методом ИК-спектроскопии с предварительной экстракцией.

В научной литературе описано множество потенциометрических методик количественного определения мефенамовой кислоты и ее солей. Разработан ионоселективный электрод на основе ионной пары мефенамовая кислота – бриллиантовый зеленый [6], электрод с мембраной на основе мефенамата ртути [7], угольный электрод, модифицированный комплексом железа(III) с основанием Шиффа [8], углеродные электроды, модифицированные медью(II) [9] и нанопроволокой из гидроксида лантана(III) [10], стеклоглеродные электроды, модифицированные карбоксилированными многостенными наноглеродными трубками [11] и магнитными частицами с молекулярно-импринтированными полимерами [12].

Описанные в литературе методы количественного определения требуют специального оборудования и труднодоступных реактивов. В данной работе для количественного определения мефенамовой кислоты и ее солей предлагается простая и селективная экстракционно-фотометрическая методика, основанная на проведении анионообменной экстракции определяемого аниона раствором высшей четвертичной аммониевой соли в форме кислотного красителя.

Методика эксперимента

В качестве анионообменника использована пикратная соль тринилоктадециламмония (ТНОДА) в различных органических растворителях. Исходный иодид ТНОДА синтезирован и очищен на кафедре аналитической химии [13]. Содержание примесей аминов не превышало 0,3 мас. %.

В качестве органических растворителей и сольватирующих добавок использованы: толуол «ч. д. а.», хлороформ «ч. д. а.», *n*-октанол «ч.», бис(2-этилгексил)себацат (СЕБ) (производитель – *Alfa Aesar*, Германия), дибутилфталат (ДБФ) «ч. д. а.», 1-(3,5-динитро-4-хлорфенил)-2,2,2-трифторэтан-1-он (ДНХ)

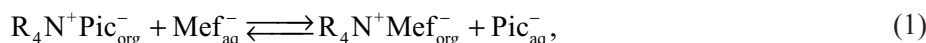
и гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ). Последние два реагента были синтезированы и очищены на кафедре аналитической химии по методикам, приведенным в [14], содержание основного вещества не ниже 98 мас. %.

Все спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Solar PV1251C, обработка спектров осуществлялась в программе *Origin*. Для водных растворов измеряли pH на цифровом иономере И-160 со стеклянным индикаторным электродом ЭСЛ-43-07 и насыщенным хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1МЗ.

Экстракцию проводили в стеклянных пробирках с пришлифованными пробками. Температуру растворов поддерживали на уровне $293 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

Методика расчета концентрационных и условных констант обмена

Концентрационную константу обмена анионообменной реакции



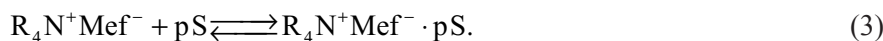
где R_4N^+ – катион ТНОДА; Pic^- – пикрат-ион; Mef^- – исследуемый анион мекфенатовой кислоты; индексы org и aq обозначают органическую и водную фазы соответственно, рассчитывали по формуле

$$K_{\text{Pic}^-}^{\text{Mef}^-} = \frac{[\text{Pic}^-]^2}{\left(C_{0, \text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-} - [\text{Pic}^-]\right)\left(C_{0, \text{Mef}^-} - [\text{Pic}^-]\right)}, \quad (2)$$

где $C_{0, \text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-}$ – исходная концентрация пикрата ТНОДА; C_{0, Mef^-} – исходная концентрация мекфенат-аниона в водной фазе; $[\text{Pic}^-]$ – равновесная концентрация красителя в водной фазе, которую рассчитывали на основании закона Бугера – Ламберта – Бера с использованием известного значения молярного коэффициента поглощения ($\epsilon_{\text{pic}^-}^{410} = 9200$) [15].

Методика определения констант сольватации

При введении в органическую фазу сольватирующих добавок ГЭ и ДНХ равновесие основной обменной реакции (1) смещается вправо, что обусловлено протеканием в органической фазе реакции образования сольвата:



Поскольку экстрагент $\text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$, как было установлено в [16], не сольватируется, то величина изменения константы обмена может быть использована для расчета соответствующей константы сольватации K_s , а также среднего сольватного числа \bar{p} .

Конечное выражение для расчета этих параметров имеет вид [17]

$$\lg \left(\frac{\tilde{K}_{\text{Pic}^-}^{\text{Mef}^-}}{K_{\text{Pic}^-}^{\text{Mef}^-}} \right) = \lg K_s + \bar{p} \cdot \lg [\text{S}], \quad (4)$$

где $\tilde{K}_{\text{Pic}^-}^{\text{Mef}^-}$ – условная константа обмена Mef^- на Pic^- -анион.

Равновесную концентрацию сольватирующей добавки рассчитывали по уравнению

$$[\text{S}] = C_{0, \text{S}} - \bar{p} \left\{ [\text{Pic}^-] - K_{\text{Pic}^-}^{\text{Mef}^-} \left(C_{0, \text{Mef}^-} - [\text{Pic}^-] \right) \left(\frac{C_{0, \text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-}}{[\text{Pic}^-]} - 1 \right) \right\}, \quad (5)$$

где $C_{0, \text{S}}$ – исходная концентрация сольватирующей добавки S.

Константы сольватации K_s и средние сольватные числа \bar{p} находим из уравнений (4) и (5) итерационным методом [17].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Глубина протекания анионообменной реакции (1) определяется как химической природой обмениваемых анионов, так и кислотно-основными свойствами органического растворителя анионообменника. Нами в качестве противоиона ТНОДА был выбран пикрат, который обладает высоким значением молярного коэффициента экстинкции в водной фазе и достаточно гидрофобен, что позволяет не учитывать протекание конкурирующих обменных реакций с большинством неорганических анионов.

Поскольку отрицательный заряд пикрат-аниона делокализован, плотность заряда на его поверхности меньше, чем у мефенат-аниона, где отрицательный заряд сосредоточен на атомах кислорода карбоксильной группы. Поэтому введение в толуол таких «кислых» растворителей, как хлороформ и октанол, должно приводить к возрастанию констант обмена.

Как видно из рис. 2 (зависимости 1 и 2), введение в толуольный раствор ТНОДА *n*-октанола и хлороформа приводит к увеличению константы обмена. Для толуольно-хлороформных растворов тангенс угла наклона этой билигарифмической зависимости составляет 0,99. Это означает, что одна молекула хлороформа сольватирует одну молекулу ионного ассоциата мефената ТНОДА.

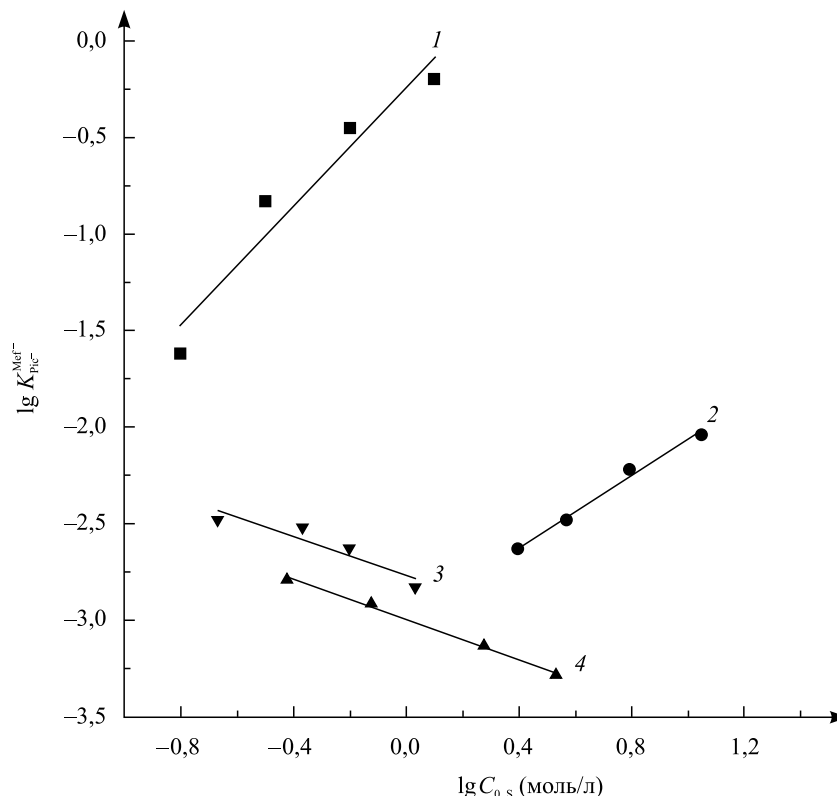


Рис. 2. Билигарифмическая зависимость $\lg K_{\text{Pic}}^{\text{Mef}^-} - \lg C_{0,s}$ при экстракции мефенат-анионов пикратом ТНОДА в различных растворителях: 1 – толуол-октанол; 2 – толуол-хлороформ; 3 – толуол-СЕБ; 4 – толуол-ДБФ. Концентрация пикрата ТНОДА – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация NaMef – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Fig. 2. Bi-logarithmic dependence when extracting mefenate anions by TNODA picrate in various solvents: 1 – toluene-octanol; 2 – toluene-chloroform; 3 – toluene-SEB; 4 – toluene-DBF.

The concentration of picrate TNODA is $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, the concentration of NaMef is $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Билигарифмическая зависимость, представленная на рис. 2 для толуольно-октанольных растворов в диапазоне 0–20 об. % октанола (0–1,265 моль/л), также прямолинейная, но тангенс угла наклона выше и составляет примерно 1,5 ед. Это говорит о том, что в органической фазе присутствуют как сольваты 1 : 1, так и сольваты 1 : 2. Поскольку *n*-октиловый спирт обладает значительно более сильными кислотными свойствами, чем хлороформ, величина эффекта от введения *n*-октанола в органическую фазу значительно больше. Добавка (20 %) *n*-октанола увеличивает константу обмена на 2,9 логарифмической единицы, в то время как такая же добавка хлороформа – только на 0,5 ед. При больших добавках *n*-октанола эффект затухает, что обусловлено димеризацией спирта в органической фазе.

Введение в фазу жидкого анионообменника веществ основного характера – ДБФ и СЕБ, наоборот, снижает константы обмена мефенат-аниона на пикрат (зависимости 3 и 4 на рис. 2). Выбор в качестве добавок этих эфиров обусловлен их практическим использованием в составе пленочных мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). А так как селективные характеристики последних напрямую связаны с экстракционными характеристиками, то полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для оптимизации составов пленочных мембран ИСЭ, обратимых к мефенат-анионам.

Таким образом, исследование влияния растворителей различной природы показало, что «кислые» растворители увеличивают экстрагируемость мефенат-анионов, а «основные», наоборот, уменьшают. Это все справедливо по отношению к пикрат-анионам.

Наибольший эффект увеличения экстрагируемости мефенат-анионов получен при введении в толуольный раствор пикрата ТНОДА производных трифторацетофенона – ГЭ и ДНХ (рис. 3).

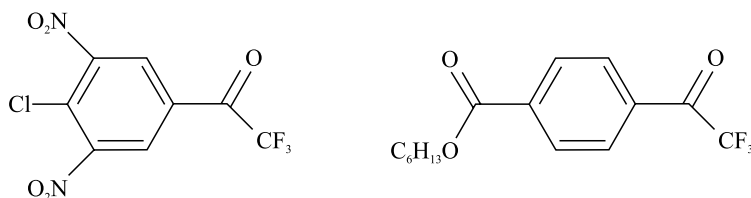


Рис. 3. Структурные формулы ДНХ и ГЭ
 Fig. 3. The structural formula of DNH and GE

ДНХ, имеющий в своей структуре две нитрогруппы и атом хлора, является более электрофильным соединением и должен обладать более сильными сольватирующими свойствами, что и подтверждается результатами эксперимента.

Как видно из рис. 4, в исследованном концентрационном диапазоне сольватирующих добавок наблюдаются прямолинейные билигарифмические зависимости с тангенсами углов наклона от 1,7 до 3,0 ед. Как ГЭ, так и ДНХ резко увеличивают экстракцию мефенат-анионов и могут быть рекомендованы для использования в пленочных мембранах ИСЭ, обратимых к мефенат-анионам.

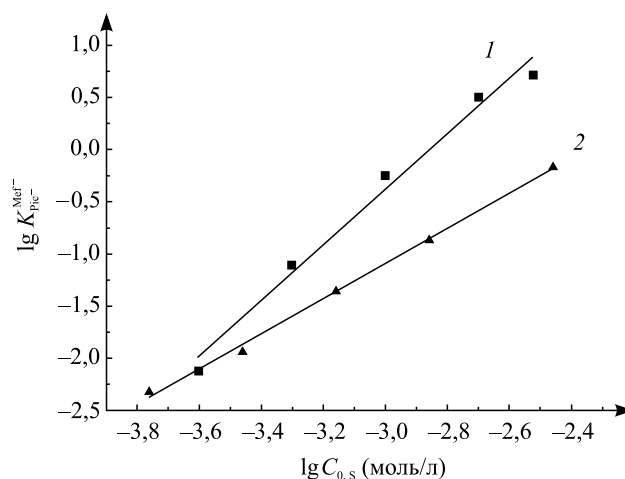


Рис. 4. Билигарифмические зависимости $\lg K_{\text{Pic}^{\text{Mef}^-}} - \lg C_{0,s}$ при экстракции мефенат-анионов толуольными растворами пикрата ТНОДА в присутствии ДНХ (1) и ГЭ (2). Концентрация пикрата ТНОДА – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация NaMef – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Fig. 4. Bi-logarithmic dependencies during extraction of mefenate anions by toluene solutions of picrate TNODA in the presence of DNH (1) and GE (2). The concentration of picrate TNODA is $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, the concentration of NaMef is $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Полученные прямолинейные билигарифмические зависимости позволили рассчитать сольватационные характеристики экстракционных систем. В табл. 1 приведены значения констант сольватации мефенат-анионов молекулами ГЭ и ДНХ, а также средние сольватные числа.

Таблица 1

Сольватационные характеристики экстракционной системы пикрат ТНОДА-мефенат в присутствии ДНХ и ГЭ

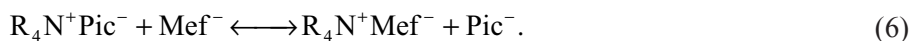
Table 1

Solvation characteristics of the extraction system picrate TNODA-mefenat in the presence of DNH and GE

Сольватирующая добавка	$\lg K_s$	\bar{p}	Коэффициент корреляции R
ГЭ	$6,8 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	0,992
ДНХ	$7,4 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$	0,990

Экстракционно-фотометрическое определение мефенамовой кислоты

Результаты проведенных исследований позволили разработать простую экстракционно-фотометрическую методику определения мефенамовой кислоты в лекарственных препаратах. Методика основана на проведении анионообменной реакции



Состав органического растворителя ЧАС может быть подобран на основе результатов проведенных экстракционных исследований. Наиболее оптимальным является использование сольватирующих добавок – ГЭ или ДНХ. При концентрации последних на уровне $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л константы обмена возрастают примерно на 3 десятичных порядка. Это позволяет при 100-кратном избытке экстрагента практически полностью сдвинуть равновесие анионообменной реакции вправо и напрямую оценивать исходную концентрацию мефената по количеству выделившегося в водную фазу пикрата. Градуировочный график (рис. 5) прямолинеен и позволяет проводить определение мефената в диапазоне 2,4–24,0 мг/л ($1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

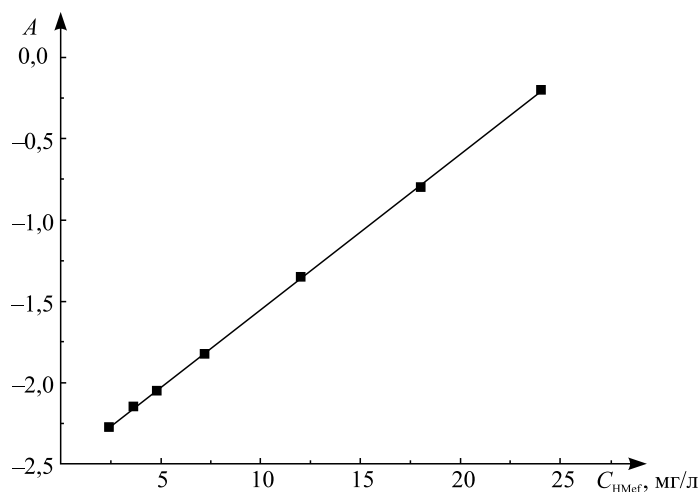


Рис. 5. Градуировочная зависимость для экстракционно-фотометрического определения мефенамовой кислоты.

Уравнение прямой: $A = -0,002 + 0,0382 C_{\text{Mef}}$, $R = 0,999$

Fig. 5. Graduated dependence for extraction-photometric determination of mefenamic acid.
The equation of the straight line is $A = -0,002 + 0,0382 C_{\text{Mef}}$, $R = 0,999$

В данной работе с использованием метода градуировочного графика были проанализированы таблетки лекарственного препарата «Мефенаминовая кислота-Дарница» состава: мефенамовая кислота – 500 мг в 1 таблетке, крахмал картофельный, метилцеллюлоза, натрия кроскармеллоза, кислота стеариновая, магния стеарат.

Методика проведения анализа. На аналитических весах с точностью до 0,0001 г взвешивают 3 таблетки и рассчитывают среднюю массу одной таблетки. Далее таблетки объединяют и растирают до мелкого порошка. На анализ отбирают 5 навесок (массой 30–70 мг) и растворяют каждую в 25 мл хлороформа. Затем полученные хлороформные растворы разбавляют в 10 раз толуолом (1 мл раствора + 9 мл толуола).

В 5 пробирок с шлифованными пробками вносят по 9 мл экстрагента состава: $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л пикрата ТНОДА + $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДНХ, по 1 мл анализируемого толуольно-хлороформного раствора и по 10 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора гидроксида натрия. Пробирки встряхивают 2–3 мин, отбирают водные фазы, фильтруют через бумажный фильтр и спектрофотометрируют на длине волны 410 нм в кювете 1 см относительно холостого раствора. Концентрацию мефенамовой кислоты в анализируемом растворе находят по градуировочному графику. Содержание указанной кислоты в расчете на 1 таблетку определяют по формуле

$$m = \frac{2,5Cm_1}{m_2} \quad (7)$$

где m – масса мефенамовой кислоты в расчете на 1 таблетку, мг; C – концентрация мефенамовой кислоты, найденная из градуировочного графика, мг/л; m_1 – усредненная масса таблетки, мг; m_2 – масса навески, мг.

Результаты анализа лекарственного препарата представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа лекарственного препарата
«Мефенаминовая кислота-Дарница» ($n = 5, P = 0,95$)

Table 2

Results of the drug analysis «Mefenamic acid-Darnitsa» ($n = 5, P = 0.95$)

C_{NaMef} МГ/МЛ	Масса НМef в 1 таблетке, МГ	S_r	$\bar{m}(\text{НМef}) \pm \delta$, МГ на 1 таблетку
0,301	519,3	0,019	511 ± 12
0,290	499,1		
0,298	514,1		
0,293	504,5		
0,303	521,9		

Таким образом, нормируемое содержание 500 мг мефенамовой кислоты в одной таблетке было подтверждено. Предложенная экстракционно-фотометрическая методика проста в исполнении, не требует дорогих реагентов и оборудования, селективна в присутствии вспомогательных веществ, входящих в состав лекарственного препарата, и в дальнейшем может быть апробирована для анализа инъекционных растворов, мазей и свечей на основе мефенамовой кислоты.

Библиографические ссылки

1. Машковский МД. *Лекарственные средства. Часть I*. Москва: Медицина; 1998.
2. Шмидт АА, Шмидт ЕС. *Фармакотерапевтический справочник обезболивающих средств*. Ростов-на-Дону: [б. и.]; 1999.
3. Council of Europe, European Pharmacopoeia Commission, European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare. *European Pharmacopoeia*. 7th ed. Strasbourg, France: Council of Europe; 2010. Co-published by the European Pharmacopoeia Commission, European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare. (European treaty series; no. 50).
4. United States Pharmacopeia National Formulary, NF 27. Rockville: United States Pharmacopeial Convention; [date unknown]. p. 2864–2865.
5. The British Pharmacopoeia Commission Secretariat of the Medicines and Healthcare Products Regulatory Agency (MHRA). *British Pharmacopoeia 2009*. MHRA; 2009.
6. Kormosh Zh, Matviychuk O. Potentiometric determination of mefenamic acid in pharmaceutical formulation by membrane sensor based on ion-pair with basic dye. *Chinese Chemical Letters*. 2013;24:315–317. DOI: 10.1016/j.ccl.2013.03.001.
7. Santini AO, Pezza HR, Pezza L. Development of a potentiometric mefenamate ion sensor for the determination of mefenamic acid in pharmaceuticals and human blood serum. *Sensors and Actuators B*. 2007;128(1):117–123. DOI: 10.1016/j.snb.2007.05.039.
8. Hasanzadeh M, Shadjou N, Saghatforoush L, Dolatabadi JE. Preparations of a new electrochemical sensor based on iron (III) complexes modified carbon paste electrode for simultaneous determination of mefenamic acid and indomethacin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012;92:91–97. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.11.026.
9. Babaei A, Khalilzadeh B, Afrasiabi M. A new sensor for the simultaneous determination of paracetamol and mefenamic acid in a pharmaceutical preparation and biological samples using copper (II) doped zeolite modified carbon paste electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010;40:1537–1543. DOI: 10.1007/s10800-010-0131-9.
10. Liu L, Song J. Voltammetric determination of mefenamic acid at lanthanum hydroxide nanowires modified carbon paste electrodes. *Analytical Biochemistry*. 2006;354(1):22–27. DOI: 10.1016/j.ab.2006.04.015.
11. Rajalakshmi K, Abraham JS. Selective determination of mefenamic acid in the presence of 1000-fold excess paracetamol and caffeine using a multiwalled carbon nanotube-polymer composite electrode. *Analytical Methods*. 2015;7:3506–3511. DOI: 10.1039/C5AY00300H.
12. Madrakian T, Haghshenas E, Ahmadi M. Construction a magneto carbon paste electrode using synthesized molecularly imprinted magnetic nanospheres for selective and sensitive determination of mefenamic acid in some real samples. *Biosensors and Bioelectronics*. 2015;68:712–718. DOI: 10.1016/j.bios.2015.02.001.
13. Лещев СМ, Рахманько ЕМ. Применение диметилформамида и его смесей с водой для эффективного экстракционного разделения и очистки высших аминов. *Журнал прикладной химии*. 1990;63(1):129–132.
14. Кнунянц ИЛ, Якобсон ГГ. Синтезы фторорганических соединений: мономеры и промежуточные продукты. Москва: Химия; 1997.
15. Гулевич АЛ. *Анионообменная экстракция органических анионов*. Минск: [б. н.]; 2002.
16. Подгероб АП. *Экстракция замещенных бензоат-анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение* [диссертация]. Минск: [б. н.]; 1997.
17. Гулевич АЛ. *Анионообменная экстракция органических анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение* [диссертация]. Минск: [б. н.]; 2002.

References

1. Mashkovskii MD. *Lekarstvennye sredstva. Chast' I* [Medicinal products. Part I]. Moscow: Meditsina; 1998. Russian.
2. Shmidt AA, Shmidt ES. *Farmakoterapevticheskiy spravochnik obezbolivayushchikh sredstv* [Pharmacotherapeutic reference book of anesthetics]. Rostov-na-Donu: [publisher unknown]; 1999. Russian.
3. Council of Europe, European Pharmacopoeia Commission, European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare. *European Pharmacopoeia*. 7th ed. Strasbourg, France: Council of Europe; 2010. Co-published by the European Pharmacopoeia Commission, European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare. (European treaty series; no. 50).
4. United States Pharmacopoeia National Formulary, NF 27. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention; [date unknown]. p. 2864–2865.
5. The British Pharmacopoeia Commission Secretariat of the Medicines and Healthcare Products Regulatory Agency (MHRA). *British Pharmacopoeia 2009*. MHRA; 2009.
6. Kormosh Zh, Matviychuk O. Potentiometric determination of mefenamic acid in pharmaceutical formulation by membrane sensor based on ion-pair with basic dye. *Chinese Chemical Letters*. 2013;24:315–317. DOI: 10.1016/j.ccl.2013.03.001.
7. Santini AO, Pezza HR, Pezza L. Development of a potentiometric mefenamate ion sensor for the determination of mefenamic acid in pharmaceuticals and human blood serum. *Sensors and Actuators B*. 2007;128(1):117–123. DOI: 10.1016/j.snb.2007.05.039.
8. Hasanzadeh M, Shadjou N, Saghatforoush L, Dolatabadi JE. Preparations of a new electrochemical sensor based on iron (III) complexes modified carbon paste electrode for simultaneous determination of mefenamic acid and indomethacin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012;92:91–97. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.11.026.
9. Babaei A, Khalilzadeh B, Afrasiabi M. A new sensor for the simultaneous determination of paracetamol and mefenamic acid in a pharmaceutical preparation and biological samples using copper (II) doped zeolite modified carbon paste electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010;40:1537–1543. DOI: 10.1007/s10800-010-0131-9.
10. Liu L, Song J. Voltammetric determination of mefenamic acid at lanthanum hydroxide nanowires modified carbon paste electrodes. *Analytical Biochemistry*. 2006;354(1):22–27. DOI: 10.1016/j.ab.2006.04.015.
11. Rajalakshmi K, Abraham JS. Selective determination of mefenamic acid in the presence of 1000-fold excess paracetamol and caffeine using a multiwalled carbon nanotube-polymer composite electrode. *Analytical Methods*. 2015;7:3506–3511. DOI: 10.1039/C5AY00300H.
12. Madrakian T, Haghshenas E, Ahmadi M. Construction a magneto carbon paste electrode using synthesized molecularly imprinted magnetic nanospheres for selective and sensitive determination of mefenamic acid in some real samples. *Biosensors and Bioelectronics*. 2015;68:712–718. DOI: 10.1016/j.bios.2015.02.001.
13. Leshchev SM, Rakhman'ko EM. The use of dimethylformamide and its mixtures with water for effective extraction separation and purification of higher amines. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1990;63(1):129–132. Russian.
14. Knunyants IL, Yakobson GG. *Sintezy ftorganicheskikh soedinenii: monomery i promezhutochnye produkty* [Synthesis of organofluorine compounds: monomers and intermediates]. Moscow: Khimiya; 1997. Russian.
15. Gulevich AL. *Anionoobmennaya ekstraktsiya organicheskikh anionov* [Anion-exchange extraction of organic anions]. Minsk: [publisher unknown]; 2002. Russian.
16. Podterob AP. *Ekstraktsiya zameshchennykh benzoat-anionov vysshimi chetvertichnymi ammonievymi solyami i ee analiticheskoe primeneniye* [Extraction of substituted benzoate anions with higher quaternary ammonium salts and its analytical application] [dissertation]. Minsk: [publisher unknown]; 1997. Russian.
17. Gulevich AL. *Anionoobmennaya ekstraktsiya organicheskikh anionov vysshimi chetvertichnymi ammonievymi solyami i ee analiticheskoe primeneniye* [Anion-exchange extraction of organic anions higher quaternary ammonium salts and its analytical application] [dissertation]. Minsk: [publisher unknown]; 2002. Russian.

Статья поступила в редколлегию 04.04.2018.
Received by editorial board 04.04.2018.

УДК 621.9.047.4

РАСТВОР ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Л. И. СТЕПАНОВА¹⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, К. В. СКРОЦКАЯ¹⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Сопоставлены скорости растворения олова и меди в процессе удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат в растворах различных составов и выявлены оптимальные концентрации основных компонентов раствора травления олова – азотной кислоты и ионов Fe(III) (4,5 и 0,18 моль/л соответственно). Для предотвращения разогрева и выделения токсичных оксидов азота при травлении в раствор предложено вводить стабилизатор-ингибитор из класса серо- и аминоксодержащих соединений в концентрации 0,015 моль/л. Дополнительное введение бензотриазола и хлорид-ионов позволяет получить светлую и блестящую поверхность меди. Наличие в растворе ионов Sn(IV) и Cu(II) ускоряет процессы растворения обоих металлов. Данные поляризационных измерений свидетельствуют о том, что при использовании раствора травления оптимального состава, содержащего наряду с основными компонентами полный комплекс добавок, токи, соответствующие процессу анодного растворения меди, заметно ниже, чем в других растворах. С помощью электронно-микроскопических исследований установлено, что поверхность меди после удаления олова в растворе оптимального состава достаточно гладкая и малоструктурированная, тогда как после травления в других растворах она заметно более развита и структурированная.

Ключевые слова: олово; травление; скорость; стабилизатор-ингибитор; металлоемкость.

THE SOLUTION FOR REMOVING TIN METALLORESIST FROM THE SURFACE OF PCBs COPPER CONDUCTORS

L. I. STEPANOVA^a, S. S. PEREVOZNIKOV^a, K. V. SKROTSKAYA^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: L. I. Stepanova (stepanovali@bsu.by)

This paper compares velocities of tin and copper etching in solution of different compositions. We identified optimal concentration of based components – nitric acid (4.5 mol/L) and Fe(III) ions (0.18 mol/L). To avoid solution's worm up and toxic nitric oxides allotment during etching, we propose to add to solution stabilizator-inhibitor based on sulfur- and amino-containing derivatives compounds in concentration 0.015 mol/L. Further addition of benzotriazole and chloride ions results in bright and shiny copper etched surface. Tin and copper ions presence in solution accelerates dissolution's

Образец цитирования:

Степанова ЛИ, Перевозников СС, Скροцкая КВ. Раствор для удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018;2:18–24.

For citation:

Stepanova LI, Perevoznikov SS, Skrotskaya KV. The solution for removing tin metalloresist from the surface of PCBs copper conductors. *Journal of Belarusian State University. Chemistry.* 2018;2:18–24. Russian.

Авторы:

Лариса Ивановна Степанова – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Катарина Владимировна Скροцкая – инженер лаборатории физико-химических методов исследования.

Authors:

Larysa I. Stepanova, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

stepanovali@bsu.by

Sergei S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

perevoznikovS@yandex.ru

Katarina V. Skrotskaya, engineer at the laboratory of physical and chemical research methods.

processes of both metals. Polarization data illustrates that anodic copper dissolution is noticeably lower during etching in the presence of both benzotriazole and stabilizer-inhibitor currents. Finally, the analysis of electron microscopic data shows that copper surface after etching is sufficiently smooth and slightly structured with these solution additives. In contrast, etching in other solutions leads to more developed and structured surfaces.

Key words: tin; etching; speed; stabilizer-inhibitor; metal consumption.

Введение

Металлорезистивные слои из чистого олова или сплава олово-свинец защищают поверхность меди в процессе формирования рисунков печатных плат при вытравливании медной фольги. После формирования рисунка это покрытие должно быть селективно удалено с поверхности меди, чтобы проводить дальнейшие операции. В патентной литературе предлагается множество растворов селективного травления олова на основе фторидов, борфторидов, пероксида водорода, органических или неорганических кислот и т. д. [1–16]. На практике для удаления олова или его сплавов с поверхности меди в настоящее время используются в основном два типа растворов: на основе борфтористоводородной кислоты и пероксида водорода или азотной кислоты и нитрата железа – с превалированием последнего, отличающегося более высокими скоростью травления и металлоемкостью.

Цель данного исследования – разработка состава азотнокислого раствора селективного удаления олова с поверхности медных проводников, характеризующегося высокой скоростью травления олова при низкой скорости растворения меди, отсутствием разогрева в процессе травления и высокой металлоемкостью.

Материалы и методы исследования

В систематических опытах в качестве образцов использовался фольгированный медью стеклотекстолит или он же с нанесенным гальваническим способом слоем олова толщиной около 35 мкм. Процесс травления обрабатываемого образца площадью 20 см² проводился в 50 мл раствора, содержащего азотную кислоту и ионы Fe(III) в качестве основных компонентов. При оценке скорости травления олова время выдержки образца в растворе составляло 1 мин (олово гарантированно полностью не стравливалось с основы), при оценке изменения температуры раствора в процессе травления это время равнялось 3–5 мин до полного растворения оловянного покрытия. При оценке скорости растворения меди фольгированный образец стеклотекстолита выдерживался 1 мин. Для определения количества меди, накапливающейся в растворе в процессе травления реальных промышленных образцов, использовались образцы стеклотекстолита с толщиной слоя олова ~7 мкм, время травления составляло 1 мин. Определение скорости травления металлов в присутствии в растворе ионов Sn(IV) и Cu(II) проводилось при концентрации последних 0,13 и 0,02 моль/л соответственно.

Температура раствора в процессе травления олова и растворения меди контролировалась с помощью термометра с ценой деления 0,5 °С. Исходная температура во всех экспериментах составляла 25,0 ± 0,5 °С.

Количество стравленного металла определялось гравиметрически по разнице веса образца до и после травления или путем определения концентрации металла в растворе после травления методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Epsilon 1 фирмы *PANalytical* (Нидерланды). Ошибка при определении содержания меди и олова составляла 4,0 и 2,2 отн. % соответственно.

Эффективность раствора травления оценивали по коэффициенту селективности, рассчитываемому путем деления скорости растворения олова на скорость растворения меди.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности меди после травления в растворах различных составов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Электрохимическое исследование процессов растворения меди в растворах разного состава проводилось с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro-2 в режиме линейной развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод.

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что концентрированная азотная кислота быстро и эффективно растворяет олово согласно реакции $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + \text{nH}_2\text{O} = \text{SnO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O} + 4\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, в процессе которой активно выделяются бурые пары диоксида азота, а по завершении реакции и накоплении заметных количеств ионов Sn(IV)

в растворе формируется белая суспензия оловянной кислоты. Согласно [17] при растворении металла азотная кислота вначале восстанавливается до неустойчивой азотистой кислоты, разлагающейся впоследствии на оксиды азота и воду. В этих же условиях медь также активно растворяется в азотной кислоте в соответствии с реакцией $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Процесс, как и в случае растворения олова, протекает при активном выделении диоксида азота. Обе реакции являются экзотермическими. Вводимая в азотнокислый раствор травления олова соль железа способствует удалению интерметаллического слоя олово-медь, неизбежно образующегося на границе раздела между двумя металлами. Однако в растворах, содержащих только азотную кислоту и соль железа, скорость растворения меди высока, в процессе травления интенсивно выделяются токсичные оксиды азота и раствор разогревается. Для снижения скорости растворения меди и стабилизации температуры раствора в процессе травления, а также блокирования выделения токсичных оксидов азота в литературе предлагается вводить в его состав так называемый стабилизатор-ингибитор (СИ), например сульфамат аммония [1–15]. Роль СИ заключается в том, что он способен реагировать с азотистой кислотой с образованием серной кислоты и выделением азота в соответствии с уравнением (на примере сульфаминовой кислоты) $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Аналогичное действие, согласно патентным данным, могут оказывать другие аминопроизводные сульфокислот.

В предварительных исследованиях установлен оптимальный интервал концентраций основных компонентов раствора травления – азотной кислоты и ионов Fe(III) (4,5 и 0,18 моль/л соответственно), позволяющий проводить процесс травления с достаточно высокой скоростью (до 5–7 мкм/мин). Такой состав заметно отличается от предлагаемого в [15] большим в 1,2–1,4 раза содержанием азотной кислоты и меньшим в 1,9–2,3 раза содержанием дорогостоящего нитрата железа(III). Для получения после удаления олова розовой блестящей поверхности меди авторами статьи предлагается вводить в раствор ингибитор коррозии меди – бензотриазол (БТА) и хлорид-ионы, причем последние добавляются не в виде соляной кислоты, как рекомендовано в литературе, а в составе хлорида железа(III), что позволяет заменить часть дорогостоящего азотнокислого железа(III) без ухудшения характеристик травителя. В качестве СИ, предотвращающего выделение оксидов азота и разогрев раствора в процессе травления, предлагается использовать одно из аминопроизводных сульфокислоты.

В табл. 1 приведены составы использовавшихся растворов травления, в табл. 2 – основные параметры работы растворов, из анализа которых и визуальной оценки качества поверхности меди после травления можно сделать следующие выводы: в отсутствие добавок (раствор № 1) скорости растворения и олова, и меди высоки, коэффициент же селективности травления небольшой, а скорость разогрева раствора достигает 1,5 °С/мин. Введение в раствор травления ингибитора коррозии меди БТА и хлорид-ионов (раствор № 2) приводит к некоторому снижению скорости растворения меди, но практически не сказывается на скорости разогрева раствора. Использование в составе раствора СИ в отсутствие ингибитора коррозии (раствор № 3) гарантирует снижение как скорости растворения меди, так и интенсивности разогрева раствора, но поверхность меди после травления матовая и окисленная. Только при совместном введении БТА и СИ (раствор № 4) медь растворяется с небольшой скоростью, раствор в процессе травления практически не разогревается, а поверхность меди после травления светлая и полублестящая. Замена предлагаемого авторами статьи СИ на сульфамат аммония (раствор № 5) при заданном соотношении компонентов не позволяет получать хорошее качество поверхности меди после травления. В растворе № 6 [15] с меньшей концентрацией азотной кислоты и БТА и большей концентрацией азотнокислого железа(III) скорость растворения олова и коэффициент селективности травления заметно ниже, чем в растворе № 4. Из данных табл. 2 следует, что в присутствии ионов стравливаемых металлов скорости травления олова и растворения меди возрастают при использовании всех растворов.

Таблица 1

Составы растворов травления

Table 1

The Compositions of etching solutions

Номер раствора	Содержание компонентов, моль/л					
	Азотная кислота	Ион Fe(III)	Хлорид-ионы	БТА	СИ	Сульфамат аммония
1	4,5	0,18	–	–	–	–
2	4,5	0,18	0,22	0,07	–	–
3	4,5	0,18	0,22	–	0,015	–
4	4,5	0,18	0,22	0,07	0,015	–
5	4,5	0,18	0,22	0,07	–	0,15
6*	3,2	0,40	0,023	0,007	–	0,50

*Раствор из работы [4].

Количественные характеристики растворов травления

Table 2

The quantitative parameters of etching solutions

Номер раствора (из табл. 1)	Скорость травления олова, мкм/мин		Скорость растворения меди, мкм/мин		Коэффициент селективности травления в отсутствие/присутствии ионов металлов	Скорость разогрева раствора в процессе травления в отсутствие/присутствии ионов металлов, °/мин	
	В отсутствие ионов Sn(IV)	В присутствии 0,13 моль/л Sn(IV)	В отсутствие ионов Cu(II)	В присутствии 0,02 моль/л Cu(II)		Sn(IV)	Cu(II)
2	6,5	11,2	1,6	2,2	4,0/5,1	1,4/1,8	0,6/0,6
3	5,9	10,4	0,4	0,7	14,8/14,9	0,5/0,6	0,2/0,2
4	6,9	12,6	0,3	0,5	23,0/25,2	0,5/0,6	0,2/0,2
5	6,0	9,2	0,5	0,6	12,0/15,3	0,5/0,6	0,2/0,2
6	4,1	7,2	0,4	0,6	10,2/12,0	0,5/1,0	0,3/0,3

Таким образом, совокупность всех полученных результатов свидетельствует о том, что раствор № 4 является оптимальным. При поляризационном исследовании поведения медного электрода в растворах травления различных составов (рис. 1) этот вывод подтвердился. Кривые анодного растворения меди в растворе без добавок и в присутствии сульфамата аммония или СИ в отсутствие БТА (кривые 1, 2, 3) имеют сходные профили, скорость анодного растворения меди в этих растворах примерно одинакова. Вид анодной поляризационной кривой в присутствии в растворе только БТА (кривая 4) позволяет предположить, что в процессе травления на поверхности меди вначале формируется адсорбционная защитная пленка, которая в отсутствие других добавок препятствует растворению в области потенциалов от -30 до $+44$ мВ. При дальнейшем росте потенциалов эта пленка разрушается и медь начинает интенсивно растворяться, причем скорость анодного процесса заметно выше, чем в других растворах, что может свидетельствовать о том, что наряду с растворением меди в этом растворе в той или иной степени протекают процессы анодной деструкции БТА [18].

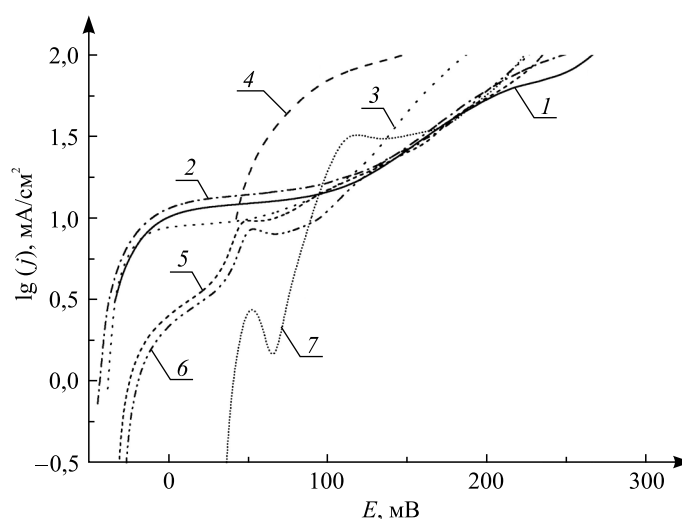


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые растворения меди в растворах: 1 – без добавок; 2, 5–7 – с добавкой бензотриазола; 3, 5 – с добавкой сульфамата аммония; 4, 6, 7 – с добавкой СИ с концентрацией 0,015 моль/л (4, 6), 0,030 моль/л (7)

Fig. 1. Anodic polarization curves of copper dissolution in solutions: 1 – without additives; 2, 5–7 – when benzotriazole was added; 3, 5 – when ammonium sulfamate was added; 4, 6, 7 – when SI was added (4, 6 – 0.015 mol/L, 7 – 0.030 mol/L)

В присутствии в растворе травления наряду с БТА сульфамата аммония (кривая 5) или СИ (кривые 6, 7) потенциал погружения сдвигается в положительную сторону (незначительно для сульфамата аммония и СИ в концентрации 0,015 моль/л: -28 и -33 мВ соответственно – и очень заметно для СИ при концентрации 5 г/л: 33 мВ), что свидетельствует о затруднении начала процесса растворения меди

в сравнении с другими растворами, особенно при повышенной концентрации СИ. В интервале потенциалов от -30 до $+80$ мВ токи, соответствующие процессу растворения меди, ниже, чем в других растворах травления, т. е. анодный процесс и в этом интервале потенциалов замедляется по сравнению с растворами других составов. При более высоких потенциалах разница в скоростях анодного растворения в растворах различного состава практически нивелируется. По-видимому, это связано с протеканием интенсивного процесса химического растворения, за счет которого поверхность электрода очищается от всех адсорбированных веществ, в результате скорости анодного растворения во всех растворах практически сравниваются. Наличие перегиба на анодных кривых в растворах с двумя добавками в области потенциалов $40-50$ мВ (кривые 5–7) можно связать с пассивацией поверхности электрода в данном интервале потенциалов в присутствии обеих добавок (видимо, за счет синергетического эффекта) и последующей депассивацией при дальнейшем росте анодного потенциала выше 70 мВ. Таким образом, данные поляризационных измерений подтверждают необходимость введения в раствор травления двух добавок – БТА и СИ.

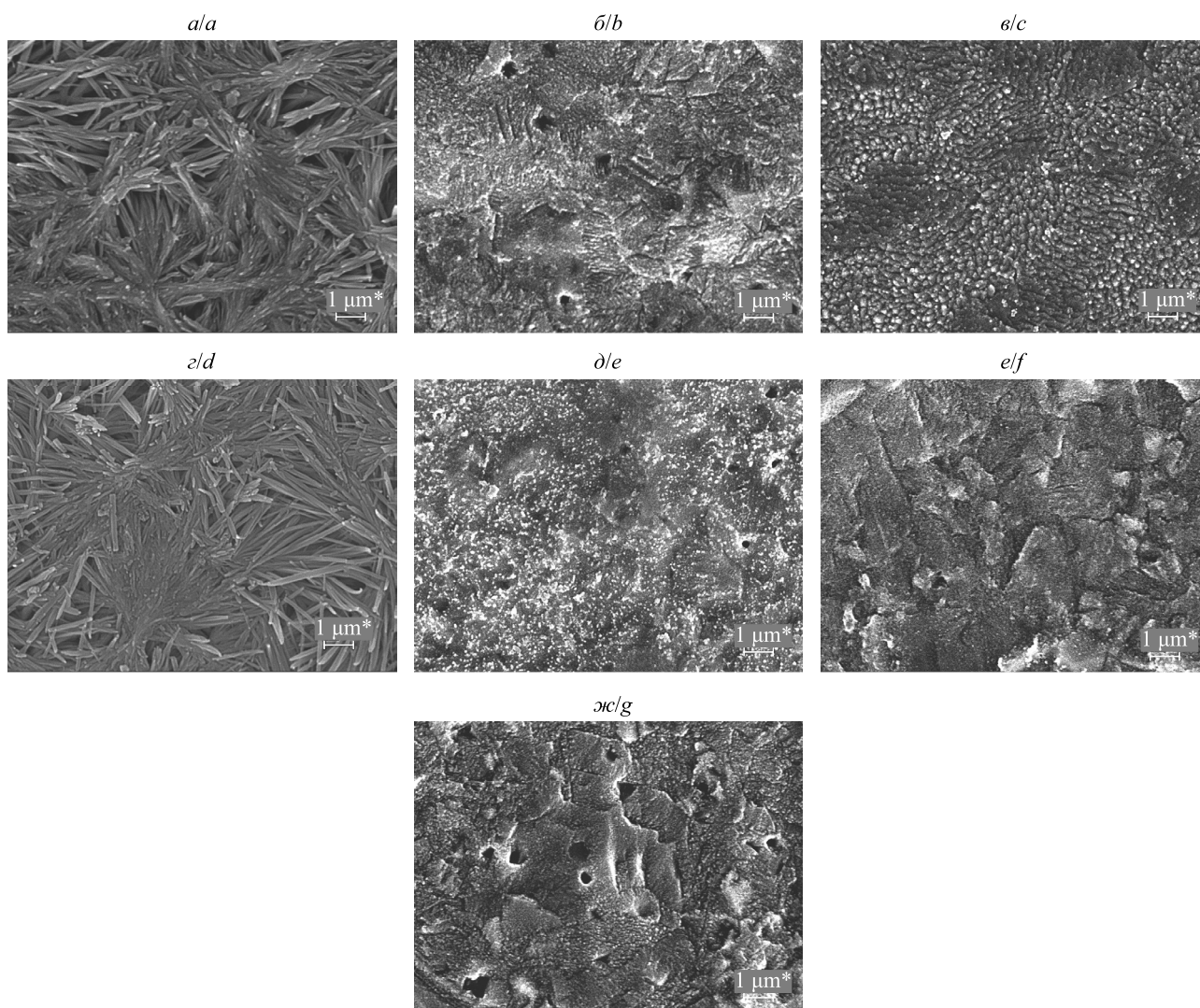


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности меди после стравливания олова в растворах с содержанием, моль/л: HNO_3 – 5,0 (а), 4,5 (б, з – ж), 4,0 (в); бензотриазола – 0,035 (з), 0,070 (а – в, д – ж); СИ – 0,015 (а – з, е, ж), 0,030 (д); ионов Sn(IV) – 0,13 (е), Cu(II) – 0,02 (ж)
Fig. 2. SEM images of copper surface after tin removal in solutions that contained, mol/L: HNO_3 – 5.0 (a), 4.5 (b, d – g), 4.0 (c), benzotriazole – 0.035 (d), 0.070 (a – c, e – g); SI – 0.015 (a – d, f, g), 0.030 (e); Sn(IV) ions – 0.13 (f), Cu(II) – 0.02 (g)

С точки зрения практического использования исследуемого раствора травления представляет интерес оценка влияния отклонения концентраций азотной кислоты, бензотриазола, СИ и наличия в растворе ионов Sn(IV) и Cu(II) на состояние поверхности меди (рис. 2) после пребывания в растворе травления

в течение 1 мин. Анализ данных электронно-микроскопического исследования позволяет утверждать, что выдерживание медной фольги в растворе оптимального состава (см. рис. 2, б) приводит к формированию достаточно гладкой и малоструктурированной поверхности. При возрастании содержания азотной кислоты до 5,0 моль/л (см. рис. 2, а) или снижении до 4,0 моль/л (см. рис. 2, в) в результате воздействия раствора травления на медь в первом случае формируется очень развитая, структурированная поверхность с характерными игольчатыми элементами, во втором – поверхность достаточно гладкая, но, как установлено авторами, скорость травления олова в таком растворе невысока. Пониженное содержание БТА (см. рис. 2, з) также приводит к формированию развитой поверхности с игольчатыми кристаллитами. Повышение концентрации СИ в два раза по сравнению с рекомендуемым практически не сказывается на морфологии поверхности меди (см. рис. 2, б, д). Наличие в растворе травления ионов Sn(IV) или Cu(II) несколько увеличивает степень структурированности поверхности образца (см. рис. 2, б, е).

Заключение

В результате исследования обоснован оптимальный состав раствора удаления олова с поверхности меди, характеризующийся высокими скоростью травления олова (7–15 мкм/мин) и коэффициентом селективности (23–25), отсутствием разогрева и выделения токсичных оксидов азота в процессе травления. При условии корректировки по азотной кислоте и сохранении первоначального объема раствора за счет добавления свежих порций, как установлено экспериментально, раствор обладает высокой металлоемкостью – он работоспособен вплоть до накопления 1,61–1,74 моль/л суммы ионов Sn(IV) и Cu(II), концентрация ионов Cu(II) при этом не превышает 0,12–0,13 моль/л. Раствор травления олова испытан и успешно внедрен на участке печатных плат ОАО «МЧЗ» взамен закупаемого в Голландии.

Библиографические ссылки

1. Kukanskis; Peter E. (Woodbury, CT), Whitmore; Bryan (New Haven, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 4,921,571. 1990 May 1.
2. Krulik; Gerald A. (El Toro, CA), investors; Applied Electroless Concepts Inc. (El Toro, CA), assignee. United States Patent 5,219,484. 1993 June 15.
3. McGrath; Peter T. (Wendelstein, DE), Shah; Narendra K. (Mission Viejo, CA), investors; Ardrex, Inc. (La Mirada, CA), assignee. United States Patent 5,244,539. 1993 September 14.
4. Cordani; John L. (Waterbury, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 5,234,542. 1993. August 10.
5. Singh; Rajwant (Fullerton, CA), Mandich; Nenad (Homewood, IL), Krulik; Gerald A. (San Clemente, CA), investors; Applied Chemical Technologies, Inc. (Santa Ana, CA), assignee. United States Patent 5,512,201. 1996 April 30.
6. Wong; Kwee C. (Londonderry, NH), investors; The Dexter Corporation (Industry, CA), assignee. United States Patent 5,741,432. 1998 April 21.
7. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Surface Tek Specialty Products, Inc. (Scottsdale, AZ), assignee. United States Patent 5,911,907. 1999 June 15.
8. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,928,529. 1999 July 27.
9. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,989,449. 1999 November 23.
10. Johnson, II; Todd (Tempe, AR), Fakler; John T. (Phoenix, AR), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 6,258,294. 2001 July 10.
11. Johnson; Todd II (United States of America); Fakler, John T. (United States of America), investors; Morton International, Inc. (United States of America); Morton International, Inc. (United States of America), assignee. Composition and method for stripping solder and tin from printed circuit boards. Canadian Patent 2,248,497. 2002 February 26.
12. Блажевич НН (Россия), Аксененко ИС (Россия), авторы; ФГУП «Научно-производственное предприятие “Марс”», правообладатель. Раствор для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Российская Федерация 2257424. 27 июля 2005.
13. Кирсанова ОВ (Россия), Фроленков КЮ (Россия), авторы; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Орловский государственный технический университет» (ОрелГТУ), правообладатель. Селективный травитель гальванических оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Российская Федерация 2351689. 10 апреля 2009.
14. Фроленков КЮ (Россия), Кирсанова ОВ (Россия), Винокуров АЮ (Россия), Крамаренко ИБ (Россия), авторы; Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Государственный университет-учебно-научно-производственный комплекс» (ФГОУ ВПО «Государственный университет-УНПК»), правообладатель. Селективный травитель для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Российская Федерация 2470093. 20 декабря 2012.
15. Shaigan N, Ashrafizadeh SN. A highly stabilized-inhibited nitric acid/ferric nitrate – based solder stripping solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36(9):1043–1049. DOI: 10.1007/s10800-006-9157-4.
16. Фроленков КЮ, Винокуров АЮ, Кирсанова ОВ. Травление оловянно-свинцового металлорезиста с медных проводников печатных плат. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012;20(1):32–48.

17. Коршунов АВ, Ковалева СВ, Гладышев ВП. Влияние концентрации азотной кислоты на состав продуктов ее восстановления при взаимодействии с медью. *Известия Томского политехнического университета*. 2004;307(3):86–89.
18. Mamas S. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;93(1):41–47. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.012.

References

1. Kukanskis; Peter E. (Woodbury, CT), Whitmore; Bryan (New Haven, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 4,921,571. 1990 May 1.
2. Krulik; Gerald A. (El Toro, CA), investors; Applied Electroless Concepts Inc. (El Toro, CA), assignee. United States Patent 5,219,484. 1993 June 15.
3. McGrath; Peter T. (Wendelstein, DE), Shah; Narendra K. (Mission Viejo, CA), investors; Ardrex, Inc. (La Mirada, CA), assignee. United States Patent 5,244,539. 1993 September 14.
4. Cordani; John L. (Waterbury, CT), investors; MacDermid, Inc. (Waterbury, CT), assignee. United States Patent 5,234,542. 1993 August 10.
5. Singh; Rajwant (Fullerton, CA), Mandich; Nenad (Homewood, IL), Krulik; Gerald A. (San Clemente, CA), investors; Applied Chemical Technologies, Inc. (Santa Ana, CA), assignee. United States Patent 5,512,201. 1996 April 30.
6. Wong; Kwee C. (Londonderry, NH), investors; The Dexter Corporation (Industry, CA), assignee. United States Patent 5,741,432. 1998 April 21.
7. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Surface Tek Specialty Products, Inc. (Scottsdale, AZ), assignee. United States Patent 5,911,907. 1999 June 15.
8. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,928,529. 1999 July 27.
9. Campbell; Scott (Fountain Hills, AZ), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 5,989,449. 1999 November 23.
10. Johnson, II; Todd (Tempe, AR), Fakler; John T. (Phoenix, AR), investors; Morton International, Inc. (Chicago, IL), assignee. United States Patent 6,258,294. 2001 July 10.
11. Johnson; Todd II (United States of America); Fakler, John T. (United States of America), investors; Morton International, Inc. (United States of America); Morton International, Inc. (United States of America), assignee. Composition and method for stripping solder and tin from printed circuit boards. Canadian Patent 2,248,497. 2002 February 26.
12. Blazhevich NN (RU), Aksenenko IS (RU), authors; Federal'noe Gosudarstvennoe Unitarnoe predpriyatie «Nauchno-proizvodstvennoe ob'edinenie "Mars"» (RU), assignee. Solution for stripping tin-lead coatings from copper base. Russian Federation 2,257,424. 2005 July 27. Russian.
13. Kirsanova OV (RU), Frolenkov KJ (RU), authors; Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshogo professional'nogo obrazovaniya «Orlovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet» (OrelGTU). Preferential etch of galvanic tin-and-lead of coatings from copper basis. Russian Federation 2,351,689. 2009 April 10. Russian.
14. Frolenkov KJ (RU), Kirsanova OV (RU), Vinokurov AJ (RU), Kramarenko IB (RU), authors; Federal'noe gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshogo professional'nogo obrazovaniya «Gosudarstvennyj universitetuchebno-nauchno-proizvodstvennyj kompleks» (FGOU VPO «Gosuniversitet-UNPK»), assignee. Selective etchant for removal of tin-and-lead coatings from copper base. Russian Federation 2,470,093. 2012 December 20. Russian.
15. Shaigan N, Ashrafizadeh SN. A highly stabilized-inhibited nitric acid/ferric nitrate – based solder stripping solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36(9):1043–1049. DOI: 10.1007/s10800-006-9157-4.
16. Frolenkov KYu, Vinokurov AYu, Kirsanova OV. Tin-lead stripping from copper wiring of PCBs. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2012;20(1):32–48. Russian.
17. Korshunov AV, Kovaleva SV, Gladishev VP. Influence of nitric acid concentration on composition of its reduction products when interacting with copper. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2004;307(3):86–89. Russian.
18. Mamas S. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;93(1):41–47. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.012.

Статья поступила в редколлегию 28.03.2018.
Received by editorial board 28.03.2018.

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
ЦИКЛОГЕКСАНОИЗОКСАЗОЛОНОВ С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЕРАН. Г. ВАСИЛЬЕВА¹⁾, Ф. А. ЛАХВИЧ²⁾, А. Л. КОЗЛОВА-КОЗЫРЕВСКАЯ¹⁾¹⁾Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,
ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Купревича, 5/2, 220141, г. Минск, Беларусь

Синтез новых 2-ацилпроизводных 1,3-циклогександионов, различные варианты их последующей химической трансформации актуальны для органической и биоорганической химии, так как известно, что большое количество подобных веществ являются биоактивными. Наличие нескольких реакционных центров в указанном ряду соединений затрудняет целенаправленно вовлечь в реакции конкретную карбонильную группу или другие реакционные центры. Для исключения конкурентного протекания побочных реакций при целенаправленной модификации исходных использовано свойство β -дикетонной группировки легко превращаться в изоксазолы, т. е. свою скрытую (латентную) форму, которая может регенерироваться на определенных стадиях синтетического процесса из последних. Устойчивость же изоксазольного цикла в условиях многих химических реакций позволяет направленно воздействовать на циклогексанный фрагмент молекул или вносить изменения в боковую ацильную цепь. В целях разработки модификации 2-ацилциклогексан-1,3-дионов по циклической части молекулы исследована реакция Гриньяра на примере полученных ранее циклогексаноизоксазолонов. Однако выделить ожидаемые продукты 1,2-присоединения по карбонильной группе не удалось. Вместо них получены соединения, которым приписана структура алкилиденбензо[d]изоксазолов (структура полученных соединений подтверждена спектральными данными (ИК, ЯМР ¹H) и элементным анализом).

Ключевые слова: 2-ацилциклогексан-1,3-дионы; синтоны; циклогексаноизоксазолы; реактивы Гриньяра; нуклеофильное присоединение.

Благодарность. Огромная благодарность бывшему сотруднику лаборатории химии простагландинов Института биоорганической химии НАН Беларуси И. И. Петрусевичу за консультативную помощь на всех этапах работы, а также заведующему лабораторией физико-химических методов исследования А. В. Барановскому за помощь в интерпретации спектров.

Образец цитирования:

Васильева НГ, Лахвич ФА, Козлова-Козыревская АЛ. Реакция конденсированных циклогексаноизоксазолонов с реактивами Гриньяра. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018;2:25–29.

For citation:

Vasilyeva NH, Lakhvich FA, Kozlova-Kozyrevskaya AL. Reaction of condensed cyclohexane isoxazolones with Grignard reagents. *Journal of Belarusian State University. Chemistry.* 2018;2:25–29. Russian.

Авторы:

Наталья Гендриховна Васильева – кандидат химических наук; доцент кафедры химии факультета естествознания.
Федор Адамович Лахвич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник.
Алла Леонидовна Козлова-Козыревская – кандидат химических наук; доцент кафедры химии факультета естествознания.

Authors:

Natal'ya H. Vasilyeva, PhD (chemistry); associate professor at the department of chemistry, faculty of natural sciences. ogeiko@rambler.ru
Fjodor A. Lakhvich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher. lakhvich@iboch.bas-net.by
Alla L. Kozlova-Kozyrevskaya, PhD (chemistry); associate professor at the department of chemistry, faculty of natural sciences. kozyrevskaya@tut.by

REACTION OF CONDENSED CYCLOHEXANE ISOXAZOLONES WITH GRIGNARD REAGENTS

N. H. VASILYEVA^a, F. A. LAKHVICH^b, A. L. KOZLOVA-KOZYREVSKAYA^a

^aBelarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,
18 Savieckaja Street, Minsk 220030, Belarus

^bInstitute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
5/2 Kuprevicha Street, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: N. H. Vasilyeva (ogeiko@rambler.ru)

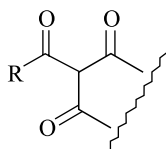
Synthesis of new 2-acyl derivatives of 1,3-cyclohexanediones, various variants of their subsequent chemical transformation are relevant for organic and bioorganic chemistry, since it is known that a large number of such substances are bioactive. The presence of several reaction centers in this series of compounds makes it difficult to target specifically the carbonyl group or other reaction centers in the reaction. To exclude the competitive course of adverse reactions in the targeted modification of the initial ones, the property of the β -diketone grouping is easily converted to isoxazoles, which are their latent form, which can easily be regenerated at certain stages of the synthetic process from the latter. Stability of the same isoxazole cycle under the conditions of many chemical reactions allows the directed effect on the cyclohexane fragment of molecules or make changes in the side acyl chain. To study the modification of 2-acylcyclohexane-1,3-diones on the cyclic part of the molecule, the Grignard reaction was studied using the cyclohexanoisoxazolones obtained earlier. However, it was not possible to isolate the expected products of 1,2-addition via the carbonyl group. Instead of them, compounds were isolated, to which the structure of alkylidenebenzo[d]isoxazoles was attributed.

Key words: 2-acylcyclohexane-1,3-diones; synthons; cyclohexaneisoxazolones; Grignard reagents; nucleophilic addition.

Acknowledgements. A huge gratitude to the former employee of the prostaglandin chemistry laboratory of the Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus I. I. Petrusevich for advisory assistance at all stages of the work, and also to the head of the laboratory of physical and chemical methods of research, A. V. Baranovsky in the interpretation of the spectra.

Введение

Циклический β, β' -трикарбонильный фрагмент А:



А

в той или иной модификации входит в состав многих природных биологически активных соединений, продуцируемых микроорганизмами, растениями, насекомыми [1; 2].

Благодаря полифункциональности β, β' -трикарбонильной системы 2-ацилциклоалкан-1,3-дионы и их гетероциклические аналоги широко используются в качестве универсальных блоков-синтонов в различных схемах полного синтеза ряда биорегуляторов: антибиотиков [3], феромонов (кайромонов) насекомых, инсектицидов [4; 5], простаноидов [6], фитопростанов [7], 8-азастероидов [8] и др.

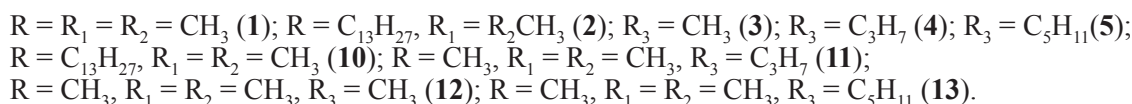
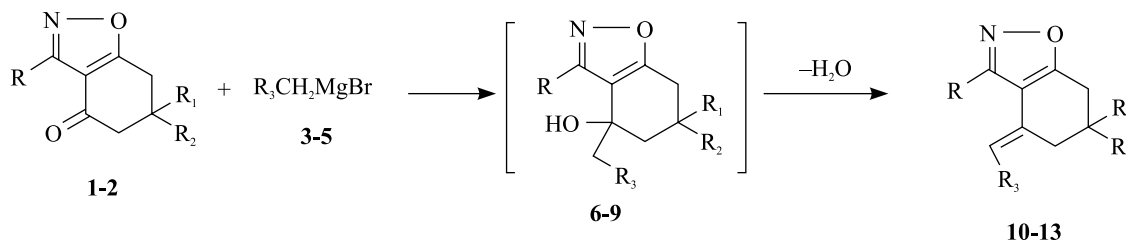
Синтез β -трикетонов А и их аналогов в настоящее время относительно прост и основан на O—C-изомеризации моноенольных сложных эфиров соответствующих кислот и циклогексан-1,3-диона под действием различных катализаторов. По данной технологии успешно синтезированы природные 2-ацилциклогексан-1,3-дионы (А, R = C₁₁H₂₃, C₁₃H₂₇, C₁₅H₃₁, C₁₇H₃₅, C₂₁H₄₃, X = H) и целый ряд их аналогов по циклогексановой части молекулы (с одной или двумя метильными группами в положении 5; карбметоксигруппы в положении 4 и некоторые аналоги, содержащие ацильные фрагменты с нечетным числом атомов углерода в цепи (производные пентадекановой, гептадекановой и нонадекановой кислот). При синтезе β -трикетонов А использованы хлорангидриды жирных кислот с уже сформированным ацильным фрагментом: необходимой длины цепью с природным (четным) числом атомов углерода в ней. Поэтому синтез новых 2-ацилпроизводных 1,3-циклогександионов, различные варианты их последующей химической трансформации являются актуальными для органической и биоорганической химии.

Наличие нескольких реакционных центров в указанном ряду соединений затрудняет вовлекать в реакции конкретную карбонильную группу или другие реакционные центры. Для исключения конкурентного протекания побочных реакций при целенаправленной модификации исходных соединений мы использовали важное свойство β -дикетонной группировки легко превращаться в изоксазолы, т. е. свою скрытую (латентную) форму, которая легко может регенерироваться на определенных стадиях синтетического процесса из последних. Устойчивость изоксазольного цикла в условиях многих химических реакций позволяет направленно воздействовать на циклогексановый фрагмент молекул или вносить изменения в боковую ацильную цепь. Последующее легкое раскрытие изоксазольного цикла в условиях каталитического гидрирования и гидролиза енаминно-дикетонной группировки приводит к модифицированным 2-ацилциклогексан-1,3-дионам.

Синтезу, химической трансформации и применению производных изоксазолов (изоксазолинов) в химическом синтезе природных соединений и их аналогов посвящены многие работы, в том числе исчерпывающие обзоры [9–11]. Стратегия изоксазольного (нитрилоксидного) метода синтеза органических соединений включает три этапа: а) синтез гетероцикла реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксида *in situ* к непредельному соединению; б) модификация молекулы образующегося изоксазола; в) раскрытие цикла, приводящее к бифункциональным соединениям. Восстановительное расщепление изоксазолов и изоксазолинов предполагает образование кетоимина и оксиимина соответственно. Последние, долгое время считавшиеся гипотетическими интермедиатами, впоследствии были выделены и охарактеризованы (их строение доказано физико-химическими методами исследования) [12]. Гидролиз кетоиминов и оксииминов приводит к образованию β -дикетонов и β -гидроксикетонов соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В целях разработки модификации 2-ацилциклогексан-1,3-дионов по циклической части молекулы исследована реакция Гриньяра на примере полученных ранее циклогексаноизоксазолонов **1-2** [13]:



Конденсированные циклогексаноизоксазолы **1-2** были получены из соответствующего трикарбонильного соединения и гидросиламина солянокислого. Далее после очистки эти циклогексаноизоксазолы **1-2** подвергали воздействию алкилмагнийдбромидов **3-5** с разной длиной алкильной цепи, полученных по стандартным методикам [14; 15]. Однако выделить ожидаемые продукты 1,2-присоединения по карбонильной группе [16; 17] **6-9** во всех случаях не удалось. Вместо них с небольшими выходами (12–36 %) были выделены соединения, которым была приписана структура алкилиденбензо[d]изоксазолов **10-13**.

В спектрах ЯМР 1H соединений **10-13** образование двойной связи подтверждается наличием сигнала винильного протона в виде квартета при 5,7 м. д. (J 7,5 Гц) и сигнала протонов метильной группы (дублет при 1,7 м. д., J 6,5 Гц). Для бутил(гексил)иденбензо[d]изоксазолов **11**, **13** сигналы винильного протона находятся в области 5,7 м. д. (J 7,5 Гц) в виде триплета, квартетом выходят протоны соседней метиленовой группы при 2,2 м. д. (J 7,5 Гц). Отсутствие полосы поглощения карбонильной группы в области 1680 см^{-1} в ИК-спектрах также подтверждает протекание реакции нуклеофильного 1,2-присоединения реактивов Гриньяра по кетогруппе и последующего элиминирования молекулы воды из образующегося гидроксипроизводного **6-9**.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР 1H записывали на приборе фирмы Bruker BioSpin (Германия) AVANCE 500 (500 МГц) в дейтерохлороформе с ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры получали на приборе UR-20 в пленке или в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на блоке Voëtius. Элементный анализ выполняли на CHNS–O-анализаторе Eurovector EA 3000.

Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе гексан – эфир (1 : 1). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле (100/160, 230–400 меш), элюент – гександиэтиловый эфир.

Общая методика получения циклогексаноизоксазолов 1-2. Смешивали растворы 0,029 моль соответствующего 2-ацилциклогексан-1,3-диона в 20 мл этилового спирта и 0,0297 моль гидроксилamina солянокислого в 15 мл воды, 0,0297 моль гидроксида натрия в 10 мл воды. Реакционную смесь кипятили 3–5 ч, охлаждали, подкисляли разбавленной серной кислотой до pH 1 и опять кипятили в течение 1,5 ч, после чего разбавляли водой (50 мл), экстрагировали эфиром (3 × 100 мл). Экстракт сушили над сульфатом магния. После отфильтрования и удаления растворителя остаток подвергали очистке методом колоночной хроматографии.

Записанные спектры соединений **1-2** соответствуют литературным данным [13].

Общая методика получения алкилиденбензо[d]изоксазолов 10-13. К суспензии 0,003 моль магниевое порошка (3-кратный избыток по отношению к изоксазолу) в абсолютном диэтиловом эфире при перемешивании по каплям добавляли эфирный раствор алкилбромидов (также 3-кратный избыток). После введения алкилбромидов реакционную смесь нагревали в течение 30 мин и оставляли на 12 ч. Далее по каплям прибавляли раствор соответствующего изоксазола **1-2** (0,001 моль) в 30 мл эфира в течение 3 ч, нагревали при температуре умеренного кипения эфира. Реакцию проводили в токе азота. Образование продукта контролировали с помощью ТСХ.

По окончании реакции смесь охлаждали, осторожно разлагали насыщенным раствором хлорида аммония (30–40 мл). Эфирный раствор отделяли, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 30 мл), объединенные эфирные экстракты сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток подвергали препаративной ТСХ на силикагеле 5/40 м (эфир – гексан, 1 : 1).

4,5,6,7-тетрагидро-3-тридецил-6,6-диметил-4-этилиденбензо[d]изоксазол (10). Выход – 32 %. ИК, ν , cm^{-1} (пленка): 1470, 1610. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0,88 т (3H, CH_3 , *J* 7,0), 1,02 с (6H, 3 CH_2), 1,25 м (20H, 10 CH_2), 1,58 м (2H, CH_2), 1,78 д (3H, CH_3 , *J* 6,5), 2,18 с (2H, CH_2), 2,40 т (2H, CH_2 , *J* 7,5), 2,54 с (2H, CH_2), 5,78 кв (1H, CH, *J* 7,5). Найдено, %: C 80,20; H 11,45; N 3,89; O 4,46. $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}$. Вычислено, %: C 80,16; H 11,49; N 3,90; O 4,45.

4,5,6,7-тетрагидро-3,6,6-триметил-4-бутилиденбензо[d]изоксазол (11). Выход – 22 %. ИК, ν , cm^{-1} (пленка): 1470, 1610. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0,89 т (3H, CH_3 , *J* 7,0), 1,02 с (6H, 2 CH_3), 1,25 м (2H, CH_2), 2,28 кв (2H, CH_2 , *J* 7,5), 2,41 с (3H, CH_3), 2,53 с (2H, CH_2), 2,57 с (2H, CH_2), 5,77 т (1H, CH, *J* 7,5). Найдено, %: C 76,80; H 9,62; N 6,38; O 7,20. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено, %: C 76,67; H 9,65; N 6,39; O 7,29.

4,5,6,7-тетрагидро-3,6,6-триметил-4-этилиденбензо[d]изоксазол (12). Выход – 36 %. ИК, ν , cm^{-1} (пленка): 1480, 1620. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1,02 с (6H, 2 CH_3), 1,76 д (3H, CH_3 , *J* 6,5), 2,18 с (2H, CH_2), 2,40 с (3H, CH_3), 2,54 с (2H, CH_2), 5,78 кв (1H, CH, *J* 7,5). Найдено, %: C 75,36; H 8,96; N 7,31; O 8,37. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено, %: C 75,35; H 8,96; N 7,32; O 8,36.

4,5,6,7-тетрагидро-3,6,6-триметил-4-гексилиденбензо[d]изоксазол (13). Выход – 12 %. ИК, ν , cm^{-1} (пленка): 1470, 1620. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0,89 т (3H, 2 CH_3 , *J* 7,0), 1,02 с (6H, 2 CH_3), 1,25 м (6H, 3 CH_2), 2,28 кв (2H, CH_2 , *J* 7,5), 2,41 с (3H, CH_3), 2,53 с (2H, CH_2), 2,57 с (2H, CH_2), 5,77 т (1H, CH, *J* 7,5). Найдено, %: C 77,66; H 10,17; N 5,63; O 6,54. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}$. Вычислено, %: C 77,68; H 10,19; N 5,66; O 6,47.

Заключение

Таким образом, сопряженная с гетероароматическим циклом карбонильная группа циклогексаноизоксазолонов **1-2** обладает пониженной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения. Выходы конечных алкилиденбензо[d]изоксазолов **10-13** уменьшаются с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи магниилалкилбромидов **3-5**, что, возможно, объясняется возрастанием объема присоединяемого фрагмента.

Необходимы дальнейшие исследования в данной области в целях оптимизации условий проведения реакций для увеличения выхода продуктов реакций, так как гидрирование 5,7-дигидро-3-алкил-4-алкилиден-5Н-бензо[d]изоксазолонов **10-13** и последующий гидролиз промежуточных енаминокетонов позволят получать новые производные 2-ацил-3-алкилциклогексан-1-онов, которые могут быть использованы в различных схемах синтеза биологически активных соединений.

Библиографические ссылки

1. Лахвич ФА, Хлебникова ТС. Циклические β -трикетоны в природе. Выделение, структура и биологическая активность. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук.* 1996;4:101–119.
2. Rubinov DB, Rubinova IL, Akchrem AA. 2-Acylcycloalkane-1,3-diones: finding in nature, biological activity, biogenesis, chemical synthesis. *Chemistry of Natural Compounds.* 1995;31(5):537–559. DOI: 10.1007/BF01164877.

3. Буравская ТН. Полный синтез глутаримидных антибиотиков и их аналогов на основе 2-ацилциклогексан-1,3-дионов [диссертация]. Минск: [б. н.]; 1990. 134 л.
4. Mudd A. Further novel 2-acylcyclohexane-1,3-diones in the Mandibular Glands of Lepidopteran Larvae. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*. 1983;0:2161–2164. DOI: 10.1039/P19830002161.
5. Kunahara Y, et al. 2-Palmitoyl and 2-Oleoylcyclohexane-1,3-dione from Feces of the Indian Meal Moth, *Plodia interpunctella*: Kairomone Components against a Parasitic wasp, *Venturiacanescons*. *Journal of the Agricultural and Biological Chemistry*. 1983;47(8):1929–1931.
6. Лаввич ФА, Козинец ВА. Синтоны для 11-дезоксипростагландинов серии I и их 11-метилзамещенных аналогов на основе 2-ацилциклогексан-1,3-дионов. *Журнал органической химии*. 1997;33(1):53–57.
7. Schmidt A, Boland W. General strategy for the synthesis of B₁ phytoprostanes, dinorisprostanes, and analogs. *Journal of the Organic Chemistry*. 2007;72(5):1699–1706. DOI: 10.1021/jo062359x.
8. Лаввич ФА, Лис ЛГ, Ахрем АА. Полный синтез 8-азастероидов. *Успехи химии*. 1984;53(6):1014–1044. DOI: 10.1070/RC1984v053n06ABEH003076.
9. Ахрем АА, Лаввич ФА, Хрипач ВА. Производные изоксазола в синтезе бифункциональных соединений путем расщепления гетероцикла. *Химия гетероциклических соединений*. 1981;9:1155–1173.
10. Лаввич ФА, Королева ЕВ, Ахрем АА. Синтез, химические трансформации и проблемы применения производных изоксазола в полном химическом синтезе природных соединений. *Химия гетероциклических соединений*. 1989;4:435–453.
11. Лаввич ФА, Королева ЕВ. Производные изоксазола в синтезе простанойдов. *Журнал органической химии*. 1999;35(12):1749–1781.
12. Baraldi PG, et al. Nitrile Oxide Cycloaddition Route to Forskolin. *Chemical Communications*. 1986:757–758.
13. Огейко НГ, Петрусевиц ИИ, Лаввич ФА. Синтез 3-алкил-6,7-дигидро-5H-бензо[d]изоксазол-4-онов и 3-алкил-1,5,6,7-тетрагидро-1-фенилиндозол-4-онов. *Вестник Фонда фундаментальных исследований*. 2005;3:63–69.
14. Физер Л, Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 1. Москва: Мир; 1970.
15. Вейганд-Хильдетег. Методы эксперимента в органической химии. Москва: Химия; 1968.
16. Govindarajan Manikumar, Randy M. Wadkins, David Bearss, Daniel D. Von Hoff, Mansukhlal C. Wani, Monroe E. Walla. Camptothecin analogs with bulky, hydrophobic substituents at the 7-position via a Grignard reaction. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2004;14(2):5377–5381. DOI: 10.1016/j.bmcl.2004.08.010.
17. Tuulmets Ants, Sassian Meeri. Reactions of partially solvated Grignard reagents with a ketone. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1999;586(2):145–149. DOI: 10.1016/S0022-328X(99)00254-5.

References

1. Lakhvich FA, Khlebnicova TC. Cyclic β -triketones in nature. Isolation, structure and biological activity. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 1996;4:101–119. Russian.
2. Rubinov DB, Rubinova IL, Akhrem AA. 2-Acyloalkane-1,3-diones: finding in nature, biological activity, biogenesis, chemical synthesis. *Chemistry of Natural Compounds*. 1995;31(5):537–559. DOI: 10.1007/BF01164877.
3. Buravskaya TN. *Complete synthesis of glutarimide antibiotics and their analogs based on 2-acylcyclohexane-1,3-dione* [dissertation]. Minsk: [publisher unknown]; 1990. 134 p. Russian.
4. Mudd A. Further novel 2-acylcyclohexane-1,3-diones in the Mandibular Glands of Lepidopteran Larvae. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I*. 1983;0:2161–2164. DOI: 10.1039/P19830002161.
5. Kunahara Y, et al. 2-Palmitoyl and 2-Oleoylcyclohexane-1,3-dione from Feces of the Indian Meal Moth, *Plodia interpunctella*: Kairomone Components against a Parasitic wasp, *Venturiacanescons*. *Journal of the Agricultural and Biological Chemistry*. 1983;47(8):1929–1931.
6. Lakhvich FA, Kozhynets VA. Synthons for 11-deoxyprostaglandins of the series I and their 11-methyl substituted analogues based on 2-acylcyclohexane-1,3-dione. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 1997;33(1):53–57. Russian.
7. Schmidt A, Boland W. General strategy for the synthesis of B₁ phytoprostanes, dinorisprostanes, and analogs. *Journal of the Organic Chemistry*. 2007;72(5):1699–1706. DOI: 10.1021/jo062359x.
8. Lakhvich FA, Lis LG, Akhrem AA. Total Synthesis of 8-Azasteroids. *Uspekhi khimii*. 1984;53(6):1014–1044. DOI: 10.1070/RC1984v053n06ABEH003076. Russian.
9. Akhrem AA, Lakhvich FA, Khripach VA. Isoxazole derivatives in the synthesis of bifunctional compounds by cleavage of a heterocycle. *Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii*. 1981;9:1155–1173. Russian.
10. Lakhvich FA, Koroleva EV, Akhrem AA. Synthesis, chemical transformations and problems of using isoxazole derivatives in the complete chemical synthesis of natural compounds. *Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii*. 1989;4:435–453. Russian.
11. Lakhvich FA, Koroleva EV. Isoxazole derivatives in the synthesis of prostanoids. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 1999;35(12):1749–1781. Russian.
12. Baraldi PG, et al. Nitrile Oxide Cycloaddition Route to Forskolin. *Chemical Communications*. 1986:757–758.
13. Ogeiko NH, Petrushevich II, Lakhvich FA. Synthesis of 3-alkyl-6,7-dihydro-5H-benzo[d]isoxazol-4-ones and 3-alkyl-1,5,6,7-tetrahydro-1-phenylindazol-4-ones. *Vestnik Fonda fundamental'nykh issledovaniy*. 2005;3:63–69. Russian.
14. Fieser L, Fieser M. *Reagents for Organic Synthesis. Volume I*. Moscow: Mir; 1970. Russian.
15. Veigand-Childetog. *Methods of Experiment in Organic Chemistry*. Moscow: Khimiya; 1968. Russian.
16. Govindarajan Manikumar, Randy M. Wadkins, David Bearss, Daniel D. Von Hoff, Mansukhlal C. Wani, Monroe E. Walla. Camptothecin analogs with bulky, hydrophobic substituents at the 7-position via a Grignard reaction. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2004;14(2):5377–5381. DOI: 10.1016/j.bmcl.2004.08.010.
17. Tuulmets Ants, Sassian Meeri. Reactions of partially solvated Grignard reagents with a ketone. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1999;586(2):145–149. DOI: 10.1016/S0022-328X(99)00254-5.

УДК 541.8;543.063.1

ВЛИЯНИЕ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НАКОПИТЕЛЬНО-ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМ

А. Л. КОЗЛОВА-КОЗЫРЕВСКАЯ¹⁾, Н. А. САНКЕВИЧ²⁾,
С. А. МЕЧКОВСКИЙ²⁾, Е. В. МОЛОТОК³⁾

¹⁾Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,
ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Полоцкий государственный университет,
ул. Блохина, 29, 211440, г. Новополоцк, Беларусь

Рассматриваются особенности функционирования накопительно-индикаторных систем, обусловленные природой и концентрацией ионов фоновых электролитов, которые наблюдаются в процессе обменной сорбции тяжелых металлов в зонах коацерватных структур, формирующихся на микрочастицах сульфида цинка в режиме микромасштабной аффинной хроматографии. Проведен сравнительный анализ использования в качестве носителей активной фазы (ZnS) оксида алюминия (сорбент А-SZ) и карбоксиметилцеллюлозы (С-SZ). Установлено, что карбоксиметилцеллюлоза как носитель имеет существенное преимущество. Также показано, что использование хлоридных, бромидных и фосфатных фонов предпочтительнее по сравнению с иодидными. Результаты проведенных исследований могут иметь практический интерес, в первую очередь для разработки доступных по стоимости и простых в исполнении тест-систем, потенциально пригодных для экологического мониторинга.

Ключевые слова: микромасштабная аффинная хроматография; коацерватные структуры; эффекты межфазного переноса; тяжелые металлы; носители активной фазы.

Образец цитирования:

Козлова-Козыревская АЛ, Санкевич НА, Мечковский СА, Молоток ЕВ. Влияние фоновых электролитов на функционирование накопительно-индикаторных систем. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018; 2:30–35.

For citation:

Kozlova-Kozyrevskaya AL, Sankevich NA, Mechkovskij SA, Molotok EV. Background electrolytes influence on functioning of accumulative and indicator systems. *Journal of Belarusian State University. Chemistry.* 2018;2:30–35. Russian.

Авторы:

Алла Леонидовна Козлова-Козыревская – кандидат химических наук; доцент кафедры химии факультета естественных наук.

Наталья Александровна Санкевич – магистр естественных наук; старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета.

Станислав Антонович Мечковский – доктор химических наук; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Елена Васильевна Молоток – кандидат химических наук; доцент кафедры технологии и оборудования переработки нефти и газа механико-технологического факультета.

Authors:

Alla L. Kozlova-Kozyrevskaya, PhD (chemistry); associate professor at the department of chemistry, faculty of natural sciences. kozyrevskaya@tut.by

Natal'ya A. Sankevich, master of science (natural sciences); senior teacher at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

sankevich@natalia.by

Stanislav A. Mechkovskij, doctor of science (chemistry); professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

Elena V. Molotok, PhD (chemistry); associate professor at the department of technology and equipment of oil refining and gas, faculty of mechanics and technology.

BACKGROUND ELECTROLYTES INFLUENCE ON FUNCTIONING OF ACCUMULATIVE AND INDICATOR SYSTEMS

A. L. KOZLOVA-KOZYREVSKAYA^a, N. A. SANKEVICH^b, S. A. MECHKOVSKIY^b, E. V. MOLOTOK^c

^aBelarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,
18 Savieckaja Street, Minsk 220030, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cPolotsk State University, 29 Blachin Street, Novopolotsk 211440, Belarus

Corresponding author: N. A. Sankevich (sankevich@natalia.by)

The article considers the functioning features of the accumulative indicator systems associated with the nature and concentration of background electrolytes ions as well as the features caused by the process of exchange sorption of heavy metals in coacervate structure zones which are formed on zinc sulfide microparticles in the microscale affine chromatography mode. A comparative analysis of the use of aluminum oxide (A-SZ sorbent) and carboxymethylcelluloses (C-SZ) as carriers for active phase (ZnS) has been done. It is established that carboxymethylcellulose as a carrier has essential advantage. It was also demonstrated that the use of chloride, bromide and phosphate background solutions is more preferable than iodide. The results of this research may have practical interest, especially in production of cheap and easy test systems for environmental monitoring.

Key words: microscale affinity chromatography; coacervate structures; interphase transfer effects; heavy metals; carriers for active phase.

Введение

В хроматографических процессах, где разделение исследуемых компонентов реализуется в условиях многократного повторения актов межфазного переноса, незначительные изменения структурных и энергетических свойств контактирующих фаз могут определяющим образом влиять на ход и результаты эксперимента. Свойства подвижных водных фаз во многом обусловлены свойствами ионизованных частиц [1]. При этом природа аниона, по сравнению с катионом, играет значительную роль.

Стационарные фазы, как правило, характеризуются процессом формирования ассоциатов [1; 2], т. е. фрагментов, содержащих небольшое число атомных ядер, где их взаимное расположение в определенной мере фиксировано. Образующиеся таким образом агрегаты имеют тенденцию к послойному варианту гидратации, при котором первый гидратный слой проявляет высокую стабильность. Вторичные слои содержат воду с разупорядоченной структурой. Таким образом, предположительно можно судить о двухстадийном характере образования окрашенных продуктов сорбции. На первой стадии может происходить накопление ионов металла в зоне, прилегающей к микрочастицам активной фазы (за пределами уплотненного гидратного слоя [1]). На второй стадии вследствие достижения некоторой «пороговой» концентрации [3; 4] происходит разрушение гидратной оболочки микрочастиц сорбционно-активного вещества, что приводит к скачкообразному изменению окраски в узкой сорбционной зоне.

В данной работе изучены особенности функционирования накопительно-индикаторных систем, обусловленные природой ионов фоновых электролитов, которые наблюдаются в процессе обменной сорбции тяжелых металлов в зонах коацерватных структур, формирующихся на микрочастицах сульфида цинка в режиме микромасштабной аффинной хроматографии [5].

Объекты исследования, методика эксперимента

В качестве носителей активных фаз использованы оксид алюминия (сорбент А-SZ) и карбоксиметилцеллюлоза (С-SZ). Сорбционно-активная фаза (ZnS) наносилась методом осаждения, которое для сульфида цинка проводили путем пропитки носителей, предварительно высушенных при 105 °С, вначале 2 моль/л раствором нитрата цинка(II), затем (после высушивания) 2 моль/л раствором сульфида натрия. Полученные продукты промывали водой и высушивали на воздухе. Образцы хранили в закрытых полиэтиленовых сосудах.

Изучение аналитических свойств материалов проводили в динамическом режиме с использованием микроколонок (внутренний диаметр 1,5 мм, высота 17 мм), содержащих исследуемый сорбент с высотой слоя 1,5–2,0 мм. Для градуировки колонок использовали стандартные растворы солей (нитраты, хлориды, сульфаты) исследуемых металлов с варьированием их концентраций в пределах 10^{-3} – 10^{-9} моль/л. Чтобы растворы в итоге были прозрачными, при их приготовлении, а также после введения фоновых

ионов по мере необходимости проводили подкисление азотной кислотой. Эти растворы выполняли функции подвижных фаз при реализации сорбции ионов металлов в режиме фронтальной хроматографии (скорость потока 1 мл/мин). Измеряемой величиной (т. е. аналитическим сигналом) в данных условиях служил объем накопления V – объем подвижной фазы, отвечающий четко наблюдаемому образованию окрашенной хроматографической зоны на верхнем срезе слоя сорбента. Измерение объема осуществляли с помощью микробюреток с ценой деления $0,001\text{--}0,01\text{ см}^3$. По угловому коэффициенту α функциональной зависимости сигнального объема подвижной фазы от концентрации определяемого иона металла оценивали уровень инструментальной чувствительности.

Результаты и их обсуждение

В связи с широкими концентрационными интервалами для аналитов зависимость измеряемого отклика V целесообразно представить в логарифмической форме (рис. 1).

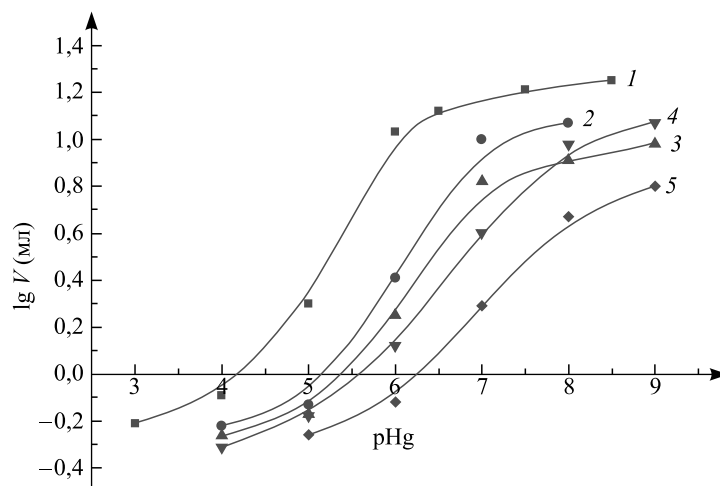


Рис. 1. Зависимость логарифма объема от концентрации ионов ртути(II) в подвижной фазе при варьировании фона: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H_2O ; 5 – Na_2HPO_4 . Сорбент А-SZ, концентрации фоновых растворов 10^{-2} моль/л

Fig. 1. Dependence of the logarithm of the volume on the concentration of mercury(II) ions in the mobile phase with varying background: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H_2O ; 5 – Na_2HPO_4 . Sorbent А-SZ, concentration of background solutions 10^{-2} mol/L

Полученные результаты свидетельствуют о наличии трех информационных зон, по которым возможно получение количественных данных [6; 7]. Зона максимальной чувствительности находится в интервале $pC \approx 4\text{--}8$. Расположенные в данной зоне участки градуировочных кривых свидетельствуют о сильно выраженной нелинейности между концентрацией аналита (Hg^{2+}) и измеряемым сигналом – двум десятичным порядкам концентрации ионов ртути соответствует один десятичный порядок измеряемого объема. При этом угловые коэффициенты функций $\lg V = f(p\text{Hg})$ существенно изменяются при концентрации ртути ниже 10^{-8} моль/л для раствора в бидистиллированной воде (кривая 4), 0,01 моль/л растворов Na_2HPO_4 (кривая 5) и NaCl (кривая 3). В случае фоновых 0,01 моль/л растворов NaBr и NaI изменение наклонов наблюдается при $pC = 7$ (NaBr) и $pC = 6$ (NaI). Эти эффекты связаны с особенностями гидратных структур ионов фоновых растворов, от которых существенно зависит «пороговая» концентрация ионов Hg^{2+} . При таковой происходит разрушение наиболее стабильных гидратных слоев в коацерватных системах, сформированных иммобилизованными на поверхности частиц Al_2O_3 частицами ZnS. При этом четко выражены эффекты ионных радиусов фоновых электролитов (I^- , Br^- , Cl^-) и величины ионного заряда (HPO_4^{2-}).

Функциональная зависимость сигнала от концентрации в дифференциальной форме (рис. 2) представляет интерес для выбора оптимальной концентрационной зоны и фона, где измеряемый сигнал характеризуется приемлемой чувствительностью.

Как правило, в сложных и малоисследованных системах функция отклика заранее неизвестна. Полученные данные для ионов ртути(II) при варьировании анионного фона свидетельствуют о высокой чувствительности сигнала к природе аниона. Наблюдается изменение в больших интервалах как высоты пика, так и места пика относительно оси $p\text{Hg}$.

Особенно значимо в исследуемых системах влияние иодид-ионов как на чувствительность сигнала, так и на концентрационную зону ионов ртути, соответствующую максимальной чувствительности.

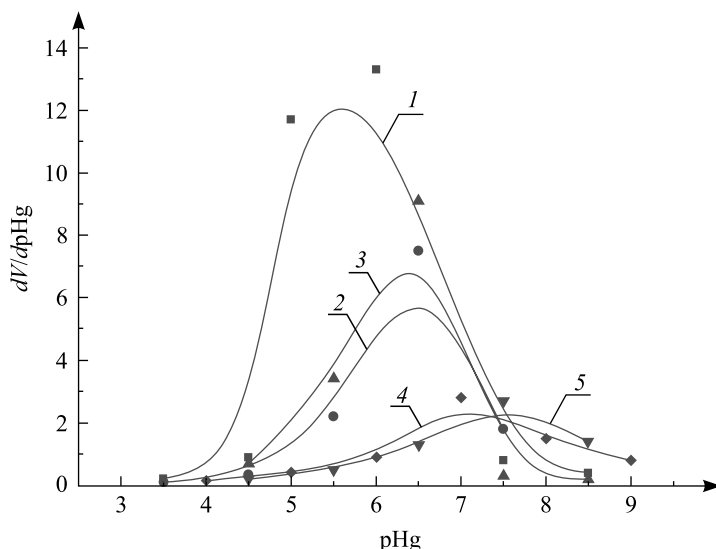


Рис. 2. Дифференциальная форма зависимости сигнала от концентрации ионов ртути(II) в подвижной фазе при варьировании фона: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H₂O; 5 – Na₂HPO₄. Сорбент А-SZ, концентрации фоновых растворов 10⁻² моль/л
Fig. 2. Dependence of the signal from the concentration of mercury(II) ions in the mobile phase with varying background: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H₂O; 5 – Na₂HPO₄ in differential form. Sorbent A-SZ, concentration of background solutions 10⁻² mol/L

По сравнению с хлоридным и бромидным фонами иодид-ионы вызывают смещение экстремума сигнальной кривой более чем на десятичный порядок. В связи с представлениями о функциях коацерватных структур стационарной фазы объяснить наблюдаемый эффект можно относительно низкой способностью иодид-ионов содействовать разрушению коацерватных структур, сформированных частицами сульфида цинка. Существенную роль в этом, по нашему мнению, играют структурные характеристики воды в подвижной фазе, хотя данное явление можно связать и с процессом комплексообразования. Устойчивость галогенидных комплексов ртути возрастает в ряду Cl⁻, Br⁻, I⁻, что также согласуется с полученными экспериментальными данными.

Градуировочные данные (в дифференциальной форме) микромасштабной аффинной хроматографии (см. рис. 2) представляют интерес главным образом для определения концентрационной зоны аналита, характеризующейся максимальной инструментальной чувствительностью. В хроматографии, так же как в спектроскопии и термогравиметрии, площадь под сигналом, пропорциональная количеству аналита, показывает область концентрации с максимальной инструментальной чувствительностью [5; 8]. Данные для галогенидов ртути демонстрируют значимое превосходство хлоридных, бромидных и фосфатных фонов по сравнению с иодидными. Площадь под сигналом существенно зависит от природы фонового электролита, в частности от размеров аниона (рис. 3). Численные значения молярных объемов фоновых ионов взяты из [9].

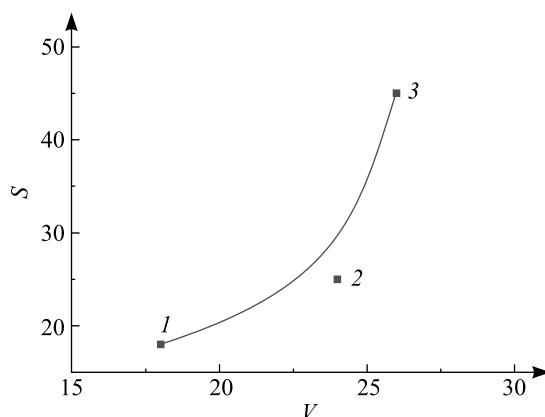


Рис. 3. Зависимость площади пика от молярных объемов [9] фоновых ионов: 1 – Cl⁻; 2 – Br⁻; 3 – I⁻
Fig. 3. Dependence of the peak area from the molar volumes [9] of background ion's solutions: 1 – Cl⁻; 2 – Br⁻; 3 – I⁻

Чувствительность метода зависит также от структурных особенностей носителя аффината. Из сопоставления данных, приведенных на рис. 1 и 4, следует, что карбоксиметилцеллюлоза в качестве носителя имеет значительное преимущество по сравнению с оксидом алюминия, заключающееся в более широком рабочем диапазоне накопительно-индикаторных систем на основе органического носителя.

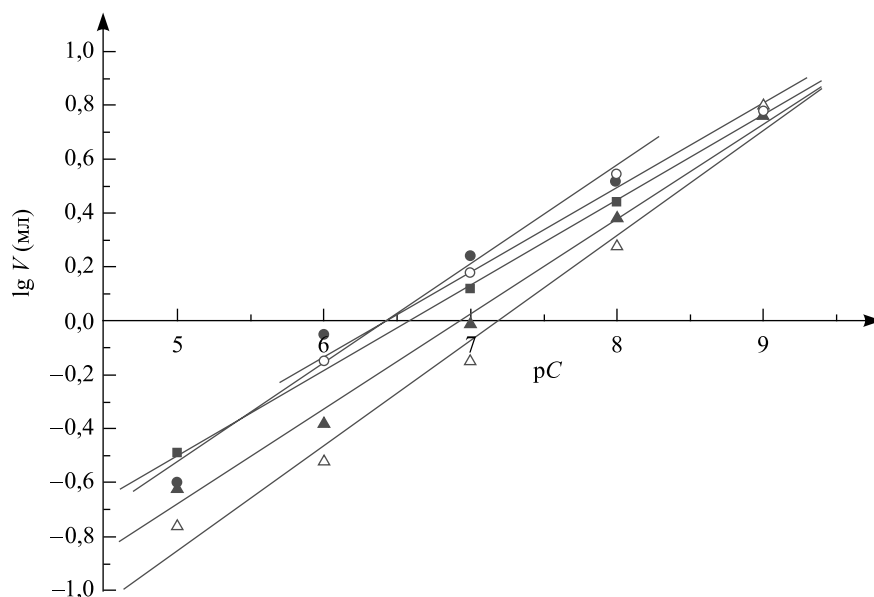


Рис. 4. Зависимость логарифма объема накопления от отрицательного логарифма концентрации иона металла в подвижной фазе:

■ – Sb(III); ● – Cu²⁺; ▲ – Hg²⁺; △ – Bi(III); ○ – Ag⁺. Сорбент C-ZnS

Fig. 4. The logarithmic dependence of the accumulation volume on the negative logarithm of the metal ion concentration in the mobile phase:

■ – Sb(III); ● – Cu²⁺; ▲ – Hg²⁺; △ – Bi(III); ○ – Ag⁺. Sorbent C-ZnS

Угловые коэффициенты градуировочных функций (α)

Angular coefficients of calibration functions (α)

Сорбент	Ион металла					
	Ag(I)	Cu(II)	Bi(III)	Hg(II)	Pb(II)	Sb(III)
Карбоксиметилцеллюлоза – ZnS	0,37	0,35	0,38	0,38	0,35	0,44

Как показывают данные таблицы, во всем диапазоне изученных концентраций значения угловых коэффициентов градуировочных функций меньше 1. Таким образом, отчетливо проявляется отрицательная кооперативность процесса связывания металла сорбционными центрами. Следствием этого является определенная чувствительность констант распределения к изменению концентрации в жидкой фазе. Уменьшение этих констант приводит к расширению рабочей области в сторону высоких концентраций. С другой стороны, возрастание констант распределения с разбавлением раствора (основной признак отрицательной кооперативности) обуславливает сужение переходной сорбционной зоны, а это, в свою очередь, создает благоприятные условия для накопления микроэлемента в узком слое [8; 10; 11]. В результате существенно снижается предел обнаружения.

Рассмотренные выше эффекты, по-видимому, имеют важное значение в природных явлениях, в частности при накоплении тех или иных элементов на минеральных образованиях, играющих роль сорбционных барьеров [12–14]. Буферность почв относительно тяжелых металлов и радионуклидов, безусловно, определяется характером концентрационной зависимости констант распределения, т. е. степенью проявления положительной или отрицательной кооперативности. Можно полагать, что информация такого рода будет полезной и при выборе сорбционно-активных материалов для промышленных очистных и разделительных установок.

В силу ограниченности литературных данных о механизмах, вызывающих положительные или отрицательные кооперативные эффекты, объяснить их влияние на аналитические характеристики датчиков с единых позиций затруднительно.

Заключение

Методом микромасштабной аффинной хроматографии в динамическом режиме изучены свойства накопительно-индикаторных систем на основе оксида алюминия и карбоксиметилцеллюлозы. В качестве активной фазы использован ZnS. В концентрационном интервале 10^{-3} – 10^{-9} моль/л исследована сорбция Hg^{2+} и ряда других металлов ($Sb(III)$, Pb^{2+} , Cu^{2+} , $Bi(III)$ и Ag^+) при варьировании их концентраций, а также, в случае ртути, фонового электролита (NaI , $NaBr$, $NaCl$, H_2O и Na_2HPO_4). Показано, что чувствительность метода зависит от носителя аффинанта, электролитного фона, размера сорбируемых частиц и частиц фоновой среды. Данные представленных в работе экспериментов свидетельствуют о преимуществе карбоксиметилцеллюлозы над оксидом алюминия, а хлоридных, бромидных и фосфатных фонов – над иодидными.

Библиографические ссылки

1. Лук ВВ. Влияние электролитов на структуру водных растворов. В: Роулэнд С, редактор. *Вода в полимерах*. Москва: Мир; 1984. с. 50–79.
2. Антонченко ВЯ, Давыдов АС, Ильин ВВ. *Основы физики воды*. Киев: Наукова думка; 1991. 671 с.
3. Мечковский СА, Карпукович НВ, Козыревская АЛ. Аномальные явления в процессах межфазного распределения ионов тяжелых металлов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003;3(3):320–329.
4. Мечковский СА, Божко ОВ. Фронтальная хроматография ионов металлов на высокодисперсных природных и синтетических сорбционно-активных материалах. *Свиридовские чтения*. 2007;3:127.
5. Туркова Я, Мелон Б, Микеш О. и др. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Часть 2. Москва: Мир; 1982. 381 с.
6. Шараф МА, Имман ДЛ, Ковальски БР. Хемометрика. Санкт-Петербург: Химия; 1989. 272 с.
7. Колесниченко СЛ. Структурная организация и свойства воды. *Харчова наука і технологія*. 2013;69–71.
8. Ролдугин ВИ. Фрактальные структуры в дисперсных системах. *Успехи химии*. 2003;72(10):931–959.
9. Шапаронов ВИ. Введение в современную теорию растворов. Москва: Высшая школа; 1976.
10. Мечковский СА, Божко ОВ, Санкевич НА. Накопительно-индикаторные системы на основе высокодисперсных сорбционно-активных материалов. *Свиридовские чтения*. 2005;2:68–73.
11. Санкевич НА, Мечковский СА. Накопительно-индикаторные системы. В: Рахманько ЕМ, редактор. *Четвертая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ – 2015»*. Минск: Издательский центр БГУ; 2015. с. 98.
12. Сидоренко ГН, Лаптев БИ, Горленко НП, Саркисов ЮС, Антошкин ЛВ. Оценка изменений структуры воды и водных систем при различных воздействиях. *Вестник новых медицинских технологий*. 2016;23(4):203–212.
13. СяоЦзин Ли, Санкевич НА, Мечковский СА. Влияние неводных растворителей на функции аффинных компонентов в микромасштабной хроматографии. *Свиридовские чтения*. 2015;11:230.
14. Санкевич НА, Мечковский СА. Эффекты процессов структурной самоорганизации стационарной и подвижной фаз в аффинной микромасштабной хроматографии. *Свиридовские чтения*. 2016;12:110.

References

1. Luk VV. Effect of electrolytes on the structure of aqueous solutions. In: Roulend S, editor. *Voda v polimerakh* [Water in polymers]. Moscow: Mir; 1984. p. 50–79. Russian.
2. Antonchenko VYa, Davydov AS, Il'in VV. *Osnovy fiziki vody* [Fundamentals of physics of water]. Kiev: Naukova dumka; 1991. 671 p. Russian.
3. Mechkovskij SA, Karpukovich NV, Kozyrevskaya AL. The abnormal phenomena in processes of interphase distribution of heavy metals ions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2003;3(3):320–329. Russian.
4. Mechkovskij SA, Bozhko OV. Frontal chromatography of metal ions on high-disperse natural and synthetic sorption and active materials. *Sviridovskie chteniya*. 2007;3:127. Russian.
5. Turkova Ya, Meloun B, Mikesh O, et al. *Laboratornoe rukovodstvo po khromatograficheskim i smezhnym metodam. Chast' 2* [Laboratory manual on chromatographic and related methods. Volume 2]. Moscow: Mir; 1982. 381 p. Russian.
6. Sharaf MA, Immen DL, Koval'ski BR. *Khemometrika* [Chemometrics]. Saint Petersburg: Khimiya; 1989. 272 p. Russian.
7. Kolesnichenko SL. Structural organization and properties of water. *Harchova nauka i tehnologija*. 2013;69–71. Russian.
8. Roldugin VI. Fractal structures in the disperse systems. *Uspekhi khimii*. 2003;72(10):931–959. Russian.
9. Shahparonov VI. *Vvedenie v sovremennuju teoriju rastvorov* [Introduction to the modern theory of solutions]. Moscow: Vysshaya shkola; 1976. Russian.
10. Mechkovskij SA, Bozhko OV, Sankevich NA. Accumulative and indicator systems on the basis of high-disperse sorption and active materials. *Sviridovskie chteniya*. 2005;2:68–73. Russian.
11. Sankevich NA, Mechkovskij SA. Accumulative and indicator systems. In: Rakhman'ko EM, editor. *Chetvertaya Respublikanskaya konferentsiya po analiticheskoi khimii s mezhdunarodnym uchastiem «Analitika RB – 2015»*. Minsk: Publishing Center of the Belarusian State University; 2015. p. 98. Russian.
12. Sidorenko GN, Laptev BI, Gorlenko NP, Sarkisov YuS, Antoshkin LV. Evaluation of the changes of water structure and water systems under various effects. *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologii*. 2016;23(4):203–212. Russian.
13. Xiaojing Li, Sankevich NA, Mechkovskij SA. Influence of non-aqueous solvents on functions affine components in a microscale chromatography. *Sviridovskie chteniya*. 2015;11:230. Russian.
14. Sankevich NA, Mechkovskij SA. Effects of processes of structural self-organization of stationary and mobile phases in an affine microscale chromatography. *Sviridovskie chteniya*. 2016;12:110. Russian.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

BRIEF COMMUNICATIONS

УДК 546.55/59

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ КОНТАКТНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Е. А. АВЧИННИКОВА¹⁾, С. А. ВОРОБЬЕВА¹⁾, А. А. СОХОР¹⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220030, г. Минск, Беларусь

В результате контактного взаимодействия металлической меди и нитрата серебра получены композиционные наночастицы, содержащие Cu, Cu₂O и Ag. Методами трансмиссионной электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследованы морфология и фазовый состав полученных наночастиц. Показано, что в результате контактного взаимодействия на поверхности наночастиц меди осаждаются дискретные наночастицы серебра диаметром до 15 нм. В соответствии с данными рентгенофазового анализа полученные образцы содержат Cu, Cu₂O, Ag и практически вся металлическая медь окисляется в результате восстановления ионов Ag⁺.

Ключевые слова: контактное восстановление; медь; серебро; наноструктуры.

Образец цитирования:

Авчинникова ЕА, Воробьева СА, Сохор АА. Синтез и исследование биметаллических наночастиц, полученных контактным взаимодействием. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2018;2:36–39 (на англ.).

For citation:

Auchynnika EA, Vorobyova SA, Sohor AA. Synthesis and investigation of the bimetallic nanoparticles prepared by redox-transmetalation interaction. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2018;2:36–39.

Авторы:

Елена Александровна Авчинникова – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Светлана Александровна Воробьева – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Алеся Аркадьевна Сохор – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Elena A. Auchynnika, junior researcher of the laboratory of condensed systems.
jenaenta@tut.by
Svetlana A. Vorobyova, PhD (chemistry); leading researcher of the laboratory of condensed systems.
vorobyova@bsu.by
Alesya A. Sohor, junior researcher of the laboratory of condensed systems.
sohor@bsu.by

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE BIMETALLIC
NANOPARTICLES PREPARED
BY REDOX-TRANSMETALATION INTERACTIONE. A. AUCHYNNIKAVA^a, S. A. VOROBYOVA^a, A. A. SOHOR^a^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: S. A. Vorobyova (vorobyova@bsu.by)

Composite nanoparticles, containing copper, copper (I) oxide and silver, were prepared by redox-transmetalation interaction of metallic copper and silver nitrate. The morphology and phase composition of the prepared nanoparticles were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and powder X-ray diffraction (XRD). The TEM investigation shows that discrete spherical silver nanoparticles with an average diameter of 15 nm are formed onto the surface of copper nanoparticles as a result of the redox-transmetalation interaction of copper and silver nitrate. According to X-ray data the prepared samples contain Cu, Cu₂O, Ag and almost all amount of metallic copper are oxidized as a result of Ag⁺ reduction.

Key words: redox-transmetalation; copper; silver; nanostructures.

Introduction

In recent years nanocomposites have been extensively investigated due to their practical applications in diverse fields, such as optical and electronic nanodevices, catalysts and sensors for biomedical applications [1–8]. To prepare composite copper/silver nanoparticles that may be used as a component of the effective antimicrobial substances various routes were employed. Specifically, synthesis of Ag-coated copper powders by silver coprecipitation in the presence of copper cores was described in [9; 10]. It was shown that prepared Cu-Ag composite nanoparticles contain Cu₂O phase, indicating that Cu was partially oxidized, but the ratio of the phases Cu/Cu₂O wasn't determined. Another technique for Cu/Ag particles preparation was presented in [11], where the redox-transmetalation reaction was used. At the first stage the aqueous dispersion of Cu NPs was prepared by reduction with an excess of hydrazine hydrate in the presence of polyacrylic acid sodium salt as a protective agent. At the second step, a silver salt was added, and the reduction of silver ions by the copper metal took place directly on the surface of Cu nanoparticles. It was shown that prepared nanoparticles are free of copper oxide.

The aim of this article was to prepare bimetallic nanoparticles containing copper and silver by redox-transmetalation reaction without using any protective agents and investigate their composition and morphology.

Experimental method

To achieve the core-shell structure at the first stage copper nanoparticles were prepared by a modified method described in [12]. To do this 2.98 g of copper (II) sulfate pentahydrate was dissolved in 150 ml of distilled water and was vigorously stirred under argon atmosphere for 20 min. Thereafter 1.36 g of sodium borohydride was dissolved in 15 ml of distilled water and was added dropwise with the rate of 1 ml/min to the copper (II) sulfate pentahydrate solution. After the reaction ended, the mixture was vigorously stirred for 10 min, obtained precipitate was washed by decantation until the negative reaction toward SO₄²⁻ ions. The precipitate was sonicated in 100 ml of distilled water in an ultrasonic bath for 15 min. Then, 61 ml of the obtained suspension was placed on a magnetic stirrer under the flow of Ar and solution of 0.34 g AgNO₃ in 20 ml of distilled water was added to the copper nanoparticles suspension. Intensive stirring was continued for 30 min. The color of the supernatant turned bluish due to the formation of copper ions Cu²⁺. Obtained black precipitate was washed by decantation and dried in a desiccator over P₂O₅.

Dispersion and phase composition of the prepared samples were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and powder X-ray diffraction (XRD). Electron microscopic studies were performed with an electron microscope LEO-906. Samples were prepared by the following manner: the obtained precipitate was sonicated for 10 min in ethanol in an ultrasonic bath SONOREX RK-100H and then a drop of the resulting dispersion was placed on a copper grid coated with carbon film and dried in the air.

XRD measurements were performed on a X-ray diffractometer DRON-3 employing CoK_α-radiation in the angular range 2θ = 10–90°. The content of metallic copper, copper oxide (I) and metallic silver in the samples was calculated from corundum numbers in the PDF-2 database:

$$I_{\text{Cu}} = 8.86 I_{\text{Cor}}, \quad (1)$$

$$I_{\text{Cu}_2\text{O}} = 8.28 I_{\text{Cor}}, \quad (2)$$

$$I_{\text{Ag}} = 5.20 I_{\text{Cor}}, \quad (3)$$

where I_{Cu} , $I_{\text{Cu}_2\text{O}}$, I_{Ag} – the intensity of the peaks of copper, copper (I) oxide and silver on X-ray spectrum, containing 1 g of copper and 1 g of corundum (1); 1 g of copper (I) oxide and 1 g of corundum (2); 1 g of silver and 1 g of corundum (3).

Results and discussion

The results of the XRD investigation of the prepared nanoparticles are displayed in fig. 1, *a*. The particles that were synthesized at the first stage and were used as a core contain the crystalline face-centered cubic metal Cu (JCPDS No. 85-1326, the most intensive peak at $2\theta = 50.7^\circ$) and fcc copper (I) oxide Cu_2O (JCPDF No. 78-2076, the most intensive peak at $2\theta = 42.6^\circ$). Calculated contents of Cu and Cu_2O were 71.9 and 28.1 % of the total weight respectively.

After redox-transmetalation reaction (fig. 1, *b*) sample contains metallic fcc silver (JCPDS No. 87-0720) with diffraction peaks at 2θ value of 44.6° , 51.9° and 76.5° . The spectrum also shows Cu_2O peaks (34.5° , 42.6° , 49.5° , 72.7° and 88.1°) and a Cu peak (50.7°). Calculated contents of Cu, Cu_2O and Ag were 4.2, 55.0 and 40.8 % of the total weight respectively.

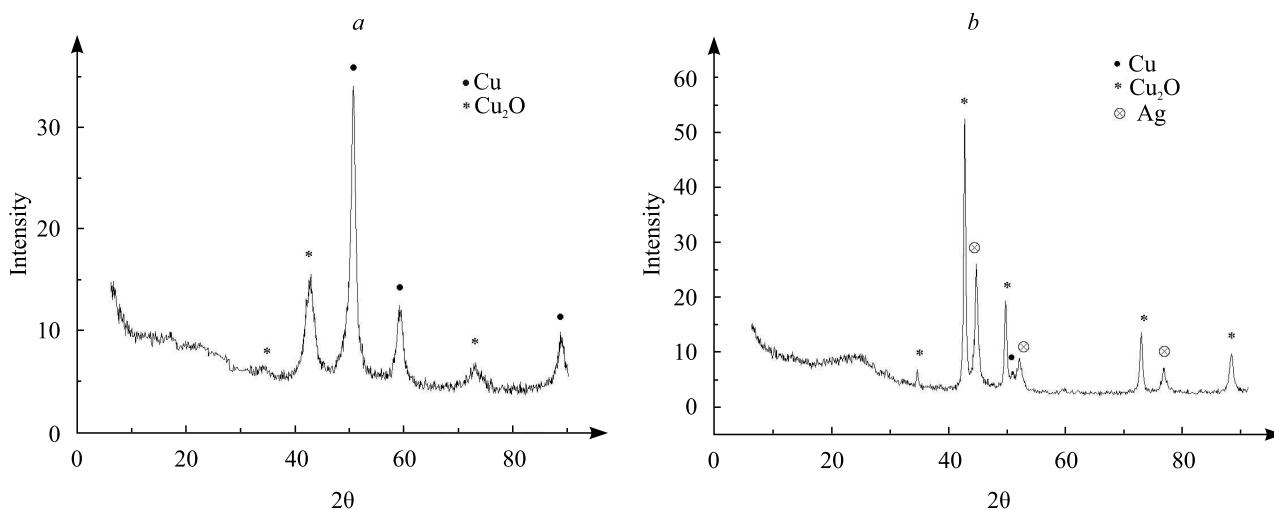


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of nanoparticles prepared at the first stage (*a*) and after redox-transmetalation interaction (*b*)

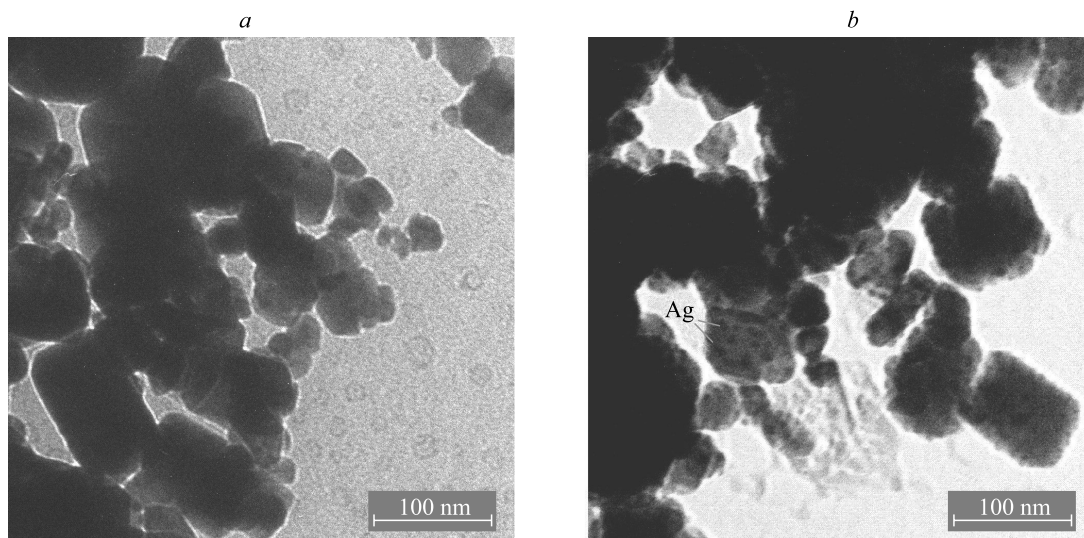


Fig. 2. TEM images of the nanoparticles prepared at the first stage (*a*) and after redox-transmetalation interaction (*b*). Scale bar is equal 100 nm

As it is clearly seen from a comparison of the TEM images displayed in fig. 2, *a, b*, both Cu/Cu₂O and Cu₂O/Ag nanoparticles have spherical and rectangular shape in diameter up to 150 nm. As shown, small spherical particles are occurred at the surface of the Cu/Cu₂O nanoparticles after copper redox-transmetalation interaction with silver nitrate (fig. 2, *b*). Their size varies from 7 to 15 nm. When taken into account that redox-transmetalation reaction takes place onto the surface of the metallic core and according to results of morphology and composition investigation it can be suggested that small particles at the surface of copper are the silver nanoparticles. Evidently, the presence of copper (I) oxide on the metallic copper particles surface prevents formation of the continuous silver shell at copper core.

Thus, the morphology and phase composition of nanoparticles prepared by redox-transmetalation interaction of metallic copper and silver nitrate were investigated. It was shown that silver does not form a continuous shell, but small discrete silver nanoparticles cover bigger copper nanoparticles. X-ray analysis shows that the samples contain Cu, Cu₂O and Ag.

References

1. Chattopadhyay DP, Patel BH. Preparation, characterization and stabilization of nanosized copper particles. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*. 2012;9(1):1–8.
2. Yang G, Zhang Z, Zhang S, Yu L, Zhang P. Synthesis and characterization of highly stable dispersions of copper nanoparticles by a novel one-pot method. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(4):1716–1719. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.01.025.
3. Zhu H, Zhang C, Yin Y. Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size. *Nanotechnology*. 2005;16(12):3078–3087. DOI: 10.1088/0957-4484/16/12/059.
4. Wang Y, Chen P, Liu M. Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process. *Nanotechnology*. 2006;17(24):6000–6006. DOI: 10.1088/0957-4484/17/24/016.
5. Studer AM, Limbach LK, Duc LV, Krumeich F, Athanassiou EK, Gerber LC, et al. Nanoparticle cytotoxicity depends on intracellular solubility: comparison of stabilized copper metal and degradable copper oxide nanoparticles. *Toxicology Letters*. 2010;197(3):169–174. DOI: 10.1016/j.toxlet.2010.05.012.
6. Chatterjee AK, Sarkar RK, Chattopadhyay AP, Aich P, Chakraborty R, Basu T. A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against *E. coli*. *Nanotechnology*. 2012;23(8):085103. DOI: 1088/0957-4484/23/8/085103.
7. Ramyadevi J, Jeyasubramanian K, Marikani A, Rajakumar G, Rahuman AA. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. *Materials Letters*. 2012;71:114–116. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.12.055.
8. Jeyaraj M, Rajesha M, Arunb R, MubarakAlic D, Sathishkumara G, Sivanandhana G, et al. An investigation on the cytotoxicity and caspase-mediated apoptotic effect of biologically synthesized silver nanoparticles using podophyllum hexandrum on human cervical carcinoma cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013;102:708–717. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2012.09.042.
9. Zhao J, Zhang D, Zhao J. Fabrication of Cu–Ag core-shell bimetallic superfine powders by eco-friendly reagents and structures characterization. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(9):2339–2344. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.06.032.
10. Chen KT, Ray D, Peng YH, Hsu YC. Preparation of Cu–Ag core-shell particles with their anti-oxidation and antibacterial properties. *Current Applied Physics*. 2013;13(7):1496–1501. DOI: 10.1016/j.cap.2013.05.003.
11. Grouchko M, Kamyshny A, Magdassi S. Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing. *Journal of Materials. Chemistry*. 2009;19:3057–3062. DOI: 10.1039/B821327E.
12. Auchynnika AA, Vorobyova SA. Synthesis and properties of the copper nanoparticles, stabilized with polyethylene glycol. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2013;3:12–16. Russian.

Received by editorial board 25.06.2018.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ В БЕЛОРУССКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ (К 40-ЛЕТИЮ НИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ БГУ)

RESEARCH IN THE FIELD OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY AT THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY (THE FORTIETH ANNIVERSARY OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS OF THE BSU)

В 2018 г. исполняется 40 лет учреждению Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), которое в последние годы вошло в число ведущих в республике научных организаций химического профиля. В настоящей статье рассмотрены результаты его работы за последние пять лет¹.

В исследуемый период в НИИ ФХП БГУ проводились исследования по следующим основным направлениям:

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

- создание новых композиционных материалов технического, медицинского и сельскохозяйственного назначения на основе химической модификации природных и синтетических полимеров;

- разработка способов модификации природных полисахаридов в целях придания им биологической активности и создание на их основе новых лекарственных средств;

- научное обоснование процессов получения и переработки растворов целлюлозы и других полимеров в волокна, пленки, мембраны, композиты;

- изучение свободнорадикальных превращений биологически важных веществ и моделирующих их соединений; разработка методов направленного поиска и получение новых фармакологически активных веществ на основе регуляторов свободнорадикальных процессов;

- разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий производства органических веществ, материалов и топлив;

- синтез и модификация неорганических материалов на основе фосфатов и оксидов многовалентных металлов в целях разработки сорбентов и дезинфектантов нового поколения;

- разработка эффективных методов синтеза новых органических соединений (полиазотистых, ациклических, гетероциклических, фосфорорганических);

- исследование взаимосвязи *структура – функция* для лекарственных препаратов и фармакологически активных веществ белково-пептидной и стероидной природы; создание трансгенных штаммов

¹Основные этапы становления, развития и итоги деятельности института в 1978–2013 гг. см. в: Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 1998; Избранные научные труды Белорусского государственного университета: в 7 т. Т. 5. Химия / отв. ред. В. В. Свиридов. Минск: БГУ, 2001; Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies: сб. ст. Вып. 1 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск: БГУ, 2003; Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Вып. 2, 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск: БГУ, 2003–2008; *Гаевская Т. В., Нечепуренко Ю. В.* В ногу со временем (к 35-летию НИИ физико-химических проблем БГУ) // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 10 / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. Минск: БГУ, 2014. С. 7–16.

микроорганизмов для направленного синтеза биологически активных веществ;

- разработка новых методов разделения, выделения, концентрирования и определения веществ, а также создание новых материалов, наборов, устройств и методик для медицинской диагностики, экологического мониторинга, контроля качества и сертификации продукции на основе исследования экстракционных и сорбционных процессов;
- квантово-химическое исследование структуры и свойств малых кластеров переходных металлов, полупроводников и соединений ряда азолов;
- выполнение научно-исследовательских работ в сфере научно-технической и инновационной деятельности.

В настоящее время в структуру учреждения входят 15 научных подразделений: лаборатории химии полисахаридов (заведующий – кандидат химических наук, доцент Т. Л. Юркштович), катализа полимеризационных процессов (кандидат химических наук, доцент С. В. Костюк), химии тонких пленок (кандидат химических наук, доцент Т. В. Гаевская), нанохимии (доктор химических наук М. В. Артемьев), химии конденсированных сред (кандидат химических наук Ю. В. Григорьев), свободнорадикальных процессов (доктор химических наук, профессор О. И. Шадыро), структурно-химического модифицирования полимеров (доктор химических наук, профессор Л. П. Круль), биохимии лекарственных препаратов (член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор В. М. Шкуматов), растворов целлюлозы и продуктов их переработки (доктор химических наук, профессор Д. Д. Гриншпан), физико-химических методов исследования (кандидат химических наук, доцент Л. С. Ивашкевич), ионометрии и химической метрологии (доктор химических наук, профессор В. В. Егоров), огнетушащих материалов (доктор химических наук, профессор В. В. Богданова), неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий (кандидат химических наук В. О. Шабловский); аккредитованная в Госстандарте лаборатория топлив, масел и кормов (кандидат химических наук, доцент З. А. Антонова); научно-инновационный отдел (кандидат химических наук Ю. В. Нечепуренко). В указанных подразделениях 150 штатных работников, в том числе 115 научных сотрудников, из них 3 доктора наук (2 имеют ученое звание профессора) и 50 кандидатов наук (17 имеют ученое звание доцента). Кроме этого, в институте в исследуемый период работали по совместительству и осуществляли научное руководство подразделениями и исследованиями 12 докторов наук, в том числе два академика и один член-корреспондент НАН Беларуси.

Деятельность НИИ ФХП БГУ соответствует приоритетным научным и научно-техническим направлениям Республики Беларусь и ориентиро-

вана на решение конкретных практических задач для нужд концерна «Белнефтехим», Министерства здравоохранения, Министерства промышленности, Государственного военно-промышленного комитета, Министерства внутренних дел, Министерства сельского хозяйства и продовольствия, других органов государственного управления. В институте на протяжении всего периода проводится политика сбалансированного развития фундаментальных и прикладных научных исследований в различных областях химии в рамках государственных программ, государственных программ научных исследований и научно-технических программ, программ Союзного государства, проектов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проектов по программе «Горизонт 2020», хозяйственных договоров с предприятиями Республики Беларусь и контрактов с зарубежными партнерами. На период 2011–2015 гг. НИИ ФХП БГУ был определен головной организацией – исполнителем государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал», государственной научно-технической программы «Химические технологии и производства» (подпрограмма «Малотоннажная химия»), государственной научно-технической программы «Фармацевтические субстанции и лекарственные средства» (подпрограмма «Лекарственные средства»), государственной программы «Инновационные биотехнологии» (подпрограмма «Биоэнергетика (энергоресурсы)»), а на период 2016–2020 гг. – государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» и государственной научно-технической программы «Малотоннажная химия».

Институт занимает лидирующие позиции в стране в области разработки технологий получения лекарственных средств на основе полисахаридов, нанокристаллических и аморфных покрытий из металлов, сплавов и композитов на различных подложках, ультрадисперсных и композиционных материалов, негорючих материалов; технологий структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров; технологий получения топлив из возобновляемого сырья. Результаты деятельности НИИ ФХП БГУ по указанным направлениям оказали и оказывают существенное влияние на развитие химико-фармацевтической и химической промышленности, здравоохранения, машино- и приборостроения, сельского хозяйства и пищевой промышленности.

Среди наиболее значимых результатов фундаментальных научных исследований, полученных за последние пять лет, можно отметить следующие:

- установлены закономерности процессов этерификации полисахаридов растительного, животного и микробного происхождения органическими

и минеральными кислотами; синтезированы функционально активные производные полисахаридов, отвечающие критериям биосовместимости и биодegradуемости, получены их межмолекулярные комплексы с рядом низко- и высокомолекулярных биологически активных веществ;

- разработаны коллоидно-химические методы формирования нового класса квантово-размерных полупроводниковых нанокристаллов с одномерным размерным квантованием соединений $A^{IV}B^{VI}$, включая гетеронанопластины типа *ядро-оболочка* и *ядро-крылья* с оптическими переходами I и II типа, а также оригинальные методики синтеза новых люминесцирующих материалов на основе наноразмерных сложнооксидных систем, активированных ионами редкоземельных элементов, и композитов на их основе в виде поликристаллических порошков, тонких пленок и керамики. Разработанные материалы перспективны в системах светодиодного освещения, а также для получения высокоплотной оптически прозрачной сцинтилляционной керамики для приборов медицинской диагностики;

- в целях создания композитов, обеспечивающих защиту от электромагнитного излучения, а также термостойких материалов, функционирующих при температурах 1000–1500 °С, разработаны составы термостойких материалов на основе фосфатной матрицы и многослойных углеродных нанотрубок, а также графеновых нанопластин с использованием борсодержащих компонентов, необходимых для обеспечения устойчивости к окислению углеродсодержащих функциональных добавок;

- разработаны оригинальные методы получения C-, N- и C,N-функционально замещенных производных тетразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов, включая полимерные, а также их комплексных соединений с солями переходных и драгоценных металлов. Осуществлен синтез ряда ранее неописанных тетразол- и триазолсодержащих соединений, перспективных для практического использования в области молекулярной электроники, в качестве высокоэнергетичных материалов специального назначения, противоопухолевых препаратов, стабилизаторов наночастиц различной природы и др.;

- с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов и порошковой рентгеновской дифрактометрии изучена кристаллическая и молекулярная структура более 70 производных азолов и их координационных соединений с переходными металлами, что представляет интерес для понимания молекулярного механизма их противоопухолевой активности. Сведения по кристаллической структуре всех исследованных соединений включены в Кембриджский банк структурных данных (Кембриджский университет, Великобритания). Впервые синтезированы координационные соединения

макроциклического лиганда с инкорпорированным тетразольным циклом и медьорганическое производное тетразольного ряда;

- совместно с компанией *BASF SE* (Германия) разработано несколько поколений высокоэффективных и селективных катализаторов для синтеза реакционно-способного полиизобутилена – ключевого интермедиата, используемого при получении беззольных присадок в моторные масла и топливо;

- в лаборатории катализа полимеризационных процессов разработан способ двухфотонной полимеризации мультифункциональных звездообразных (co)полимеров на основе D,L-лактидов с получением трехмерных матриц (скаффолдов), применимых в регенеративной медицине для восстановления костной ткани, а в лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров созданы фиксаторы на основе биодegradуемых полилактидов для хирургических операций при костных переломах в челюстно-лицевой области;

- предложены методы получения нанодисперсных порошков и пленок оксидов SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 и их нанокомпозитов для использования в адсорбционно-чувствительных газовых сенсорах; ультратонких пленок NiO , модифицированных фосфатами; систем *ядро/оболочка* Au/SnO_2 в качестве иммунохимических тестов; пленок TiO_2 со структурой нанотрубок и стабилизированными на поверхности наночастицами Au в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода; мезопористых порошков TiO_2 для применения в защитных фотоактивных покрытиях. С использованием комплекса спектральных (ЭПР, РФЭС, мёссбауэровской и ИК-спектроскопии) и структурных методов (РФА, ЭМ, ДТА) выявлены тонкие структурные особенности наноразмерных материалов, подвергнутых различным термическим, химическим, фотохимическим и радиационным воздействиям, что позволило объяснить некоторые уникальные функциональные характеристики новых материалов;

- разработаны научные принципы получения нового поколения нанокристаллических и аморфных химически и электрохимически осаждаемых одно- и многослойных функциональных покрытий, химические и физико-механические свойства которых (микротвердость, трибологические, оптические, антикоррозионные) достигаются за счет управления структурой и фазовым составом формирующихся покрытий, комбинирования в составе металлических, неметаллических и оксидных фаз;

- впервые установлен факт фазового перехода изотропных растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном в анизотропное состояние при сдвиге деформировании исследуемых систем. Найдены ус-

ловия сохранения наведенного жидкокристаллического состояния полимеров при их переходе в твердую фазу, что позволило сформировать на пилотной и опытно-промышленной установках высокопрочные гидратцеллюлозные и структурно-смешанные волокна, нити и пленки с улучшенными характеристиками: с повышенной гидрофильностью, бактериостатическими и самозатухающими свойствами;

- установлены закономерности влияния природы пластификатора и стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на особенности комплексообразования нейтрального переносчика анионов – гептилового эфира паратрифторацетилбензойной кислоты – с анионами физиологически активных кислот в фазе мембраны. Впервые предложены методы количественной оценки из потенциометрических данных ряда экспериментально труднодоступных диффузионных параметров, ответственных за искажение отклика высокоселективных электродов – коэффициентов диффузии в фазе мембраны, толщины диффузионного слоя в перемешиваемом водном растворе, обобщенного диффузионного параметра, включающего отношения коэффициентов диффузии и толщин диффузионных слоев в фазах мембраны и раствора. Обоснованы пути управления диффузионным фактором в целях оптимизации аналитических характеристик ионоселективных электродов. Синтезированы H^+ -селективные ионофоры – липофильные N,N-замещенные бензиламина и анилина, обеспечивающие функционирование пленочных ионоселективных электродов в pH-диапазоне от 2 до 12 и в сильнокислых средах ($pH < 0$) соответственно;

- проведено физико-химическое обоснование методов получения жидких и твердых топлив из растительного сырья, в том числе дизельного биотоплива, и разработаны методики прогнозирования их свойств на основе элементного и жирнокислотного составов;

- получены новые экспериментальные данные, касающиеся процессов фазового расслоения водных растворов сополимеров акриламида с ионогенными мономерами в присутствии катионов микроэлементов. Установлено, что склонность водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия к фазовому разделению в присутствии ионов микроэлементов снижается в ряду $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$, что согласуется с комплексообразующей способностью катиона по отношению к карбоксилатной группе макромолекулы. Обнаружено, что набухание полиэлектролитных гидрогелей на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна, сшитых ковалентными C—C-связями, которое осуществляется в водных растворах сульфатов цинка, меди и марганца, носит реверсивный характер и приводит к коллапсу гидрогелей. Пред-

ложен способ предотвращения последнего путем введения в систему лигандов, конкурирующих за катион металла с карбоксилатной функциональной группой макромолекулы;

- открыты новые реакции гомолитического распада сфинголипидов и гидроксилсодержащих аминокислот, приводящие к образованию биоактивных продуктов;

- изучены радикалрегуляторные и антивирусные свойства производных ароматических спиртов, альдегидов, кислот и их синтетических аналогов, среди которых выявлены вещества, перспективные в лечении вирусных инфекций;

- предложены новые научно обоснованные подходы к повышению эффективности лечения онкологических заболеваний за счет использования веществ, регулирующих свободнорадикальные процессы в условиях гипоксии;

- определены корреляции между концентрацией кислорода в биосистемах и склонностью их компонентов вступать в свободнорадикальные процессы окисления и фрагментации;

- установлены новые превращения флуоресцирующих соединений, осуществляемые ферментами-оксидоредуктазами млекопитающих и бактерий родов *Pseudomonas* и *Mycobacterium*, что важно для интерпретации результатов биоисследований при помощи этих соединений и в перспективе для разработки новых тест-систем и терапевтических агентов;

- синтезированы экологичные нанодисперсные азот-фосфорсодержащие замедлители горения с требуемым комплексом физико-химических свойств для придания огнестойких свойств материалам различной химической природы на основе синтетических и природных полимеров;

- разработаны составы многокомпонентных пероксидных дезинфицирующих композиций широкого спектра действия на основе карбоновых кислот, комплекса четвертичных аммониевых соединений, биоцидных полимеров и ПАВ. Изучена их химическая стабильность и антимикробная активность в отношении различных групп микроорганизмов;

- создано научно-методическое обеспечение системы управления интеллектуальной собственностью на корпоративном уровне, которое позволило реализовать пять бизнес-стратегий превращения интеллектуальных ресурсов в коммерческий результат.

Институт осуществляет плодотворное сотрудничество с рядом научных центров России (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна; Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск; МГУ имени М. В. Ломоносова; Санкт-Петербургский государственный университет; Томский государственный университет;

Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН; Институт неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН; Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН), Германии (Технический университет, г. Берлин; Технический университет Дрездена; Институт имени Отто Шотта Йенского университета; Лейпцигский университет), Франции (университет Бордо), Испании (университет Валенсии), США (университет Миссури), Китая (Хэйлунцзянский институт нефтехимии; Чжэцзянский Шужэнь университет, г. Ханчжоу; Харбинский политехнический институт; университет Циндао; Даляньский морской университет), Японии (Киотский университет), Литвы (Каунасский технологический университет), Украины (Институт общей и неорганической химии имени В. И. Вернадского НАН Украины; Ужгородский национальный университет), Португалии (Авейрусский университет) и др.

В настоящее время в народно-хозяйственном комплексе Беларуси используется несколько сотен разработок института. В 2013–2017 гг. создано 102 объекта новой техники (большая часть доведена до практического использования). Ниже приведены примеры наиболее значимых из них за последние пять лет, имеющих большой экономический и социальный эффект:

- в ОАО «Гродно Азот» и ОАО «Могилёвхимволокно» продолжен выпуск метиловых эфиров жирных кислот по разработанным в НИИ ФХП БГУ технологиям, которые в дальнейшем используются для получения смесового дизельного биотоплива. В 2008–2016 гг. на предприятиях республики произведено и РУП «ПО “Белоруснефть”» реализовано потребителям на внутреннем рынке и за рубежом смесового дизельного биотоплива, соответствующего требованиям СТБ 1657–2006, на сумму более 2,5 млрд долл. США;

- для выполнения работ по подтверждению ответственности продукции топливно-энергетической и химической промышленности требованиям технических нормативных правовых актов, а также по инспекционному контролю за сертифицированной продукцией в 2012 г. в институте создан орган по сертификации топлив и химической продукции, соответствующий критериям Национальной системы аккредитации Республики Беларусь согласно требованиям ГОСТ ISO/IEC 17065–2013. Ежегодно он выполняет от 40 до 60 договоров для юридических лиц Республики Беларусь и Российской Федерации;

- разработан ряд инновационных фармацевтических субстанций («Нитаргал», «Темозоломид»), лекарственных препаратов («Цисплацел», «Нитаргал», «Темобел», «Темодекс», «Креатинфосфат», «Форвакс», «Лакемокс») и технологий их получения. Наряду с социальным эффектом промышленный выпуск указанных субстанций и лекарствен-

ных средств в РУП «Белмедпрепараты», ООО «Фармлэнд» и УП «Унитехпром БГУ» составил более 10 млн долл. США, а импортозамещение – несколько десятков миллионов долларов США;

- при непосредственном участии сотрудников института в УП «Унитехпром БГУ» создан соответствующий требованиям GMP (правила надлежащей производственной практики) фармацевтический участок, на котором в рамках шести лицензий на право использования изобретений, секретов производства (ноу-хау) и товарного знака, предоставленных НИИ ФХП БГУ, по состоянию на 01.08.2018 г. выпущено и реализовано лицензионной товарной продукции на сумму 1,5 млн долл. США;

- разработаны и освоены на предприятиях Республики Беларусь и за рубежом около 20 технологий получения гальванических и химически осаждаемых из растворов покрытий, в том числе при изготовлении печатных плат, контактов, изделий спецтехники (ОАО «Минский часовой завод»; ЧУП «ЭНВА» ООО «БелТИЗ», г. Молодечно; Гомельское ПО «Кристалл»; РУП ДП «Зенит», г. Могилёв, и др.); двухслойных покрытий никель – бор/золото – кобальт (ОАО «МНИПИ», ОАО «Пеленг», УП «Завод СВТ», г. Минск); трехслойных электрохимически осаждаемых покрытий никель – бор/медь/никель – бор (ОАО «БелОМО “Минский механический завод имени С. И. Вавилова”» – управляющая компания холдинга «БелОМО»); композиционных покрытий никель – алмаз – ультрадисперсный алмаз (ОАО «Планар», УП «КБТЭМ-СО», г. Минск); технологии получения голографических матриц (ЗАО «Голографическая индустрия», г. Минск); технологии нанесения светопоглощающих покрытий на изделия из сплава алюминия и инвара (ОАО «Пеленг», НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», г. Минск); технологии химического нанесения золотых покрытий на корпуса интегральных микросхем (ОАО «Коралл», г. Гомель; ООО «РМТ», г. Москва) и др. В институте в конце 2014 г. создан опытный участок по химическому и электрохимическому осаждению покрытий из металлов, сплавов и композитов для нужд предприятий Республики Беларусь и выполнения работ по заказам зарубежных потребителей (ежегодный объем выпуска изделий составляет 35–45 тыс. белорусских рублей);

- для агропромышленного комплекса Беларуси созданы и освоены в производстве (ООО «БИКРАСК», г. Минск) новые отечественные препараты: «Валисан-К» – для наружного применения в целях профилактики гнойно-некротических поражений копыт у крупного рогатого скота; «Валисан-Т» – для профилактической и вынужденной (текущей и заключительной) дезинфекции мест содержания животных и птицы при инфекциях бактериальной (включая туберкулез), грибо-

вой и вирусной этиологии, а также дезинфицирующие средства «Типродез» и «Типродез-вет» (ООО «Химотроника», г. Тверь, Россия);

- по лицензии института о предоставлении права использования изобретения предприятие ООО «Стемол и К» (г. Гродно) в 2012–2017 гг. изготовило и поставило сельскохозяйственным предприятиям республики и за рубеж 144,8 т предназначенного для предуборочной обработки рапса препарата, выпускаемого под товарным знаком «ГРИПИЛ», на сумму более 1 млн долл. США;

- на базе ООО «ШАУЭР ГРУПП» (г. Минск) продолжено производство композиций на основе полиэлектrolитного гидрогеля «Гисинар-М» для предпосевной инкрустации семян. Это обеспечивает повышение урожайности зерновых культур до 2–6 ц/га, что позволяет сельскохозяйственным предприятиям Беларуси ежегодно получать значительный экономический эффект;

- в целях обеспечения нужд жилищно-коммунального хозяйства разработано и освоено в производстве (ООО «БИКРАСК», ООО «Стемол и К») высокоэффективное экологически безопасное дезинфицирующее средство «Валисан-ЖКХ» для обеззараживания объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения – резервуаров-накопителей чистой воды и трубопроводов питьевой воды;

- разработаны рецептуры и технологии получения шести устойчивых к окислению биологически активных добавок на основе льняного масла, обладающих антиоксидантным, кардиопротекторным, иммуностимулирующим и другими полезными свойствами. В ООО «Клуб “Фарм-Эко”» (г. Дрогичин, Брестская область) в 2014–2015 гг. по пяти лицензиям института о предоставлении права использования секретов производства (ноу-хау) организовано их производство с последующей реализацией через аптечную сеть Республики Беларусь;

- в рамках выполнения задания научно-технической программы Союзного государства разработан технологический процесс производства сорбента лигнинового «Лигносорб», композиционного твердого топлива «Лигноойл» из отходов нефтепродуктов и гидролизного лигнина в виде гранул и пеллет (внедрен в ОАО «Бобруйский завод биотехнологий») и технологический процесс получения самозатухающего волокна из растворов природных полимеров на основе целлюлозы и хитозана (ОАО «СветлогорскХимволокно»);

- в результате выполнения задания ГНТП «Леса Беларуси – продуктивность, устойчивость, эффективное использование» разработан атмосферостойкий состав комплексного действия для локализации и тушения лесных и торфяных пожаров «Комплексил», используемый при прокладке профилактических длительно действующих заградительных огнегасящих полос, заградительных полос непо-

средственно перед кромкой пожара, опорных полос в лесных массивах. Технология производства состава освоена в ООО «ТИКРА-БЕЛ»;

- разработаны электроды с улучшенными аналитическими характеристиками для определения ибупрофена, бензилпенициллина, мефенамовой кислоты, нафазолина, циннаризина, миримистина, клотримазола в лекарственных формах и методики их использования в анализе. Созданы Na^+ -, Cl^- -, H^+ -селективные микроэлектроды для исследования процессов коррозии методом сканирующей потенциометрии.

Особенностью современного этапа научно-технического развития Республики Беларусь является тесная интеграция образования, науки и производства в целях успешного решения задач, стоящих перед страной. В настоящее время можно говорить о создании в Белорусском государственном университете кластера химического профиля *химический факультет – НИИ физико-химических проблем – научно-инновационные предприятия БГУ*. Значительная часть научных исследований выполняется по единой тематике, заведующие кафедрами и профессора факультета руководят научными подразделениями института. Большое число преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов ежегодно участвуют в выполнении научно-исследовательских работ института. В свою очередь, сотрудники института принимают самое активное участие в учебном процессе, а многие результаты научно-технической деятельности находят свое практическое применение на предприятиях БГУ.

На протяжении всего времени существования института проводится целенаправленная работа по подготовке специалистов-химиков и кадров высшей квалификации. Ежегодно 20–30 сотрудников института читают лекции по основным и специальным курсам, организуют и проводят на базе института лабораторные и практические занятия, осуществляют руководство аспирантами, магистрскими, дипломными и курсовыми работами. НИИ ФХП БГУ продолжает оставаться лидером среди научно-исследовательских организаций химического профиля в Республике Беларусь по подготовке кандидатов и докторов наук. На базе института подготовлены и защищены 26 докторских и 214 кандидатских диссертаций, в том числе за последние пять лет – 2 докторские и 19 кандидатских диссертаций. Помимо удовлетворения собственных потребностей в кадрах высшей квалификации, институт готовит высококвалифицированных специалистов для преподавания в БГУ, других учебных заведениях, а также для работы в научных учреждениях и научно-производственных предприятиях. В частности, два бывших сотрудника института (академик А. В. Бильдюкевич и член-корреспондент А. И. Кулак) возглавляют

в настоящее время научно-исследовательские институты НАН Беларуси, а бывший директор института член-корреспондент НАН Беларуси С. К. Рахманов является председателем Постоянной комиссии Совета Республики Национального собрания Республики Беларусь по международным делам и национальной безопасности.

Ежегодно сотрудники института публикуют от 250 до 400 научных работ. По результатам выполненных исследований издано 77 научных трудов (монографии, сборники научных трудов, материалы конференций, справочные издания), 38 учебников и учебных пособий для студентов химических и других специальностей, из них 11 – с грифом Министерства образования Республики Беларусь. Сотрудниками института опубликовано более 6,6 тыс. научных статей и более 5,5 тыс. тезисов докладов; за последние пять лет – 8 монографий, 5 сборников статей и тезисов докладов, 2 справочных издания, 6 учебных пособий, 949 статей и 519 тезисов докладов. Значительная часть статей (около 30 %) опубликована за рубежом в высокорейтинговых журналах, в частности в 2017 г.: *Nano Letters* (импакт-фактор IF 12,712), *ACS Applied Materials & Interfaces* (IF 8,097), *Nanoscale* (IF 7,367), *ChemSusChem* (IF 7,226), *Polymer Chemistry* (IF 5,375), *Biofabrication* (IF 5,24), *Crystal Growth & Design* (IF 4,055), *Organometallics* (3,862), *Polymer* (3,770), *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electron* (IF 3,456), *Electrochimica Acta* (IF 3,289), *Molecular Immunology* (IF 3,236), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (IF 3,113). В этом же году заведующим лабораторией нанохимии доктором химических наук М. В. Артемьевым опубликована статья в журнале *Nature Nanotechnology* с импакт-фактором 38,986. На протяжении последних лет НИИ ФХП БГУ является лидером в рейтинге цитирования за рубежом научных организаций и учреждений образования Республики Беларусь, имея один из самых высоких индексов Хирша (h-index), определяемый с использованием базы данных *Scopus* (по состоянию на февраль 2018 г. значение индекса – 81).

На созданные в институте объекты права промышленной собственности получено 946 охраняемых документов, в том числе 708 авторских свидетельств СССР на изобретения, 210 патентов на изобретение, 7 патентов на полезную модель, 20 свидетельств о регистрации товарных знаков (за последние пять лет получено 52 патента на изобретения, зарегистрировано 5 товарных знаков). Заключено 44 лицензионных договора о предоставлении права использования объектов промышленной собственности (за последние пять лет – 24). Лицензионные поступления в эквиваленте составили 400,3 тыс. долл. США. НИИ ФХП БГУ признан победителем конкурса 2012 г. «Организация

изобретательской деятельности и управление интеллектуальной собственностью» и награжден дипломом Национального центра интеллектуальной собственности, а в 2015 г. удостоен награды Всемирной организации интеллектуальной собственности «Лучшему предприятию в сфере интеллектуальной собственности» (WIPO IP ENTERPRISE TROPHY) за вклад в эффективное создание и использование объектов интеллектуальной собственности.

Разработки института отмечены Гран-при, двумя специальными призами за победу в номинации, 56 медалями (28 золотых, 19 серебряных, 8 бронзовых и 1 специальная) и 31 дипломом на международных выставках и салонах (за последние пять лет – 2 специальными призами за победу в номинации, 9 золотыми и 5 серебряными медалями, 10 дипломами).

За значительный вклад в организацию и практическую реализацию результатов научных исследований в Республике Беларусь, подготовку кадров высшей квалификации в области химии и химической технологии коллектив НИИ ФХП БГУ награжден Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь (2009). По итогам республиканского соревнования среди организаций науки и научного обслуживания за 2005–2012 гг. институт 7 раз признавался победителем и указами Президента Республики Беларусь был занесен на республиканскую Доску почета.

Указом Президента Республики Беларусь от 9 сентября 2013 г. № 401 коллектив сотрудников института (доктор химических наук М. В. Артемьев, академики НАН Беларуси А. И. Лесникович и О. А. Ивашкевич) удостоен Государственной премии в области науки и техники за цикл работ «Новые неорганические соединения и материалы на основе микро- и наноразмерных частиц: получение, свойства, применение».

Подводя итоги работы НИИ ФХП БГУ за последние годы, можно заключить, что в сфере научной, научно-технической и инновационной деятельности институт является одним из наиболее эффективно работающих коллективов страны. За 40 лет менялась структура института, в соответствии с требованиями времени ставились, решались и воплощались в жизнь новые научные цели и задачи, однако неизменными оставались заложенные его основателями ценности и традиции:

- выполнение научных работ на мировом уровне, о чем свидетельствует высокое качество публикаций на протяжении всех лет;
- проведение практико-ориентированных исследований – результаты научно-технической деятельности востребованы в промышленности, здравоохранении, сельском хозяйстве, других областях народного хозяйства Беларуси и за рубежом;

• подготовка кадров и воспитание молодежи – сотрудники института активно участвуют в учебном процессе химического факультета БГУ, ежегодно на площадях и приборной базе института выполняется до 60 курсовых и дипломных работ, магистранты и аспиранты химфака совмещают процесс обучения с работой в лабораториях института на оплачиваемой основе. Для наиболее одаренных выпускников БГУ институт ежегодно становится первым местом работы. Целеустремленность, созидательная энергия, высокий профессионализм коллектива НИИ ФХП БГУ позволяют добиваться успеха в осуществлении смелых научных планов и идей.

*Т. В. Гаевская¹, Ю. В. Нечепуренко²,
Е. А. Чернявский³, О. Н. Врублевская⁴*

¹*Татьяна Васильевна Гаевская* – кандидат химических наук, доцент; директор НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

Tatsiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; director of the Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University.

gaevskayatv@bsu.by

²*Юрий Васильевич Нечепуренко* – кандидат химических наук; начальник научно-инновационного отдела НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

Yury V. Neschepurenko, PhD (chemistry); head of innovation division of the Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University.

niv@bsu.by

³*Евгений Анатольевич Чернявский* – кандидат химических наук; заместитель директора по научной работе НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

Evgenii A. Cherniavsky, PhD (chemistry); deputy director of the Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University.

eugene.cherniavsky@gmail.com

⁴*Ольга Николаевна Врублевская* – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; scientific secretary of the Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University.

fhpprogram@gmail.com

ОБ ИСТОРИИ ОРГАНИЗАЦИИ НИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ: ВОСПОМИНАНИЯ ДЕКАНА ТЕХ ЛЕТ

ABOUT THE HISTORY OF THE ORGANIZATION OF RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS: MEMOIRS OF THE DEAN OF THOSE YEARS

В 2018 г. учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ) отмечает сорокалетие со дня начала функционирования в качестве самостоятельного структурного подразделения БГУ. Празднование юбилея института – хороший повод вспомнить непростую историю его организации, о которой сегодня знают немногие, и сказать добрые слова в адрес тех, кто стоял у его истоков.

Историю создания института следует рассматривать в контексте истории химического факультета БГУ послевоенных лет, особенно с того времени, когда наука в Беларуси, входившей в состав СССР, стала развиваться чрезвычайно быстро. Этому способствовали многие обстоятельства. В данной публикации будет сказано преимущественно о том, что относится к химии.

В 1957 г. правительство БССР поддержало предложение заведующего кафедрой физической химии академика АН БССР, профессора М. М. Павлюченко об организации радиохимической лаборатории для проведения научных исследований в области химии твердого тела с использованием короткоживущих изотопов. В исследованиях, начатых в лаборатории и на кафедре, приняли участие его молодые воспитанники, со временем защитившие кандидатские диссертации: И. И. Покровский, И. Ф. Кононюк, Б. О. Филонов, Г. И. Самаль, М. П. Гилевич, И. Е. Шиманович и И. А. Дербинский.

В 1961 г. кандидат химических наук Галина Ахатовна Шагисултанова, приехавшая в Минск из Ленинграда (ее муж, профессор А. Н. Писаревский, был приглашен ректором университета академиком АН БССР А. Н. Севченко для работы в качестве заведующего кафедрой ядерной физики), организовала на факультете лабораторию химии редких и тяжелых элементов. Создание этой лаборатории утвердило правительство БССР. В последующем результаты выполненных в лаборатории исследований были подытожены в докторской диссертации Галины Ахатовны. Организационно обе лаборатории были неразрывно связаны с кафедрой факультета.

В рассматриваемое время научные исследования на кафедрах и в лабораториях химического факультета проводились не только в областях химии твердого тела и химии редких и тяжелых элементов, но и по другим направлениям, таким как

химия коллоидов и поверхностных явлений (руководитель – заведующий кафедрой неорганической химии БГУ академик АН БССР Н. Ф. Ермоленко); фотохимия неорганических веществ, химия ультрадисперсных систем и функциональных материалов (руководитель – заведующий кафедрой неорганической химии БГУ, в дальнейшем – академик АН БССР В. В. Свиридов); химическая и структурная модификации целлюлозы (руководитель – декан химического факультета БГУ кандидат химических наук Ф. Н. Капуцкий, в последующем – академик АН БССР); радиационно-химическая и химическая очистка сточных вод и выбросов промышленных предприятий (руководитель – заведующий кафедрой радиационной химии БГУ доктор химических наук, профессор Е. П. Петряев); нефтехимический синтез и термодинамика органических веществ (руководитель – доктор химических наук, профессор Д. Н. Андреевский); неорганические сорбенты для очистки воды в горячих контурах атомных паросиловых установок (руководитель – доцент кафедры неорганической химии кандидат химических наук, в последующем – заведующий кафедрой общей химии и методики преподавания химии профессор В. Ф. Тикавый); химия электропроводящих оксидных керамик (руководитель – заведующий кафедрой физической химии доктор химических наук, профессор А. А. Вечер); химическая кинетика реакций, протекающих при низких температурах (руководитель – доцент кафедры физической химии БГУ кандидат химических наук В. А. Лишневский); химия экстракционных и сорбционных процессов (руководитель – заведующий кафедрой аналитической химии доктор химических наук, профессор Г. Л. Старобинец, в последующем – член-корреспондент АН БССР); синтез дубителей и красителей для кожи (руководитель – заведующий кафедрой органической химии доктор химических наук, профессор Ф. Г. Осипенко); химия гетероциклов (руководитель – кандидат химических наук И. Г. Тищенко, в последующем – заведующий кафедрой органической химии профессор, член-корреспондент АН БССР); химия элементоорганических соединений (руководитель – профессор, член-корреспондент АН БССР Ю. А. Ольдекоп); химия процессов сорбции органических кислот и оснований ионообменными материалами (руководитель – профессор кафедры аналитической химии доктор химических наук О. Р. Скороход) и др.

Тот факт, что научные исследования могли развиваться не по одному, а по нескольким направлениям, показывает, что руководители работ имели полную свободу творчества. Это, однако, не означает, что при такой свободе научная работа на факультете никак не планировалась и развивалась стихийно. Творчество ученых классического университета всегда учитывает тенденции развития мировой науки, образования и интересы страны. В отличие от исследований, которые проводятся в академических или отраслевых институтах, научные исследования в университете неразрывно связаны с учебным и воспитательным процессом и входят в индивидуальный рабочий план преподавателя, предусматривающий чтение лекций (для доцента и профессора – на уровне, близком к 100 ч), проведение лабораторных занятий и семинаров и, кроме того, выполнение самостоятельной научной работы и работы с участием студентов и аспирантов. Лекции ученого – преподавателя университета – это не всегда простой пересказ того, что уже хорошо известно и описано в учебниках. На лекциях, как правило, обращается внимание на то, что в науке по мере накопления новых знаний уточняются сложившиеся на данный момент представления о законах и закономерностях и одни и те же факты могут интерпретироваться по-разному. Это позволяет стимулировать студентов на творческое осмысление полученных знаний и их использование в последующей работе.

Большое значение для функционирования химического факультета имели постановления, принятые на пленумах ЦК КПСС (в мае 1958 и декабре 1961 г.), а также на XXII съезде КПСС (1961). В этот период экономическое развитие Советского Союза стало связываться не только с его электрификацией, как было прежде, но и с химизацией всего народного хозяйства, которая рассматривалась как важнейшее условие подъема сельскохозяйственного производства и роста благосостояния народа. Принятые решения стимулировали интенсивное развитие в БССР большой и малой химии и связанных с ней отраслей промышленного производства. В стране были построены и начали производить продукцию первый, второй и третий калийные комбинаты в Солигорске, созданные в 1963, 1965, 1969 гг. соответственно (в настоящее время – ПО «Беларуськалий»), ПО «Азот» в Гродно (1963), нефтехимический комплекс в Новополоцке (1963), ПО «Химволокно» в Светлогорске (1964), ПО «Химволокно» в Могилёве (1965), ряд предприятий, выпускающих лекарственные препараты, электронную технику и многое другое. В целях подготовки специалистов для развивающихся производств начали увеличиваться планы приема на химический факультет студентов и аспирантов. С предприятиями Беларуси (ПО «Интеграл», КБТЭМ и «Пеленг» в Минске, ПО «Азот» в Гродно, ПО «Химволокно» в Могилёве) и России (ЦКБ «Алмаз» в Москве, филиалы ГосНИИхимфотопроект в Переяславле и Казани, Алтайский

НИИ химической технологии в Бийске и др.) начали выполняться работы по хозяйственным договорам. Госбюджетные проекты поддерживались Министерством высшего и среднего образования БССР и Государственным комитетом Совета Министров СССР по науке и технике (ГКНТ). Финансирование, выделяемое после выполнения проектов в полном соответствии с планом, сохранялось у исполнителей для продолжения исследований, что позволило увеличить количество научных сотрудников лабораторий и кафедр. В рассматриваемое время правительство БССР поддержало инициативу декана Ф. Н. Капуцкого, одобренную ректором университета академиком АН БССР А. Н. Севченко, о строительстве для химического факультета девятиэтажного здания. Из старого довоенного трехэтажного строения факультет переехал в новое здание в 1969 г. Значительная часть средств, выделенных на стадии его строительства, была использована для покупки необходимого для работы научного оборудования, химической посуды и материалов. Все в совокупности позволило создать хорошие условия для осуществления учебного процесса, проведения научных исследований и формирования научных школ.

Совершенно непредсказуемым для университета оказалось принятое ГКНТ решение о недопустимости выполнения научными коллективами страны, независимо от их ведомственной принадлежности, исследований по многим научным направлениям. Им предписывалось выбрать одно наиболее перспективное направление, сконцентрировать на нем силы и средства, устранить параллелизм в научной работе. В связи с этим Министерство высшего и среднего специального образования БССР было вынуждено предложить руководству университета подготовить и представить на утверждение в ГКНТ обоснование по реорганизации существующих на химическом факультете научно-исследовательских лабораторий в одну проблемную лабораторию и сформулировать ее основное научное направление. К сожалению, никто из руководства страны не принял во внимание, что в «классическом» университете, в отличие от отраслевых институтов или научно-исследовательских институтов в системе АН БССР, научные исследования выполняются учеными-преподавателями в самостоятельно развиваемых ими направлениях науки. Не было учтено и то, что исследования являются неотъемлемой частью учебного процесса, нацеленного, как уже отмечалось, на подготовку специалистов, владеющих фундаментальными знаниями, необходимыми для последующей творческой работы как в учебных или научных учреждениях, так и на предприятиях разного профиля. Тем не менее принятое решение даже в том случае, когда оно изначально не до конца продумано, необходимо было выполнять. Но как выполнять? Это предстояло решить проректору по

научной работе БГУ академику АН БССР Леониду Викентьевичу Володько, заместителю министра высшего и среднего специального образования БССР Федору Николаевичу Капуцкому (до перехода на работу в министерство он несколько лет плодотворно работал деканом химического факультета БГУ и заведующим кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии) и мне (в 1973 г. сменил Ф. Н. Капуцкого на посту декана).

К тому времени на базе научно-исследовательских лабораторий физического факультета ректором БГУ академиком АН БССР, Героем Социалистического Труда Антоном Никифоровичем Севченко в университете уже был организован и с 1 марта 1971 г. начал функционировать Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем (НИИ ПФП БГУ) – первый НИИ в высшей школе Беларуси с особым статусом. Специальным постановлением Бюро Центрального комитета Коммунистической партии БССР должность директора НИИ ПФП была введена в основную номенклатуру ЦК КПБ по отделу науки и учебных заведений. Позднее, после освобождения А. Н. Севченко от должности ректора, он до конца своей жизни работал директором института, который сегодня заслуженно носит его имя.

Накопленный при организации НИИ ПФП БГУ опыт было решено использовать при подготовке обоснования на реорганизацию лабораторий химического факультета не в одну проблемную лабораторию, как это рекомендовалось на стадии предварительного обсуждения вопроса с сотрудниками ГКНТ, а в Научно-исследовательский институт прикладных химических проблем. Подготовкой проекта обоснования на создание института согласился заниматься мой учитель В. В. Свиридов – талантливый ученый, заведующий кафедрой неорганической химии, доктор химических наук, профессор (в последующем – академик АН БССР). Неутомимый труженик, беспредельно преданный науке и образованию, он пользовался большим авторитетом в коллективе химического факультета. Проводившиеся В. В. Свиридовым исследования в разных направлениях химии в течение ряда лет поддерживались и финансировались ГКНТ и Комиссией по военно-промышленным вопросам Президиума Совета Министров СССР. Он был хорошо знаком с результатами исследований, проводившихся на всех кафедрах факультета и в лабораториях, их научной и прикладной значимостью. Это облегчило его и мою работу при подготовке обоснования для создания института. После обсуждения и утверждения ученым советом химического факультета БГУ обоснование было одобрено руководством университета. Мотивация создания НИИ заключалась в следующем: институт образуется на базе плодотворно работающих научных коллективов, которые имеют базовое финансирование; тематика научных исследований соответствует профилю приоритетных направлений



Леонид Викентьевич Володько,
проректор БГУ по научной работе,
доктор физико-математических наук, академик АН БССР,
профессор, заслуженный деятель науки БССР

науки; институт неразрывно связан с факультетом; все заведующие кафедрами и лабораториями являются докторами наук; университет сохраняет за институтом помещения и материальную базу.

Подготовленный проект обоснования был рассмотрен и одобрен на заседании научно-технического совета по химии и химической технологии при Министерстве высшего и среднего специального образования БССР. Возглавлял совет заведующий кафедрой химии и химической технологии Белорусского технологического института имени С. М. Кирова (в настоящее время – Белорусский технологический университет) доктор химических наук, профессор В. В. Печковский. Тем не менее, как оказалось в последующем, для направления проекта от имени руководства университета и правительства БССР на утверждение в ГКНТ его необходимо было дополнительно рассмотреть и получить поддержку секции химии, химической технологии и химического машиностроения Научно-технического совета Министерства высшего и среднего образования СССР. В связи с этим для обсуждения проекта 14 июня 1976 г. в Минск приехала министерская комиссия из семи человек в составе председателя комиссии ректора Московского химико-технологического института (МХТИ) профессора Геннадия Алексеевича Ягодина и членов комиссии – ученого секретаря профессора Э. Г. Ракова (МХТИ), члена-корреспондента АН СССР В. В. Кафарова, заведующего кафедрой катализа в Университете дружбы народов имени Патриса Лумумбы члена-корреспондента АН СССР В. М. Грязнова, профессора МХТИ Н. С. Торочешникова, доцента МХТИ К. Н. Никитина и ученого секретаря секции Н. Т. Прибытковской.

Приехавшая в Минск комиссия в течение трех дней знакомилась с результатами научных исследований, выполняемых на кафедрах и в лабораториях, а также с организацией учебной, воспитательной и научной работы на факультете. После этого на совещании был рассмотрен проект представленного обоснования по организации института. Проект

был утвержден единогласно, но с одной оговоркой. Председатель комиссии Г. А. Ягодин предложил внести изменение в название института: организовать НИИ не прикладных химических проблем (поскольку БГУ не технологический университет и не отраслевой институт), а НИИ физико-химических проблем. С его предложением все согласились, и в документах, готовившихся для представления в ГКНТ, институт именно так и стал называться.

Казалось бы, все точки над «и» расставлены. Но увы. Спустя три месяца заместитель министра высшего и среднего образования БССР профессор И. И. Леонович, проректор по научной работе университета академик АН БССР Л. В. Володько и я, как декан химического факультета, были приглашены в Москву для рассмотрения на заседании президиума ГКНТ вопроса о создании НИИ ФХП. До приглашения в зал заседаний президиума его сотрудник Ю. Н. Никешичев ознакомил нас с проектом подготовленного решения. Оно было неутешительным. В нем без каких-либо комментариев говорилось: «Создание института считать преждевременным». Причины, на основании которых было подготовлено именно такое решение, нам были неизвестны. Это поставило нас в затруднительное положение, так как не было уверенности в том, что во время заседания у нас будет достаточно аргументов для принятия решения в пользу создания института. В сложившейся ситуации Л. В. Володько поступил мудро. Он попросил представителя посольства БССР, также приглашенного на заседание президиума ГКНТ, предложить председателю во время оглашения повестки дня снять с рассмотрения вопрос о создании института, обосновав это тем, что якобы на заседание по ряду причин не смог при-

ехать в Москву один из членов правительства БССР. В начале заседания это предложение было принято, рассмотрение вопроса об организации института отложили на неопределенное время. Таким образом, у нас появилась возможность по возвращении домой разобраться в причинах, по которым в проекте постановления не было поддержано создание института. Причин оказалось несколько. В частности, в представленных в ГКНТ документах не хватало поддержки со стороны АН БССР и АН СССР, отсутствовала четкая формулировка основного направления научных исследований и, кроме того, не было полной ясности в том, кто конкретно сможет возглавить институт. В качестве возможной кандидатуры на пост директора обоснованно называлась фамилия Ф. Н. Капуцкого. Его фундаментальные и прикладные исследования в области химической и структурной модификации целлюлозы в течение ряда лет поддерживались и финансировались ГКНТ. Он пользовался заслуженным авторитетом в коллективе во время работы деканом химического факультета БГУ и заведующим кафедрой высокомолекулярных соединений. Однако у руководства ГКНТ не было уверенности в том, что Федор Николаевич сможет возглавить институт, поскольку он работал заместителем министра высшего и среднего специального образования БССР. Часть вопросов была снята после нашей с Федором Николаевичем поездки в Москву и встречи с членом Научного совета по планированию и координации поисковых исследований в химической промышленности при Министерстве химической промышленности СССР, директором Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова академиком АН СССР Яковом Михайловичем Колотыркиным.



Слева направо: академик АН СССР Я. М. Колотыркин;
декан химического факультета БГУ профессор Г. А. Браницкий;
вице-президент АН БССР В. А. Белый во время встречи в Минске

Яков Михайлович хорошо знал Федора Николаевича как декана химического факультета и талантливую ученого. Он был знаком с работами Ф. Н. Капуцкого в области физической химии неводных растворов целлюлозы. В свое время в его институте в аспирантуре училась и защитила кандидатскую диссертацию выпускница химического факультета БГУ Г. М. Павлюченко, в последующем работавшая доцентом на кафедре высокомолекулярных соединений, возглавляемой Федором Николаевичем. Особенно запомнилось, как во время встречи Яков Михайлович, улыбаясь, рекомендовал Федору Николаевичу согласиться возглавить институт, если будет принято решение ГКНТ о его организации. Другие вопросы, относящиеся к созданию института, были рассмотрены дополнительно во время приезда Я. М. Колотыркина и его помощника Ю. Н. Зеневцева в Минск 26 мая 1977 г. Как и приезжавшие ранее члены министерской комиссии, они, уже как представители АН СССР, познакомились с результатами проводимых на факультете исследований. После их обсуждения с проректором по научной работе Л. В. Володько и вице-президентом АН БССР В. А. Белым у них не осталось сомнений в том, что предложение о реорганизации лабораторий химического факультета в НИИ ФХП является обоснованным. Это решило судьбу института. На заседании президиума ГКНТ, состоявшемся 27 сентября 1977 г., на котором присутствовал Л. В. Володько, было единогласно принято решение о создании НИИ ФХП. Во время заседания утвердили два основных научных направления его работы: «Исследование химического действия света на твердые тела для создания новых материалов для фотохимической записи информации» (научный руководитель – В. В. Свиридов) и «Разработка методов улучшения физико-химических свойств целлюлозы для создания новых промышленно важных материалов» (научный руководитель – Ф. Е. Капуцкий). При этом принятое ГКНТ решение допускало выполнение в институте исследований по другим научным проблемам, круг которых мог определяться работающими в нем учеными. Решение ГКНТ было подтверждено постановлением Совета Министров БССР № 371 от 22 ноября 1977 г. Тем не менее, как оказалось, этого было еще недостаточно для начала функционирования института. Дело в том, что в принятом ГКНТ постановлении не устанавливалась категория института по оплате труда его сотрудников. Оплата труда в зависимости от категории – первой, второй или третьей по степени значимости научных и прикладных исследований – разная (для учреждений первой категории она заметно выше). Пять месяцев ушло на согласование и решение этого вопроса.

НИИ была присвоена первая категория по оплате труда благодаря поддержке со стороны секции

прикладных проблем при Президиуме АН СССР, координирующей исследования по оборонной тематике. Было учтено, что в институте планировалось выполнять начатые к тому времени исследования по моделированию воздействия верхней земной атмосферы на материалы, используемые при разработке систем космических летательных аппаратов (под руководством профессора А. А. Вечера), по химии процессов термического превращения и горения конденсированных веществ и процессов фотохимической регистрации информации (под руководством профессора В. В. Свиридова), а также по химии и технологии термостойких покрытий для защиты отдельных узлов ракетно-космической системы «Энергия-Буран» (под руководством профессора В. Ф. Тикавого). Отдельные результаты исследований в названных направлениях позднее были отмечены благодарностями и специальными наградами Комиссии по военно-промышленным вопросам Президиума Совета Министров СССР, а также медалью Косара Международного общества научной фотографии (SPSI, США).

Институт, как самостоятельное структурное подразделение университета, неразрывно связанное с химическим факультетом, начал функционировать с 1 марта 1978 г. Его первым директором (на общественных началах) был утвержден Ф. Н. Капуцкий. При этом он продолжал занимать пост заместителя министра высшего и среднего специального образования БССР.



Федор Николаевич Капуцкий,
первый директор НИИ ФХП БГУ (1978–1979),
доктор химических наук, академик НАН Беларуси,
профессор, заслуженный работник высшей школы БССР

Кроме того, Федору Николаевичу было разрешено (опять же на общественных началах) работать в институте заведующим лабораторией физической химии и модификации целлюлозы. На первом собрании сотрудников созданного наконец института были утверждены совет и структура института, которую составляли девять научно-исследовательских лабораторий, в которых руководителями исследований стали заведующие кафедрами



Вадим Васильевич Свиридов,
директор НИИ ФХП БГУ (1979–1993),
доктор химических наук,
академик НАН Беларуси, профессор,
заслуженный деятель науки БССР

(на общественных началах). Этим обеспечивалась неразрывная связь института с химическим факультетом. Ученым секретарем НИИ стал кандидат химических наук Александр Викторович Семешко. В последующем он несколько лет работал послом Беларуси в Южной Корее и Объединенных Арабских Эмиратах. Главным инженером института стал Евгений Павлович Панько, а начальником отдела кадров – Юрий Михайлович Искра, перешедший на работу в НИИ из Министерства высшего и среднего специального образования БССР.



Геннадий Алексеевич Браницкий,
декан химического факультета (1973–1978, 1995–2005),
заместитель директора НИИ ФХП (1978–1993),
доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Республики Беларусь

В конце 1978 г. по просьбе Федора Николаевича на должность заместителя директора НИИ ФХП БГУ по научной работе перешел автор этих строк, освободившись при этом от должности декана химического факультета.

Институт функционирует 40 лет. Его достижения в области фундаментальных и прикладных исследований в разных направлениях химии хорошо известны. Они дают основания считать, что те, кто стоял у истоков создания института, реализовали в БГУ одну из лучших организационных форм взаимосвязи науки и образования в Республике Беларусь.

*Г. А. Браницкий*¹

¹*Геннадий Алексеевич Браницкий* – доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Беларусь; главный научный сотрудник НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета.

Gennadii A. Branitskii, doctor of science (chemistry), full professor, honored scientist in the Republic of Belarus; principal researcher of the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University.

vorobyova@bsu.by

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Садовская Л. Ю., Свиридов Д. В.</i> Сонохимический синтез нанодисперсных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия	3
<i>Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Егоров В. В., Смирнова М. С.</i> Анионообменная экстракция мефенамовой кислоты	10
<i>Степанова Л. И., Перевозников С. С., Скромная К. В.</i> Раствор для удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат	18
<i>Васильева Н. Г., Лахвич Ф. А., Козлова-Козыревская А. Л.</i> Реакция конденсированных циклогексаноизоксазолонов с реактивами Гриньяра	25
<i>Козлова-Козыревская А. Л., Санкевич Н. А., Мечковский С. А., Молоток Е. В.</i> Влияние фоновых электролитов на функционирование накопительно-индикаторных систем	30

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Авчинникова Е. А., Воробьева С. А., Сохор А. А.</i> Синтез и исследование биметаллических наночастиц, полученных контактным взаимодействием	36
--	----

ХРОНИКА, ИНФОРМАЦИЯ

<i>Гаевская Т. В., Нечепуренко Ю. В., Чернявский Е. А., Врублевская О. Н.</i> Исследования в области химии и химической технологии в Белорусском государственном университете (к 40-летию НИИ физико-химических проблем БГУ)	40
<i>Браницкий Г. А.</i> Об истории организации НИИ физико-химических проблем: воспоминания декана тех лет	48

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sadovskaya L. Yu., Sviridov D. V.</i> Sonochemical synthesis of nanodispersed molybdenum, tungsten, and vanadium oxides	3
<i>Gulevich A. L., Rakhman'ko E. M., Egorov V. V., Smirnova M. S.</i> Anion-exchange extraction of mefenamic acid	10
<i>Stepanova L. I., Perevoznikov S. S., Skrotskaya K. V.</i> The solution for removing tin metalloresist from the surface of PCBs copper conductors	18
<i>Vasilyeva N. H., Lakhvich F. A., Kozlova-Kozyrevskaya A. L.</i> Reaction of condensed cyclohexane isoxazolones with Grignard reagents	25
<i>Kozlova-Kozyrevskaya A. L., Sankevich N. A., Mechkovskij S. A., Molotok E. V.</i> Background electrolytes influence on functioning of accumulative and indicator systems	30

BRIEF COMMUNICATIONS

<i>Auchynnikava E. A., Vorobyova S. A., Sohor A. A.</i> Synthesis and investigation of the bimetallic nanoparticles prepared by redox-transmetalation interaction	36
---	----

CHRONICLE, INFORMATION

<i>Gaevskaya T. V., Nechepurenko Yu. V., Cherniavsky E. A., Vrublevskaya O. N.</i> Research in the field of chemistry and chemical technology at the Belarusian State University (the fortieth anniversary of the Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU)	40
<i>Branitskii G. A.</i> About the history of the organization of Research Institute for Physical Chemical Problems: memoirs of the dean of those years	48

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 2. 2018**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by

«Журнал Белорусского государственного
университета. Химия» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»
(ISSN 2308-9164).

Редактор *Т. Р. Джум*
Технический редактор *Ю. А. Тарайковская*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 16.08.2018.
Тираж 100 экз. Заказ 260.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2018

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2018**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.
Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»
(ISSN 2308-9164).

Editor *T. R. Dzhum*
Technical editor *Y. A. Taraikouskaya*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 16.08.2018.
Edition 100 copies. Order number 260.

Republican Unitary Enterprise
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».
License for publishing No. 02330/89, 3 March, 2014.
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2018