

НАУКОВИЙ ВІСНИК

ЧЕРНІВЕЦЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

РІК ЗАСНУВАННЯ 1996

Випуск 422

Хімія

Збірник наукових праць

Чернівці
“Рута”
2008

УДК 54
ББК 24

Науковий вісник Чернівецького університету. –
Вип. 422.: Хімія. – Чернівці, Рута, 2008. – 107 с.

У збірнику подані результати наукових досліджень співробітників і викладачів хімічного факультету ЧНУ сучасних проблем неорганічної, органічної та фізичної хімії.

Для викладачів, науковців, аспірантів, здобувачів і студентів вищих навчальних закладів.

УДК 54
ББК 24

Редколегія випуску:

Лявинець О.С., доктор хімічних наук, професор (науковий редактор);
Тевтуль Я.Ю., доктор хімічних наук, професор (заст. наук. редактора);
Нечипорук В.В., доктор фізико-математичних наук, професор;
Панчук О.Е., доктор хімічних наук, професор;
Щербак Л.П., доктор хімічних наук, професор
Кузмінський Е.В., доктор хімічних наук, професор;
Томашик В.М., доктор хімічних наук, професор;
Броварець В.С., доктор хімічних наук, професор;
Скіп Б.В., кандидат хімічних наук, доцент (секретар).

Свідоцтво Міністерства України у справах преси та інформації
№2158 серія КВ від 21.08.1996

Загальнодержавне видання

Збірник входить до переліку наукових праць ВАК України

Друкується за ухвалою вченої ради
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

Адреса редколегії випуску
(„Хімія”)
58012, Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2
Хімічний факультет

© Видавництво „Рута” Чернівецького
національного університету, 2008

ЗМІСТ

Правила оформлення статей	5
Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мосіндз В.О.	6
Сорбція йонних форм хрому на гідроксилапатиті кальцію Білокопита Г.М., Волощук А.Г., Кобаса І.М.	11
Моніторинг екологічного стану внутрішніх водойм міста Чернівці та річки Прут Білоголовка В.Т., Кобаса І.М., Цимбалюк В.В.	15
Онїєві похідні біфенїлу – потенційні біологічно активні речовини Букачук О.М., Баранова Л.Я., Андрійчук Ю.М.	20
Структура і фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі міді та вольфраму, отриманих методом електронно–променевого випаровування Денисенко В.О., Минакова Р.В., Гречанюк В.Г., Гречанюк І.М.	26
Виготовлення плівок наночастинок кадмій телуриду, впроваджених у полімерну матрицю, за допомогою установки автоматизованого пошарового осадження Халавка Ю.Б., Копач О.В., Струтинський В. М., Щербак Л.П.	34
Оптично-спектральні особливості та фотокаталітична дія гетероструктур на основі TiO_2 та CdS , сенсїбілізованих бісхіноціанїновими барвниками в реакції відновлення метиленового блакитного Кобаса І.М., Кондратьєва І.В., Одосїй Л.І.	40
Добування та властивості наночастинок $CdTe$ у скляній матриці Копач О.В., Коров'янко О.О.	46
Термодинамічний аналіз окисно-відновних реакцій у системі $MnSe - H_2O$ Крупко О.В., Волощук А.Г., Щербак Л.П.	52
Електрохімічна співполімеризація карбазолу та n-вінілкарбазолу в ацетонїтрильному середовищі Максимчук В.С., Решетняк О.В., Ковальчук Є.П., Блажейовський Є.	56
Вплив бензойної кислоти та її похідних на кінетичні закономірності перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат Михайловська Т.М., Волощук Ю.В.	59
Високотемпературні електричні властивості кристалів $CdTe:V$ Обедзинська Ю. Ю., Фочук П. М., Панчук О. Е.	65
Синтез і оптичні властивості наноструктур $SiO_2/CdTe$ Півен Н.Г., Халавка Ю.Б., Щербак Л.П.	70
Кінетичні закономірності розкладу пероксиестерів Риндич Н.О., Лявинець О.С.	76

Кінетика і потенціометричне дослідження контактного виділення Купруму на CdSb Сема О.В., Волощук А.Г.	80
Синтез хінолоно- і кумариновмісних похідних імідазолів Скрипська О.В., Ягодинець П.І.	85
Вплив похідних сечовини та тіосемікарбазиду на агрегативну та седиментаційну стійкість гідросуспензій заліза та продуктів корозії Водянка В.Р., Борук С.Д., Макаров А.С., Кушнір С.В.	89
Синтез і дослідження в області нових похідних індолу Ягодинець П.І., Скрипська О.В.	95
Вплив стабілізуючої дії речовин на властивості наночастинок магнетиту Жовтюк О.В., Ситник М.С., Кушнір В.М., Коров'як О.О.	99
Гідродинамічний підхід у квантовому описі шляху реакції Баб'юк Д.П., Баб'юк О.Я.	104

Правила оформлення статей

Збірник публікує матеріали оригінальних досліджень, оглядові та короткі повідомлення про наукові дослідження та технічні розробки, а також науково-технічні рекламні матеріали, повідомлення про конференції та офіційні документи.

Мова статті – українська. Обов'язкова умова щодо структурної побудови статті:

1. Постановка завдання.
2. Методологічна частина.
3. Обговорення результатів.
4. Висновки.
5. Література.

До рукопису обов'язково додається:

- *супровідний лист*, підписаний керівником установи, де виконувалася робота (у листі надається гарантія оплати витрат на видання публікації і повідомляється розрахунковий рахунок) для осіб з інших установ;
- *експертний висновок*, тобто висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД).

На окремій сторінці подаються відомості про авторів: повна назва установи, де виконана робота; прізвище, ім'я, по батькові усіх авторів; поштова адреса (з поштовим індексом); номери телефонів (службовий, домашній), факс та E-mail кожного автора; необхідно також визначити особу, з якою редакція буде вести переговори і листування.

Текст статті набирають шрифтом Times New Roman Cyr 11 pt з абзацним відступом 0,6 см (для відступу неприйнятним є використання пробілів). Міжрядковий інтервал 1,0. Поля верх, низ, ліве, праве – 2,5 см. Зверніть увагу на різницю у використанні короткого тире - дефіса та звичайного тире –, що вводиться за допомогою комбінації клавіш Ctrl - з цифрової клавіатури. При використанні у тексті скорочених назв необхідно давати їхню розшифровку; варто обмежуватися загальноприйнятими скороченнями й уникати нових без достатніх до того підстав.

Прізвища авторів набирають у форматі Прізвище Ф.Ф. Далі – пропуск стрічки.

Резюме, не більше 15 стрічок, набирають без застосування скорочень та аббревіатур шрифтом Ключові слова набирають без застосування скорочень та аббревіатур аналогічно тексту статті. Пропуск стрічки – ENTER.

При описі методики дослідження варто обмежуватися оригінальною її частиною, при елементному аналізі - наводити тільки осереднені дані.

Посилання на літературні джерела оформляють у вигляді – [1, 2-5]. Математичні та хімічні формули й символи, а також схеми реакції у тексті повинні бути набрані чітко з урахуванням їх розмітки. Варто уникати громіздких позначень. Занумеровані формули обов'язково виокремлюються в новий рядок, номер формули в круглих дужках ставиться з правого краю сторінки з вирівнюванням по правому боці. Бажано нумерувати лише ті формули, на які є посилання. Між порядковим номером формули чи схеми або формулою слід вводити табуляцію:



Формули набираються у редакторі Equation або у графічному форматі як і рисунки. Максимальний розмір символів 11 pt, мінімальний – 9 pt. Шрифт формул – Times New Roman Cyr – нежирний, некурсив.

При виборі одиниць виміру рекомендується дотримуватися Міжнародної системи одиниць СІ.

Графічний матеріал вставляється у текст статті у вигляді об'єктів у градаціях сірого або чорно-білі (Origin, Corel Draw (cdr), jpg, Chem Office, Issis Draw, bmp об'єктів) з роздільною здатністю 150-200 dpi після першої згадки про цей матеріал. Непридатними для верстки є графіки у форматі Excel та вставки Graph MS Word й мальовані у MS Word об'єкти. Графічний матеріал вставляється у текст статті як вставка в текст, без використання обтінання та прив'язки об'єктів. Розміри рисунків та графіків обмежуються габаритами 6 см ширина та 14 см висота. Оптимальний розмір – 6x5 см.

Підписи до рисунків набирають як основний текст статті з нумерацією рисунків аналогічно вимогам ВАК щодо дисертаційних робіт. З нового рядка деталі та пояснення до графіків: 1 – крива... Підписи та пояснення на графіках не допускаються за винятком підписів осей та цифрової нумерації кривих.

Таблиці оформляються згідно вимог ВАК.

Таблиця 1

Назви таблиць набирають шрифтом Times New Roman Cyr 10 pt без абзацного відступу з вирівнюванням по центру та по вертикалі, як звичайний текст. Міжрядковий інтервал 1,0.

№ п/п	Заголовок	Заголовок
1	набирають шрифтом Times New Roman Cyr 10 pt без абзацного відступу з вирівнюванням по ширині та по вертикалі, як звичайний текст. Міжрядковий інтервал 1,0.	

Обсяг таблиць та ілюстративного матеріалу не повинен перевищувати 1/4 загального обсягу статті. Нумерація сторінок повинна бути присутньою тільки у **паперовому варіанті**.

Перед списком літератури – пропуск стрічки.

Набирають список літературних посилань як нумерований список. Оформлення посилань – згідно вимог ВАК щодо кандидатських та докторських дисертацій.

За списком літератури необхідно набрати резюме, назву статті та авторів англійською мовою Abstract.

Для тексту припустимий електронний формат – DOC (MS Word).

Тексти статей у електронному вигляді подають visnyk@meta.ua або надсилають поштою на адресу:

58000, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Хімічний факультет, Редакція „Наукового вісника Чернівецького національного університету ім. Ю.Федьковича. Серія Хімія”.

Рукописи, що не задовольняють умовам, подання матеріалу, редакцією не розглядаються і не повертаються.

УДК 544.475:543.632.542

Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів

© Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мосіндз В.О.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Досліджено кінетику розкладу гідропероксиду кумену у присутності тіосемікарбазонів ароматичних і гетероциклічних карбонільних сполук. Показано, що всі використані тіосемікарбазони – інгібітори вільнорадикальних процесів. Інгібуюча здатність β-тіосемікарбазону N-метилізатину вища, порівняно з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і тіосемікарбазоном 3-ацетил-5,6-бензокумарину.

Ключові слова: тіосемікарбазон, гідропероксид кумену, інгібітор.

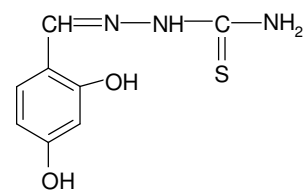
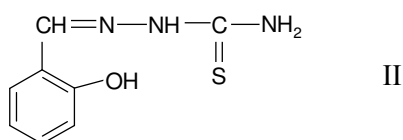
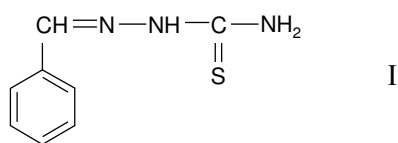
Асортимент відомих антиоксидантів містить декілька сотень найменувань, проте їх висока токсичність, недостатня ефективність, відсутність або дорожня вихідної сировини для їх отримання – причини неможливості їх використання. Все це зумовлює необхідність пошуку нових, високоефективних інгібіторів окиснення органічних речовин.

Тому досить важливе і необхідне дослідження нових антиоксидантних систем і вивчення характеру взаємодії таких речовин із пероксидними сполуками, гомолітичний розклад яких зумовлює ряд небажаних процесів у промисловості, природі та побуті, включаючи людський організм.

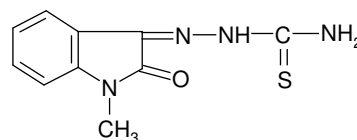
Цікаві в такій якості тіосемікарбазони ароматичних і гетероциклічних карбонільних сполук, які володіють противірусною, бактерицидною, антибластичною, канцеростатичною та антиоксидантною дією [1-5].

У роботах [6,7] встановлено, що металоорганічні комплекси – інгібітори окиснення, однак внесок у процес інгібування органічної частини молекули не досліджений.

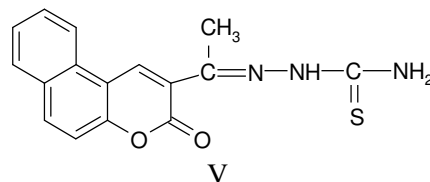
Мета цієї роботи – вивчення кінетичних закономірностей розкладу гідропероксиду кумену (ГПК) у присутності тіосемікарбазонів (ТСК) ароматичних альдегідів (бензальдегіду (I), саліцилового альдегіду (II) і 2,4-дигідроксибензальдегіду (III)) та тіосемікарбазонів гетероциклічної структури (β-тіосемікарбазон N-метилізатину (IV) та тіосемікарбазон 3-ацетил-5,6-бензокумарину(V)), такої будови:



III



IV



V

та проведено порівняння з деякими тіосемікарбазонами.

Кінетичні дослідження проводили в розчині диметилформаміду (ДМФА).

Оптимальна температура для проведення дослідів – 363 К. За цих умов тривалість дослідів не перевищує 1–1,5 год, а сам процес відбувається з задовільною швидкістю, яка дозволяє зафіксувати на кінетичній кривій значення біжучої концентрації гідропероксиду [6].

Установлено, що за таких умов розклад ГПК перебігає з першим порядком за гідропероксидом і описується таким кінетичним рівнянням:

$$W = k_{ef} \cdot [ГПК]$$

Величини ефективних констант швидкості наведені в таблиці 1.

Виявлено, що у присутності всіх використаних тіосемікарбазонів швидкість розкладу ГПК завжди нижча, ніж без них (табл.1). Отже, всі використані ароматичні та гетероциклічні

Таблиця 1

Значення величин ефективних констант швидкості розкладу ГПК залежно від природи тіосемікарбазону.
 $[ГПК]=0.12$ моль/л, $V_{ДМФА}=15$ мл, $T = 363$ К

№ _{п.п.}	Тіосемікарбазон	$[ГСК] \cdot 10^3$, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^3$, хв ⁻¹
1.	Бензальдегіду	2,5	7,8
2.	Бензальдегіду	5,0	9,2
3.	Бензальдегіду	10,0	10,4
4.	Бензальдегіду	15,0	7,1
5.	Бензальдегіду	20,0	7,0
6.	————	————	14,5
7.	Саліцилового альдегіду	2,5	4,5
8.	Саліцилового альдегіду	5,0	5,2
9.	Саліцилового альдегіду	10,0	5,8
10.	Саліцилового альдегіду	15,0	6,1
11.	Саліцилового альдегіду	20,0	7,0
12.	Саліцилового альдегіду	2,5	3,32
13.	2,4-Дигідроксибензальдегіду	5,0	3,8
14.	2,4-Дигідроксибензальдегіду	10,0	2,56
15.	2,4-Дигідроксибензальдегіду	15,0	10,7
16.	2,4-Дигідроксибензальдегіду	20,0	9,6
17.	N-Метилізатину	2,5	7,9
18.	N-Метилізатину	5,0	Розклад відсутній
19.	N-Метилізатину	10,0	Розклад відсутній
20.	N-Метилізатину	15,0	1,9
21.	N-Метилізатину	20,0	5,0
22.	3-Ацетил-5,6-бензокумарину	2,5	4,2
23.	3-Ацетил-5,6-бензокумарину	5,0	2,6
24.	3-Ацетил-5,6-бензокумарину	10,0	10,5
25.	3-Ацетил-5,6-бензокумарину	15,0	12,5
26.	3-Ацетил-5,6-бензокумарину	20,0	12,2

тіосемікарбазони володіють сповільнюючою дією. Це сповільнення може бути зумовлене зниженням частки індукованого розкладу за рахунок обриву ланцюгів на молекулах тіосемікарбазонів.

Відповідальними за обрив ланцюгів у молекулах тіосемікарбазонів у першу чергу може бути іміногрупа, яка наявна у всіх використаних тіосемікарбазонів, і фенольний гідроксил (тіосемікарбазон саліцилового альдегіду та тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду), а також можливо інші фрагменти молекул тіосемікарбазонів.

Нами досліджена залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, концентрації яких змінювалися у межах від $(2,5 - 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Результати подано на (рис. 1). Як видно з (рис. 1), під час введення тіосемікарбазонів ефективна константа швидкості спочатку знижується порівняно з некаталітичним процесом, а далі її зміна залежить від природи тіосемікарбазону. У випадку тіосемікарбазону бензальдегіду $k_{эф}$ спочатку спадає, потім про-

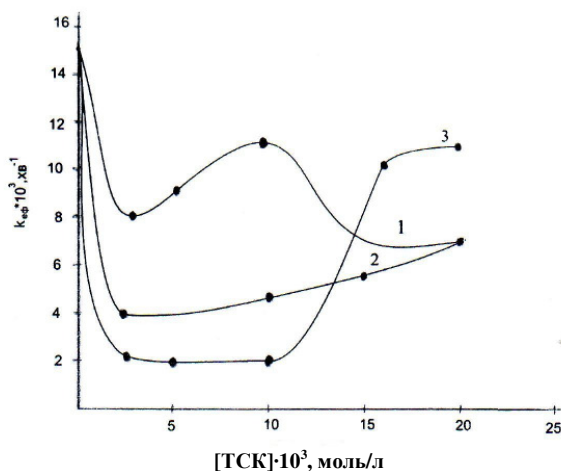


Рис. 1. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації тіосемікарбазонів: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду(2) та 2,4-дигідроксибензальдегіду (3). $T = 363$ К, $[ГПК] = 0,12$ моль/л

ходить через максимум і досягає постійного значення в інтервалі концентрацій $(15 - 20) \times 10^{-3}$ моль/л (рис 1., крива 3). Під час використання тіосемікарбазону саліцилового альдегіду

ефективна константа після зниження дещо зростає зі збільшенням концентрації добавки (рис. 1, крива 2). У випадку тіосемікарбазону 2,4-дигідрокси-бензальдегіду k_{ef} знижується, набуваючи постійного значення в інтервалі концентрацій $(5 - 10) \cdot 10^{-3}$ моль/л, а далі зростає також до постійного значення в інтервалі концентрацій $(15 - 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однак у всьому дослідженому інтервалі концентрацій тіосемікарбазонів швидкість розкладу ГПК нижча, ніж за їх відсутності (термічний процес).

Сповільнення розкладу зумовлене зниженням, у першу чергу індукованого розщеплення за рахунок загибелі вільних радикалів на молекулі інгібітора. Той факт, що всі зазначені тіосемікарбазони проявляють інгібуючі властивості, свідчить про те, що участь в обриві ланцюгів бере не тільки фенольний фрагмент молекули, а й інші її реакційні центри, зокрема іміногрупа.

Інгібуюча дія тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів збільшується у ряду:

ТСК бензальдегіду < ТСК саліцилового альдегіду < ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду.

Отже, реакційний центр, відповідальний за взаємодію з пероксирадикалами, – іміногрупа. У тіосемікарбазонах саліцилового та 2,4-дигідроксибензальдегіду додатковий внесок в антиоксидантну дію вносить гідроксигрупа.

Інгібуюча дія аміногрупи та фенольного гідроксилу у складі молекул використаних тіосемікарбазонів зумовлена можливістю утворення малоактивних радикалів під час взаємодії з перокси- й алкоксирадикалами, генерованими під час розкладу гідропероксиду.

Якби використані нами тіосемікарбазони ароматичних альдегідів проявляли тільки сповільнюючу дію під час розкладу ГПК, то характер концентраційних залежностей k_{ef} був би іншим. Під час введення інгібітору швидкість розкладу зменшилася би, а далі не змінювалася би при збільшенні концентрації речовини. Ми ж спостерігаємо інші закономірності (рис. 1). Можна припустити, що використані добавки здатні певним чином прискорювати розклад ГПК за рахунок утворення активних проміжних комплексів із гідропероксидом за участю тих чи інших фрагментів молекули тіосемікарбазону. Однак це питання потребує додаткового вивчення.

На (рис. 2) наведені залежності ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації β -тіосемікарбазону N-метилізатину та тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину.

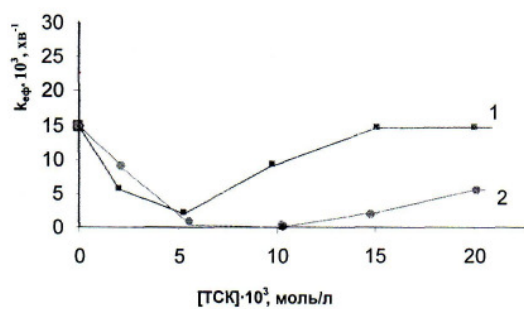


Рис. 2. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину (1), β -тіосемікарбазону N-метилізатину (2).

$T=363$ К, $[ГПК] = 0,12$ моль/л

Як видно з (рис.2), під час введення використаних добавок спостерігаються схожі залежності. Ефективна константа швидкості спочатку знижується, порівняно з термічним процесом, а далі зростає. Інгібуюча дія β -тіосемікарбазону N-метилізатину виражена сильніше, ніж у тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину. Мінімальне значення ефективної константи швидкості розкладу ГПК, у випадку тіосемікарбазону 3-ацетил-5,6-бензокумарину спостерігається при його концентрації $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. У присутності β -тіосемікарбазону N-метилізатину в інтервалі концентрацій $(5,0 - 10) \cdot 10^{-3}$ моль/л розклад ГПК не відбувається зовсім.

β -Тіосемікарбазон N-метилізатину – ефективніший інгібітор розкладу ГПК, ніж тіосемікарбазони ароматичних альдегідів. В обох використаних тіосемікарбазонах відповідальна за обрив ланцюгів іміногрупа. Ліпші інгібіторні властивості β -тіосемікарбазону N-метилізатину порівняно з тіосемікарбазоном 3-ацетил-5,6-бензокумарину зумовлені, на нашу думку, вищою стабільністю радикала, утвореного під час взаємодії з перокси- та алкоксирадикалами, генерованими під час розщеплення ГПК. Однак не виключено, що такий внесок у процес інгібування здійснює також гетероциклічний фрагмент ізатину.

Далі досліджено розклад ГПК у присутності ряду заміщених тіосемікарбазидів. Результати наведені в (табл. 2).

Як видно з (табл. 2), найефективніший інгібітор – алілтіосемікарбазид, мабуть, за рахунок утворення стабільного радикалу. Крім того, з (табл. 2) видно, що введення алільного радикалу посилює інгібуючі функції тіосемікарбазиду, а введення фенольного радикалу їх послаблює.

Значення величин ефективних констант швидкості розкладу ГПК залежно від природи добавки
 $[ГПК]=0.12$ моль/л, $V_{ДМФА}=15$ мл, $T = 363$ К

№ п.п.	Добавка	$[доб] \cdot 10^3$, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^3$, хв ⁻¹
1.	—————	—————	14,5
2.	Алілтіосемікарбазид	2,5	3,0
3.	Алілтіосемікарбазид	5,0	Розклад відсутній
4.	Алілтіосемікарбазид	10,0	Розклад відсутній
5.	Алілтіосемікарбазид	15,0	3,6
6.	Алілтіосемікарбазид	20,0	5,0
7.	Фенілтіосемікарбазид	2,5	Розклад відсутній
8.	Фенілтіосемікарбазид	5,0	5,0
9.	Фенілтіосемікарбазид	10,0	2,1
10.	Фенілтіосемікарбазид	15,0	8,0
11.	Фенілтіосемікарбазид	20,0	5,0
12.	Тіосемікарбазид	5,0	2,25

Експериментальна частина

Досліди проводили у термостатованих реакторах із магнітною мішалкою при нагріванні. Леткі продукти утримувалися в системі за допомогою зворотного холодильника. Інертна атмосфера в реакторі забезпечувалася подачею в нього карбон (IV) оксиду.

У реактор вносили добавку і певний об'єм розчинника. Реакційну суміш термостатували за заданої температури протягом 30 хвилин. Потім додавали визначену кількість гідропероксиду кумену (ГПК). Момент внесення ГПК вважали за початок реакції. Кінетичний контроль здійснювали шляхом відбору проб через певні проміжки часу. Вміст гідропероксиду кумену визначали йодометричним методом.

Висновки

Досліджено розклад гідропероксиду кумену у присутності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів (саліцилового альдегіду, бензальдегіду та 2,4-дигідроксибензальдегіду). Встановлено, що такий процес відбувається за реакцією першого порядку. Розраховано значення ефективних констант швидкостей.

Виявлено, що сповільнююча дія тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів зростає у ряду альдегідів: бензальдегід < саліциловий альдегід < 2,4-дигідроксибензальдегід.

Інгібуюча здатність β-тіосемікарбазонів N-метилізатину вища, порівняно з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і тіосемікарбазоном 3-ацетил-5,6-бензокумарину.

Введення в молекулу тіосемікарбазиду алільного радикала посилює його інгібуючі функції, а введення фенільного радикала їх послаблює.

Література

1. Мамашвили Т.Н., Кейко Н.А. и др. Синтез тиосемікарбазона метилглиоксаля и его медного комплекса, обладающего ДНК-ингибирующей и противоопухолевой активностью // Хим.фарм.журн. – 1999. – Т.185. – № 11. – С. 9 – 11.
2. Овсепян Т.Р., Терджанян Дж.М., Арсепян Ф.Г., Степанян Г.М., Габриджанян Б.Т. Синтез и противоопухолевая активность замещенных тиосемікарбазонов некоторых гетероциклических карбоксальдегидов и их хелатов с ионами переходных металлов // Хим.фарм.журн. – 1995. – Т.29. – №1. – С.36 – 39.
3. Овсепян Т.Р., Габриелян Г.Е., Симонян Г.К., Арсепян Ф.Г., Степанян Г.М., Габриджанян Б.Т. Синтез и противоопухолевая активность медных комплексов 4-алкоксибензилзамещенных тиосемікарбазонов ароматических альдегидов // Хим.фарм.журн. – 2000. – Т.34. – №25. – С. 21 – 23.
4. Самусь Н.М., Гаркоджиель Мианперём, Бурденко Т.Ф., Гилка В.В., Цапков В.И. Синтез, строение и противомикробная активность координационных соединений меди (II) с азинами на основе замещенных изатинов и фурурола // Хим.фарм.журн. – 1991. – №12. – С. 40 – 45.
5. Чжу Синьдэ, Лао Чжифэн, У Цзэньшэнь, Ян Цзэньхуан. Синтез, исследование свойств, строения и бактерицидного действия комплексов цинка (II), меди (II), никеля (II), железа (II) с азот и серосодержащим шиффовым основанием // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36. – №5. – С. 1240–1243.

6. Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену в присутності металоорганічних комплексів перехідних металів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 307: Хімія. – Чернівці: Рута, 2006. – С.70 – 74.
7. Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. Дослідження тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і металоорганічних комплексів на їх основі як інгібіторів вільно радикальних реакцій // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 364: Хімія. – Чернівці: Рута, 2007. – С.67 – 72.

Summary

Andriychuk Y.M., Lyavynets O.S., Mosinds V.O.

Kinetics consequences of cumol hydroperoxide decomposition in presence of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes

We have investigated the decomposition of cumene hydroperoxide in the presence of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes (benzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 2,4-hydroxybenzaldehyde), thiosemicarbazone of N-methylisatin and thiosemicarbazone of 3-acetyl-5,6-benzocoumarine. The experiments showed higher inhibiting qualities of investigated thiosemicarbazones.

Сорбція йонних форм хрому на гідроксилапатиті кальцію

© Білокопита Г.М.,* Волощук А.Г.,** Кобаса І.М.**

* Буковинський державний медичний університет

** Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Методом атомно-абсорбційного аналізу досліджено сорбцію йонів Cr^{3+} і CrO_4^{2-} на дисперсних зразках $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Показано, що ступінь сорбції йонів визначається їх природою і залежить від умов попередньої термічної обробки кальцій гідроксилапатиту.

Ключові слова: кальцій гідроксилапатит, сорбція, ступінь сорбції, адсорбційні центри.

Методи адсорбційного очищення природних і стічних вод займають важливе місце у сучасних природоохоронних технологіях. Аналіз літератури [1-2] свідчить про те, що в останні десятиліття до числа використовуваних сорбентів усе активніше залучаються матеріали на основі природної сировини. Не зважаючи на те, що природні мінеральні сорбенти дещо поступаються за адсорбційною ємністю штучним сорбентам, вони виграють у доступності, собівартості та в можливості регенерації та багаторазового використання. Очищення промислових стічних вод від сполук хрому актуальна проблема сучасної прикладної екології. Як відомо, сполуки хрому(III) належать до 2-го класу небезпечності, а сполуки хрому(VI) — до 1-го класу небезпечності.

Антропогенні джерела потрапляння хрому і його сполук в атмосферу - викиди підприємств, де добувають, переробляють і застосовують хром та його сполуки. Хром потрапляє в довкілля також під час спалювання мінерального палива, в основному вугілля. Значні кількості поступають із промисловими стоками. Хромат і дихромат калію чинять токсичну дію на мікрофлору споруд біологічної очистки стічних вод за концентрації 2-5 мг/дм³. Вода, що містить 5 мг/дм³ хрому, згубно діє на рослини, за концентрації 15-50 мг/дм³ затримується їх ріст [3].

Токсичність сполук хрому знаходиться у прямій залежності від його валентності. Найбільш токсичні сполуки Cr(VI), високо-токсичні сполуки Cr(III), металічний Cr і сполуки Cr(II) менш токсичні. Незалежно від шляхів потрапляння в організм людини в першу чергу вражаються нирки. Страждають також функції печінки і підшлункової залози. Відомо, що хром володіє канцерогенним ефектом, вражає центральну нервову систему, чинить негативну дію на репродуктивну функцію.

Хромати володіють вираженою алергічною дією. Вони являються головною причиною

виробничих контактних дерматитів. При тривалому контакті з хромом спостерігаються порушення пам'яті та уваги. За дії хрому на організм виділяють ураження дихальних шляхів сполуками Cr(VI) з розвитком бронхоспазм і бронхіальної астми; алергічні захворювання шкіри: дерматити, виразки, "хромові екземи" [3].

Гідроксилапатити [4,5] як природного, так і штучного походження, зарекомендували себе ефективними сорбентами для вилучення з водного середовища йонів деяких важких металів.

Аналіз літератури [6,7] свідчить про існування на поверхні гідроксилапатитів адсорбційних центрів декількох типів. У нашій попередній роботі [8], методом потенціометричного титрування виявлено існування на поверхні кальцій гідроксилапатиту позитивно і негативно заряджених адсорбційних центрів. Для глибшого вивчення цього питання нами проведено експерименти з дослідження сорбції йонів Cr^{3+} та CrO_4^{2-} на поверхні Ca-ГОА. Сорбцію проводили із водних розчинів, в яких концентрація досліджуваних йонів становила 1ГДК, 2,5 ГДК, 5 ГДК. Концентрації хрому в розчинах $Cr(CH_3COO)_3$ та Na_2CrO_4 , до сорбції та після сорбції визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Згідно з державним стандартом, [9] граничнодопустима концентрація хрому (III) у водоймах санітарно – побутового призначення становить 0,5мг/дм³, а хрому (VI) – 0,1мг/дм³. Результати проведених експериментів наведені в (табл. 1 і 2).

Примітка: ступінь сорбції (L) та залишкову концентрацію ($C_{зал}$) обчислювали за формулами:

$$L = (1 - C_k/C_0) \cdot CrO\%;$$

$$C_{зал} = p_{ГДК}(1 - L/100),$$

де C_0 – початкова концентрація йонів Cr^{3+} та CrO_4^{2-} у досліджуваному розчині; C_k – концентрація йонів після сорбції (мг/дм³); $p_{ГДК}$ – граничнодопустима концентрація йонів Cr^{3+} і CrO_4^{2-} для водойм санітарно-побутового призначення, (мг/дм³); p -коефіцієнт дорівнює 1,0; 2,5; 5,0.

Таблиця 1

Адсорбція йонів Cr^{3+} і CrO_4^{2-} на аморфному кальцій гідроксилапатиті

Іон	Концентрація у досліджуваному розчині	Ступінь сорбції, L, %	Залишкова концентрація, мг/дм ³	Сзал/Сгдк
Cr^{3+}	1 ГДК	80,4	0,098	0,196
	2,5 ГДК	79,5	0,256	0,51
	5 ГДК	75,2	0,620	1,24
CrO_4^{2-}	1 ГДК	79,1	0,021	0,21
	2,5 ГДК	70,0	0,075	0,75
	5 ГДК	68,1	0,159	1,59

Таблиця 2

Адсорбція йонів Cr^{3+} та CrO_4^{2-} на кальцій гідроксилапатиті, прожареному за 750⁰С

Іон	Концентрація у досліджуваному розчині	Ступінь сорбції, L, %	Залишкова концентрація, мг/дм ³	Сзал/Сгдк
Cr^{3+}	1 ГДК	89,6	0,052	0,26
	2,5 ГДК	84,5	0,194	0,39
	5 ГДК	84,0	0,400	0,80
CrO_4^{2-}	1 ГДК	42,0	0,29	2,9

Аналіз даних, наведених у (табл. 1 і 2) дозволяє зробити деякі узагальнення щодо сорбції йонів Cr^{3+} і CrO_4^{2-} , а також простежити вплив термічної обробки гідроксилапатиту на його сорбційні властивості:

1. Ступінь сорбції досліджуваних йонів зменшується з підвищенням їх концентрацій у розчинах. При цьому така тенденція характерніша для хромат-йонів.
2. Як аморфні (не прожарені) зразки Са-ГОА, так і прожарені за температури 750⁰С, характеризуються дещо підвищеною сорбційною активністю щодо йонів хрому(III). Особливо це помітно для зразків, прожарених за 750⁰С, для яких і при концентрації Cr^{3+} в 5 ГДК відношення Сзал/Сгдк < 1 (табл.2).
3. Термічна обробка Са-ГОА в цілому підвищує сорбцію йонів Cr^{3+} і дещо зменшує адсорбцію хромат-йонів . Так, для

розчинів із концентрацією йонів CrO_4^{2-} в 5 ГДК це зменшення складає 29,5%.

Деяке пояснення виявленим тенденціям можна зробити на основі потенціометричних і рН-метричних досліджень (рис.1).

Як уже зазначалося, залежно від рН середовища на поверхні, Са - ГОА формуються або негативно, або позитивно заряджені адсорбційні центри. Межею, яка розділяє домінуючі ділянки негативно і позитивно заряджених центрів, є значення рН, що відповідає точці нульового заряду поверхні, яке для Са-ГОА дорівнює 4,68 [10].

Водні розчини $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ та Na_2CrO_4 , які використовувалися у якості сорбатів, із причин різного механізму гідролізу суттєво відрізняються значенням рН. При внесенні в розчини Cr^{3+} порошку Са-ГОА має місце зростання рН суспензії з часом (криві 2 і 3, рис. 1).

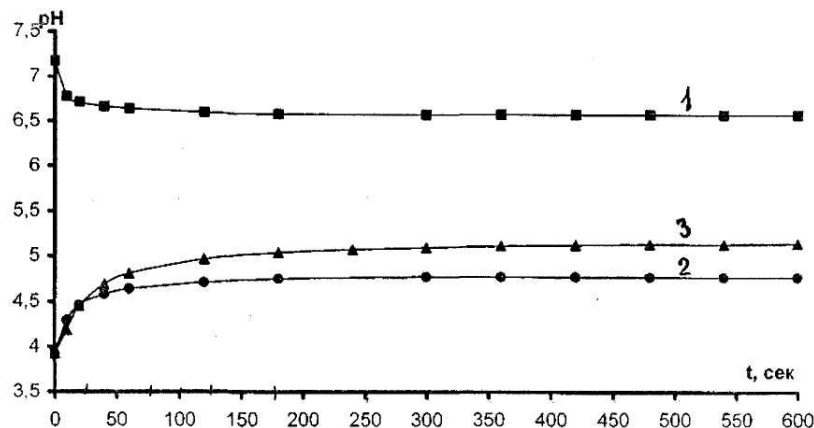


Рис. 1. Зміна рН суспензій кальцій гідроксилапатиту з часом у розчинах сорбатів із концентраціями в 1 ГДК. Кр.1 - CrO_4^{2-} (аморфний); кр.2 Cr^{3+} (аморфний); кр. 3 Cr^{3+} (ГОА, прожарений за 750⁰С).

Цей експериментальний факт указує на те, що в розчині зменшується концентрація йонів H^+ і таке зменшення може бути зумовлене адсорбцією гідроген-йонів на поверхні гідроксилапатиту. Отже, за даних умов на поверхні Са-ГОА домінують негативно заряджені адсорбційні центри, на яких і відбувається адсорбція йонів Cr^{3+} .

Для суспензій ГОА в розчинах CrO_4^{2-} навпаки, спостерігається зменшення рН з часом (крива 1, рис.1), що може бути зумовлено адсорбцією груп OH^- . Беручи до уваги те, що рН використовуваних нами розчинів Na_2CrO_4 дорівнює 7,2, яке перевищує значення рН нульового заряду поверхні Са-ГОА, можна говорити про домінуючу роль позитивно заряджених адсорбційних центрів. Формування таких центрів сприяє сорбції хромат-йонів. Однак, судячи із одержаних результатів (табл. 1 і 2), поверхнева концентрація позитивно заряджених центрів значно нижча, ніж концентрація негативно заряджених центрів.

Відомо, що у процесі термічної обробки відбуваються процеси формування кристалічної структури гідроксилапатитів. Так, у роботі [11] було показано, що тільки після високотемпературної обробки ($900-1000^\circ C$) на рентгенограмах синтетичного $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ з'являються лінії, які свідчать про формування кристалічної ґратки гідроксилапатиту з параметрами: $a=0,943$ нм; $c=0,688$ нм.

Загальновідомий той факт, що у процесі термічної обробки дисперсних матеріалів відбувається, як правило, зменшення питомої поверхні, що виявляє сильний вплив на сорбційні властивості матеріалів.

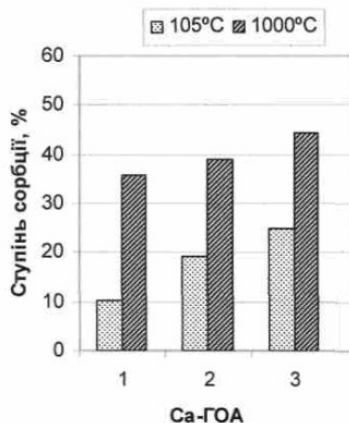


Рис.2. Вплив температури попередньої обробки зразків кальцій гідроксилапатиту на ступінь сорбції йонів Cr^{3+}

Початкова концентрація йонів Cr^{3+} у розчині, мг/дм³: 1 - 2,5; 2 - 5,0; 3 - 10,0 (час сорбції - 24 год)

Як видно з наведених діаграм (рис.2), температура попереднього прожарювання зразків $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ виявляє помітний вплив на коефіцієнт сорбції йонів Cr^{3+} із водних розчинів з початковими концентраціями 2,5-10,0 мг/дм³.

Аналіз одержаних результатів показує, що термічна обробка аморфного Са-ГОА за температури $1000^\circ C$ суттєво (в 1,8 – 5,6 разу) підвищує ступінь сорбції йонів Cr^{3+} .

У роботах [12,13] встановлено, що адсорбційними центрами на поверхні Са-ГОА можуть виступати йони Ca^{2+} , групи PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} та OH^- . При цьому сполуки з кислотними властивостями сорбуються на поверхневих катіонах Ca^{2+} , а сполуки з основними властивостями сорбуються на аніонних активних центрах поверхні. Співвідношення між катіонними й аніонними адсорбційними центрами не постійне, а залежить від кислотності розчинів та їх йонного складу.

Наявність на поверхні гідроксилапатит різних за структурою й енергією адсорбційних центрів зумовлює можливість сорбції різних за характером речовин. У зв'язку з цим нами проведено порівняльне дослідження сорбції йонів Cr^{3+} і CrO_4^{2-} на зразках кальцій гідроксилапатиту термічно оброблених за температури 105 і $1000^\circ C$. Результати цих досліджень подані на (рис. 3 і 4).

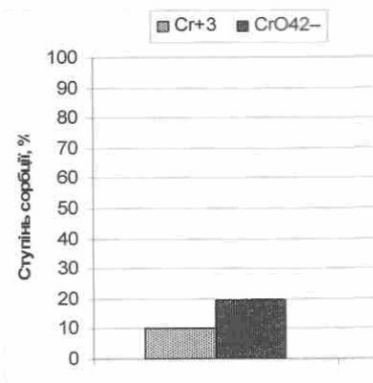


Рис.3. Ступінь сорбції йонів Cr^{3+} і CrO_4^{2-} на кальцій гідроксилапатиті, термічна обробка $105^\circ C$ початкова концентрація йонів у розчині 2,5 мг/дм³; час сорбції - 24 год

Аналіз одержаних результатів (рис. 3 і 4) показує, що сорбція йонів Cr^{3+} та CrO_4^{2-} залежить як від природи катіона, так і від температури термічної обробки зразків. Для повітряно-сухих зразків Са-ГОА (температура обробки $105^\circ C$) ступінь сорбції йонів Cr^{3+} у 2 рази менший, ніж ступінь сорбції хромат-йонів.

Термічна обробка зразків за температури $1000^\circ C$ суттєво змінює кількісні показники сорбції йонних форм хрому (рис.4). На прожа-

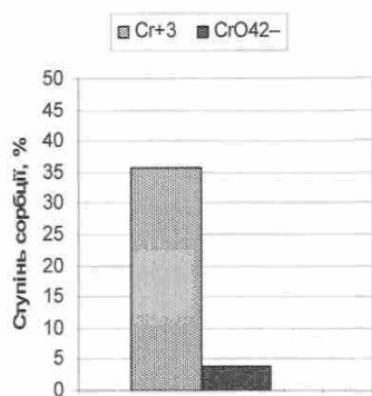


Рис.4. Ступінь сорбції йонів Cr³⁺ і CrO₄²⁻ на кальцій гідроксилапатиті прокаленому за температури 1000°C (початкова концентрація іонів у розчині 2,5 мг/дм³; час сорбції - 24 год)

рених зразках Са-ГОА домінує сорбція йонів Cr³⁺, величина якої у 8,8 разу перевищує сорбцію йонів CrO₄²⁻.

Отже, проведені експерименти й одержані результати із сорбції йонів Cr³⁺ і CrO₄²⁻ підтверджують існування на поверхні кальцій гідроксилапатиту позитивно і негативно заряджених адсорбційних центрів.

Література

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – 302 с.
2. Гомонай В.Г., Мільович С.С., Гораєвський Л.Ю., Гомонай В.П. Застосування сокирянського клиноптилоліту для очистки води від іонів міді // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2003. – №3. – С. 55-57.
3. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справочник. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
4. Высоцкая Е.В., Тарасевич Ю.И. Синтез гидроксилapatита и применение полученных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, №6. – С. 535-545.
5. Ю.И.Тарасевич. Получение избирательных сорбентов на основе гидроксилapatита для удаления ионов тяжелых металлов из

- водных сред // Укр. хим. журн. – 2003. – Т.69, №11. – С. 17-20.
6. Николаенко Н.В., Минеев В.А., Исаенко Е.Э., Верещак В.Г. Поверхностные свойства синтетического гидроксилapatита кальция. 1. Природа адсорбционных центров // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №1. – С. 157-159.
7. Николаенко Н.В., Исаенко Е.Э., Верещак В.Г. Поверхностные свойства синтетического гидроксилapatита кальция. 3. Модель адсорбции с зарядовым контролем // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №4. – С. 130-133.
8. Волощук А.Г., Білокопита Г.М. Дослідження адсорбційних властивостей кальцій гідроксил апатиту рН-метричним методом //Науков. вісн. ЧНУ: Зб. наук. праць. – Вип. 364: Хімія. – Чернівці: Рута, 2007. – С.123-127.
9. Дикий І.Л., Табунський В.В. Нові державні санітарні правила і норми «вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» // Вісник фармації. – 1999. – №11(19). – С.52-25
10. Гетьман Е.И. Изоморфное замещение кальция щелочными металлами и лантаном в синтетическом гидроксилapatите // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, №6. – С. 106-108.
11. Орловский В.П., Ежова Ж. Л. Структурные превращения гидроксилapatита в температурном интервале 100-1600°C // Журн. неорг. химии. - 1990. - Т. 35, №5. – С. 1337-1339.
12. Шашкова И.Л., Ратько А.И., Китикова Н.В. Влияние условий получения гидроксилapatита на характер его взаимодействия с ионами металлов в водных средах // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35, №9. – С.1108-1112.
13. Николаенко Н.В., Минеев В.А., Исаенко Е.Э., Верещак В.Г. Поверхностные свойства синтетического гидроксилapatита кальция. 1. Природа адсорбционных центров // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. -№1.-С. 157-159.

Summary

Bilcopita H.M., Voloschuk A.H., Kobasa I.M.

Sorption of Chrome Ionic Forms on Calcium Hydroxylapatite

The sorption of ions Cr³⁺ and CrO₄²⁻ on dispersive samples of Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ has been studied by method of atomic-absorbing analysis. It was shown that the sorption degree of ions is determined by their nature and depends on the conditions of previous thermal treatment of calcium hydroxylapatite.

УДК 544.6

Моніторинг екологічного стану внутрішніх водойм міста Чернівці та річки Прут© Білоголовка В.Т.¹, Кобаса І.М.¹, Цимбалюк В.В.²¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича²Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

Вивчено екологічний стан водних об'єктів внутрішніх ставків міста Чернівці та річки Прут, яка протікає в зоні міста. Досліджено фізико-хімічні параметри вод, а саме: водневий показник, солевміст, концентрацію розчиненого амоніаку, нітрит - іонів і сполук важких металів.

Ключові слова: коефіцієнт забруднення, атомно-абсорбційний аналіз, важкі метали.

Запаси води на Землі величезні – $1,46 \cdot 10^9$ км³, що становить 0,025% усієї її маси [1]. Абсолютна більшість цієї маси – це солоня морська вода, непридатна для пиття та технологічного використання. Маса прісної води на планеті складає $31 \cdot 10^6$ км³ (усього 2% її загальної кількості) та зосереджена, переважно, в льодових щитах Антарктиди та Гренландії, айзбергах, у зоні вічної мерзлоти. З усієї кількості прісної води лише 0,6-1,0 % перебуває в рідкому стані (річки, прісноводні озера, частина підземних вод тощо). Саме ця вода використовується людством для своїх чисельних потреб.

В останній час для м. Чернівці актуальна екологічна проблема, пов'язана з техногенним забрудненням його природних водних об'єктів (річок, озер, ставків, водосховищ), зокрема сполуками важких металів (ВМ), які належать до групи найбільш небезпечних забруднюючих речовин у природних водах. Їх сполуки володіють високою токсичністю та здатністю накопичуватися в різних компонентах екосистеми, в тому числі й в живих організмах. На відміну від інших компонентів хімічного складу природних вод, вони не піддаються деструкції, а лише змінюють форми існування зі зміною фізико-хімічних умов середовища.

У роботі подано результати дослідження вмісту ВМ і деяких фізико-хімічних характеристик води у річці Прут і озерах, розташованих на вул. Винниченка та Південно-Кільцевій.

Методика експерименту

Проби води із зазначених вище озер відібрали за периметром в чотирьох реперних точках, а з річки біля нового й старого мостів у весняний період 2008 року. Відбір проб здійснили відповідно до вимог ДОСТу 24481-80 [2]. Проби відбирали з поверхневого шару 20-30 см на віддалі 50-80 см від берегової лінії у склянки з поліетилену.

У відібраних пробах води визначали показники рН, солевмісту, концентрації нітрит-іонів і амонійних солей згідно з загальновідомими методиками. Однак основну увагу зосереджено на вимірюванні, методом атомно-абсорбційної спектроскопії, концентрації ВМ, зокрема Cr, Pb, Cu, Ni, Zn, Fe і Mn. Оскільки концентрація більшості мікроелементів у природних водах досить низька й знаходиться за межею прямого атомно-абсорбційного визначення [3], тому проби досліджуваних вод попередньо піддавали частковому концентруванню методом випаровування. Для цього 200 мл досліджуваної води наливали у термостійку склянку і, не допускаючи розбризкування, випаровували до одержання вологих солей. Потім додавали 2 мл концентрованої нітратної кислоти й 3 мл пероксиду водню (для мінералізації органічних компонентів проб) і випарювали до сухого залишку. Далі до проби додавали 1 мл нітратної кислоти та 9 мл дистильованої води і після перемішування одержаний розчин фільтрували й досліджували.

Вимірювання концентрації ВМ проводили атомно-абсорбційним комплексом вітчизняного виробництва КАС-120, в якому рідка проба за допомогою атомізатора переводилася у стан атомної пари. Остання просвічувалася світлом від джерела, що випромінювало ряд вузьких спектральних ліній, у тому числі й з резонансною довжиною хвилі елемента, який визначався. Монохроматор виділяв із усього спектра необхідну довжину хвилі. Проходячи через шар атомної пари, резонансне випромінювання поглиналося атомами визначуваного елемента. Сигнал підсилювався й оброблявся системою реєстрації [3,4].

Атомізатором у цьому виді спектрофотометрів слугував полум'яний атомізатор типу пневматичний розпилювач-пальник попереднього змішування. Використовувалася повітряно-ацетиленова суміш, полум'я якої з мак-

симальною температурою 2300-2600°C стабільне, має високу прозорість у межах від 200 до 750 нм і слабку власну емісію, що забезпечувало високу ефективність атомізації. Проби вносили в атомізатор у вигляді розчинів. Для полум'яних методів атомізації характеристичні концентрації різних елементів коливаються в межах від 0,01 до 10 мг/л: Cu - 0,005, Ni - 0,0012, Pb - 0,01, Cr - 0,006, Zn - 0,0003.

Вимірювання проводили на таких довжинах хвиль, нм: Pb - 283.3, Cu - 324.8, Cd -228.8, Ni -232.0, Co - 240.7, Cr - 357,9, Zn - 213.9, Mn - 279.5, Fe - 248.3. Режими атомізації для кожного елемента підбирали індивідуально.

Забруднення води ВМ оцінювали, вираховуючи коефіцієнти поелементного забруднення, які є співвідношенням між концентрацією цього елемента та його величиною гранично-допустимої концентрації за формулою прийнятою СанПіНом України [5]:

$$R_z = \frac{C}{C_{ГДК}}$$

де С – загальна концентрація токсикантів у воді; С_{ГДК} – граничнодопустима концентрація.

Результати та їх обговорення

Природні водойми, екологічний стан вод яких оцінювали, знаходяться в різних частинах міста. Води озер застійні, з незначними надходженнями свіжої джерельної води, і тому, природно, належить очікувати значного нагромадження в них токсичних елементів. Дослідження вод цих озер, їх фізико-хімічних параметрів, зокрема, рН, солевмісту, концентрації нітрит-іона, а також вмісту азоту амонійних солей подано в (табл. 1, 2).

Для порівняння вказаних фізико-хімічних характеристик проведено також дослідження проб води річки Прут. Результати подані в (табл. 3).

Нижній рядок в усіх цих таблицях вказує величину середніх значень досліджуваних параметрів.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики проб води озера, розташованого на вул. Південно-Кільцевій

№ проби	рН	Загальний солевміст, г/дм ³	Вміст нітрит-іона (NO ₂ ⁻), мг/л	Вміст азоту амонійних солей, мг/л
1.	7,9	0,45	0,020	0,04
2.	7,4	0,75	0,004	0,04
3.	7,8	0,75	0,020	0,04
4.	8,0	0,30	0,020	0,04
\bar{X}	7,7	0,56	0,016	0,04

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики проб води озера, розташованого на вул. Винниченка

№ проби	рН	Загальний солевміст, г/дм ³	Вміст нітрит-іона (NO ₂ ⁻), мг/л	Вміст азоту амонійних солей, мг/л
1.	8,0	0,90	0,002	0,08
2.	7,9	0,90	0,001	0,04
3.	7,3	0,55	0,002	0,08
4.	8,0	0,35	0,001	0,08
\bar{X}	7,8	0,67	0,0015	0,07

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики проб води річки Прут

№ проби	рН	Загальний солевміст, г/дм ³	Вміст нітрит-іона (NO ₂ ⁻), мг/л	Вміст азоту амонійних солей, мг/л
1.	6,9	0,06	0,004	0,04
2.	7,0	0,07	0,002	0,08
3.	6,8	0,05	0,004	0,08
4.	7,0	0,08	0,004	0,04
\bar{X}	6,9	0,065	0,0035	0,06

Аналіз отриманих результатів (табл. 1-3) показує, що значення величини рН у досліджуваних пробах води коливаються в межах 6,9-7,8. Це вказує на нейтральний характер водневого показника. Що стосується солевмісту проб води зі ставків, то його можна охарактеризувати як середній зі значеннями від 0,3–0,90 г/дм³. У відібраних пробах води із річки Прут встановлено значно менший загальний

солевміст із середнім значенням 0,065 г/дм³.

Із наведених вище результатів видно, що концентрації нітрит-іонів та іонів амоніаку досить низькі та коливаються в межах 0,0015–0,0035 мг/л для нітрит-іонів і 0,04-0,07 мг/л для амонійних солей.

Результати атомно-абсорбційного аналізу проб води відібраних з досліджуваних озер і річки Прут на вміст ВМ подано у (табл. 4-6).

Таблиця 4

Вміст важких металів у пробах води озера, розташованого на вул. Південно-Кільцевій

Об'єкт	Концентрація елементів, мг/л						
	Zn $\sigma=\pm 8\%$	Cu $\sigma=\pm 9\%$	Cr $\sigma=\pm 6\%$	Pb $\sigma=\pm 6\%$	Mn $\sigma=\pm 3\%$	Fe $\sigma=\pm 3\%$	Ni $\sigma=\pm 6\%$
1	0,055	0,009	0,018	0,056	0,041	0,098	0,013
	0,035	0,008	0,017	0,051	0,029	0,076	0,011
2	0,039	0,007	0,017	0,039	0,029	0,038	0,012
	0,029	0,004	0,013	0,024	0,016	0,031	0,006
3	0,031	0,005	0,014	0,065	0,024	0,203	0,038
	0,028	0,004	0,009	0,045	0,022	0,176	0,028
4	0,043	0,005	0,016	0,047	0,008	0,181	0,044
	0,029	0,003	0,011	0,041	0,007	0,127	0,029
\bar{X}	0,039	0,006	0,016	0,052	0,026	0,130	0,028
	0,030	0,004	0,012	0,040	0,018	0,103	0,018
ГДК	1,000	0,100	0,500	0,030	0,100	0,300	0,100

Таблиця 5

Вміст важких металів у пробах води озера, розташованого на вул. Винниченка

Об'єкт	Концентрація елементів, мг/л						
	Zn	Cu	Cr	Pb	Mn	Fe	Ni
1	0,043	0,015	0,022	0,046	0,068	0,365	0,088
	0,037	0,009	0,014	0,042	0,049	0,288	0,065
2	0,040	0,007	0,007	0,022	0,014	0,129	0,036
	0,037	0,004	0,005	0,018	0,006	0,097	0,031
3	0,039	0,007	0,013	0,035	0,02	0,222	0,052
	0,033	0,005	0,009	0,026	0,015	0,127	0,046
4	0,034	0,009	0,005	0,031	0,016	0,115	0,012
	0,029	0,006	0,003	0,022	0,009	0,053	0,008
\bar{X}	0,039	0,009	0,012	0,034	0,029	0,208	0,047
	0,034	0,006	0,008	0,027	0,020	0,141	0,037
ГДК	1,000	0,100	0,500	0,030	0,100	0,300	0,100

Таблиця 6

Вміст важких металів у пробах води річки Прут

Об'єкт	Концентрація елементів, мг/л						
	Zn	Cu	Cr	Pb	Mn	Fe	Ni
1	0,183	0,028	0,016	0,015	0,374	0,761	0,052
	0,145	0,016	0,009	0,009	0,321	0,706	0,045
2	0,191	0,013	0,028	0,023	0,307	0,243	0,024
	0,176	0,008	0,015	0,015	0,274	0,217	0,020
3	0,178	0,022	0,019	0,018	0,354	0,654	0,043
	0,165	0,015	0,012	0,012	0,325	0,563	0,028
4	0,184	0,025	0,024	0,024	0,343	0,724	0,039
	0,159	0,013	0,015	0,017	0,331	0,653	0,023
\bar{X}	0,184	0,022	0,021	0,020	0,344	0,595	0,039
	0,161	0,013	0,012	0,013	0,310	0,534	0,029
ГДК	1,000	0,100	0,500	0,030	0,100	0,300	0,100

У таблицях для кожної проби елемента подано два значення. Верхні значення відповідають валовому вмісту мікроелементів, а нижні характеризують їх вміст у профільтрованих через фільтр „синя стрічка” воді. Для порівняльної характеристики хімічного складу вод у нижньому рядку таблиць подано значення ГДК.

Аналіз результатів атомно-абсорбційного дослідження фільтрованих і нефільтрованих проб води показав, що значна частина досліджуваних мікроелементів знаходиться у твердих суспензійних частинках, які затримуються фільтром і характерніші для Плюмбуму, Феруму і Нікелю.

За даними середньостатистичних значень концентрацій досліджуваних мікроелементів побудована гістограма, яка зображена на (рис.1.). Ліві стовпчики кожного з елементів описують вміст мікроелементів у пробах води ставка, розташованого на вул. Південно-Кільцевій, середні – вул. Винниченка, праві – річки Прут.

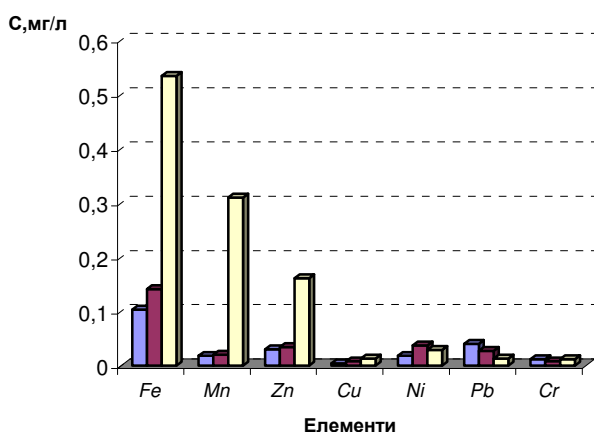


Рис. 1. Середній вміст мікроелементів у пробах води

З даних (табл. 4-6 і рис. 1.) видно, що внутрішні водойми міста мають значно

нижчий рівень концентрації Mn, Fe, Zn, Cu порівняно з такими для річки Прут. Проте у водах озер значно більший рівень таких небезпечних токсикантів, як Pb і Ni. Очевидно, що дані озера знаходяться в зоні міста, зазнаючи техногенного впливу від викидів автотранспорту, які використовують неякісне паливе, до складу якого входять сполуки Pb.

Високий рівень Mn і Fe у водах річки Прут можна пояснити тим, що ґрунти Буковини багаті вказаними мікроелементами (їх вміст може складати до кількох г/кг ґрунту). Природно, що з частинками ґрунту ці інгредієнти попадають у природні води. Забруднення Fe може носити локальний техногенний характер у результаті випадання кислих дощів і вимивання його з ґрунту.

За результатами вимірювань концентрацій мікроелементів у воді, розраховано коефіцієнти поелементного (Rz) та поліелементного (Hj) забруднення. Результати подані у (табл. 7).

У (табл. 7) подано величини коефіцієнтів поліелементного забруднення, який є сумою значень коефіцієнтів поелементного забруднення. Аналіз отриманих результатів показує, що коефіцієнт Hj має найменше значення для проб води озера, розташованого на вул. Винниченка, величина якого 2,7, а найбільше – для проб води річки Прут, яке дорівнює 6,9.

Отже, враховуючи якісний та кількісний склад токсикантів (Pb, Fe, Ni) можна стверджувати, що води озер мають підвищений рівень забруднення порівняно з граничнодопустимими їх значеннями. Екологічний стан річки Прут оцінити важче, оскільки основні забрудники в ній – Mn і Fe, підвищена концентрація яких пов'язана з високим рівнем каламутності води під час відбору проб.

Таблиця 7

Коефіцієнти поелементного (Rz) та поліелементного (Hj) забруднення важкими металами досліджуваних вод

Об'єкт	Rz							Hj
	Zn	Cu	Cr	Pb	Mn	Fe	Ni	
Озеро на вул. Південно-Кільцевій	0,1	0,1	0,1	1,7	0,3	0,4	0,3	2,8
Озеро на вул. Винниченка	0,1	0,1	0,1	1,1	0,3	0,7	0,5	2,7
р. Прут	0,2	0,2	0,1	0,7	3,4	1,9	0,4	6,9

Висновки

Проведено аналіз поверхневих вод озер, розташованих на вул. Південно-Кільцевій, Винниченка та річки Прут на вміст Cr, Pb, Cu, Ni, Zn, Fe і Mn. Установлено, що найбільшого техногенного забруднення зазнають води, що знаходяться в зонах, поблизу автомагістралей.

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії доведено, що вміст Zn, Cr, Cu і Ni в досліджуваних пробах води не перевищує значення їх ГДК. Зафіксовано незначне перевищення вмісту Pb, Mn і Fe, максимальний рівень яких дорівнює: Pb – 0,040 мг/л, Mn – 0,344 мг/л і Fe – 0,534 мг/л.

Література

1. Білявський С.П., Падун М.М., Бурдей Р.С. Основи загальної екології. – К.: Либідь, 1995. – 308 с.
2. ГОСТ 17.15.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – Издательство стандартов, 1987.
3. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 141 с.
4. Спектрометр атомно-абсорбционный С-115-М5. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 2.851.034. – 04ГО.
5. Нові державні санітарні правила і норми „Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”. – К., 1999. – 52 с.

Summary

Bilogolovka V.T., Kobasa I.M., Tsimbalyuk V.V.

Monitoring of the ecological state of the internal waters and river Prut of the city Chernivtsi

The ecological state of water objects of internal ponds and the river Prut, which flows in the area of the city Chernivtsi was studied. Such the physical and the chemical parameters of waters as pH, concentration of ammonia, of nitrites ions and compounds of heavy metals have been investigated.

Онієві похідні біфенілу – потенційні біологічно активні речовини

© Букачук О.М., Баранова Л.Я., Андрійчук Ю.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Синтезовані нові фосфонієві та амонієві похідні біфенілу. Досліджена росторегулююча активність отриманих сполук щодо насіння та рослин кукурудзи. Встановлені закономірності між будовою та біологічною активністю.

Ключові слова: біфеніл, трифенілфосфін, фосфонієві солі, амонієві солі, регулятори росту, гербіциди.

Доступність біфенілу та помірна токсичність його похідних сприяє синтезу нових представників цієї групи речовин і пошукам шляхів їх застосування. Огляд літератури з хімії сполук біфенілу свідчить про те, що вони добре вивчені. Водночас, біологічна активність похідних біфенілу вивчена мало. Так, установлена висока токсичність хлорованих біфенілів [1]. На основі біфенілу розроблено ряд протигрибкових і гіпотензивних засобів [2].

Відомо також, що фосфонієві та амонієві солі проявляють значну антимікробну, антигрибкову та ростостимулюючу активність [3-5].

Від поєднання в одній молекулі двох біогенних фрагментів – онієвого та біфенільного – можна очікувати появу високої біологічної активності.

Мета роботи - спрямований синтез і дослідження росторегулюючої дії щодо рослин фосфонієвих солей та їх похідних, що містять біфенільні ядра.

Об'єктом наших досліджень були фосфонієві солі та їх амонієві аналоги, синтезовані на основі 4-бромобіфенілу, 4-хлорометилбіфенілу, 4-ацетилбіфенілу.

Експериментальна хімічна частина

Біфеніл-4-метилтрифенілфосфонійхлорид (I). Суміш 3 г (0,015 моль) 4-хлорометилбіфенілу та 4 г (0,015 моль) трифенілфосфіну нагрівали протягом 3 год за температури 100 - 110°C без розчинника. Після охолодження до кімнатної температури реакційну масу розчинили в 30 мл хлороформу. Розчин відфільтрували і додали 80 мл ефіру. Осад, що утворився, відділили, промили гексаном, висушили над безводним кальцій хлоридом. Т.пл. 120 – 122 °С (діоксан). Вихід 3,62 г (52%). Знайдено %: С 1 7,14; Р 6,01. $C_{31}H_{26}ClP$. Обчислено % : С 1 7,63; Р 6,66.

4'-Сульфобіфенілен-4-метилтрифенілфосфонійбісульфат(II). Розчин 4,6 г (0,01 моль) фосфонієвої солі (I) та 0,2 г концентрованої сульфатної кислоти в 40 мл хлороформу кип'ятили протягом 1 год. Утворену суміш охолодили, вилили у стакан з 100 мл ефіру і залишили на 8 год. Осад відфільтрували, промили гексаном і висушили над безводним кальцій хлоридом. Т.пл. 98 - 100°C. Вихід 2,25 г (37%). Знайдено % : S 10,23; P 4,78. $C_{31}H_{27}O_7PS_2$. Обчислено % : S 10,57; P 5,1.

4'-Ацетилбіфенілен-4-метилтрифенілфосфонійхлорид (III). 4,6 г (0,01 моль) Фосфонієвої солі (I) розчинили у 30 мл хлороформу, додали 0,8 г (0,01 моль) хлористого ацетилю і 1,3 г (0,01 моль) безводного алюміній хлориду. Реакційну суміш кип'ятили 1,5 год. Після охолодження розчин профільтрували, до фільтрату додали 100 мл ефіру. Через 8-10 год осад відфільтрували, промили гексаном, висушили над безводним кальцій хлоридом. Т.пл. 124-126° С. Вихід 2,15 г (42,7%). Знайдено %: С 1 6,87; Р 5,45. $C_{33}H_{28}ClOP$. Обчислено % : С 1 6,99; Р 6,11.

2,4-Динітрофенілгідазон 4'-ацетилбіфенілен-4-метилтрифенілфосфонійхлорид (IV). До розчину 5 г (0,01 моль) фосфонієвої солі (III) у 50 мл хлороформу додали 2 г (0,01 моль) 2,4-динітрофенілгідазону. Реакційну суміш кип'ятили 2 год. Після охолодження до хлороформного розчину додали 50 мл ефіру. Осад відфільтрували, промили гексаном і висушили над безводним кальцій хлоридом. Т.пл. 110 – 112 °С. Вихід 4.1 г (59,3%). Знайдено % : С 1 5,23; Р 4,12; N 7,34. $C_{39}H_{32}ClN_4O_4P$. Обчислено % : С 1 5,16; Р 4,5; N 8,15.

Біфеніл-4-метилтриетиламонійхлорид (V). Суміш 3 г (0,015 моль) 4-хлорометил-

біфенілу та 1,5 г (0,015 моль) триетиламіну в 10 мл толуену кип'ятили 2 год. Осад відфільтрували, промили ефіром і висушили на повітрі. Очищали переосадженням ефіром з хлороформу. Т.пл. 165 – 167 °С. Вихід 3,05 г (67,6%). Знайдено %: С1 11,12; N 4,12. C₁₉H₂₆C1N. Обчислено % : С1 11,66; N 4,6.

N-(Біфеніл-4-метил)-5,6-бензохіноліній-хлорид (VI). Суміш 3 г (0,015 моль) 4-хлорометилбіфенілу та 2,7 г (0,015 моль) 5,6-бензохіноліну в 10 мл толуену кип'ятили 2 год. Осад, що утворився, відфільтрували, промили ефіром і висушили на повітрі. Т.пл. 235°С (розкл.). Вихід 4,3 г (74,5%). Знайдено % : С1 9,12; N 3,44. C₂₆H₂₀C1N. Обчислено % : С1 9,28; N 3,67.

Біфеніл-4-карбометилентрифенілфосфонійбромід (VII). Розчин 2,75 г (0,01 моль) 4-бромацетилбіфенілу та 2,6 г (0,01 моль) трифенілфосфіну в 50 мл толуену кип'ятили протягом 2 год. Осад фосфонієвої солі коричневого кольору відфільтрували та висушили на повітрі. Т.пл. 140 – 142 °С. Вихід 2,8 г (52%). Знайдено % : Br 14,55; P 5,0. C₃₂H₂₆BrOP. Обчислено % : Br 14,87; P 5,76.

Оксим біфеніл-4-карбометилентрифенілфосфонійброміду (VIII). Суміш 5,4 г (0,01 моль) фосфонієвої солі (VII), 0,7 г (0,01 моль) гідроксиламін гідрохлориду, 0,7 г ацетату натрію в 10 мл етилового спирту кип'ятили 2 год. Розчин профільтрували, фільтрат упарили в порцеляновій чашці. Залишок розчинили в 10 мл хлороформу і додали 50 мл ефіру. Осад, що утворився, відфільтрували, промили гексаном і висушили над безводним кальцій хлоридом. Т.пл. 185 – 187 °С. Вихід 1,7 г (30%). Знайдено % : Br 14,23; N 2,44. C₃₂H₂₇BrNOP. Обчислено % : Br 14,47; N 2,53.

n-Нітрофенілгідразон (IX), 2,4-динітрофенілгідразон (X) і семикарбазон (XI) фосфонієвої солі (VII) одержали аналогічно. Їх виходи, константи й аналітичні дані наведені в (табл. 1).

Тіосемикарбазон біфеніл-4-карбометилентрифенілфосфонійброміду (XII). Суміш 5,4 г (0,01 моль) фосфонієвої солі (VII) та 0,9 г (0,01 моль) тіосемикарбазиду в 10 мл оцтового ангідриду кип'ятили 2 год. Після охолодження до реакційної суміші додали 50 мл ефіру. Осад відфільтрували, промили гексаном і висушили на повітрі. Т.пл. 190 – 192 °С (розкл.). Вихід 2,1 г (34,5%). Знайдено

%: Br 12,56; N 2,12. C₃₃H₂₉BrNPS. Обчислено % : Br 13,09; N 2,29.

4'-Метоксибіфеніл-4-карбометилентрифенілфосфонійбромід (XIII). Суміш 3 г (0,01 моль) 4'-метокси-4-бромацетилбіфенілу та 2,62 г (0,01 моль) трифенілфосфіну в 30 мл толуену кип'ятили протягом 2 год. Осад відфільтрували, промили гексаном і висушили на повітрі. Т.пл. 90 – 92 °С. Вихід 3,8 г (67,5%). Знайдено % : Br 13,77; P 5,11. C₃₃H₂₈BrO₂P. Обчислено % : Br 14,08; P 5,46.

Біфеніл-4-трифенілфосфонійбромід (XIV). Суміш 2,33 г (0,01 моль) 4-бромобіфенілу, 2,62 г (0,01 моль) трифенілфосфіну і 0,65 г (0,005 моль) безводного нікол хлориду нагрівали протягом 3 год за температури 100 – 120°С. Охолоджену тверду масу розчинили у 20 мл хлороформу. Сіль осадили додаванням 50 мл ефіру. Осад відфільтрували і висушили на повітрі. Т.пл. 175 – 177°С. Вихід 1,85 г (37%). Знайдено % : Br 16,01; P 6,2. C₃₀H₂₄BrP. Обчислено % : Br 16,13; P 6,25.

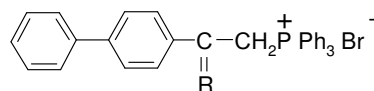
4'-Сульфобіфенілен-4-трифенілфосфонійбромід (XV). Одержали аналогічно сульфозаміщеній фосфонієвій солі (II) з 4,95 г (0,01 моль) фосфонієвої солі (XIV) та 1 г (0,01 моль) концентрованої сульфатної кислоти. Т.пл. 165-167 °С. Вихід 3,25 г (55 %). Знайдено % : S 10,45; P 5,12. C₃₀H₂₅O₇PS₂. Обчислено % : S 10,82; P 5,23.

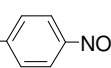
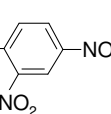
4'-Ацетилбіфенілен-4-трифенілфосфонійбромід (XVI). Синтезували аналогічно ацетилфосфонієвій солі (III) з 4,95 г (0,01 моль) фосфонієвої солі (XIV). Т.пл. 187-189°С. Вихід 3,4 г (65 %). Знайдено % : Br 14,45; P 5,45. C₃₂H₂₆BrOP. Обчислено % : Br 14,87; % : P 5,76.

Біфенілен-4,4-бістрифенілфосфонійдибромід (XVII). Суміш 3,12 г (0,01 моль) 4,4'-дибромбіфенілу, 5,25 г (0,02 моль) трифенілфосфіну і 0,65 г (0,005 моль) безводного нікол хлориду нагрівали 3 год за температури 100 – 120°С. Утворену тверду масу розчинили в 20 мл хлороформу. Реакційну масу профільтрували і додаванням 70 мл ефіру осадили фосфонієву сіль. Осад відфільтрували, промили гексаном і висушили на повітрі. Т.пл. 142 – 145°С. Вихід 3,12 г (37,5%). Знайдено % : Br 18,67; P 7,55. C₄₈H₃₈Br₂P₂. Обчислено % : Br 19,1; P 7,4.

Таблиця 1.

Виходи, константи та аналітичні дані похідних біфеніл-4-карбометилентрифенілфосфонійброміду



№ сполуки	R	Вихід, %	Т.пл., °C	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
				P	N	Br		P	N	Br
VII	O	52,6	120-122	5,55	-	14,55	C ₃₂ H ₂₆ BrOP	5,76	-	14,87
VIII	N-OH	30	185-187	5,12	2,44	14,23	C ₃₂ H ₂₇ BrNOP	5,61	2,53	14,47
IX	N-NH- 	64,5	160-162	4,42	6,16	11,6	C ₃₈ H ₃₁ BrN ₃ O ₂ P	4,61	6,25	11,88
X	N-NH- 	44,8	135-137	3,92	7,68	11,32	C ₃₈ H ₃₀ BrN ₄ O ₄ P	4,32	7,81	11,14
XI	N-NH-C(=O)-NH ₂	72,7	125-127	5,15	6,87	13,22	C ₃₃ H ₂₉ BrN ₃ OP	5,2	7,07	13,44
XII	N-NH-C(=S)-NH ₂	35	190° (розкл.)	4,86	6,55	12,96	C ₃₃ H ₂₉ BrN ₃ SP	5,07	6,88	13,09

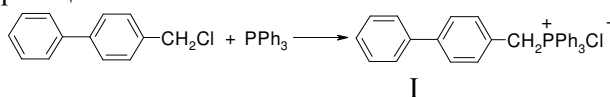
Експериментальна біологічна частина

Дослідження росторегулюючої активності синтезованих сполук проводилося методом скринінгу [6]. В обсяг досліджень входило вивчення впливу сполук на морфологічні показники: енергію проростання, схожість, вагу і довжину надземної та підземної частини рослин і біохімічні показники – ферменти каталази та пероксидази.

Активність ферментів каталази визначали за методом Починка [7], пероксидази – за методом Гавриленка [8].

Результати та їх обговорення

Під час кип'ятіння еквімолярних кількостей трифенілфосфіну та 4-хлорометилбіфенілу в толуені протягом 3-х годин нами одержана фосфонієва сіль (I) з невеликим виходом (до 30%). Нагрівання вказаних компонентів без розчинника за температури 90-100°C призводить до значного підвищення виходу продукту реакції.

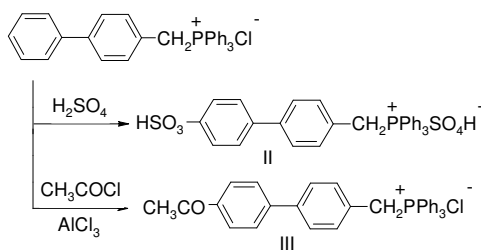


I

Біфенілфосфонієва сіль (I) – дрібно-кристалічна речовина білого кольору, погано розчинна у воді, розчинна у полярних органічних розчинниках. Її УФ-спектр містить максимуми поглинання в області 220 та 265 нм, що характерно для трифенілфосфонієвих солей. У ІЧ-спектрі фосфонієвої солі (I) містяться смуги поглинання в області 1400, 1100, 100, 970 і 840 см⁻¹, характерні для трифенілфосфонієвих солей, які накладаються на смуги поглинання біфенільного ядра.

Відомо, що біфеніл та його похідні вступають у реакції електрофільного заміщення. При цьому електрофільна група стає в 4-положення ароматичного ядра. Під час обробки біфенілу надлишком електрофільних агентів одержуються 4,4¹ – дизаміщені похідні біфенілу.

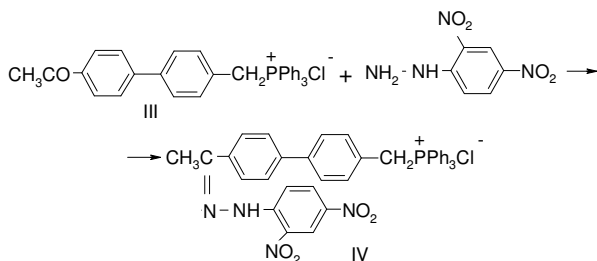
Нами встановлено, що фосфонієва сіль (I) легко сульфатується під час обробки еквімолярною кількістю концентрованої сульфатної кислоти в хлороформному розчині при нагріванні. При цьому сульфогрупа стає в 4-положення другого ароматичного ядра й аніон заміщується на бісульфат-йон.



Фосфонієва сіль (II) ліпше розчиняється у воді порівняно із сіллю (I), що може сприяти підвищенню біологічної дії речовини.

Нами вивчені реакції ацилювання фосфонієвої солі (I). Встановлено, що ацилювання в умовах реакції Фріделя – Крафтса надлишком ацилюючого комплексу призводить до відщеплення трифенілфосфіну й утворення 4-ацетилбіфенілу. Під час застосування еквімолярної кількості ацилюючого комплексу в абсолютних умовах вдалося виділити 4-ацетилзаміщену фосфонієву сіль (III). ІЧ-спектр її містить смуги поглинання в області 1400, 1100, 950 і 840 cm^{-1} , що характерно для фосфонієвих солей, і смугу карбонільної групи при 1620 cm^{-1} .

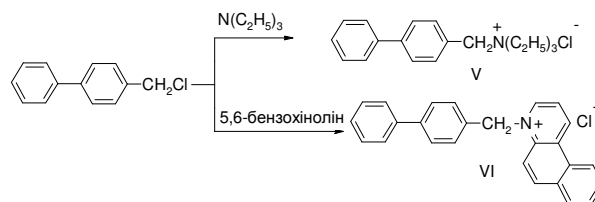
Будова фосфонієвої солі (III) підтверджується лужним гідролізом, ув результаті якого одержано 4-метил-4'-ацетилбіфеніл і трифеніл-фосфіноксид. Наявність ацетильної групи в солі (III) підтверджує також кількісне одержання 2,4-динітрофенілгідрозону (IV) під час взаємодії її з 2,4-динітрофенілгідразинном.



В УФ-спектрі гідрозону (IV) з'являється новий порівняно зі спектрами фосфонієвих солей (I) та (III) максимум в області 345-350 нм, що підтверджує утворення C=N спряженого зв'язку.

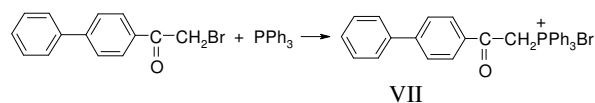
Для порівняння біологічної активності нами синтезовані четвертинні амонієві солі на основі реакції 4-хлорометилбіфенілу з триетиламіном і 5,6-бензохіноліном. Триетиламонієву сіль (V) одержали під час нагрівання 4-хлорометилбіфенілу в розчині триетиламіну, а 5,6-бензохінолінієву (VI) - під час кип'ятіння розчинів еквімолярних кількостей реагуючих компонентів у толуені.

Амонієві солі (V) та (VI) – кристалічні речовини жовтого кольору. Триетиламонієва сіль – гігроскопічна, частково розчинна у



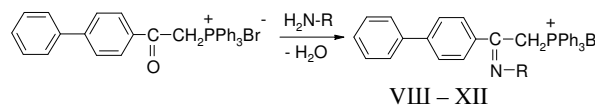
холодній воді, добре розчинна у воді під час нагрівання. Розчинність 5,6-бензохінолінієвої солі значно менша. Будова синтезованих солей доведена елементним і спектральним аналізом.

Під час кип'ятіння толуенового розчину еквімолярних кількостей 4-бромацетилбіфенілу і трифенілфосфіну нами синтезована ацетилфосфонієва сіль (VII):



УФ-спектр фосфонієвої солі (VII) містить максимуми поглинання, характерні для фосфонієвих солей, в області 220, 260 нм. У ІЧ-спектрі фосфонієвої солі (VII) містяться смуги поглинання в області 1400, 1100, 100, 970 і 840 cm^{-1} , характерні для трифенілфосфонієвих солей, які накладаються на смуги поглинання біфенільного ядра. Крім того, в ІЧ-спектрі фосфонієвої солі (VII) міститься смуга поглинання при 1675 cm^{-1} , що підтверджує наявність у вказаній сполуці карбонільної групи.

Використовуючи реакційну здатність ацетильної групи фосфонієвої солі (VII) в реакціях з гідроксиламіном, семікарбазидом, тіосемікарбазидом, 4-нітрофеніл- та 2,4-динітрофенілгідразинами, ми одержали нові нітрогеновмісні фосфонієві похідні біфенілу (VIII - XII):



R = OH (VIII), $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (IX), $\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ (X), NHCONH_2 (XI), NHCSNH_2 (XII).

Синтезовані нітрогеновмісні похідні (VIII – XII) – стійкі кристалічні речовини жовтого – світло-коричневого кольору. Їх будова підтверджена даними елементного аналізу (табл.1) та УФ-спектроскопії. Так, УФ-спектр гідрозонів (IX) і (X) містить максимуми поглинання ароматичних ядер при 220 та 260 нм, а також максимум поглинання в області 345 – 350 нм, що характеризує C=N - зв'язок, спряжений з ароматичними ядрами.

Для порівняння біологічної активності нами одержана фосфонієва сіль (XIII) на основі реакції 4'-метокси-4-бромацетилбіфенілу:

3. Встановлено деякі закономірності впливу будови біфенілвмісних онієвих похідних на росторегулюючу активність:
- біфенілвмісні фосфонієві солі активують ферменти росту рослин;
 - біфенілвмісні амонієві солі - інгібітори росту рослин;
 - введення сульфогрупи в біфенільне ядро призводить до суттєвого підвищення біологічної активності;
 - введення карбонільної групи в ароматичне ядро знижує активність.

Література

1. Крамаренко В.П. Токсикологічна хімія. - К.: Вища школа, 1995. - 423 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства.-М.: Новая волна, 2001.- Т.2. - 608 с.
3. Малішевська А.В., Букачук О.М., Дейнека С.Є. Синтез та антимікробна активність нових нафталеновмісних четвертинних фосфонієвих сполук // Бук. Мед. Вісник.- 2003. - Т.7, № 3. – С. 123-127.
4. Ягодинец П.И., Скрипская О.В., Проданчук Н.Г. и др.// Хим.-фарм. Журн.- 1995.-Т.29, № 1.-С. 49-51.
5. Кушнір В.М., Баранова Л.Я., Паламар І.М. Фосфонієві сполуки та їх застосування як біостимулюючих речовин у сільському господарстві та декоративному садівництві. // Матер. міжнародної наук. конф. Сучасні проблеми інтродукції рослин та збереження біорізноманіття екосистем. – Чернівці. – 2002. – С. 58 – 59.
6. Букачук О.М., Баранова Л.Я., Єфтенєва Р.І. Пошук нових регуляторів росту рослин у ряду похідних феноксиоцтової кислоти. // Науковий вісник Чернівецького університету: Зб.наук.праць.- Вип.307: Хімія. – Чернівці: Рута,2006. – С.46-48.
7. Починок М. Методы биохимического анализа растений. -М.: Химия, 1976. - С.172-174.
8. Гавриленко В.Ф., Ладыгина М.А., Хандобина И.М. Большой практикум по физиологии растений. -М.: Высшая школа, 1975. - 284с.
9. Horner L., Hoffman A. Quartare arylphosphonium saize nack der Codaltsais methode // Chem. Ber.- 1958.- P.50-52.

Summary

Bukachuk O., Baranova L. Andriychuk Y.

Onium derivatives of biphenyl – potential biological activity substances

It is synthesized new derivatives of biphenyl. Growth regulative activity of obtained substances regarding the seeds and plants of corn has been investigated. Established connections between a structure and biological activity.

УДК 621. 669.187.001.2

Структура і фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів на основі міді та вольфраму, отриманих методом електронно-променевого випаровування

© Денисенко В.О., Минакова Р.В.*, Гречанюк В.Г., Гречанюк І.М.

Київський національний університет будівництва і архітектури

*Інститут проблем матеріалознавства ім. Н. Францевича НАНУ

Вивчені структура, механічні властивості і корозійна стійкість композиційних матеріалів Cu-W, що використовуються для електричних контактів. Показано вплив концентрації вольфраму в композитах на ці властивості.

Ключові слова: композиційні матеріали, структура, корозійна стійкість, електронно-променева технологія.

Завдання заміни срібловмісних контактів поставлене перед матеріалознавцями давно, і зумовлене воно відсутністю вітчизняного природного срібла і замкненого промислового технологічного комплексу їх отримання хоча б по одній з можливих технологій. Для дугогасних камер можуть використовуватися композиційні матеріали на основі міді, отримані з використанням методів порошкової металургії. Такі матеріали повинні забезпечувати тривалу (без порушення вакууму) експлуатацію контактів. Один із чинників, що цьому перешкоджають, – домішки, вміст яких у порошкових композитах великий. Спосіб, що істотно знижує їх вміст, – плазово-дуговий перепад. Проте застосування методу плазово-дугового перепаду вимагає створення спеціалізованого устаткування й сертифікованих вихідних матеріалів.

Останнім часом широке використання знайшов метод електронно-променевого випаровування та подальшої конденсації у вакуумі як один з технологічних прийомів наплення, який забезпечує отримання композиційних матеріалів при високошвидкісній консолідації у вакуумі. Випаровування та подальша конденсація у вакуумі пов'язана з використанням фізико-технологічних властивостей електронного променя [1]. Метод високошвидкісного випаровування металевих і неметалевих матеріалів має широке застосування не тільки для осадження різних типів покриттів на лопатки газових турбін, але і для отримання різного роду композиційних матеріалів (КМ). Один із перспективних напрямків застосування такої технології – створення багатокомпонентних КМ, призначених для підвищення корозійної й ерозійної стійкості електричних контактів комутаційних апаратів. Завдяки поєднанню таких властивостей як жаростійкість і достатньо висока електропровідність КМ на основі тугоплавких металів і міді знаходять

широке застосування для вимикачів високої напруги розрахованих на використання в якості контактів комутаційних систем.

У роботі досліджена структура і фізико-хімічні властивості конденсованих із парової фази композиційних матеріалів Cu-W для виготовлення електричних контактів.

Композиційні матеріали Cu-W отримували на стаціонарній підкладці, виготовленій із Ст3, розміром 250x220x10 мм за температури 900 ± 30 °С методом електронно-променевого випаровування та подальшої конденсації у вакуумі [2]. Технологічна схема отримання КМ Cu-W наведена на рис. 1.

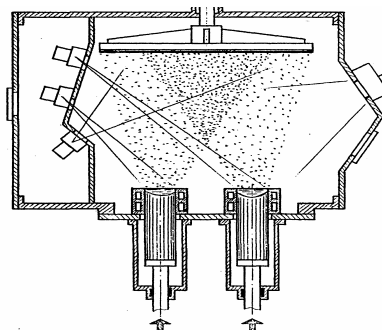


Рис. 1. Схема отримання композиційних матеріалів Cu-W

Зображена технологічна схема дозволила формувати конденсовані композиції Cu-W, з градієнтом по концентрації вольфраму від 0 до 32,98 % (мас.).

Для вивчення структури і фізико-хімічних властивостей отриманих конденсатів у роботі використовували такі методи дослідження: макро- і мікроструктурний аналізи із застосуванням оптичної й електронної скануючої мікроскопії; рентгеноспектральний аналіз мікрооб'ємів структури конденсату; методи електроопору, мікродюретричний, механічних випробувань на розтягування за кімнатної (293 К) і підвищеної (873 К) температур; метод вимірювання гарячої твердості в інтервалі температур 293-1073 К. Досліджували плоскі

зразки розмірами від 10x10x100 мм до 10x10x5 мм, зумовленими вимогами того або іншого методу, пристосувань для аналізу. Вивчали поверхню, розріз зразків, перпендикулярний поверхні осадження композиційного матеріалу, а також злами розривних зразків після випробування на розтягування. Для випробування на гарячу твердість готували зразки відповідно до вимог методики [3]. Корозійну стійкість конденсатів досліджували гравіметричним методом [4]. Зразки площею 100 мм² після попередньої обробки поміщали в корозійне середовище (воду) на 100 годин. Контроль за зміною маси зразків здійснювали через кожні 20 годин. Дослідження проводили у статичному режимі. Гравіметричні дослідження доповнювали визначенням складу корозійного середовища до і після проведення корозійних випробувань.

Експериментальна частина

Для парофазних конденсатів на основі міді та тугоплавких складових (молібдену) характерні технологічні дефекти [5]. Один з них – стрижні, утворення яких – це результат спотворення фронту конденсації на частинках розділового шару з фториду кальцію, що наноситься на підкладку для конденсату і на викидах крапель молібдену з розплавленої ванни. Частинки на підкладці і ті, що потрапляють на поверхню конденсату на різних стадіях процесу з розплавленої ванни зумовлюють різну довжину стрижнів, які повсюдно мають межі, послаблені домішками. Такі межі істотно знижують механічні властивості конденсату під час випробування на розтягування. У зв'язку з цим оптимізація технологічних умов отримання мідно-вольфрамового конденсату була направлена на зниження вірогідності викидів розплаву тугоплавкого металу і стосувалася таких чинників: якості вихідних складових розділового шару, умов його формування, режиму і стабільності параметрів нагріву вольфрамової ванни.

Проведені контрольні дослідження структури показали, що досягнуте істотне зниження кількості викидів, які реєструються на одному квадратному міліметрі шліфа: з 1–3 для мідно-

молібденового конденсату до 0,1 на тій самій площі матеріалу Cu–W. Основна частина стрижнів пов'язана зі станом поверхні підкладки. Саме це визначає їх довжину, рівну товщині конденсату, і характер впливу на механічні властивості матеріалу.

Мікроструктура і фізико-хімічні властивості мідно-вольфрамових конденсатів вивчалися для декількох складів із вмістом вольфраму від 0,64 до 32,98 % (мас.) (табл.1).

Використання різних методів мікроструктурного аналізу показало, що найрезультативніший із них для мідно-вольфрамового конденсату – скануюча електронна мікроскопія зразків (без попереднього травлення зразків) у режимі "Сompo". Під час дослідження об'єкта у відображених електронах контрастність зображення посилюється зі збільшенням концентрації вольфраму в матеріалі.

Установлено, що конденсати при концентрації вольфраму до 1% мають однорідну структуру. При великих концентраціях вольфраму КМ мають шарувату структуру, причому зі збільшенням вмісту вольфраму в зразках шаруватість виявляється виразніше (рис.2).

Переважаючий морфологічний тип структури шарів – полігональний. Стовбчата характерна для технологічних шарів, збагачених міддю біля самої підкладки. Зі зростанням вмісту вольфраму в конденсаті виникає неоднорідність його розподілу (рис.3).

Така неоднорідність виявляється у вигляді концентраційних "згустків", які, як можна припустити, є зародками для утворення нової стовбчатої структури. У композитах із вмістом вольфраму до 20,39 % ці стовбці (конусоподібні з сфероїдальними вершинами) дискретні.

За збільшення вмісту вольфраму в конденсаті до 32,98 % вони стають безперервними, їх частка в розрізі зразків росте, а довжина виявляється рівною товщині макрошарів або самого конденсату (рис. 4).

Незалежно від розміру стовбця конденсат у ділянці вершини конуса збагачений вольфрамом і, мабуть, домішками, що перешкоджають його подальшому зростанню. Вміст вольфраму в цій ділянці, за даними рентгено-спектрального аналізу, може досягати 55 %.

Таблиця 1

Хімічний склад мідно-вольфрамових конденсатів							
№ зразка		1	2	3	4	5	6
Склад конденсату	вольфрам	0,64	3,57	8,27	15,23	20,39	32,98
	мідь	решта	решта	решта	решта	решта	решта

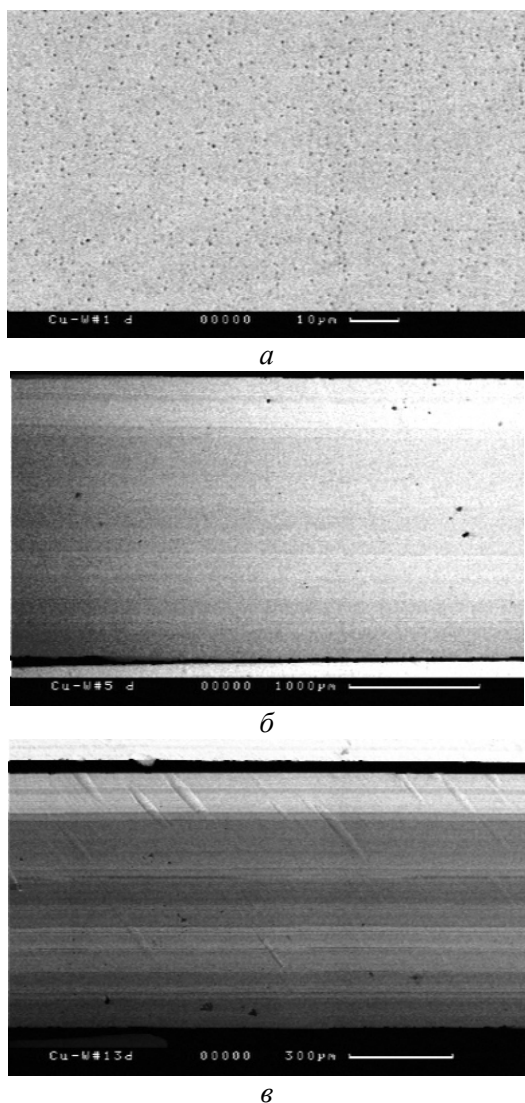


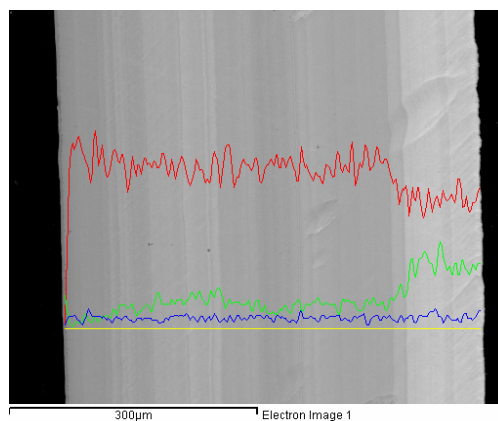
Рис. 2. Структура КМ Cu-W: а – 0,64 %; б – 3,57 % W; в–20,39 % W

Розмір частинок, з яких складаються стовбці, менше 1 мкм (рис. 5 а, б).

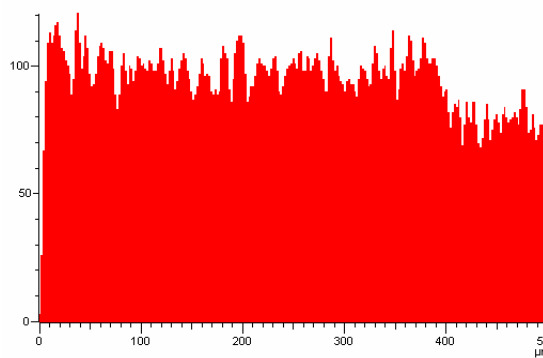
Результати рентгенофазового аналізу показали, що інтенсивність дифракційних ліній складової на основі вольфраму з ОЦК кристалічною решіткою і на основі міді з ГЦК кристалічною решіткою змінюється відповідно до складу композиції. При вмісті вольфраму більше 20% (мас.) спостерігається зсув ліній вольфраму в бік великих кутів і їх розширення. Ці особливості дифракційного спектра можуть бути зумовлені дисперсністю складової на основі вольфраму і домішок.

У зв'язку з такою зміною структури поверхня конденсату стає або локально хвилюподібною, або бугристою, на що впливає відстань сфероїдальних вершин стовбців від поверхні конденсату (рис. 5 в, г).

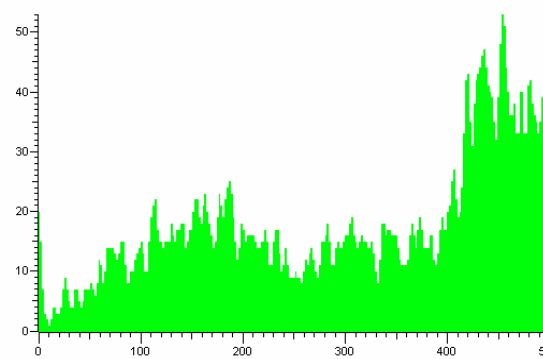
Згідно з експериментальними даними, електропровідність зразків з підвищенням вмісту вольфраму в них закономірно падає,



а



б



в

Рис. 3. Розподіл міді (б) і вольфраму (в) в КМ Cu-15,23 % W

наприклад, при вмісті вольфраму ~10% (мас.) складає 80% від електропровідності чистої міді.

Також змінюються механічні властивості під час випробування конденсату на розтяг: межі плинності та міцності ростуть, характеристики пластичності знижуються із збільшенням вмісту вольфраму в КМ (рис. 6).

Як видно з рис. 6, залежності межі міцності σ_b , межі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного подовження δ від концентрації вольфраму мають монотонний характер. Спостерігається збільшення значень σ_b і $\sigma_{0,2}$ зі зростанням вмісту W і зниження δ від 30,2 % до 2,2 % за концентрації останнього ~32,98 % (мас.).

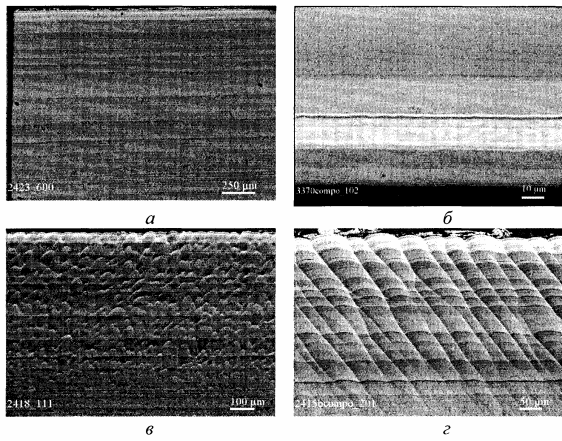


Рис. 4. Структура зразків КМ Cu–W з різним вмістом вольфраму, % (мас.): а - шарувата (3,57); б - шарувата із слідами локального збагачення W (8,27); в - конусоподібна (15,23); г - стовбчата (32,98)

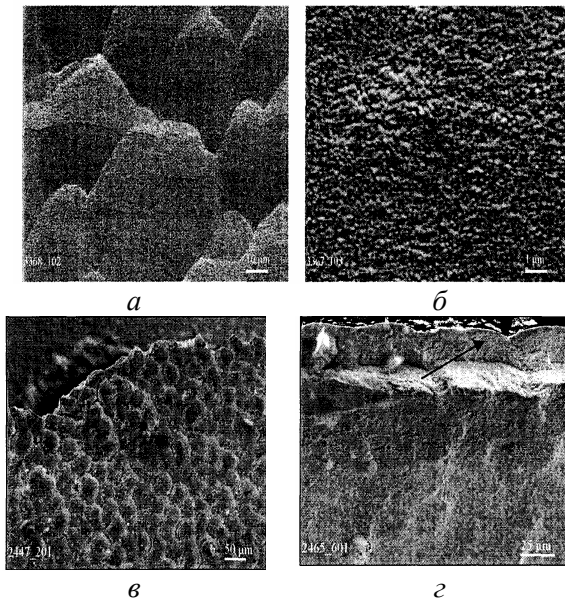


Рис.5. Особливості структури конденсату Cu–32,98 % W у вершині стовбців - а, б; поверхня конденсату (вказана стрілкою) - в, г

Якісно подібні залежності механічних властивостей отримані на композиційних матеріалах Cu–W за температури 873 К після вакуумного відпалювання зразків за температури 1173 К протягом 1 години (рис. 7).

При цьому спостерігається значне зниження характеристик міцності (у 4-5 разів) і пластичності (в 5–10 разів) у порівнянні з таким самим станом матеріалів за кімнатної температури.

Особливості руйнування зразків з мідно-вольфрамового конденсату корелюють із змінами їх складу і морфології. У всьому діапазоні складів спостерігається руйнування зразків відривом.

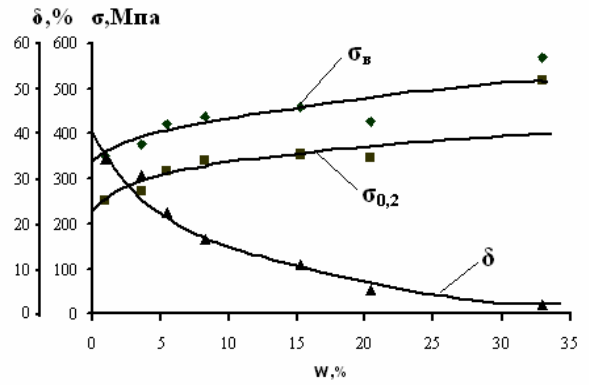


Рис.6. Залежність межі міцності $\sigma_{\text{в}}$, межі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного подовження δ конденсованих композиційних матеріалів Cu–W від вмісту вольфраму (після вакуумного відпалювання 1173 К, 1 година) за температури 293 К

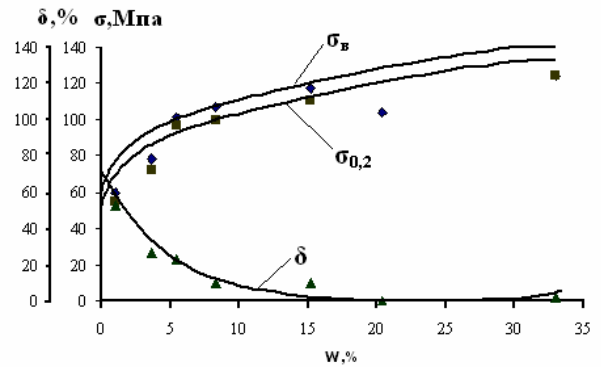


Рис. 7. Залежність межі міцності $\sigma_{\text{в}}$, межі текучості $\sigma_{0,2}$ і відносного подовження δ конденсованих композиційних матеріалів Cu–W від вмісту вольфраму (після вакуумного відпалювання 1173К, 1 година) при температурі 873К

Для зразків № 1-2 (табл. 1) відповідно до збагачення вольфрамом поверхневих шарів конденсату, звернених до ванни, характерне крихке хвилеподібне руйнування та відшарування, при тому що об'єм матеріалу деформується з великими відносним подовженням і поперечним звуженням, а руйнування відбувається шляхом утворення та злиття пор (рис. 8).

Зменшення пластичності зразків (15,23 ÷ 20,39 %), що спостерігається, зумовлене впливом дефектів типу "стрижнів", які пронизують усю товщину конденсату (рис. 9,а). Падіння міцності та пластичності при підвищенні вмісту вольфраму (вище 20,39%) корелює з особливостями поведінки нової структури: із збільшенням її об'єму зростає роль квазікрихкого по тілу стовбців і крихкого руйнування уздовж меж структурних складових. Як завжди в'язко руйнується макрошар, збагачений міддю, що утворюється на підкладці, на яку конденсуються пари металів. На зміну властивостей впливають і ослаблені домішками межі роз-

поділу макрошарів і стрижнів, які слугують або джерелами руйнування, або визначають напрям руху тріщини долома (рис. 9,б).

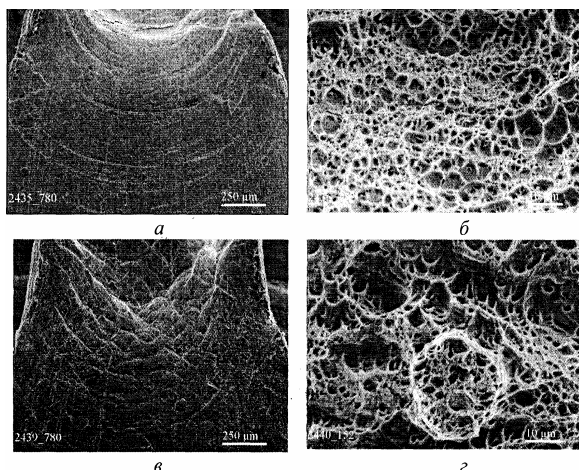


Рис. 8. Особливості руйнування конденсату Cu–3,57 % W під час випробування на розтягування: а, в – бічна поверхня; б, г – злам з ознаками в'язкого руйнування

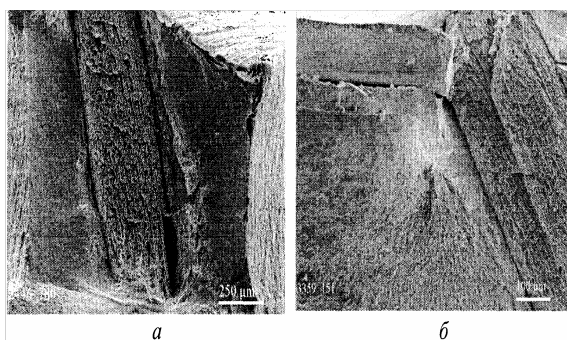


Рис. 9. Дефекти структури у зламах зразків: а – стрижень у зламі зразка (8,27 % W); б – межа стрижня та шарів у зламі зразка як джерела руйнування (32,98 % W)

Відомо, що для матеріалів на основі міді властивий провал пластичності, зумовлений окрихчучим впливом домішок на межі зерен. Для мідно-молібденового КМ такий провал пластичності встановлений в інтервалі температур (773÷973 К) [5]. Випробування зразків із КМ на основі вольфраму і міді за температури 873 К дозволило встановити зростання характеристик міцності, хоча й істотно менше (в 4÷5 рази), ніж для тих самих композитів за кімнатної температури. Пластичність зразків і особливо рівномірне подовження в цих умовах випробування падають (рис. 7), проте схильність до шийкоутворення при вмісті вольфраму до 8,27 % зберігається. Отримані результати не суперечать відомим уявленням про фізичну природу рівномірного подовження, його зв'язку з деформаційним зміцненням і шийкоутворенням, а саме: шийка у зразку утворюється тоді, коли у випадково виниклому

локальному звуженні зразка зростання діючої напруги, не компенсується деформаційним зміцненням і підвищенням напруги перебігу внаслідок збільшення швидкості деформації [6]. Отже, можна зробити висновок, що за 873 К відбувається значна втрата механічних властивостей, про що і свідчить деяке залишкове поперечне звуження зразків.

Результати вимірювання гарячої твердості для конденсованого КМ мідь–вольфрам при вмісті вольфраму 0,64–3,57 % (мас.) наведені на рис. 10. Із температурних залежностей видно, що темп зменшення твердості конденсатів різних складів практично один і той самий.

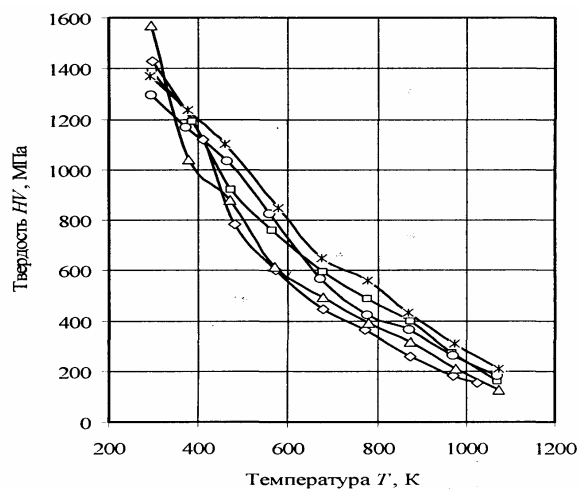


Рис. 10. Температурні залежності твердості КМ мідь–вольфрам у діапазоні температур 290÷ 1070 К із різним вмістом вольфраму, %(мас): ◇–0,64; □–0,97; △–1,47; ○–2,63; ×–3,75

Деяка відмінність початкової твердості зразків і розбіг їх значень в інтервалі температур випробування зумовлені неоднорідністю складу останніх шарів, прилеглих до ванни, і коливаннями температури випробування.

Оскільки руйнування контактів відбувається не тільки під час роботи в режимі замикання–розмикання, але і в неробочому стані під дією навколишнього середовища, нами проведено гравіметричні корозійні дослідження КМ мідь–вольфрам у воді, що імітує 100 % вологість відповідно до ГОСТ 25927–81.

Як відомо, причина корозії металів і сплавів полягає в їх термодинамічній нестабільності в умовах дії навколишнього середовища. Процес корозії супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса системи (ΔG), що свідчить про більшу термодинамічну стійкість продуктів корозії в порівнянні з металами і сплавами. Рентгенографічний аналіз показав, що у процесі протікання корозії КМ Cu–W в атмосферних умовах на поверхні

конденсатів утворюються продукти корозії у вигляді оксидів міді та вольфраму. Проведені нами термодинамічні розрахунки підтверджують вірогідність утворення оксидів:

$$\Delta G (\text{Cu}_2\text{O}) = -29901,95 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G (\text{CuO}) = -12820,40 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G (\text{Cu}) = -9931 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G (\text{WO}_3) = -864,29 \text{ кДж/моль}.$$

З літературних джерел також відомо, що під час використання контактів системи Cu–W продуктами окислення найчастіше є оксиди WO_3 і Cu_2O [6,7]. Дослідження складу поверхні до та після корозійних випробувань показали наявність вмісту кисню від 10 до 31 % на поверхні конденсатів після корозійних випробувань. Водночас наявність кисню на поверхні зразків до корозійних випробувань не зафіксована.

Механізм електрохімічної корозії полягає у виникненні на поверхні металів короткозамкнених мікрогальванічних елементів з різними значеннями мікроЕРС. Ділянки поверхні металів характеризуються різними потенціалами не тільки за наявності різних за електродними потенціалами металів, але й унаслідок різних концентрацій дефектів структури, різних обробок (шорсткості) поверхні, концентрацій домішок, товщини плівок адсорбованої вологи, концентрацій розчиненого кисню у плівках вологи тощо. Тому для КМ мідь–вольфрам можлива наявність мікрогальванопар між міддю та вольфрамом на ділянках збагачених вольфрамом. У цьому випадку відбувається анодна іонізація більш активного металу – вольфраму. На решті ділянок поверхні можливе утворення гальванопар між міддю з іонізацією міді та переходом її іонів у розчин. Про це свідчить аналіз середовища, проведений до і після корозійних випробувань (табл.2).

Як видно з наведених даних, у корозійному середовищі присутні іони міді й вольфраму. Причому зі збільшенням вмісту в композитах Cu–W вольфраму концентрація іонів вольф-

раму в середовищі збільшується, а іонів міді залишається приблизно такою самою. Як і треба було очікувати, найвища концентрація міді в розчині при найменшому вмісті вольфраму у зразках.

Гравіметричні дослідження показали, що в початковий момент корозійних випробувань відбувається незначне зменшення маси зразків усіх складів, зумовлене іонізацією і переходом у розчин іонів міді та вольфраму. Після 20 годин випробувань починається збільшення маси зразків, причому з підвищенням концентрації вольфраму в композитах Cu–W процес стає інтенсивнішим (рис. 11).

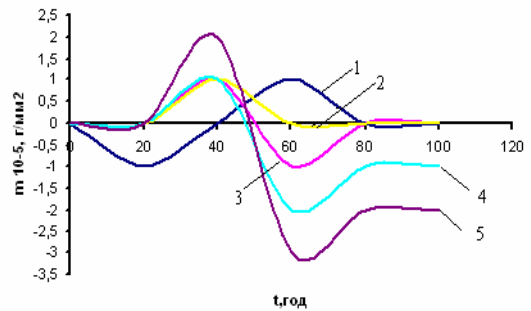


Рис. 11. Гравіметричні залежності КМ Cu–W з різним вмістом вольфраму, % (мас.): 1 – 0,64; 2 – 8,27; 3 – 15,23; 4 – 20,39; 5 – 32,98

Це пов'язано з тим, що концентрація іонів металу в розчині не може зростати безмежно, у зв'язку з утворенням обмежено розчинних сполук: оксидів міді та вольфраму. Крім того, зі збільшенням концентрації вольфраму в композитах можливе також утворення малорозчинних солей: вольфраматів міді. Отже, нарощування плівки, утвореної з малорозчинних сполук, стає інтенсивніше за збільшення концентрації вольфраму в композитах, а маса зразків відповідно стає більшою. Утворена плівка екранує поверхню металу, дифузійні обмеження анодної реакції при цьому поглиблюються, а швидкість корозії знижується.

Таблиця 2

Склад корозійного середовища до і після корозійних випробувань

Склад композитів, % (мас.)		Вміст у воді після корозійних досліджень	
W	Cu	Cu, мг/л	W, мг/л
0,64	решта	1,299	0,003
3,57	решта	0,924	0,006
8,27	решта	0,788	0,014
15,23	решта	0,687	0,016
20,39	решта	0,704	0,018
32,98	решта	0,750	0,209
Вихідна вода (до випробувань)		0,014	0,000

Під час руйнування металів у природних атмосферних умовах на катоді протікає реакція кисневої деполяризації. Зважаючи на малу розчинність кисню у воді (приблизно 0,008 г/л), під час протікання цієї реакції виникають дифузійні обмеження. Тому швидкість корозії з кисневою деполяризацією обмежується швидкістю подачі молекул кисню до поверхні кородуючого металу. Це також одна із причин гальмування корозійного процесу.

Про зниження швидкості протікання корозійних процесів свідчать дослідження структури зразків з різним вмістом вольфраму до і після корозійних випробувань (рис. 12).

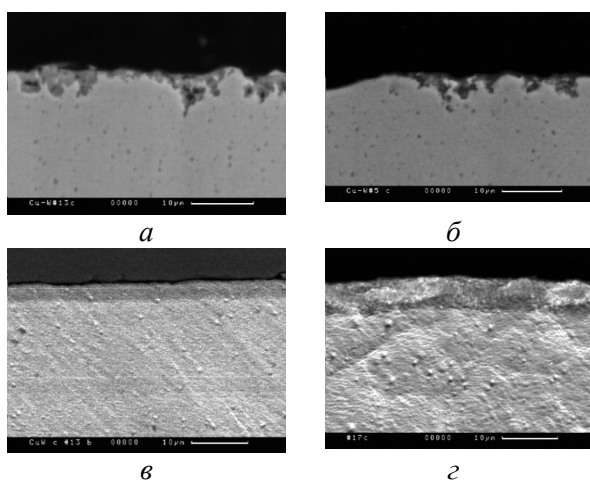


Рис. 12. Руйнування композитів при вмісті вольфраму, % (мас.): а, б – 3,57; в – 15,23; г – 32,98

Характер руйнування композитів при вмісті молібдену до 3, 57 % (мас.) однаковий (рис.12 а,б). Корозійні процеси спостерігається переважно на тих ділянках, на яких присутні дефекти структури. При концентраціях вольфраму 15, 23 – 32,98 %(мас.) корозія не зафіксована (рис. 12 в,г)

Висновки

Проведено дослідження хімічного складу, структури і властивостей композиційних матеріалів мідь-вольфрам, отриманих методом електронно-променевого випаровування та послідувочої конденсації в вакуумі. Показано, що мідно-вольфрамовий конденсат – шаруватий градієнтний матеріал, морфологічні особливості якого змінюються за збільшення в ньому вмісту вольфраму. При вмісті вольфраму до 3,57 % конденсат – композиційний матеріал, в якому частинки складової на основі вольфраму рівномірно розподіляються в матриці шарів на основі міді. При більшому вмісті вольфраму в шарах композиту виникають його концентраційні "згустки",

скупчення дисперсних частинок розміром менше мікрона, які сприяють утворенню анізотропних (спочатку дискретних, а потім безперервних у межах макрошарів або конденсату) стовбців у вигляді усічених конусів зі сфероїдальними вершинами. Ріст таких конусів, що межують із складовою на основі міді, завершується при вмісті вольфраму 32,98 %.

Твердість і характеристики міцності конденсату під час випробування на розтяг підвищуються, характеристики пластичності, електропровідність знижуються за збільшення в ньому вмісту вольфраму. Дефекти структури: межі стрижнів, шарів з адсорбованими на них домішками, погіршують контактну взаємодію складових, знижують властивості конденсату, сприяючи руйнуванню як на стадії формування джерела, так і на стадії долома зразків.

Гравіметричним аналізом і мікроскопічними дослідженнями встановлено, що корозійна стійкість КМ на основі міді та вольфраму підвищується зі збільшенням концентрації вольфраму в зразках.

Література

1. Зуев И. В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии. – М.: МЭИ, 1998. – 162 с.
2. Мовчан Б.А, Малащенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наук.думка, 1983. – 230 с.
3. Алексюк М. М., Борисенко В. А., Кращенко В. П. Механические испытания при высоких температурах. – К.: Наук, думка, 1980. — 208 с.
4. Унифицированная методика лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии в водных системах. – Рига: Ин-т неорг. химии АН Литв. ССР, 1980. – 29 с.
5. Гречанюк Н. И., Осокин В. А., Гречанюк И. Н. и др. Основы электронно - лучевой технологии получения материалов для электрических контактов. Их структура свойства Сообщение 2 // Современная электрометаллургия. – 2006. – №2. –С. 9–19.
6. Материалы в приборостроении и автоматике: Справ. /Под ред. Ю. М. Пятина.–М.: Машиностроение, 1982. –527 с.
7. Slade P.G. Arc erosion of tungsten Based contact Materials. A review // Int.j.of Refractory & Hard Metals. – 1986. – V.5. – N4. – P. 208– 214.

Summary

Denisenko V.A., Minakova R.V., Grechanyuk V.G., Grechanyuk I.M.

A structure and physical and chemical properties of materials of compositions is on the basis of copper and tungsten, got the method by electron beam evaporation

A structure, mechanical properties and corrosive firmness of compositions materials Cu–W, which are used for electric contacts, is studied. Influencing of concentration of tungsten is shown in composition on these properties.

Виготовлення плівок наночастинок кадмій телуриду, впроваджених у полімерну матрицю, за допомогою установки автоматизованого пошарового осадження

© Халавка Ю.Б., Копач О.В., Струтинський В. М., Щербак Л.П.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Сконструйовано та розроблено автоматизовану установку для пошарового нанесення наночастинок напівпровідників на тверду підкладку. Методами оптичної, атомно-силової мікроскопії та спектроскопії встановлено структуру плівок і показано, що отримані плівки поліелектроліт-CdTe зберігають після осадження квантово-розмірні ефекти. Вивчено вплив кислотності та концентрацій поліелектроліту на оптичні властивості та стабільність плівок.

Ключові слова: пошарове осадження наночастинок, кадмій телурид, наночастинок, квантово-розмірні ефекти.

Проведені в останні два десятиліття широкомасштабні дослідження напівпровідникових частинок з розмірами нанометрового діапазону виявили властивості, що сильно відрізняються від тих, якими при одному і тому ж хімічному складі володіють більші утворення, зокрема макрочастинки з розмірами близько 10^{-5} - 10^{-6} м, а також масивних твердих тіл, що складаються з них [1]. Водночас для практичного застосування таких матеріалів, необхідно розробити ефективну методику їх впровадження з розчину в тверду матрицю. Один із можливих підходів до розв'язання проблеми – одержання шарів полімер-наночастинок на поверхні підкладки-носія.

У 1993 році Геро Дешер та Юрій Львов опублікували методику пошарового осадження плівок із розчинів, яка в іноземній літературі отримала назву *layer-by-layer (LBL) deposition*. Суть методу полягає в послідовній адсорбції мономолекулярних шарів протилежно заряджених лінійних полііонів [2, 3]. Перші дослідження зроблено саме для поліелектролітів. Подальший розвиток методу дозволяє отримати також моношари з багатьма іншими зарядженими компонентами, такими як біологічні макромолекули (протеїни, ензими, нуклеїнові кислоти) та неорганічні макроіони. Пізніше метод LBL було запропоновано для утворення шарів поліелектроліт-наночастинок, що відкрило принципово нові можливості одержання органо-неорганічних багатошарових систем із практично необмеженим потенціалом для конструювання супрамолекулярних функціональних матеріалів [4].

Рушійна сила формування таких плівок у першому наближенні – електростатична взаємодія протилежно заряджених компонентів системи на поверхні субстрату, а отже, може бути використана для більшості низько-

розмірних об'єктів, що в розчинах володіють зарядом. Зокрема, для нанокристалів напівпровідників (CdS, PbS, TiO₂, CdSe, CdTe, MoS₂ та інші) в останні роки вже одержано такі структури [5, 6]. За методикою LBL, тонкі плівки нанокристали CdTe/полімер уперше отримали Гао зі співробітниками [7, 8]. При цьому використано “класичну” схему, описану вище (вільно самоорганізовані плівки). Згодом ті ж автори запропонували видозмінений варіант LBL – *electric field directed layer-by-layer assembly (EFDLA)* [9-11]. В технології EFDLA вільна електростатична самоорганізація доповнюється електрофоретичним осадженням нанокристалів на поверхню субстрату. Нещодавно продемонстровано можливість використання отриманих у такий спосіб LBL структур на основі CdTe в якості світловодів [12].

Головні особливості LBL технології такі:

- Процес саморегульований, тобто під час кожної стадії адсорбції відбувається перезарядка поверхні та в результаті утворюються, як правило, лише моношари.
- Техніка LBL може використовуватися під час виготовлення зразків для АСМ мікроскопії [13].
- Середня товщина шарів у більшості випадків прямо пропорційна кількості моношарів і у такий спосіб може регулюватися. Крім того, товщина моношарів залежить від конформації молекул, яка може легко змінюватися введенням у розчин електролітів, зміною рН тощо.
- Мультишарова адсорбція відносно повільна (10-30 хв/моношар), виготовлення зразків з високим вмістом наноматеріалу – тривалий процес. Наприклад, нанесення 20 шарів триває близько 10 годин, що зумовлює необхідність автоматизації цього процесу.

У цій роботі демонструємо просту у використанні установку автоматичного нанесення плівок, розроблену на кафедрі неорганічної хімії, та її застосування для вивчення впливу рН і концентрації полімеру на процес нанесення плівок полімер-наночастинка.

Експериментальна частина

Загальний вигляд створеної на кафедрі неорганічної хімії автоматизованої установки для послідовного нанесення з розчину моношарів наночастинок CdTe на тверду підкладку наведено на рис.1.

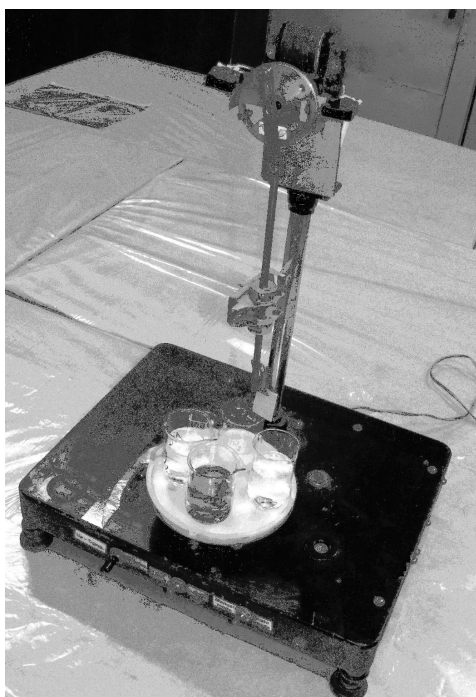


Рис. 1. Установка для пошарового нанесення тонких плівок, розроблена співробітниками кафедри неорганічної хімії

Основні частини установки: механізм зміни розчинів, механізм піднімання та опускання підкладки і система керування та супряження із LPT (Line Print Terminal) портом IBM-сумісного комп'ютера. Механізм зміни розчинів дозволяє встановити одну з чотирьох посудин з розчином, необхідним для даного етапу осадження. Він являє собою реверсивний двигун із закріпленою на валу основою, яка має 4 фіксовані положення для ємностей із робочими розчинами. Механізм піднімання та опускання підкладки забезпечує піднімання та опускання підкладки і складається із двигуна, на валу якого закріплена основа кривошипно-шатунного механізму. Для фіксування положення шатуна у верхній і нижній мертвій точці механізм обладнаний 2 датчиками.

Система керування та супряження із IBM-сумісним комп'ютером дозволяє керувати пристроєм як у ручному, так і в автоматичному режимі. В ручному режимі можна змінювати посудину з розчином і керувати положенням підкладки. В автоматичному режимі керування процесом реалізується за допомогою спеціально розробленого для такої установки програмного забезпечення, яке дозволяє виконувати такі операції: зміна розчину, піднімання підкладки, опускання підкладки та задавання часової витримки для певного процесу. Задаючи послідовність проведення цих операцій, можливо реалізувати різні режими процесу осадження за умови великого числа циклів без подальшого втручання експериментатора.

Алгоритм проведення процесу, кількість циклів осадження та алгоритм фінальних стадій процесу записуються у конфігураційному файлі, який можна редагувати будь-яким текстовим редактором. При запуску програми вказується, у якому файлі записано алгоритм проведення процесу. Такий спосіб дозволяє зберігати різні алгоритми процедури осадження в окремих файлах і відкидає необхідність його заведення кожного разу при запуску програми. За бажанням користувача, у окремий файл може бути записаний протокол проведення процесу, що дає змогу перевірити правильність проведення процесу на кожній стадії.

Мінімальні вимоги до комп'ютера: IBM-сумісний комп'ютер з 80286 процесором, вільний LPT-порт, операційна система MS-DOS 5.0.

Методика нанесення плівок полімер-наночастинка

Для осадження плівок використовували колоїдні розчини нанокристалів CdTe із концентрацією $(1-5) \cdot 10^{-3}$ М (у перерахунку на Te^{2-}). У ролі полікатіонної складової композитних плівок використано поліелектроліт виробництва фірми Aldrich – полідіалілдиметил-амоній хлорид (ПДДА) з молекулярною масою $M = 200000$ (рис.2). Для осадження полімеру використовувався його водний розчин із концентрацією 0,5 - 2,5% з кроком 0,5%, що становить 0,05-0,25 М у перерахунку на мономери.

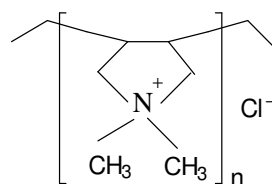


Рис. 2. Структурна формула полімеру ПДДА

Для дослідження впливу рН на формування плівок рН розчинів ПДДА варіювалося від 7 до 11 з кроком 1 за допомогою розчинів NaOH та HCl.

Для приготування розчинів нанокристалів CdTe використовувалася деіонізована вода; полімерів і промивки пластин під час осадження – дистильована вода.

Плівки осаджувалися на скляні підкладки. Підкладки перед осадженням відмивалися так: спочатку механічне очищення, після цього промивка дистильованою водою, витримування у хромовій суміші 10 хв із наступною промивкою в дистильованій воді. Витримка у свіжій суміші “піранья” (конц. H₂SO₄ марки «х. ч.» та 30% H₂O₂ марки «ч. д. а.» взяті у об’ємному співвідношенні 3:1) тривала протягом 20-30 хвилин. Метою промивки в суміші “піранья” було гідроксилювання поверхні, результат якого – створення значного негативного поверхневого заряду, що сприяє адсорбції полікатиону з водного розчину.

Для осадження тонких плівок в автоматичному режимі за допомогою оригінальної установки (рис.1) використана така схема:

- 1.Адсорбційне нанесення мономолекулярного шару полікатиона (ПДДА) на підготовлену поверхню пластинки шляхом вертикального занурення підкладок у розчин полікатиона на 10 хвилин.
- 2.Промивання пластинки від надлишку молекул полімеру в деіонізованій воді шляхом двох послідовних занурень і витримки протягом 1 хвилини пластинок в емності з водою об’ємом 50-70 мл.
- 3.Адсорбційне нанесення моночастинкового шару нанокристалів CdTe на попередньо осаджений моношар полімеру шляхом вертикального занурення підкладок у розчин нанокристалів CdTe на 10-15 хвилин.

Багаторазове циклічне повторення операцій (1-3) дозволяє отримати плівку із заданою товщиною та кількістю бішарів (подвійних шарів). Плівки осаджувалися одночасно на обидва боки пластинок.

Кількість бішарів і термін витримки в розчинах нано-CdTe, полімеру, промивка у воді задавалися програмно. Кількість нанесених бішарів становила 20 і 30.

Атомно-силову мікроскопію отриманих плівок проведено за допомогою установки Digital Instrument Nanoscope III. Визначення оптичної густини розчинів проводили на спектрофотометрі КФК-3 у кварцових кюветах товщиною 0,5 см. Для порівняння використовували деіонізовану воду. Оптичну густину

вимірювали в діапазоні 410-600 нм. Для дослідження оптичних властивостей плівок використовувався також спектрофотометр МДР-4.

Результати та обговорення Вивчення впливу рН та концентрації полімеру на процес формування плівок

Осадження плівок базувалося на технології послідовної пошарової адсорбції протилежно заряджених компонентів на поверхні субстрату. Нанокристали CdTe в колоїдному розчині мають негативний поверхневий заряд, зумовлений дисоціацією карбоксильних груп молекул стабілізатора – тіогліколевої кислоти-ТГК (рис. 3). Це дозволило використати стабілізовані ТГК і цистеїном нанокристали як негативно заряджений компонент плівки.

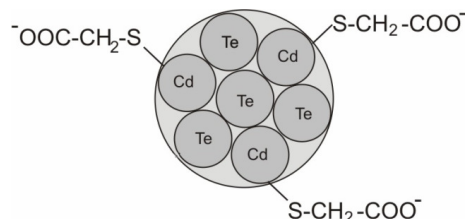


Рис. 3. Схематична будова нанокристалу CdTe, стабілізованого тіогліколевою кислотою

Для одержання плівок використали суміш двох свіжоприготовлених розчинів, стабілізованих ТГК наночастинок CdTe, підданих термообробці при 100°C протягом 2 годин. Ці розчини змішувалися з утворенням третього об’ємом 400 мл. Спектри поглинання вихідних розчинів і утвореного на їх основі третього наведено на рис. 4.

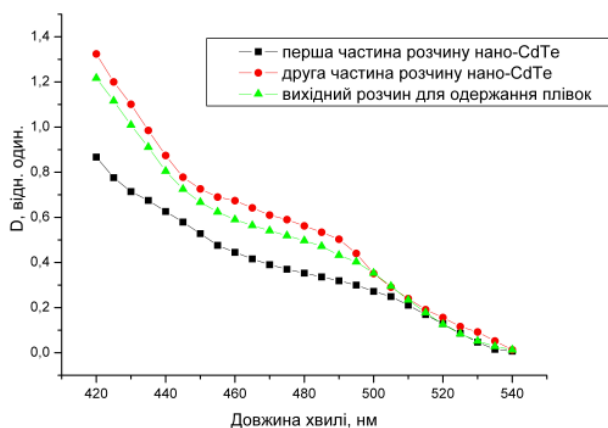


Рис. 4. Спектри поглинання вихідних розчинів нано-CdTe, взятих для одержання тонких багатшарових плівок ПДДА/нано-CdTe

Вплив концентрації полімеру на формування плівок

Для вивчення впливу концентрації полімеру на властивості плівок використано

розчини полімеру концентрацій 1, 2, 3%. Одержано плівки з кількістю бішарів 30.

Спектри поглинання одержаних плівок наведено на рис. 5.

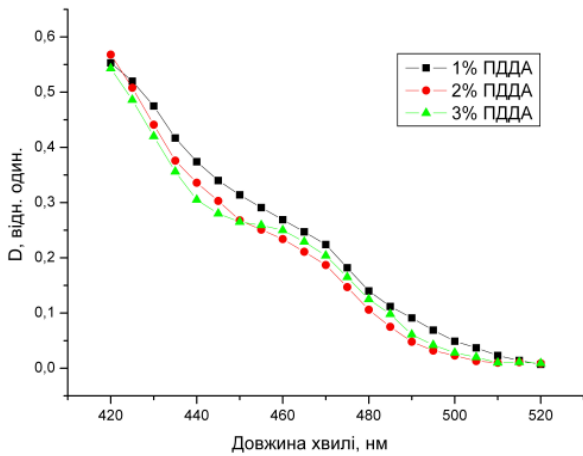


Рис. 5. Спектри поглинання плівок ПДДА/нано-CdTe, осаджених із використання вказаних концентрацій полімеру

Оптичні дослідження композитів показують збереження оптичних властивостей наночастинок кадмій телуриду. Відсутність зсуву спектрів поглинання в довгохвильову область свідчить про те, що наночастинки надійно оточені полімером, і процес осадження не супроводжується їх агрегацією.

Під час використання більш концентрованих розчинів полімеру формування плівок відбувається повільніше (навіть візуально менш інтенсивне забарвлення). При цьому краплини полімеру переносяться в розчин CdTe і відбувається його помутніння та коагуляція наночастинок. Тому використання розчинів полімеру з концентрацією понад 3% недоцільне.

З рис. 5 видно, що використання розчинів із різною концентрацією полімеру майже не впливає на оптичні властивості одержаних плівок. При використанні 3% розчину спостерігається чіткіший пік, що, мабуть, зумовлено кращою адсорбцією нано-CdTe, і кращою їх стабілізацією.

Атестація структури одержаних зразків

За допомогою АСМ мікроскопії отримано зображення моношару ПДДА, а також моношарів ПДДА/нано-CdTe з роздільною здатністю порядку 0.5 нм. Для цих досліджень розчини наносилися на слюдяну підкладку. Вибір слюди пояснюється гідрофільністю її поверхні, що максимально відтворює взаємодію полімер-гідроксильоване скло.

Як видно з рис. 6, полімер утворює на поверхні субстрату рівномірний шар товщи-

ною менше 1 нанометра. Подальше осадження частинок CdTe також проходить рівномірно (рис. 7), хоча зустрічаються певні неоднорідності, зокрема, присутність великих частинок. Товщина одного бішару CdTe-ПДДА становить близько 18 нм.

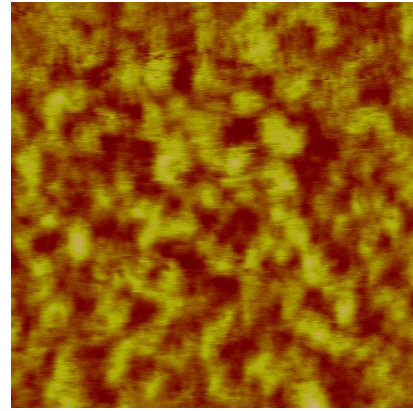


Рис. 6. Зображення в атомно-силової мікроскопії моношару ПДДА, нанесеного на слюдяну підкладку (площа просканованої ділянки 1x1 мкм)

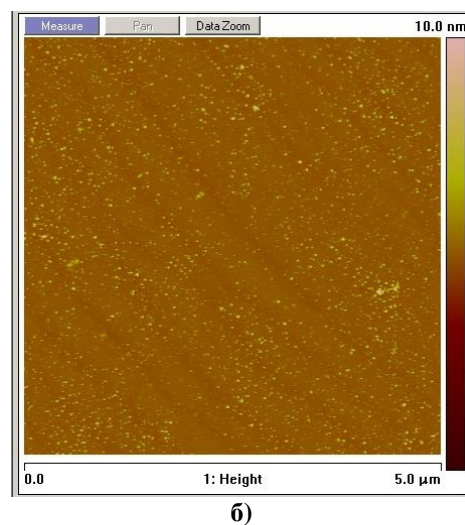
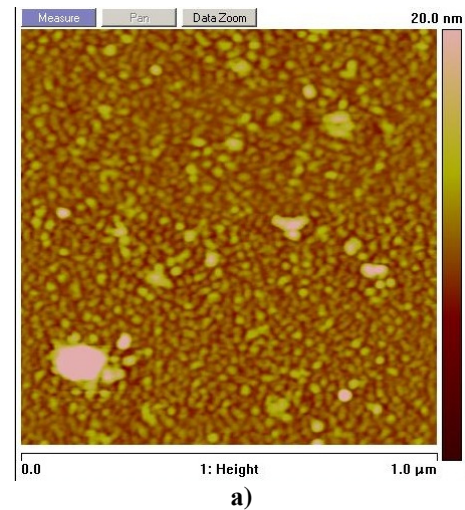
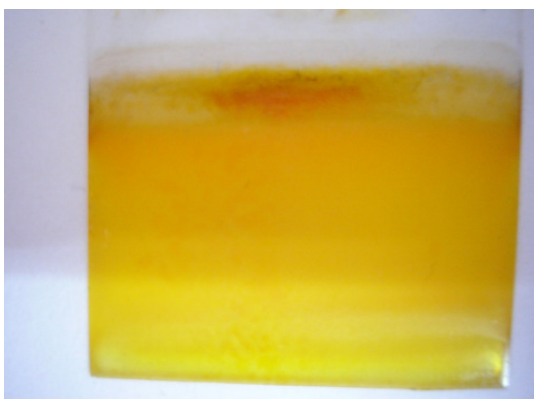
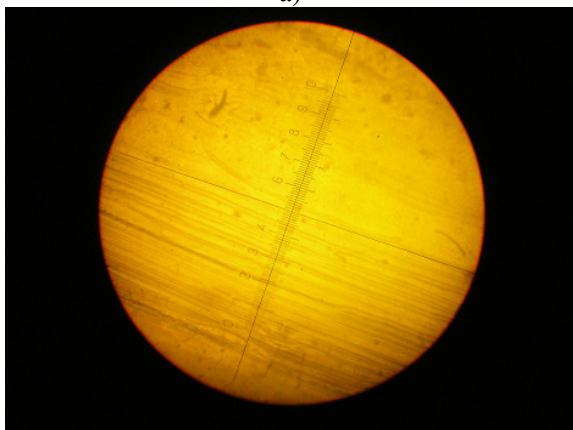


Рис. 7. Картина в АСМ моношару ПДДА/нано-CdTe, нанесеного на слюдяну підкладку. Просканована ділянка: а) 1x1 мкм, б) 5x5 мкм

Про рівномірність осадження плівки та розподіл наночастинок у ній на макрорівні свідчать фотографії зразків, отримані в оптичному мікроскопі Latimet, збільшення 160X (рис. 8).



а)



б)

Рис. 8. Фотографія плівки одержаної методом пошарового нанесення: а) загальний вигляд плівки, б) мікрофотографія шаруватої структури краю плівки

Детальне вивчення структури виявило, що край плівки містить характерні смуги, які розміщені недалеко одна від одної та демонструють перебіг процесу в часі. Це зумовлено тим, що процес нанесення досить тривалий і відбувається випаровування робочих розчинів, що і зумовлює шарувату структуру краю плівки.

Вплив рН розчину полімеру на формування плівок

При концентрації полімеру 2% використано розчини зі значеннями рН 9, 10 та 11. Адсорбційні спектри одержаних тонких багатшарових плівок зображено на рис. 9.

При низьких значеннях рН полімеру (менше, ніж 9) утворюються менш стабільні плівки (як правило, вони чорніють у процесі утворення). При використанні розчинів ППДА зі значеннями рН = 11 утворюються стабільні

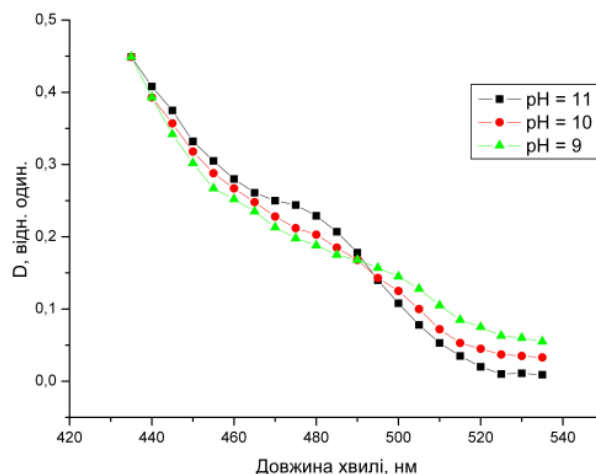


Рис. 9. Спектри поглинання плівок ПДДА-CdTe, приготовлених з використання розчинів полімеру з різним значенням рН

плівки, на кривій спостерігається чіткий пік поглинання, якого немає у вихідному розчині.

Це свідчить про розмір-селективність процесу. При рН = 10 пік розмивається і при рН = 9 пік поглинання взагалі відсутній, що свідчить про меншу стабільність утворених плівок. Плівки, нанесені при рН = 9 і 10, нестабільні і з часом чорніють.

Висновки

У роботі продемонстровано ефективність використання авторської установки для одержання високоякісних плівкових структур нано-CdTe/поліелектроліт. Виявлено, що рН = 11 сприяє утворенню однорідних плівок і підвищує розмір-селективність процесу осадження. Надійність та простота в експлуатації апаратної частини та програмного забезпечення, а також відтворюваність отриманих результатів роблять установку перспективною для використання у наукових дослідженнях та навчальному процесі.

Подяка

Автори висловлюють подяку д-ру Герноту Фрієдбахеру за проведення АСМ-досліджень, В. Бабенцькому та В. Буркту за допомогу у виготовленні установки і проф. Фочуку П.М. за цінні поради та обговорення результатів.

Література

1. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. – 1998. – Т.67, №2. – С. 125 – 139.
2. Lvov Y. M., Decher G., Mohwald. Assembly, layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulphate) and poly(allyamine) // Langmuir. – 1993. – Vol.9, №2. – P.481-486.

3. G. Decher. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites // *Science*. – 1997. – Vol.277. – P.1232-1237.
4. G. Decher, B. Schlenoff. Multilayer thin films. – Wiley-VCH, 2002.–690 p.
5. Kotov N. A., I. Decany, J. H. Fendler. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte – semiconductor nanoparticle composite films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P.13065-13069.
6. P. J. Ollivier, N. I. Kovtyukhova, S. W. Keller, T. E. Mallouk. Self-assembled thin films from lamellar metal disulfides and organic polymers // *Chem. Commun.* – 1998. – P.1563-1564.
7. C. Lesser, M. Gao, S. Kirstein. Highly luminescent thin films from alternating deposition of CdTe nanoparticles and polycations // *Mater. Sci. and Eng. C.* – 1999. – Vol 8-9. – P.159–162.
8. M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, H. Weller. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe self-assembled films // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol.87, №5. – P. 2297-2302.
9. J. Sun, M. Gao, J. Feldmann. Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly of Highly Fluorescent CdTe Nanoparticles // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2002. –Vol.1, №2. – P.133-136.
10. J. Sun, M. Gao, M. Zhu, J. Feldmann, H. Mohwald. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte/CdTe nanocrystal films controlled by electric field // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol.12. – P.1-5.
11. M. Gao, J. Sun, E. Dulkeith, N. Gaponik, U. Lemmer, J. Feldmann. Lateral Patterning of CdTe Nanocrystal Films by the Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly Method // *Langmuir.* – 2002. – Vol.18. – P.4098-4102.
12. J. Roither, S. Pichler, M. V. Kovalenko, and W. Heiss, P. Feychuk and O. Panchuk, J. Allam and B. N. Murdin. Two- and one-dimensional light propagations and gain in layer-by-layer-deposited colloidal nanocrystal waveguides // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 1111-20.
13. Z. Tang, Y. Wang, and N. A. Kotov. Semiconductor Nanoparticles on Solid Substrates: Film Structure, Intermolecular Interactions, and Polyelectrolyte Effects. // *Langmuir.* – 2002. – N.18. – P. 7035-7040.

Summary

Y. Khalavka, O. Kopach, V. Srutynskyy, L. Shcherbak

Preparation of the CdTe nanoparticles-polymer films by the automatic setup for the layer-by-layer deposition

Preparation of composite films of CdTe-nanoparticles and polyelectrolyte on the solid substrate by the automatic setup for the layer-by-layer deposition is described. Structure and optical properties of produced films were studied by AFM, optical microscopy and UV/Vis-spectroscopy. It is shown that CdTe nanoparticles keep their quantum-size properties in produced composite. Influence of pH and polyelectrolyte concentration on the optical properties and stability of films are discussed.

Оптично-спектральні особливості та фотокаталітична дія гетероструктур на основі TiO_2 та CdS , сенсibilізованих бісхіноціаніновими барвниками в реакції відновлення метиленового блакитного

© Кобаса І.М., Кондратьєва І.В., Одосій Л.І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Одержано гетероструктури на основі діоксиду титану та сульфїду кадмію, що містять у своєму складі в якості сенсibilізатора ціаніновий барвник з двома супряженими хромофорами. Встановлена залежність фотокаталітичної активності гетероструктур від їх кількісного складу, оптично-спектральних і енергетичних характеристик.

Ключові слова: гетероструктура, TiO_2 , CdS , бісхіноціаніновий барвник, фотокаталітична активність, сенсibilізація.

Пошук високоактивних фотокаталітичних систем – одне із пріоритетних завдань фотокаталізу, оскільки їх функціонування забезпечує ефективне й економічно доцільне проведення тих чи інших практично важливих процесів. Зокрема, це стосується фотокаталітичного розкладу води, одержання амоніаку з азоту та водню, синтезу цінних органічних речовин тощо [1-5]. Дослідження в цьому напрямку показали перспективність конструювання фотокаталітично активних гетероструктур (ГС), які складаються з напівпровідника-матриці (TiO_2 і CdS) й нанесеного на неї барвника-сенсibilізатора, захищеного плівкою поліепоксипропілкарбазолу (ПЕПК) від вимивання. Важлива умова ефективного функціонування таких фотокаталітичних систем – вибір їх компонентів з такими оптичними, електрофізичними й електрохімічними характеристиками, які забезпечували б термодинамічну вигідність усіх електронних процесів, що призводять до здійснення фотокаталітичного перетворення в умовах опромінення світлом потрібного спектрального діапазону [6, 7]. Однак приведена вище умова не є достатньою, і значний вплив на фотокаталітичні властивості ГС можуть спричиняти також кінетичні, адсорбційні й інші фактори. Отже, для цілеспрямованого дизайну світлочутливих матеріалів із заданими характеристиками і виявлення таких чинників використовують дуже важливий і перспективний підходи – це дослідження фотокаталітичної активності (ФКА) ГС різного кількісного складу у їх поєднанні з вивченням інших властивостей.

У зв'язку з вищесказаним ми отримали ГС, які містять барвник (Б) бісхіноціанінового ряду та TiO_2 або CdS , і провели їх комплексне дослідження, метою якого було встановлення зв'язку між змінами ФКА, а відповідно,

ефективністю сенсibilізуючої дії та змінами спектрів поглинання.

Методика експерименту

Для одержання ГС TiO_2 /Б/ПЕПК та CdS /Б/ПЕПК у роботі використовували напівпровідникові матеріалами: діоксид титану з питомою поверхнею $S_{\text{пит}} = 50,0 \text{ м}^2/\text{г}$, одержаний гідролізом парів TiCl_4 у повітряно-водневому полум'ї за 1170-1370 К і сульфід кадмію марки "ос. ч." з $S_{\text{пит}} = 4,0 \text{ м}^2/\text{г}$, а також бісхіноціаніновий барвник $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_5$ (перхлорат N-(α -бензоїл-п-діетиламіностирил)-4-діетиламіностирил хінолінію), захисний полімер ПЕПК "ч.д.а.", метиленовий блакитний (МБ) "ч.д.а.", 38 % водний розчин формальдегіду й етанол "ч.д.а."

Методика одержання гетероструктур використовувалась аналогічно [8]. Дисперсії напівпровідників обробляли за кімнатної температури спиртовими розчинами барвників концентраціями 10^{-5} моль/л із наступним випаровуванням, що призводить до осадження барвника на частинки напівпровідників. Одержані ГС покривали тонкою плівкою ПЕПК, який захищає їх від розчинення та не заважає електронним взаємодіям із компонентами розчину. Експериментально встановлено, що оптимальним вміст полімеру в ГС – 0,02-0,2 мг/г.

Спектри поглинання досліджених розчинів записали на спектрофотометрі СФ-46. Спектри дифузного відбивання гетероструктур на основі сульфїду кадмію та діоксиду титану з барвниками-сенсibilізаторами були одержані на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) та за допомогою методу Куболки – Мунка трансформовані у спектри поглинання, шляхом розрахунку величин $(1-R)^2/2R$, пропорційних оптичній густині, в яких R – дифузне відбивання за даної довжини хвилі, виражене у відсотках (%).

Фотокаталітичну активність ГС як фотокаталізаторів визначали за швидкістю знебарвлення розчину МБ, що відбувається в результаті його фотокаталітичного відновлення формальдегідом і розраховували за формулою: $\text{ФКА}_{\text{пит.}} = (C_0 \cdot 1000) / (\tau_{1/2} \cdot S_{\text{пит.}} \cdot m)$, де $\text{ФКА}_{\text{пит.}}$ – питома фотокаталітична активність, мг/(мл·хв·м²); C_0 – початкова концентрація розчину МБ, (мг/мл); $\tau_{1/2}$ – час напівзнебарвлення розчину, (хв); $S_{\text{пит.}}$ – питома поверхня зразка, (м²/г); m – маса наважки, (г).

Результати та їх обговорення

Вибір барвника-сенсibilізатора зумовлений тим, що спектри бісхіноціанінів містять по дві інтенсивні смуги поглинання, які охоплюють майже всю видиму область; і цим створюється потенційна можливість використання у фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону. Крім того, проведені нами електрохімічні розрахунки потенціалів окиснення та відновлення бісхіноціанінових барвників [9], дослідження електродних процесів за їх участю [10], а також побудова енергетичних діаграм [11-13] показали, що бісхіноціанінові барвники можна успішно використовувати для конструювання високоактивних фотокаталітичних систем.

Відомо [14, 15], що для будь-якої органічної молекули максимум поглинання та E_{max} залежать від наявності та розташування функціональних груп. Поглинання видимого та ультрафіолетового випромінювання органічними молекулами пов'язано зі збудженням сігма-, пі- та незв'язуючих п-електронів. Ураховуючи це, для дослідження були взяті барвники одного бісхіноціанінового ряду, подібні за структурою та відмінні за функціональними групами.

У зв'язку з вищесказаним у роботі досліджено оптично-спектральні характеристики, а також ФКА одержаних ГС ($\text{TiO}_2/\text{Б}/\text{ПЕПК}$ і $\text{CdS}/\text{Б}/\text{ПЕПК}$) на прикладі бісхіноціанінових барвників. Раніше нами досліджено [9, 10] барвники, які містять гетероциклічний фрагмент – кумариновий цикл. Барвники з ароматичними фрагментами (бензолу або нафталіну) практично не досліджувалися. З метою з'ясування загального підходу до конструювання високоактивних фотокаталітичних систем у цій роботі досліджено поведінку представника підгрупи барвників із бензольним фрагментом, а саме: $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_5$ (перхлорат N-(α -бензоіл-п-діетиламіностирил)-4-діетиламіностирил хіноліну), синтез якого наведено у [16].

Спектр поглинання спиртового розчину бісхіноціанінового барвника $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_5$ (рис. 1) має у видимій області дві близькі за інтенсивністю смуги з максимумами при 432 нм та 603 нм. Згідно з [17], характерна для бісціанінів наявність двох смуг поглинання у видимій області, – це результати взаємодії хромофорів і викликаного цим резонансного розщеплення синглетного рівня S_1 на рівні з більшою та меншою енергією, ніж у S_1 . Визначення ширини смуг, яке виконувалося на рівні 2/3 їх висоти дало для короткохвильової (к.х.) і довгохвильової (д.х.) смуг значення, що дорівнюють, відповідно, 70 нм і 95 нм. Співвідношення інтенсивностей короткохвильової ($I_{\text{к.х.}}$) та довгохвильової ($I_{\text{д.х.}}$) смуг поглинання бісціаніна $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_5$ дало значення $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} = 0,75$. Такий спектральний параметр ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$) указує, під яким нахилом направлені хромофори у молекулі бісціаніна [17]. При гострих кутах інтенсивніше к.х. смуга ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} > 1$), а при тупих – д.х. смуга ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} < 1$). Як видно зі спектра поглинання та співвідношення інтенсивностей короткохвильової та довгохвильової смуг ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$), направлення хромофорів у молекулах бісціаніна знаходиться під тупим кутом.

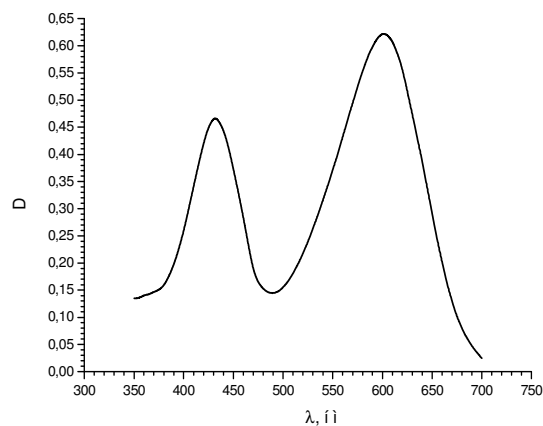


Рис. 1. Спектр поглинання спиртового розчину бісціаніна ($C = 10^{-5}$ моль/л)

У спектрах ГС барвника із сульфідом кадмію ($\text{CdS}/\text{Б}/\text{П}$) довгохвильова смуга стає ширшою у порівнянні зі спостереженою у спектрі розчинів, а короткохвильова повністю перекривається поглинанням CdS (рис. 2).

Значно інформативніші спектри поглинання ГС $\text{TiO}_2/\text{Б}/\text{П}$ (рис. 3). Вони дозволяють простежити зміни найважливіших параметрів, які виникають під час адсорбції барвника на частинках діоксиду титану і збільшенні його вмісту в цих матеріалах.

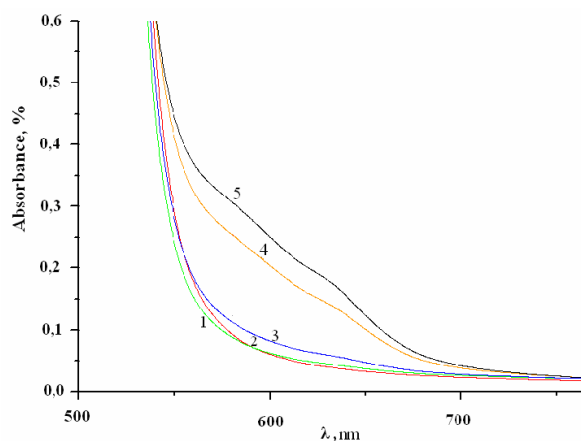


Рис. 2. Спектр поглинання ГС CdS/Б/П.
Вміст барвника-сенсibilізатора в ГС (мг/г): 1 – 0,019; 2 – 0,094; 3 – 0,188; 4 – 0,94; 5 – 1,88

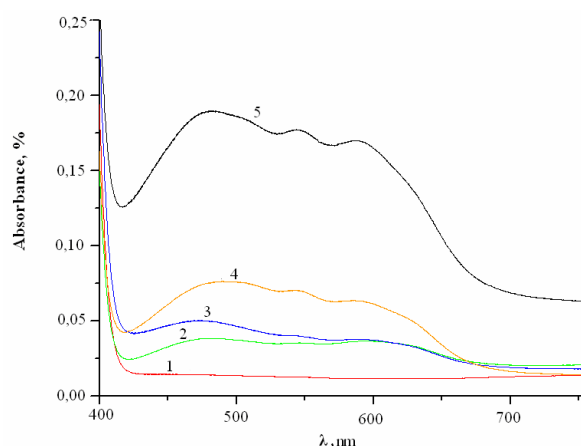


Рис. 3. Спектр поглинання ГС TiO₂/Б/П
Вміст барвника-сенсibilізатора в ГС (мг/г): 1 – 0,019; 2 – 0,094; 3 – 0,188; 4 – 0,94; 5 – 1,88

Проводячи аналіз спектральних даних ГС TiO₂/Б/ПЕПК, виявлено, що розташування як короткохвильової, так і довгохвильової смуг залежить від кількості барвника, який знаходиться в гетероструктурі. Показано (табл. 1), що λ_{max} к.х. смуги у зразків 5, 4, 3 (нумерація така, як і на рис. 3), які містять сенсibilізатор у кількостях 1,88, 0,94, 0,188 мг/г, розташовані, відповідно, при 483, 490, 485 нм. Для зразків 2 та 1 через її розмитість не вдалося виявити відповідні значення. З цієї причини розташування довгохвильової смуги також вдалося визначити лише у зразків 5 (λ_{max} 590 нм), 4 (λ_{max} 591 нм) та приблизно оцінити у зразка 3 (λ_{max} 594 нм). Друга, не менш важлива зміна, що виникає під час переходу від розчину до ГС, є значне зростання ширини смуг поглинання, внаслідок чого підсилюється їх перекривання. Так, у зразка 5 ширина к.х. смуги у 1,2-1,4 разу більша, ніж у спектрі розчину і, мабуть, не меншою величиною характеризується д.х. смуга. Зауважимо те, що співвідношення інтенсивностей смуг погли-

нання $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$ для барвників із двома хромофорами зазнають також суттєвих змін. Наприклад, зі спектрів поглинання у зразків 5, 4 і 3 одержано величини $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$, що дорівнюють, відповідно, 1,12; 1,19 і 1,29, тоді як у спектрі спиртового розчину $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} = 0,75$. Аналогічні зміни можна спостерігати і для інших бісціанінів (див. табл. 1).

Значні зміщення обох смуг, що виникають під час утворення ГС, указують, мабуть, на дуже сильний вплив напівпровідника на електронну структуру цього барвника, що призводить навіть до зміни конформації молекул барвника. Про це свідчить перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання, $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$. Як видно з одержаних даних, тупий кут між напрямленнями хромофорів ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} = 0,75$) у молекулах бісціаніна, що знаходиться у розчині, змінюється на гострий ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} = 1,29$) під час утворення гетероструктури TiO₂/Б/ПЕПК, що містить цей барвник у кількості 0,188 мг/г. Конформація молекул із таким кутом термодинамічно вигідна в умовах впливу, яке спричиняє напівпровідник у гетероструктурі такого складу. Зниження цього параметра $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} = 1,12$ і, відповідно, збільшення кута між хромофорами під час переходу до гетероструктури із вмістом барвника 1,88 мг/г пов'язуємо як зі зменшенням величин спектральних зсувів, так і з послабленням взаємодій молекул з поверхнею напівпровідника.

Дані про фотокаталітичну активність гетероструктур TiO₂/Б/П і CdS/Б/П різного складу в умовах опромінення світлом різних спектральних діапазонів наведені у (табл. 2).

Аналіз результатів фотокаталітичної активності ГС TiO₂/Б/ПЕПК і CdS/Б/ПЕПК (табл. 2) показує, що при дії світла, яке поглинається барвником-сенсibilізатором, при незначних його концентраціях, ФКА монотонно зростає. Зі зростанням вмісту барвника, яке призводить до повнішого поглинання світла джерела, фотокаталітична активність гетероструктур підвищується. Наступне падіння її за збільшення кількості барвника, можливо, пов'язане з утворенням менш світлочутливих асоціатів або ж з утрудненням міграції електронів на межу поділу, де відбувається їх взаємодія з МБ.

Дещо несподіване, на перший погляд, те, що в умовах опромінювання світлом, яке поглинається напівпровідником, зі збільшенням вмісту барвника ФКА монотонно знижується (див. табл. 2). Як показує аналіз результатів, під час фотозбудження ГС світлом, яке поглинається діоксидом титану та сульфідом

Таблиця 1

Спектральні характеристики гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{B}/\text{P}$ у короткохвильовій та довгохвильовій областях і співвідношення інтенсивностей смуг поглинання $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$.

№	Барвник	№ зразка	короткохвильова область		довгохвильова область		$I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$
			$\lambda_{\text{max (к.х.)}}$, нм	$I_{\text{к.х.}}$	$\lambda_{\text{max (д.х.)}}$, нм	$I_{\text{д.х.}}$	
1.	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{BrN}_3\text{O}_3$	5.	453	0,370	615	0,309	1,20
		4.	456	0,204	617	0,146	1,40
		3.	461	0,053	617	0,029	1,83
		2.	467	0,037	–	–	–
		1.	472	0,031	–	–	–
2.	$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{BrN}_3\text{O}_3$	5.	459	0,442	628	0,356	1,24
		4.	464	0,250	632	0,157	1,59
		3.	471	0,064	631	0,038	1,68
		2.	476	0,021	–	–	–
3.	$\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{BrN}_3\text{O}_3$	5.	464	0,121	638	0,304	0,40
		4.	464	0,084	640	0,206	0,41
		3.	467	0,039	643	0,068	0,57
		2.	468	0,020	641	0,046	0,44
4.	$\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{BrN}_3\text{O}_3$	5.	449	0,268	625	0,260	1,03
		4.	452	0,176	627	0,126	1,40
		3.	457	0,104	624	0,054	1,93
		2.	462	0,060	631	0,040	1,50
5.	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_5$	5.	483	0,190	590	0,170	1,12
		4.	490	0,076	591	0,064	1,19
		3.	485	0,050	594	0,038	1,29
6.	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{BrN}_3\text{O}$	5.	454	0,194	608	0,160	1,21
		4.	456	0,132	610	0,101	1,31
		3.	457	0,044	–	–	–
		2.	458	0,043	–	–	–
7.	$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{BrN}_3\text{O}$	5.	461	0,137	620	0,072	1,90
		4.	464	0,103	624	0,035	2,94
		3.	467	0,068	–	–	–
		2.	471	0,035	–	–	–
		1.	465	0,011	–	–	–

* - Вміст барвника в гетероструктурі $\text{TiO}_2/\text{B}/\text{PEPK}$, мг/г: 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3–0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88.

Таблиця 2

Фотокаталітична активність ГС $\text{TiO}_2/\text{B}/\text{PEPK}$ і $\text{CdS}/\text{B}/\text{PEPK}$ в залежності від вмісту барвника та дії світла різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст барвника в гетероструктурі, мг/г	ГС $\text{TiO}_2/\text{B}/\text{PEPK}$ ФКА, мг/мл·хв·м ²		ГС $\text{CdS}/\text{B}/\text{PEPK}$ ФКА, мг/мл·хв·м ²	
		$\lambda=310-400$ нм	$\lambda > 400$ нм	$\lambda < 520$ нм	$\lambda > 560$ нм
1.	0,019	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
2.	0,094	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
3.	0,188	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$
4.	0,94	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
5.	1,88	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

кадмію, ключовими процесами є перенос фотогенерованих електронів на барвник-сенсбілізатор і електрон-діркова рекомбінація за його участю.

Отже, збільшення вмісту барвника, яке знижує ймовірність переносу електрона на МБ

і підвищує ефективність рекомбінації, повинно призводити до зменшення ФКА гетероструктур. Експериментальні дані цілком підтверджують цей висновок.

Висновки

Одержано ГС $\text{TiO}_2/\text{Б/ПЕПК}$ та $\text{CdS}/\text{Б/ПЕПК}$, що містять у своєму складі в якості сенсibilізатора ціаніновий барвник з двома супряженими хромофорами. Визначена ФКА цих матеріалів, а також її зв'язок з кількісним складом, оптично-спектральними й енергетичними характеристиками. Знайдено, що зміна найважливіших оптичних і структурних характеристик бісціаніна викликана його взаємодією з напівпровідником, що найбільше проявляється у ГС із низьким вмістом, коли молекули барвника знаходяться безпосередньо на його поверхні, і поступово послаблюється при віддаленні від неї зі збільшенням кількості цього сенсibilізатора в гетероструктурі.

Виконаний аналіз результатів дає підставу зробити висновок, що підхід до створення світлочутливих матеріалів, який полягає в поєднанні в один блок напівпровідникового фотокаталізатора і сенсibilізатора, захищеного полімером від розчинення, має загальний характер і може застосовуватися для конструювання високоактивних фотокаталітичних систем із використанням різних за природою напівпровідників і барвників-сенсibilізаторів.

Література

1. Fujishima A, Zhang X, Tryk A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup // *International J. of Hydrogen Energy*. – Vol. 32. – I. 14. – 2007, P. 2664-2672.
2. Kudo A. Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting // *International J. of Hydrogen Energy*. – Vol. 32, Issue 14. – 2007, P. 2673-2678.
3. Jang J.S., Kim H.G., Borse P.H., Lee J.S. Simultaneous hydrogen production and decomposition of H_2S dissolved in alkaline water over $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ composite photocatalysts under visible light irradiation // *International J. of Hydrogen Energy*. – Vol. 32. – I. 18. – 2007, P. 4786-4791.
4. Yang X, Cao Ch, Erickson L., Hohn K. Synthesis of visible-light-active TiO_2 -based photocatalysts by carbon and nitrogen doping // *J. of Catalysis*. – Vol. 260, I. 1. – 2008, P. 128-133.
5. Shinozaki R., Nakato T. Photochemical behavior of rhodamine 6G dye intercalated in photocatalytically active layered hexaniobate // *Microporous and Mesoporous Materials*. – Vol. 113, I. 1-3. – 2008, P. 81-89.
6. Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1994. – Т.30, №4. – С.175-191.
7. Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2000. – Т.36, №2. – С.69 – 89.
8. Сенсibilізація сульфіда кадмія ціаніновими красителями в фотокаталітичних процесах отримання водороду / С.Я. Кучмий, А.В. Коржак, Н.Ф. Губа і др. // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1995. – Т.31, №6. – С.370 – 374.
9. Кобаса І.М., Кондратьєва І.В., Тевтуль Я.Ю., Ягодинець П.І. Окиснення та відновлення бісціанінових барвників // *Науковий вісник Чернівецького національного університету: Зб. наук. праць*. – Вип. 307: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2006. – С. 149-156.
10. Кобаса І.М., Тевтуль Я.Ю., Кондратьєва І.В., Хома М.І. Електродні процеси за участі бісціанінових барвників // *Науковий вісник Чернівецького національного університету: Зб. наук. праць*. – Вип. 401: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2008. – С. 65-67.
11. Кобаса І.М., Кондратьєва І.В., Гнатюк Ю.І. Фотокаталітичне відновлення метиленового голубого формальдегідом в присутстві діоксида титана і сульфіда кадмія, сенсibilізованих (1-феніл-5,6-бензохинолін-2)-2,4-дигидростиріл-йодидом // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2008. – Т.44, №1. – С. 40 – 45.
12. Темные и фотохимические взаимодействия между цианиновым красителем с двумя сопряженными хромофорами и диоксидом титана // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2008. – Т.44, №2. – С. 79 – 82.
13. Kobasa I.M., Kondratyeva I.V. Sensitizing of Semiconducting Photocatalysts by Cyanine Pigment with Two Conjugated Chromophores // *Polish J. Chem.*, **82**. 1639-1648 (2008).
14. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Пер. с англ. Дороховой Е.Н., Прохоровой Г.В. – М.: Мир, 1984. – 484 с.
15. Крюков А.И., Кучмий С.Я. Основы фотохимии координационных соединений. – Киев: Наук. думка, 1990. – 280 с.

16. Ягодинец П.И. Синтез и исследование цианиновых красителей с двумя сопряженными хромофорами // Журн. общ. Химии. – 1998. – Т. 68, вып. 8 – С. 1315-1317.

17. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1979. –

Summary

Kobasa I.M., Kondratyeva I.V., Odosij L.I.

Optically-spectral features and photocatalytic action of heterostructures based on TiO₂ та CdS, sensitizing by bisquinocyanine dyes at the photocatalytic reduction of methylene blue

Heterostructures based on TiO₂ та CdS containing cyanine dye with two conjugated chromophores as a sensitizer have been obtained. It has been found that photocatalytic activity of these materials depends on the quantitative composition, optically-spectral and power descriptions.

Добування та властивості наночастинок CdTe у скляній матриці

© Копач О.В., Коров'янку О.О.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Отримано леговане CdTe оптичне скло. Встановлено, що термообробкою легованих CdTe стекел за температур на 60 - 160 °С нижчих температури розм'якшення скла можна добути нанокристали CdTe розмірами 1,1 – 1,4 нм, причому на їх розміри впливають як температура, так і тривалість термообробки.

Ключові слова: кадмію телурид, нанокристали, скляні матриці, нанокомпозити, квантові точки.

Завдяки новим нелінійним властивостям наночастинок із початку 1980-х років розпочалося інтенсивне дослідження. Комплекс їх унікальних властивостей давав змогу створювати нові прилади для нелінійної оптики.

Наночастинки, нанокомпозити добувають різними методами, один із яких – так званий „мокрый” метод, тобто добування наночастинок у розчинах із використанням стабілізаторів. Він поширений завдяки відносній простоті експерименту та технічного оснащення. Проте цей метод має і ряд недоліків. Багатьох недоліків попереднього методу позбавлений метод отримання наночастинок у скляній матриці. Рівномірний розподіл розмірів наночастинок – необхідна властивість для отримання матеріалів із сильно нелійними оптичними властивостями. Виробництво таких мікрооптичних структур, як мікролінзи, субмікронні ґратки, площинні та об'ємні періодичні структури, стає дуже важливим напрямком досліджень в оптоелектроніці. Останні десятиліття ведуться інтенсивні дослідження нанокристалів (квантових точок) металів [1,2], а також елементарних і складних напівпровідників у скляній матриці. Створення та дослідження нових матеріалів на основі напівпровідникових нанокристалів $A^{II}B^{VI}$, впроваджених у скляну матрицю, привертає увагу багатьох учених завдяки цікавим квантово-електронним і оптичним властивостям. Силікатні стекла, активовані сполуками $A^{II}B^{VI}$, в тому числі і халькогенідами кадмію, завдяки їх інертності до скла, прозорі у видимому діапазоні спектра, тому їх використовують для виробництва промислових оптичних фільтрів [3].

Нанокристали напівпровідників у скляній матриці можна добути двома основними методами:

1. Плавленням скла, що містить складові нанокристали, за високих температур (> 1000 °С) із наступним швидким охолодженням до кімнатної температури для

сповільнення неконтрольованого утворення нанокристалів;

2. Термообробка скла за проміжних температур (550 – 750 °С) для кристалізації нанокристалів, розміри яких контролюються тривалістю термообробки.

Серед напівпровідникових нанокристалів $A^{II}B^{VI}$ у скляній матриці найглибше досліджено CdS, CdSe й тверді розчини на їх основі [4-13], ZnSe [5,6], тверді розчини $CdTe_{1-x}S_x$ [14], тверді розчини $CdSe_xTe_{1-x}$ [15,16].

Закономірності утворення та росту нанокристалів CdTe у скляній матриці досліджувалося в [17-20]. Так, у [17] досліджувався вплив різних режимів термообробки на утворення нанокристалів CdTe у скляній матриці. Для дослідження взято оптичне скло RG850, яке являє собою боросилікатне скло (52% SiO_2 , 20% K_2O , 20% ZnO , 5% B_2O_3), що містить CdTe. Оскільки вихідне скло майже чорного кольору, тому для його „відбілювання” витримувалося за 975 °С протягом 3 год для розчинення частинок об'ємного CdTe у скляній матриці. Частина зразків відпалювалися за двоступеневою програмою – витримка при 550 °С протягом 16 год із наступною витримкою при 590 °С протягом 16, 32 та 64 год, відповідно, а частина – за одноступеневою – витримка при 590 °С протягом 16, 32 та 64 год, відповідно. Спектри поглинання зразків наведено на (рис. 1), із якого видно, що двоступенева термообробка із тією ж самою тривалістю, що й одноступенева, приводить до підвищення амплітуди піка поглинання, а зменшення ширини піка ілюструє менший розкид наночастинок за розмірами. Для двоступеневої термообробки розміри наночастинок CdTe складають 2,63, 2,92 та 3,19 нм для витримки протягом 16, 32 та 64 год, відповідно, а для одноступеневої – 2,71, 3,24 та 3,56 нм, відповідно.

У [18] досліджувалися кінетичні параметри утворення нанокристалів CdTe у склі. Авторами, як вихідний матеріал, як і у [17],

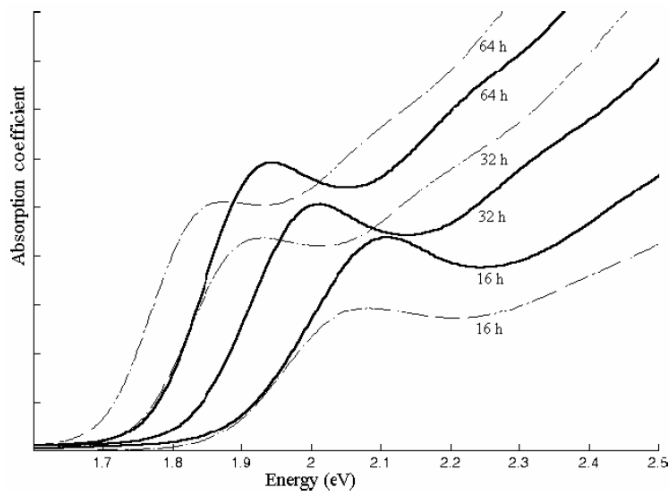


Рис.1. Зміна коефіцієнта абсорбції зі зміною енергії квантів світла для зразків отриманих за двохступеневою (пряма лінія) та одноступеневою (пунктирна лінія) термообробкою скла RG850 за різної тривалості витримки [17]

взято оптичне скло RG850. Воно розтоплювалося при температурі, що перевищує $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, і витримувалося протягом 10 хв, після чого швидко охолоджувалося до кімнатної температури. Після плавлення зразки змінювали своє забарвлення з темно-червоного кольору на прозорий. Після цього скло піддавалося термообробці за різних температур в інтервалі $575 - 675\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом різного часу. З отриманих результатів встановлено, що термообробка при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4,5 год приводить до найменшого розкиду наночастинок за розмірами із середнім радіусом $\sim 2.28\text{ нм}$. Розраховано також енергію активації дифузії, яка складає $\sim 170\text{ кДж/моль}$.

У [19] зразки стекел з нанокристаллами CdTe були вирощені розплавленням SiO_2 , V_2O_5 , Na_2O , ZnO з домішкою CdO і металічним Te в кількості 1 мас.%. Після розплавлення у сталій посудині розплав був швидко охолоджений до кімнатних температур. Після дослідження спектрів поглинання встановлено, що розміри нанокристалів CdTe, отриманих після подвійної термообробки із витримкою протягом 150, 300 чи 420 хв при $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ складають 2,36 нм, 2,67 нм та 2,80 нм, відповідно. Оптичні дослідження нанокристалів CdTe, отриманих внаслідок короткотривалої простої термообробки при $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали, що технологічний процес був зупинений на стадії нуклеації.

У [20] досліджувалась обмінна взаємодія та параметри акустичних фононів нанокристалів CdTe у скляній матриці. Зразки були приготовлені шляхом плавлення при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ фосфатного скла на основі $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-ZnO-AlF}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з додаванням CdTe в кількості 1,2

мас.%. Для зняття термічних напруг зразки відпалювалися при $440\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нанокристали CdTe формувалися під час витримки в умовах $460\text{-}470$ та $485\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дослідження спектрів поглинання та фотолюмінісценції дозволили експериментально встановити середній розмір нанокристалів й енергію обмінної взаємодії. Крім того, проводилися теоретичні обрахунки вказаних параметрів на основі теорії ефективних мас, які дали добрі узгодження з експериментом. Крім того, експериментально встановлено резонансну фотолюмінісценцію в нанокристалах CdTe.

Із наведеного вище видно, що закономірності утворення та умови росту нанокристалів CdTe в скляній матриці досліджені меншою мірою та дослідження, як правило, стосуються стекел з уже впровадженим CdTe (наприклад, скло RG850), а робіт із безпосереднього впровадження CdTe у скло різного типу дуже мало. Тому актуальними є дослідження, пов'язані з розробкою методів добування різних за хімічним складом стекел із домішкою CdTe та встановленням оптимальніших умов термообробки легованих CdTe стекел, для отримання нанокристалів CdTe з найменшим розкидом за розмірами.

Експериментальна частина

Для легування брали оптичне скло KS-19 і телурид кадмію КТ-30. Маса скла складала 7,00 г, а маса CdTe – 0,070 г, що складає 1% від маси скла. Взята наважка CdTe поміщалася на дно склографітового тигля, а зверху засипалася взята наважка скла. Амбула із склографітовим тиглем підвішувалася у вертикальній печі Бріджмена, де і проводилося сплавлення шихти. Максимальна температура розплаву складала $1150 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Витримка при максимальній температурі складала 1 год. Після витримки ампула швидко витягувалася із печі для забезпечення якомога більшої швидкості охолодження з метою „заморозження” високотемпературного стану скла.

Для зняття термічних напруг зразки відпалювалися за температури $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 12 год. Після охолодження до кімнатних температур отриманий злиток різався алмазною дисковою різкою на шайби.

Після розрізання злитку отримані шайби шліфувалися на скляному крузі за допомогою абразивного порошку для надання їм плоскопаралельності, а після шліфування механічно полірувалися за допомогою алмазних паст АСМ-60 та АСМ-30. Після механічної обробки товщина пластин складала $\sim 1\text{ мм}$, діаметр $\sim 8\text{-}9\text{ мм}$.

Для визначення температури розм'якшення скла проводився його диференційно-термічний аналіз. Проте на отриманих термограмах суттєвих ефектів не було помічено, тому температура розм'якшення визначалася візуальним способом, яка складала 740-780 °С для оптичного скла. Температура розм'якшення скла була верхньою межею температури його термообробки.

Термообробка пластин скла проводилась у вертикальній однозонній печі. Температура в печі підтримувалася із точністю ± 1 °С. Температури витримки склали 500-770 °С, тривалості – 3-16 год.

Оптичні спектри поглинання скляних зразків знімалися на автоматизованому монохроматорі МДР-4 із дифракційною ґраткою 1200 штрихів/мм і кремнієвим фотодетектором, струм з якого підсилювався перетворювачем струм-напруга ППТН-02 і поступав на цифровий вольтметр Keithley 195А. Зміна довжини хвилі та реєстрація сигналу з фотодетектора здійснювалася автоматично комп'ютерною програмою.

Розміри частинок CdTe, що утворились у склі, розраховувалися за такими формулами:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}}, \quad (1)$$

де ΔE_g – різниця між шириною забороненої зони наночастинок і шириною забороненої зони масивного кристала;

$$\mu = \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}, \quad m_e^* = 0,047m_e, \quad m_h^* = 0,879m_e -$$

ефективні маси електронів і дірок у CdTe.

Ширина забороненої зони наночастинок CdTe визначалася за такою формулою:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{cp}}, \quad (2)$$

де c – швидкість світла; h – стала Планка; λ – довжина хвилі краю власного поглинання.

Результати та їх обговорення

Для проведення досліджень підготовлено 5 шайб легованого CdTe скла. Всі вони були механічно стійкі, безбарвні (прозорі) або зі слабким жовтуватим відтінком. Перед проведенням термообробки скляних пластин, легованих CdTe, попередньо знімалися їх спектри поглинання. Наведені на (рис. 2) спектри поглинання вихідних зразків показують, що всі криві мають однаковий характер.

Витримка зразка O1 при температурі 550 °С, що на ~ 200 °С нижче температури розм'якшення скла, протягом 16 год практично не приводить до зміни кривої поглинання

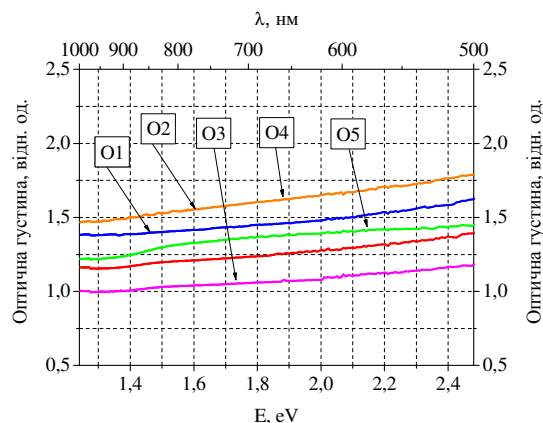


Рис. 2. Спектри поглинання вихідних зразків легованого CdTe оптичного скла. Цифра показує номер зразка (шайби)

цього зразка (рис. 3) і його кольору. Наступна витримка при 605 °С протягом 20 год приводить до зміни кольору (з'являється рожевувато-червонуватий „туман”) і кривої поглинання. Утворення піка на ній свідчить про утворення нанокристалів CdTe із середнім розміром 1,1 нм.

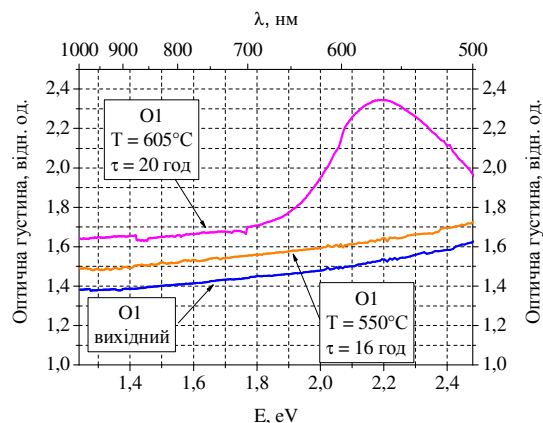


Рис. 3. Спектри поглинання зразка легованого CdTe оптичного скла O1 до та після проведення термообробки

Зовсім інша картина спостерігається в результаті термообробки скла O2 при $T = 737$ °С протягом 3 год (рис. 4). Оскільки в'язкість скла за цих умов (20-40 °С нижче температури розм'якшення) уже набагато вища, ніж при 550 °С, то зародкоутворення CdTe проходить набагато легше. На кривій поглинання термообробленого зразка спостерігається максимум в області 720-730 нм, що дає змогу визначити середній розмір наночастинок CdTe, що складає ~ 2.1 нм. Після термообробки скло змінило колір із слабо-жовтого на жовто-темно-червоний із дуже нерівномірним розподілом включень.

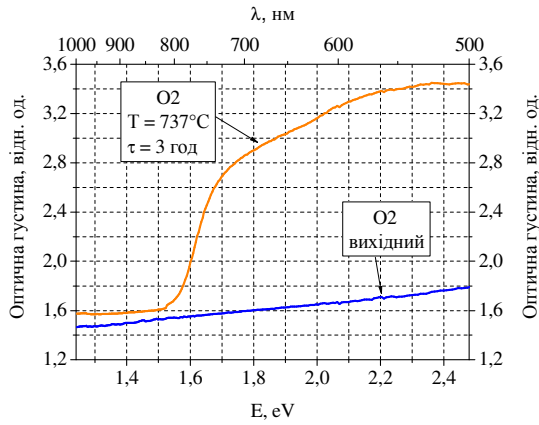


Рис. 4. Спектри поглинання зразка легованого CdTe оптичного скла O2 до та після проведення термообробки

Термообробка скла O3 проводилася в умовах двох різних температурних режимів – при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 16 год та при $T = 621\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 8 год (рис.5.).

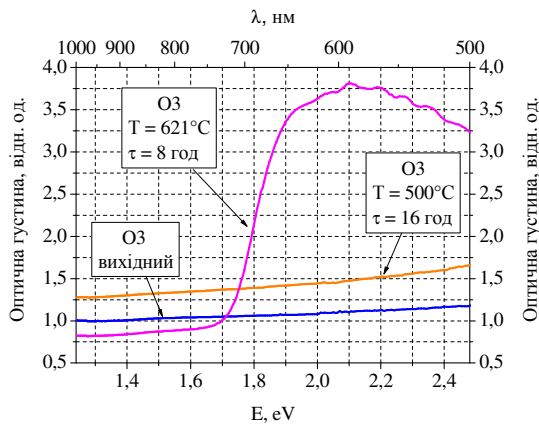


Рис. 5. Спектри поглинання зразка легованого CdTe оптичного скла O3 до та після проведення термообробки

Низькотемпературна довготривала витримка, як і у випадку скла O1, не змінює оптичні параметри скла, тоді як витримка середньої тривалості (8 год) за проміжної температури ($621\text{ }^\circ\text{C}$) приводить до суттєвої зміни кольору скла (з слабо-жовтого на більш-менш однорідний темно-червоний) та кривої поглинання. Розмитий максимум в області 630-640 нм свідчить про значний розкид наночастинок CdTe за розміром із середнім значенням $\sim 1.41\text{ нм}$.

Термообробка скла O4 за умов термообробки попереднього зразка O3 ($625\text{ }^\circ\text{C}$) протягом вдвічі меншого часу також практично не змінює ні кольору зразка, ні кривої поглинання (рис. 6). Таким чином зародкоутворення в

таких умовах кінетично ускладнене і вимагає більшої тривалості термообробки.

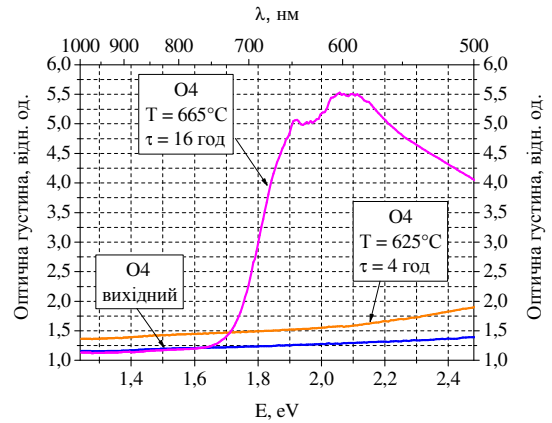


Рис. 6. Спектри поглинання зразка легованого CdTe оптичного скла O4 до та після проведення подвійної термообробки

Подальша витримка цього ж зразка у більш жорстких умовах ($665\text{ }^\circ\text{C}$) протягом тривалого часу (16 год) суттєво змінює оптичні параметри скла. Скло набуває темно-червоно-коричневого кольору, а на кривій поглинання спостерігається чіткий максимум при довжині хвилі 648 нм, що свідчить про наявність наночастинок із середнім розміром $\sim 1,35\text{ нм}$.

Високотемпературна витримка сильно-легованого CdTe скла O5 ($725\text{ }^\circ\text{C}$) протягом тривалого часу (16 год) очікувано приводить до різкої зміни оптичних властивостей скла (рис.7), що проявляється у зміні кольору на темно-коричнево-чорний, а крива поглинання має доволі різкий край поглинання.

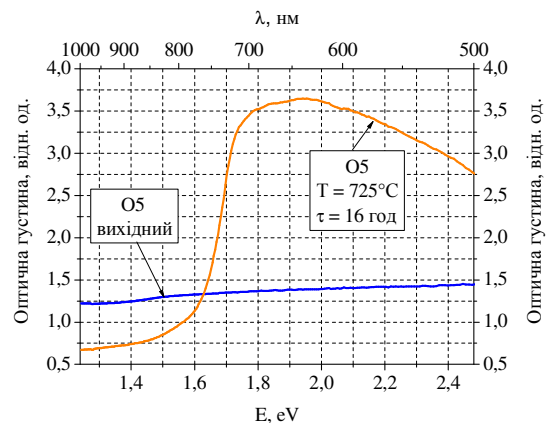


Рис. 7. Спектри поглинання зразка легованого CdTe оптичного скла O5 до та після проведення термообробки

Результати експерименту зведено у таблиці 1.

Параметри наночастинок CdTe у скляній матриці оптичного скла.

Зразок	T(відпалу), °C	Тривалість відпалу, год	ΔE , eV	R, нм
O1-1	550	16	—	—
O1-2	605	20	2,14	1,1
O2	737	3	1,68	2,1
O3-1	550	16	—	—
O3-2	621	8	1,88	1,4
O4-1	625	4	—	—
O4-2	665	15	1,92	1,35
O5	725	16	1,73	1,8

З наведеної таблиці видно, що високі температури відпалу навіть при невеликих тривалостях витримки сприяють швидкому зародкоутворенню, що приводить до значного розкиду наночастинок CdTe за розмірами. Пониження температури витримки на $\sim 75-100$ °C нижче температури розм'якшення скла із більшою її тривалістю стабілізує наночастинки за розмірами, а це дає можливість отримати більш однорідний за об'ємом матеріал.

Висновки

На основі проведених експериментів встановлено, що термообробка легованого CdTe скла за температур близьких до температури розм'якшення скла приводить до швидкого утворення нанокристалів CdTe з розміром більшим 1,8 нм. Термообробкою легованих CdTe стекол за температур на 60 - 160 °C нижчих температури розм'якшення скла можна добути нанокристали CdTe розмірами 1,1 – 1,4 нм, причому на їх розміри впливають як температура, так і тривалість термообробки.

Література

- M. Rosenbluh, I. Antonov, D. Ianetz, Yu. Kaganovskii, A.A. Lipovskii. Microfabrication of structures by laser light in metal-doped glasses // *Optical Materials*. – 2003. – Vol. 24. – P. 401-410.
- Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina. Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: The model. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2007. Vol.353, N.22-23. – P. 2263-2271..
- Alan L., Brian L. Glass matrix doped with activated luminescent nanocrystalline particles. US Patent 5585640.
- P. D. Persans, H. Yükselici, L. B. Lurio, J. Pant, M. Stapleton and T. M. Hayes. Homogeneous nucleation of CdS nanocrystals in glass // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. – Vol. 203. – P.192-194.
- A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, I. E. Yakovlev, N. V. Nikonorov, V. D. Petrikov and A. A. Sitnikova. Cadmium sulfide-selenide doped glasses: silicate and phosphate glass matrices // *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. – Vol. 221, Iss.1. – P. 18-26.
- A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova and V. D. Petrikov. Formation of II–VI nanocrystals in a novel phosphate glass // *J. Crys. Growth*. – 1998. – Vol. 184-185. – P. 365-369.
- T. M. Hayes, L. B. Lurio, J. Pant, and P. D. Persans. Stability of CdS nanocrystals in glass // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol 63. – P. 155417.
- Guang Mei, S. Carpenter, P.D. Persans. Steady-state photomodulation mechanisms in CdS_xSe_{1-x} doped glass // *Solid State Communications*. – 1991. – Vol.80, N.8. – P. 557-561.
- Kevin L. Stokes, Peter D. Persans. Intensity-dependent electroabsorption line shape in Cd(S,Se) quantum dots // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol.54, N.7. – P. 4460-4463.
- Kevin L. Stokes, Peter D. Persans. Excited states and size-dependent electro-optical properties of CdS_xSe_{1-x} quantum dots // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol.54, N.3. – P. 1892-1901.
- Allahverdi C., Yükselici M. H., Turan R., Seyhan A.. Photoluminescence spectroscopy in the study of growth of CdS_xSe_{1-x} nanocrystals in glass // *Semicond. Sci. Technol*. – 2004. – Vol.19. – P. 1005-1009.
- E. Lifshitz, I.D. Litvin, H. Porteanu, A.A. Lipovskii. Magneto-optical properties of CdS nanoparticles embedded in phosphate glass // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 295. – P. 249–256.
- I.D. Litvin, H. Porteanu, E. Lifshitz, A.A. Lipovskii. Optically detected magnetic resonance studies of CdS nanoparticles grown in phosphate glass // *J. Crys. Growth*. – 1999. – Vol. 198/199. – P. 313-315.

14. Kellerman G., Craievich A.F., Barbosa L.C., Alves O.L. Nucleation and growth of CdTe_{1-x}S_x nanocrystals embedded in a borosilicate glass. Effect of sulphur content and two-step annealing // *J. Non-Crys. Solids.* – 2001. – Vol. 293-295. – P. 517-526.
15. Gurin V.S., Molochko A.P., Solovei N.P., Bodnar I.V. CdSe_xTe_{1-x} nanocrystals in glass matrix // *First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO-2005, Budapest, Hungary.* – 2005. – P. 255-258.
16. Bodnar L.V., Gurin V.S., Molochko A.P., Solovei N.P., Prokoshin P.V., Yumashev K.V. Optical properties of ultradisperse CdSe_xTe_{1-x} (0≤x≤1) particles in a silicate glass matrix // *Semiconductors.* – 2002. – Vol. 36, No. 3. – P. 298–306.
17. Kriti Sharma, Praveen K Pandey, Swati Nagpal, P K Bhatnagar and P C Mathur. Study of CdTe quantum dots grown using a two-step annealing method // *Phys. Scr.* – 2006. – Vol. 73. – P. 125-128.
18. M.H. Yükselici, C. Allahverdi. Solid-phase precipitation of CdTe nanoparticles in glass // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2003. – Vol.236, N. 3. – P.694-701.
19. Vasilevski M. I., Akinkina E. I., de Paula A. M., Anda E. V. Effect of size dispersion on the optical absorption of an ensemble of semiconductor quantum dots // *Semiconductors* – 1998. – Vol.32, Iss.11. – P. 1229-1233.
20. P. Lavallard, M. Chamarro, J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee, S.V. Goupalov, A.A. Lipovskii. Exchange interaction and acoustical phonon modes in CdTe nanocrystals // *Solid State Communications.* – 2003. – Vol. 127. – P. 439–442.

Summary

O. Kopach, O. Korovyanko

Obtaining and properties of CdTe nanoparticles in a glass matrix

The doped of CdTe optical glass is obtained. It is established that by the heat treatment of the doped CdTe glasses at temperatures on 60 - 160 °C below the glass softening temperature is possible to obtain the CdTe nanoparticles in sizes 1,1 – 1,4 nm, thus both a temperature and duration of heat treatment influence on their sizes.

Термодинамічний аналіз окисно-відновних реакцій у системі MnSe - H₂O

© Крупко О.В., Волощук А.Г., Щербак Л.П.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

У рамках теорії гетерогенних рівноваг проведено аналіз окисно-відновних і кислотно-основних реакцій у системі MnSe - H₂O. На основі побудованих діаграм Пурбе визначено поля хімічної та електрохімічної стійкості MnSe у водних середовищах.

Ключові слова: напівпровідник, окисно-відновні реакції, манган селенід, термодинамічний аналіз, діаграма Пурбе.

Селеніди d-елементів широко використовуються в напівпровідниковій промисловості та електроніці під час виготовлення напівпровідникових фотоелементів, термоелементів, оптичних фільтрів. Напівпровідникові властивості притаманні селенідам, які мають змішаний характер хімічного зв'язку, тобто займають проміжний стан між сполуками із йонним і ковалентним типом зв'язку. Марганець із селеном утворює дві сполуки: MnSe та MnSe₂ [1]. Кристалічна структура α- MnSe належить до типу NaCl. Крім цієї стабільної модифікації, існують ще дві нестійкі форми, які переходять у α- MnSe. Модифікації β- MnSe із ґраткою цинкової обманки ZnS та γ- MnSe із ґраткою вюрциту. Кубічна ґратка MnSe зберігається до температури анізотропного перетворення за 83К.

Халькогеніди марганцю – це антиферромагнетики [2]. На основі нейтронографічних досліджень MnSe встановлено, що під час нагрівання охолодженого до 77 К антиферромагнітне впорядкування фази зникає за 135 К, а антиферромагнітне впорядкування гексагональної фази зникає за 270 К, тобто при повному переході цієї фази в кубічну. Манган селенід формули MnSe – напівпровідник р-типу провідності та шириною забороненої зони 2,0 – 2,8 eV. В області температур 160 – 180 К у MnSe спостерігається різкий максимум магнітної сприйнятливості, що перевищує температуру Нееля для кубічної модифікації. За T~200К у температурній залежності сприйнятливості MnSe з'являється мінімум [3].

Активне застосування халькогенідів Мангану в електронній техніці містить ряд технологічних операцій, в основі яких знаходиться межа поділу напівпровідник – електроліт. Для MnSe структура цієї межі та процеси, які на ній відбуваються не досліджені. Враховуючи вищесказане, в цій роботі викладено результати термодинамічного аналізу окисно-відновних і кислотно-основних реакцій в системі

MnSe – H₂O. Аналіз проведено методом розрахунку і побудови діаграми Пурбе для системи MnSe – H₂O. Цей метод уже показав свою доцільність і перспективність під час дослідження міжфазних систем напівпровідник – електроліт [4-6].

Для системи MnSe – H₂O подібних розрахунків у літературі не знайдено. Для побудови діаграм Пурбе вибирають ряд можливих окисно-відновних і кислотно-основних реакцій, для яких обчислюються стандартні значення ізобарно-ізотермічних потенціалів і записуються рівняння Нернста. На основі цих рівнянь виводяться рівняння, що відображають залежність рівноважних окисно-відновних потенціалів від pH середовища.

Для обчислення ізобарно-ізотермічних потенціалів реакцій використано довідникові дані [7,8], які наведені в (табл.1).

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики компонентів системи MnSe – H₂O з хімічною взаємодією

№ п/п	Речовина	ΔG_{298}^0 кДж/моль
1	Mn ²⁺	-230,0
2	MnSe	-199,1
3	H ₂ Se	22,0
4	HSe ⁻	44,0
5	HSeO ₄ ⁻	-451,0
6	H ₂ SeO ₃	-426,8
7	HSeO ₃ ⁻	-411,0
8	SeO ₃ ²⁻	-364,1
9	SeO ₄ ²⁻	-441,4
10	H ₂ O	-237,2

Значення розрахованих ізобарно-ізотермічних потенціалів (ΔG_{298}^0) окисно-відновних реакцій і отримані рівняння залежностей $E_h=f(pH)$ наведені в (табл.2). Розв'язок цих рівнянь дав можливість побудувати діаграми Пурбе для системи MnSe – H₂O при концентрації потенціал-визначальних йонів $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-3}$ та $1 \cdot 10^0$ (моль/дм³).

Залежності рівноважних електродних потенціалів від рН середовища та концентрації потенціалвизначальних йонів для системи MnSe – H₂O за T=298K

№ п/п	Рівняння реакції	Рівняння рівноважних окисно-відновних потенціалів	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se^0 + 3H_2O$	$E_h = 0,74 + 0,01471 \lg[H_2SeO_3] - 0,0591 \text{ pH}$	-284,77
2	$HSeO_3^- + 5H^+ + 4e^- = Se^0 + 3H_2O$	$E_h = 0,77 + 0,01471 \lg[HSeO_3^-] - 0,074 \text{ pH}$	-300,6
3	$SeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = Se^0 + 3H_2O$	$E_h = 0,90 + 0,01471 \lg[SeO_3^{2-}] - 0,088 \text{ pH}$	-347,5
4	$MnSe = Se^0 + Mn^{2+} + 2e^-$	$E_h = 0,1601 + 0,02951 \lg[Mn^{2+}]^{-1}$	-30,9
5	$H_2Se = Se^0 + 2H^+ + 2e^-$	$E_h = 0,114 + 0,02951 \lg[H_2Se] + 0,0591 \text{ pH}$	-16,0
6	$HSe^- = Se^0 + H^+ + 2e^-$	$E_h = 0,2279 + 0,02951 \lg[HSe^-] - 0,0295 \text{ pH}$	-44,0
7	$Mn^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + 6e^- = MnSe + 3H_2O$	$E_h = 0,438 + 0,009851 \lg[Mn^{2+}][H_2SeO_3] - 0,0394 \text{ pH}$	-253,87
8	$Mn^{2+} + HSeO_3^- + 5H^+ + 6e^- = MnSe + 3H_2O$	$E_h = 0,465 + 0,009851 \lg[Mn^{2+}][HSeO_3^-] + 0,0591 \text{ pH}$	-269,7
9	$Mn^{2+} + SeO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- = MnSe + 3H_2O$	$E_h = 0,546 + 0,009851 \lg[Mn^{2+}][SeO_3^{2-}] - 0,0591 \text{ pH}$	-316,6
10	$MnSe + 2H^+ + 2e^- = Mn^0 + H_2Se$	$E_h = -1,114 - 0,02951 \lg[H_2Se] - 0,0591 \text{ pH}$	221,1
11	$MnSe + H^+ + 2e^- = Mn^0 + HSe^-$	$E_h = -1,260 - 0,02951 \lg[HSe^-] - 0,0295 \text{ pH}$	243,1
12	$HSeO_4^- + 3H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O$	$E_h = 1,1037 + 0,02951 \lg[HSeO_4^-] - 0,02951 \lg[H_2SeO_3] - 0,0886 \text{ pH}$	-213,03
13	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O$	$E_h = 1,1535 + 0,02951 \lg[SeO_4^{2-}] - 0,02951 \lg[H_2SeO_3] - 0,118 \text{ pH}$	-222,63
14	$SeO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- = HSeO_3^- + H_2O$	$E_h = 1,0715 + 0,02951 \lg[SeO_4^{2-}] - 0,02951 \lg[H_2SeO_3] - 0,088 \text{ pH}$	-206,8
15	$SeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SeO_3^{2-} + H_2O$	$E_h = 0,8280 + 0,02951 \lg[SeO_4^{2-}] - 0,02951 \lg[SeO_3^{2-}] - 0,0591 \text{ pH}$	-159,9

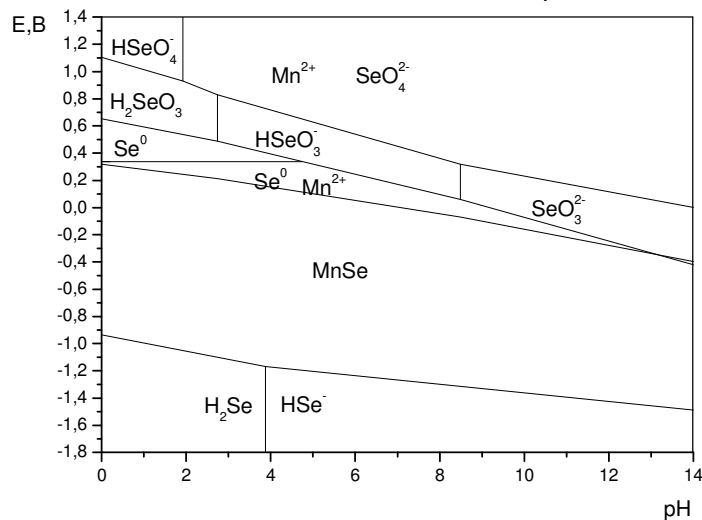
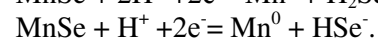
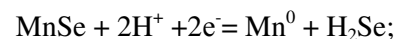


Рис.1. Діаграма Пурбе для системи MnSe - H₂O, C=1·10⁻⁶ моль/дм³)

Аналіз діаграми Пурбе для системи MnSe – H₂O за концентрації потенціал- визначальних йонів 1·10⁻⁶ моль/дм³ (рис.1) дозволяє зробити такі висновки.

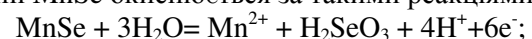
1. У вигляді твердої фази MnSe термодинамічно може існувати в широкому діапазоні рН середовища від 0 до 14.

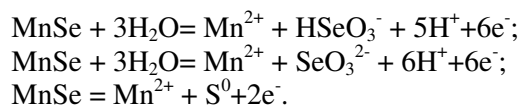
2. Нижня межа стійкості твердої фази MnSe обмежується ламаною лінією потенціалів (рівняння 10, 11, табл.2), якій відповідають реакції:



Продукт цих реакцій – металічний манган, який концентрується на поверхні MnSe і, залежно від рН водного середовища, газоподібний H₂Se (рН=0÷3,88) і HSe⁻ (рН=3,88÷14).

3. Верхня межа стійкості твердої фази MnSe обмежується ламаною лінією потенціалів (рівняння 4, 7, 8, 9, табл.2). Вище цієї лінії MnSe окиснюється за такими реакціями:





Із результатів термодинамічного аналізу випливає, що за концентрації потенціал-визначальних іонів $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ MnSe характеризується широким полем хімічної та електро-хімічної стійкості, яке охоплює весь інтервал значень рН і область рівноважних потенціалів, що визначається межовим значенням потенціалів (0,32 ÷ -0,42 В, потенціали окислення MnSe) та (-0,93 ÷ -1,49 В, потенціали відновлення MnSe).

Аналіз діаграми Пурбе для системи MnSe-H₂O за концентрації потенціалвизначальних іонів $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (рис. 2.) показує, що на

нижній і верхній межах стійкості твердої фази MnSe відбуваються ті ж самі окисно-відновні реакції, однак значення рівноважних потенціалів цих реакцій дещо змінились. Для нижньої межі стійкості – це інтервал потенціалів від -1,025 до -1,58 В і верхньої від -0,025 до -0,37 В.

За концентрації потенціалвизначальних іонів 1,0 моль/дм³ характер окисно-відновних реакцій у системі MnSe – H₂O залишається таким же, як і для вищерозглянутих концентрацій. Область існування твердої фази MnSe охоплює весь досліджуваний інтервал значень рН (0-14), однак за цих умов суттєво розширюється область потенціалів термодинамічної стійкості манган селеніду (рис.3).

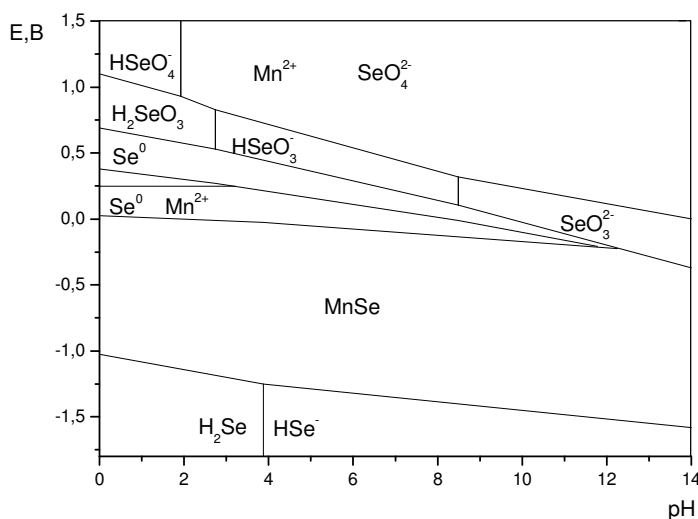


Рис.2. Діаграма Пурбе для системи MnSe - H₂O, C=1·10⁻³ моль/л

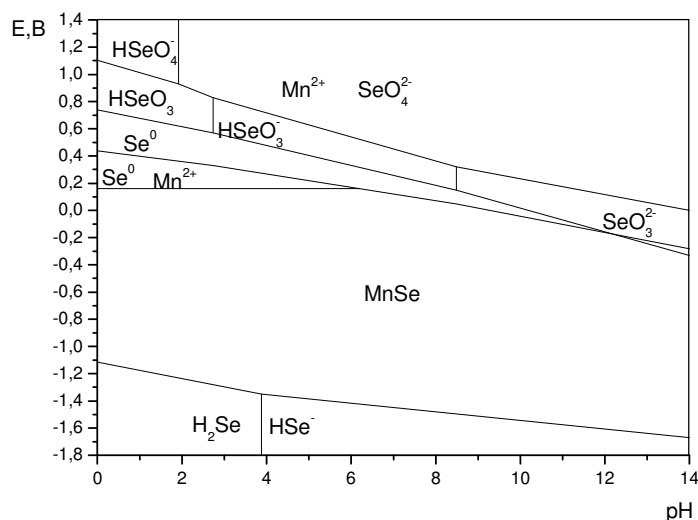


Рис.3. Діаграма Пурбе для системи MnSe - H₂O, C=1 моль/л

Так, гетерогенні реакції окислення напівпровідника (реакції 1-4 та 7-9, табл.2) реалізуються на лінії потенціалів від 0,160 до -0,332 В, а реакції електрохімічної деструкції MnSe (реакції 10 і 11) можливі на лінії потенціалів від -1,114 до -1,67 В.

Отже, розрахунок і побудова діаграм Пурбе для системи MnSe - H₂O та їх аналіз показали, що термодинамічна (а відповідно, хімічна й електрохімічна) стійкість твердої фази MnSe визначається рівноважними значеннями окисно-відновних потенціалів і залежить від концентрації потенціалвизначальних йонів у водному середовищі. Вплив рН водного середовища проявляється у тому, що перебіг окисно-відновних і кислотно-основних реакцій у системі MnSe - H₂O відбувається в термодинамічно зумовлених інтервалах значень рН.

З підвищенням концентрації потенціалвизначальних йонів звужуються інтервали рН окислювальної деструкції MnSe (реакція 4, табл.2), а потенціали відповідної деструкції (реакції 10 і 11, табл.2) зміщуються в область більш від'ємних значень (рис.1-3), що в кінцевому результаті призводить до розширення області стійкості твердої фази манган селеніду.

Література

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. – М.: Наука. – 1964. – 320 с.
2. Аплеснин С.С., Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Балаев Д.А., Демиденко О.Ф., Янушкевич К.И., Мирошниченко Н.С. Влияние орбитального упорядочения на транспортные и магнитные свойства MnSe и MnTe // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49, Вып.11. – С. 1984-1987
3. Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Демиденко О.Ф. Получение и свойства твердых растворов Mn_{1-x}M_xSe (M – Ti, V, Fe, Co) // Неорган. материалы. – 2004. – Т.40, №12, С.1431-1434.
4. Пашинкин А.С., Сорокин И.Н. Использование диаграммы Пурбе для анализа фазового состава анодных оксидных пленок арсенида галлия // Неорган. материалы. – 1991. Т.27, №11. – С. 152-163.
5. Murase Kuniaki, Watanabe Hiroto/ Potential-pH Diagram of the CdTe – NH₃ – H₂O System and Electrodeposition Behavior of the CdTe from Ammoniacal Alkaline Baths // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V. 146, №5. – С.1798-1803.
6. Дремлюженко С.Г., Волощук А.Г., Захарук З.И., Юрийчук И.Н. Термодинамический прогноз и потенциометрическое исследование процессов растворения Cd_{1-x}Zn_xTe в кислых и щелочных средах // Неорган. материалы – 2008. – Т.44, №1. – С. 26-34.
7. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. – Л.: Химия. – 1977. – 392 с.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат. – 1979. – 192 с.

Summary

Krupko O.V., Voloshchuk A.G., Shcherbak L.P.

The thermodynamical analysis of redox reactions in a MnSe - H₂O system

An analysis of redox and acid-bases reactions in a MnSe - H₂O system have been provided in the framework of heterogeneous equilibrium theory. Fields of MnSe chemical and electrochemical stability in aqueous medium was determined based on constructed Pourbe diagrams.

Електрохімічна співполімеризація карбазолу та *n*-вінілкарбазолу в ацетонітрильному середовищі

© Максимчук В.С.¹, Решетняк О.В.¹, Ковальчук Є.П.¹, Блажейовський Є.²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна; e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua

²Гданський університет, кафедра фізичної хімії, вул. Собеського, 18, 80–952 Гданськ, Польща

Методом циклічної вольтаметрії досліджено електрохімічну співполімеризацію карбазолу та N-вінілкарбазолу в середовищі ацетонітрилу. Виявлено, що співвідношення мономерів впливає як на електрохімічні параметри процесу полімеризації, так і на морфологію та провідність одержаного полімеризату. Збільшення мольної частки N-вінілкарбазолу в суміші вихідних мономерів до 80% призводить до зменшення адгезії синтезованого співполімеру до поверхні електрода та збільшення його рихлості, що суттєво збільшує швидкість електрополімеризаційного процесу, зокрема за рахунок полімеризації по вінільній групі N-вінілкарбазолу. Як результат, водночас спостерігається зменшення ступеня спряження у синтезованому співполімері порівняно з індивідуальними полімерами, що призводить до погіршення оборотності процесів його окиснення–відновлення.

Ключові слова: Карбазол, N-вінілкарбазол, Електрохімічна співполімеризація, Циклічна вольтаметрія.

Добре відомо, що електрохімічна окиснювальна полімеризація карбазолів у апротонному середовищі, наприклад ацетонітрилу, приводить до утворення електропровідних полімерів [1]. Зв'язування відбувається через положення 3 та 6 молекул вихідного мономера, результат - формування системи спряжених π -зв'язків в основному ланцюзі. За таких умов вінільні групи N-вініл-похідної карбазолу не беруть участь у процесі полімеризації [2], що створює передумови для подальшого зшивання макромолекулярних ланцюгів за їхньою участю [3].

Одержання співполімерів карбазолу (Cbz) та N-вінілкарбазолу (VCbz) за різного співвідношення вихідних мономерів може дати змогу варіювати властивості, зокрема термічні [4], зшитого полімеру за рахунок різного вмісту у ньому зшиваючих (вінільних) груп. У зв'язку з цим методом циклічної вольтаметрії нами досліджено співполімеризацію Cbz і VCbz на платиновому робочому електроді в середовищі ацетонітрилу (фоновий електроліт – 0,01 М розчин LiClO₄). Циклічні вольтамограми одержано на установці СВА-1 при 10-разового сканування потенціалу в інтервалі 0–(+2,0) В і швидкості сканування 50 мВ·с⁻¹. Значення потенціалів, наведені у роботі, подано щодо насиченого Ag/AgCl електрода порівняння. Концентрація мономера (або ж сумарна концентрація мономерів) у досліджуваних розчинах становила 0,01 моль·дм⁻³ за мольного співвідношення (*r*) Cbz : VCbz під час співполімеризації 9:1, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 та 1:9. Для приготування робочих розчинів використовували реактиви марки “Sigma-Aldrich” без

подальшого очищення з вмістом основного компонента: Cbz – 95%; VCbz – 98%; LiClO₄ – $\geq 98,0\%$; ацетонітрил – $\geq 99,9\%$ (Chromasolv™). Усі дослідження проводили після 10 хвилинної деаерації приготуваних розчинів аргонном.

Як видно з рис. 1, на циклічних вольтамограмах платинового електрода як у індивідуальних розчинах мономерів, так і їхніх сумішей спостерігаються два максимуми струмів поляризації – А (в інтервалі +(1,0–1,5) В) та В (в інтервалі +(0,1–0,6) В), які відповідають окисненню та відновленню одержаного полімеру. Окиснення вихідних мономерів починається за потенціалів понад +1,1 В, а максимум струму, який йому відповідає, в дослідженому інтервалі потенціалів не досягається. З кожним наступним циклом сканування потенціалу висота максимумів струму поляризації зростає, що свідчить про збільшення кількості синтезованого полімеру/співполімеру, який накопичується на поверхні робочого електрода. Однак, у випадках полімеризації чистого карбазолу (рис. 1, а), й особливо співполімеризації за *r* = 9:1 (рис. 1, б), збільшення струмів відновлення після 10-го циклу сканування потенціалу практично не спостерігається, а на поверхні, як і при індивідуальній полімеризації VCbz (рис. 1, е), утворюється лише тонка полімерна провідна плівка, про що свідчить її зелене забарвлення. Оскільки утворення полімеру в приелектродному об'ємі не спостерігається, то можна припустити, що подальше окиснення вихідних мономерів за кількості циклів сканування потенціалу більшої за 10 призводить до утворення розчинних продуктів, зокрема димерної природи.

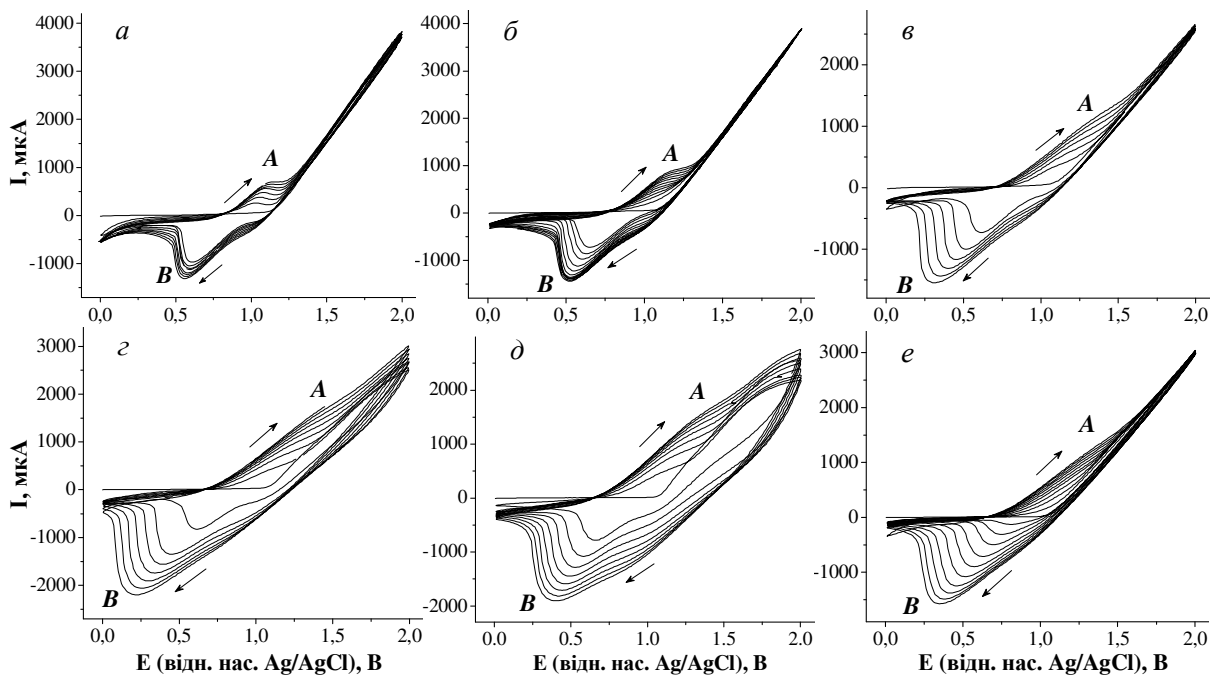


Рис. 1. ЦВА платинового електрода у 0,01 М ацетонітрильних розчинах Cbz (а), VCbz (е) та сумішей Cbz : VCbz за їх мольного співвідношення 9:1 (б), 6:4 (в), 2:8 (з) та 1:9 (д), відповідно

При вищих значеннях частки VCbz у полімеризаційній суміші морфологія утвореного шару співполімеру суттєво змінюється. Так при значеннях r від 8:2 до 4:6 він стає більш рихлим, про що свідчить суттєве збільшення струмів поляризації (рис. 1, в), і характеризується значно слабшою адгезією, що призводить до його часткового „сповзання” з поверхні електрода. При подальшому зростан-

ні вмісту VCbz до 80–90 мол.% ($r = 2:8 - 1:9$, рис. 1, з–д) полімеризація відбувається практично лише в об’ємі електроліту і, як результат, саме значенню $r \sim 2:8$ (рис. 2, а–б) відповідають максимальні величини сили струму окиснення та відновлення полімерів/співполімерів – $I_{\max}^{(+)}$ та $I_{\max}^{(-)}$, відповідно. При цьому замість електропровідного, як у попередніх випадках,

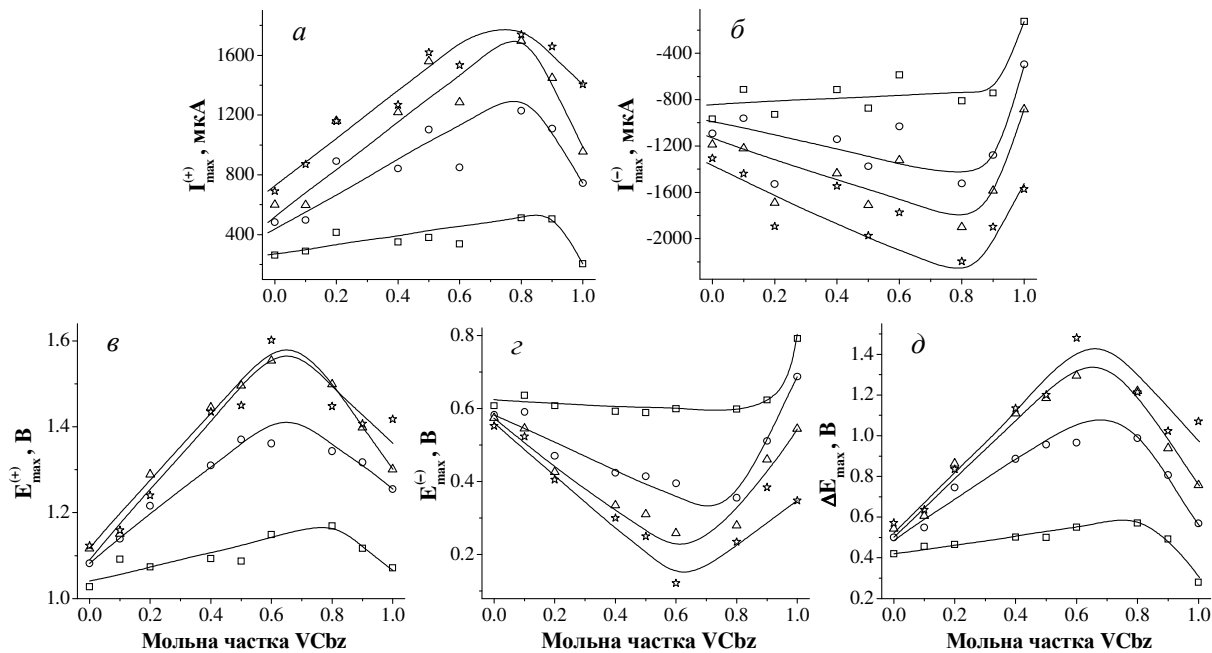


Рис. 2. Залежності максимальних значень струмів окиснення $I_{\max}^{(+)}$ (а) та відновлення $I_{\max}^{(-)}$ (б) полімеру, потенціалів анодного $E_{\max}^{(+)}$ (в) та катодного $E_{\max}^{(-)}$ (г) максимумів, а також різниці між ними ΔE_{\max} (д) від мольної частки N-VCbz у вихідній суміші мономерів для першого (□), третього (○), п’ятого (△) та десятого (☆) циклів сканування потенціалу

співполімеру переважно утворюється непроданий полімеризат, про що свідчить його біле забарвлення [2]. На нашу думку, за таких умов полімеризації первинні електрохімічно генеровані катіон-радикали карбазолу ініціюють полімеризацію VCbz, якого є значно більше в полімеризаційній суміші, також по винільній групі. Це суттєво зменшує ступінь π -спряження в полімерному ланцюзі, а значить призводить до формування менш провідного полімеризату.

Підтвердження цього - результати, наведені на рис. 2, в-д. Введення в полімеризаційну суміш N-вінілкарбазолу призводить до суттєвого зсуву потенціалів максимумів окиснення та відновлення в анодну (рис. 2, в) та катодну (рис. 2, г) область, відповідно, що свідчить про утруднення процесів перенесення електрона. Як відомо, критерій оборотності - мінімальна різниця значень потенціалів, які відповідають максимумам окиснення-відновлення полімеру ΔE_{\max} . Проте, як видно з рис. 2, д, ця величина зростає з кожним циклом сканування потенціалу і характеризується максимальним значенням при $r \sim 2:8$, тобто оборотність процесу окиснення-відновлення співполімеру Cbz і VCbz, яка визначається насамперед довжиною π -спряження в полімерному ланцюзі, суттєво зменшується зі збільшенням вмісту VCbz у суміші мономерів.

Отже, як свідчать одержані результати, введення в полімеризаційну суміш N-вінілкарбазолу практично лінійно збільшує швидкість електрополімеризаційного процесу, проте погіршує оборотність процесів окиснення-відно-

влення синтезованого співполімеру (рис. 2). З огляду на це одержання співполімерів Cbz і VCbz із задовільними електропровідними властивостями можливе лише при використанні суміші мономерів з вмістом VCbz < 60 мол. %.

Література

1. Morin J.-F., Leclerc M., Ades D., Siove A. Polycarbazole: 25Years of Progress // *Macromolecul. Rapid Comm.* – 2005. – Vol. 26, Is. 10. – P. 761–778.
2. Максимчук В., Решетняк О., Ковальчук Є., Блажейовський Є. Електрохімічна окиснювальна полімеризація N-вінілкарбазолу в ацетонітрильних та змішаних водно-ацетонітрильних розчинах // *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2007. – Вип. 48. – С. 102–107.
3. Максимчук В.С., Решетняк О.В. Електрохімічне одержання зшитого електропровідного полі-N-вінілкарбазолу // *Одинадцята укр. конф. з високомол. сполук: Тези доповідей*, м. Дніпропетровськ, 1–5 жовтня 2007 р. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 147.
4. Решетняк О.В., Максимчук В.С. Вплив умов полімеризації на термічні властивості полі-N-вінілкарбазолу // *Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали III Міжнар. конф.*, м. Донецьк, 31 серпня – 3 вересня 2007 р. – Донецьк, 2007. – С. 111–112.

Summary

Maksymchuk V.S., Reshetnyak O.V., Koval'chuk E.P., Błażejowski E.

Electrochemical copolymerization of carbazole and n-vinylcarbazole in the acetonitrile medium

The electrochemical copolymerization of carbazole and N-vinylcarbazole in the medium of acetonitrile has been studied by the cyclic voltammetry methods. It is determined that monomers ratio defines both the electrochemical parameters of polymerization process and morphology and conductivity of obtained polymerizate. The increase of the N-vinylcarbazole mole fraction in the mixture of initial monomers to the 80 per cent leads to the decrease of synthesized copolymer adhesion to the electrode surface and to the increase of its friability, that essentially increases the rate of electropolymerization process in particular at the expense of polymerization on the vinyl group of N-vinylcarbazole. As a consequence of it, the decrease of conjugation degree was observed in the copolymers in comparison with individual polymers that lead to the reversibility degradation for the oxidation-reduction processes of synthesized copolymer under the same conditions.

УДК 628.165

Вплив бензойної кислоти та її похідних на кінетичні закономірності перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат

© Михайловська Т.М., Волощук Ю.В.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Проведено вивчення впливу бензойної кислоти та її похідних на кінетику перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат. Установлено неоднозначний вплив бензойної кислоти та її похідних на досліджуваний процес, що пояснюється їх дією на різні стадії розкладання $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ до CaCO_3 .

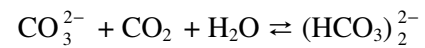
Ключові слова: *солеосадження, кальцій гідрокарбонат і карбонат, ароматичні сполуки.*

Характерна особливість оборотних вод промислових охолоджувальних систем – присутність у них значних кількостей колоїдно-зв'язаних і розчинених органічних речовин. Оборотні води різних підприємств, зокрема ливарних цехів, нафтопереробних, коксохімічних та інших хімічних виробництв, збагачені різними ароматичними сполуками [1]. Звичайно ж останні впливають на корозійну активність вод, а також на їх схильність до утворення осаду на поверхні теплообмінного обладнання. На сьогодні це питання практично не вивчене. Однак цілком зрозуміло, що за певних умов такий вплив може бути не тільки сильним, але й вирішальним. Тому проведені дослідження мали за мету хоча б частково заповнити цю нішу.

Із перетворенням гідрокарбонатів у відповідні карбонати пов'язано багато практично важливих питань попередження стійких відкладень солей на твердих поверхнях під час використання енергетичного та теплообмінного обладнання, апаратури для оборотних вод, опріснювачів морських та інших вод, обладнання для механічного добування нафти і т. ін. [2-6].

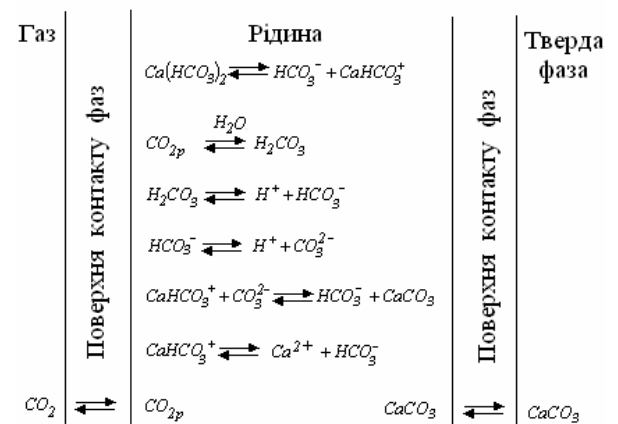
Карбонатні відкладання на твердих поверхнях створюють значні труднощі при механічному добуванні нафти. Боротьба з цим явищем – дуже важлива і актуальна проблема народногосподарського значення.

Перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат відбувається за умов як часткового, так і повного розгазування рідкої фази. В останньому випадку при режимі масопередачі CO_2 з рідкої фази в газову кінетика розкладання $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в розведених водних розчинах імітує необоротну реакцію другого порядку за рівних концентрацій вихідних реагентів. Відомо, що присутні у воді гідрокарбонати утворюються під час взаємодії розчиненого у воді вуглекислого газу з нормальними карбонатами за схемою :



Ця реакція оборотна. Нагрівання зміщує її рівновагу в бік розкладання гідрокарбонату: гідрокарбонати при цьому руйнуються, і нерозчинні продукти їх розкладання (карбонати Ca і Mg) осідають на стінках теплообмінного обладнання у вигляді накипу [2].

Перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат – складний багатостадійний гетерофазний процес, схему механізму якого можна подати так:



Лімітуюча стадія такого гетерофазного процесу – масопередача реакційного CO_2 із рідкої фази в газову. А кінетика процесу описується рівнянням:

$$\frac{1}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_t} - \frac{1}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0} = k_{\text{ef}} \cdot t, \quad (1)$$

тобто імітує необоротну реакцію 2-го порядку за умови рівності концентрацій вихідних реагентів:

$$\frac{d[\text{CO}_{2p}]}{dt} = \frac{d[\text{CaHCO}_3^+]}{dt} = k_{\text{ef}} \cdot [\text{CaHCO}_3^+], \quad (2)$$

де k_{ef} – ефективна константа швидкості масопередачі кальцій карбонату з рідкої фази у тверду.

Перехід кальцій гідрокарбонату в карбонат супроводжується видаленням із рідкої фази вуглекислого газу, при цьому рівновага реакції



зміщується вправо, йон CO_3^{2-} виводиться у вигляді CaCO_3 у тверду фазу, а йон H^+ , який залишився, відповідно до реакції

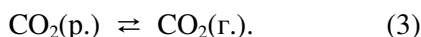


приводить до утворення CO_2 .

Існує кілька варіантів проведення таких процесів.

У першому з них, коли незворотне видалення карбон (IV) оксиду із рідкої фази неможливе. В цьому випадку дуже швидко встановлюються рівноважні стани вказаних реакцій, а отже, досягається рівноважна концентрація гідрокарбонат-іона. Зміна концентрації гідрокарбонату і карбонату в таких системах не відбувається.

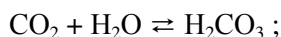
У другому випадку система оборотних реакцій супроводжується встановленням нової рівноваги:



При цьому має відбуватися часткове перетворення гідрокарбонату в карбонат (варіант часткового розгазовування рідкої фази).

У третьому варіанті видалення CO_2 необоротне і не супроводжується встановленням стану нової рівноваги реакції (3).

Ефективна константа швидкості включає як складові коефіцієнт масопередачі, поверхню контакту фаз і константи рівноваги оборотних реакцій:

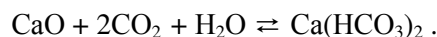


У більшості випадків зміна величини константи швидкості відбувається за рахунок дії перерахованих факторів або на коефіцієнт масопередачі, або на стан рівноваги оборотних реакцій.

Отже, процес кристалізації кальцій гідрокарбонату з водних розчинів різноплановий і багатоваріантний. Тому вивчення якомога більшого спектра впливу різноманітних сполук на процес перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат внесе ясність у механізм перебігу, а значить надасть можливість керувати ним у плані попередження солеосадження.

Експериментальна частина

Як модельний розчин використовувався кальцій гідрокарбонат одержаний за реакцією



Для обробки результатів експериментальних досліджень використовувалися кінетичні методи. На основі кінетичних залежностей зміни концентрації кальцій гідрокарбонату за часом будувалися анаморфози в координатах кінетичного рівняння реакцій 2-го порядку та розраховувались ефективні константи швидкостей реакції розкладання кальцій гідрокарбонату.

Використані в дослідженнях сполуки наведені в табл.1. Вибір цих сполук продиктований їх присутністю в реальних системах оборотного охолодження деяких промислових підприємств.

Таблиця 1

№ п/п	Сполука	Формула	Молек. маса	$T_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$
1.	Бензойна кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122	122
2.	Саліцилова кислота	$\text{ONC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	138	159
3.	Сульфосаліцилова кислота	$\text{H}_3\text{OS}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	206	98
4.	<i>n</i> -Бромбензойна кислота	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	201	254
5.	3-Йодбензойна кислота	$\text{IC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	248	187-188
6.	2,3,5-Триодбензойна кислота	$\text{I}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	754	215
7.	Фенілантранілова кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	213	182-183
8.	Галова кислота	$(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$	170	220 (розкл.)
9.	<i>o</i> -Амінофенол	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	109	170
10.	Салол (фенілсаліцилат)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	214	114,5
11.	2,4,6-Трибромфенол	$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	330	96
12.	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	42

Результати досліджень і обговорення

Типова кінетична крива має традиційний обернений S-подібний характер. Вона характеризується трьома періодами [2].

Перший, так званий індукційний період, коли на кінетичній кривій не фіксується зміна концентрації йонів Ca^{2+} . Цей період відповідає стану системи, коли в результаті розкладання кальцій гідрокарбонату утворений кальцій карбонат, будучи малорозчинним, усе ще розчинний у реакційній суміші. Він триває доти, поки не буде досягнена концентрація, за якої $CaCO_3$ перестане розчинятися в суміші.

Другий період – період стаціонарного розвитку процесу. Він характеризується зменшенням концентрації йонів Ca^{2+} в розчині, утворенням необхідної кількості центрів кристалізації, яких у системі в готовому вигляді немає і, на утворення яких необхідний час, який і визначається індукційним періодом.

У третьому періоді концентрація кальцій гідрокарбонату практично не змінюється. У режимі стаціонарного перебігу процесу кінетика розкладання $Ca(HCO_3)_2$ до $CaCO_3$ описується кінетичним рівнянням 2-го порядку.

Константа швидкості процесу – величина залежна від процесів масопередачі вуглекислого газу з рідкої фази в газову, від масообмінних процесів на межі розподілу фаз і від процесів кристалізації.

Виходячи з поставленого завдання, в роботі проведено вивчення впливу бензойної кислоти та її похідних на кінетичні характеристики перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат.

Встановлено, що присутність досліджуваних сполук у більшості випадків не змінює характеру кінетичних закономірностей досліджуваного процесу (рис.1), а проявляється лише у величинах ефективної константи швидкості та інтервалів ступенів перетворення кальцій гідрокарбонату (табл.2).

Для них справедливе рівняння:

$$-d[Ca^{2+}]/dt = K_p \cdot F \cdot \epsilon \cdot [Ca^{2+}] = k_{ef.} \cdot [Ca^{2+}]^2,$$

за яким описується швидкість зменшення концентрації кальцій гідрокарбонату. Ефективна константа швидкості представлена як добуток коефіцієнта масопередачі, поверхні контакту фаз (F) і величини ϵ , в яку входять ряд констант рівноваги оборотних реакцій у розчині.

Як видно з рис. 1, експериментальні дані справді добре підпадають під закономірності опису кінетичних необоротних реакцій 2-го порядку, тобто графічне зображення в координатах $1/[Ca(HCO_3)_2] - 1/[Ca(HCO_3)_2]_0 - t$ має лінійну залежність. За нахилом прямих

(анаморфоз), одержаних при графічному зображенні експериментальних даних у вказаних координатах розраховані ефективні константи швидкості перетворення $Ca(HCO_3)_2$, а за відрізком, який відсікається анаморфозою на осі абсцис, – індукційний період реакції.

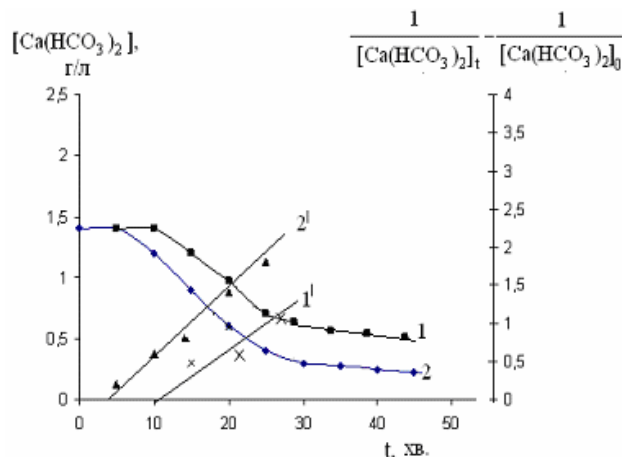


Рис. 1. Кінетичні криві розкладання кальцій гідрокарбонату за присутності добавок *o*-амінофенолу (1) і саліцилової кислоти (2) та їх анаморфози (відповідно 1', 2') в координатах рівняння 2-го порядку

У табл. 2 показано вплив досліджуваних сполук на кінетичні параметри процесу розкладання кальцій гідрокарбонату до карбонату.

Із табл.2 і рис.2-4 видно, що $k_{ef.}$ залежить як від природи ароматичної сполуки, так і від її кількості. Оскільки природа органічної добавки та її кількість суттєво впливають на розчинність $CaCO_3$, то цей вплив проявляється і на величину $k_{ef.}$, з одного боку. З іншого боку, розчинність сполук впливає на кристалізацію кальцій карбонату. Дійсно порівняння розчинності сполук з їх впливом на ефективну константу швидкості розкладання вказує на те, що для більш розчинних речовин її величина менша. Погано розчинні сполуки самі стають центрами кристалізації й у такий спосіб викликають спонтанну кристалізацію, прискорюючи процес переходу кальцій карбонату з рідкої у тверду фазу. Подальші дослідження підтверджують таке пояснення.

Практично однозначний вплив на ефективну константу швидкості перетворення кальцій гідрокарбонату ароматичних сполук із фенольним гідроксилем, карбоксильною та аміногрупами (фенолу, саліцилової кислоти, *o*-амінофенолу, фенілсаліцилату). Ці сполуки незначною мірою сповільнюють розкладання $Ca(HCO_3)_2$. Сама ж бензойна кислота сповільнює процес набагато ефективніше (практично втричі в порівнянні з чистим дослідом).

Таблиця 2

 Вплив бензойної кислоти та її похідних на кінетичні параметри процесу перетворення кальцій гідрокарбонату до карбонату $[Ca(HCO_3)_2]_0 = 0,009$ моль/л, [добавка] = 20 мг/л

Сполука	$k_{\text{эф.}}$ л/моль хв	$t_{\text{інд.}}$ хв	Ступінь перетворення (α)
Без добавки	1,80	8,0	0,56
Бензойна кислота	0,52	20,0	0,70
Саліцилова кислота	1,50	30,0	0,54
Сульфосаліцилова кислота	1,89	15,0	0,50
<i>n</i> -Бромбензойна кислота	2,40	20,0	0,52
3-Йодбензойна кислота	2,50	5,0	0,50
2,3,5-Трийодбензойна кислота	1,45	10,0	0,43
Фенілантранілова кислота	1,70	5,0	0,75
Галова кислота	1,92	35,0	0,65
<i>o</i> -Амінофенол	1,20	20,0	0,43
Салол	1,30	10,0	0,40
Трибромфенол	1,00	10,0	0,55
Фенол	1,20	15,0	0,47

3-Йодбензойна і *n*-бромбензойна кислоти прискорюють розкладання кальцій гідрокарбонату. Очевидно, їх вплив пов'язаний із обмеженою розчинністю в реакційній суміші і вони самі слугують центрами кристалізації кальцій карбонату і, у такий спосіб, сприяють прискореному переходу утвореного $CaCO_3$ з розчину в тверду фазу.

Збільшення величини $k_{\text{эф.}}$ за присутності сульфосаліцилової та галової кислот можна пояснити можливим їх впливом на поверхневий натяг – зменшення його величини – тобто збільшенням їх адсорбції на межі кристал –розчин, що сприяє збільшенню швидкості спонтанної кристалізації $CaCO_3$, тобто виникає додаткова кількість центрів кристалізації, а значить і збільшення $k_{\text{эф.}}$. Наявність у сполуці фенольних гідроксилів приводить до зменшення $k_{\text{эф.}}$ (фенол, 2,4,6-трибромфенол, *o*-амінофенол, саліцилова кислота) можливо за рахунок утворення водневих зв'язків.

Залежності $k_{\text{эф.}}$ від концентрації досліджуваних сполук мають складний характер: чергування *max* і *min* (рис.2-4). Він свідчить про неоднозначний вплив органічних сполук. Враховуючи невеликі концентрації добавок деяких органічних сполук у розчині в цілому можна розглядати утворені ефекти як каталітичні.

Не виключено, що вони пов'язані з різними сольватаційними явищами з утворенням при цьому аддуктів на основі водневих зв'язків і зміщенням рівноваги реакції. В результаті

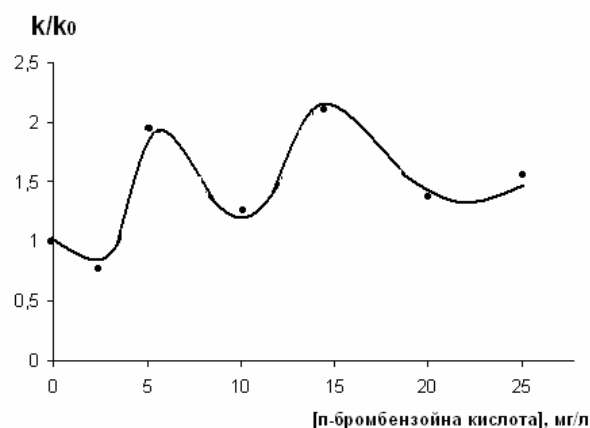


Рис.2. Залежність ефективного коефіцієнта швидкості розкладання кальцій гідрокарбонату від концентрації *n*-бромбензойної кислоти $T=50$ °С; $[Ca(HCO_3)_2]_0 = 0,009$ моль/л

цього залежно від кількісного значення окремих параметрів, що входять до складу $k_{\text{эф.}}$ за присутності досліджуваних сполук, константа швидкості може змінюватися на значну величину, що і підтверджується наведеними експериментальними даними.

Абсолютно інші кінетичні характеристики одержані під час дослідження впливу цих сполук за концентрації 40 мг/л. У табл. 3 показано вплив різних замісників у молекулі бензойної кислоти на кінетичні закономірності розкладання $Ca(HCO_3)_2$ за цієї концентрації.

Як видно з табл. 3, тризаміщені похідні бензойної кислоти і сама кислота уповільнюють процес перетворення $Ca(HCO_3)_2$ в $CaCO_3$ (про що свідчать значення ефективного

Таблица 3

Вплив природи замісника в молекулі бензойної кислоти на кінетичні характеристики розкладання кальцій гідрокарбонату. $[Ca(HCO_3)_2]_0 = 0,009 \text{ моль/л}$; $[RArCOOH] = 40 \text{ мг/л}$; $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$

Сполука	$k_{\text{эф}}$, л/моль·хв	Ступінь перетворення (α)	$t_{\text{інд}}$, хв
Без добавок	1,80	0,44	8
Бензойна кислота	0,57	0,65	85
Саліцилова кислота	1,89	0,69	105
Сульфосаліцилова кислота	2,20	0,38	35
Ацетилсаліцилова кислота	5,50	0,71	45
Бромбензойна кислота	3,00	0,49	40
Йодбензойна кислота	2,50	0,50	-
2,3,5-Трійодбензойна кислота	0,80	0,42	75
Антранілова кислота	2,20	0,48	85
Фенілантранілова кислота	2,25	0,52	65
Галова кислота	0,70	0,30	65

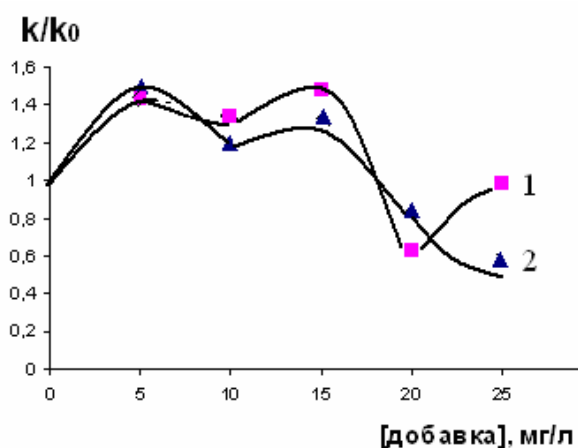


Рис.3. Залежність ефективного коефіцієнта швидкості розкладання кальцій гідрокарбонату від концентрації фенолу (1) та саліцилової кислоти (2). $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$; $[Ca(HCO_3)_2]=0,009 \text{ моль/л}$

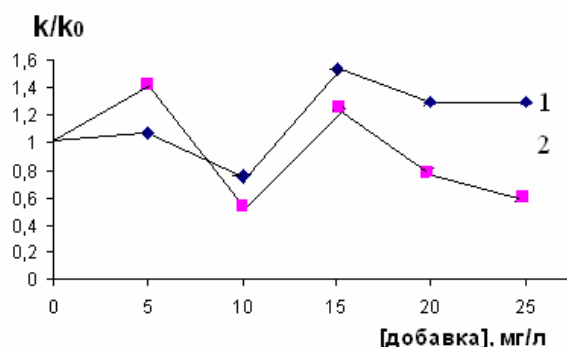


Рис.4. Залежність ефективного коефіцієнта швидкості розкладання кальцій гідрокарбонату від концентрації трійодбензойної (1) та бензойної (2) кислот. $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$; $[Ca(HCO_3)_2]=0,009 \text{ моль/л}$

константи швидкості, за присутності галової та 2,3,5-трийодбензойної кислот). Більше того, присутність останніх приводить до зменшення ступеня перетворення $Ca(HCO_3)_2$ відповідно до значень 0,3 і 0,4.

Вплив монопохідних бензойної кислоти має прискорюючий, тобто певною мірою каталітичний характер (сульфосаліцилова, фенілантранілова та антранілова кислоти). Більшою мірою він проявляється для галогензаміщених – йодбензойної і особливо для бромбензойної кислот. Найбільш виражений каталізуючий вплив на досліджуваний процес проявила ацетилсаліцилова кислота: $k_{\text{эф}}$ зростає втричі в порівнянні з чистим розкладанням $Ca(HCO_3)_2$ і майже вдвічі зростає глибина перетворення.

Різним виявився вплив досліджених речовин на період прихованого розвитку реакції. Незважаючи на те, що саліцилова кислота практично не впливає на ефективну константу швидкості, значний її вплив проявляється на тривалість індукційного періоду. Такий вплив може проявлятися, якщо сполука сприяє блокуванню центрів кристалізації $CaCO_3$ в розчині.

За одержаними результатами можна припустити, що тризаміщені похідні бензойної кислоти і сама бензойна кислота впливають на стадію локалізації газової фази, й у такий спосіб зменшують швидкість утворення центрів кристалізації, тобто певною мірою проявляють інгібуючий вплив на процеси солеосадження (накипоутворення).

Висновки

1. У результаті проведеного експерименту показано, що присутність у системі бензойної кислоти та її похідних не міняє характеру кінетичного опису процесу перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат.

2. За одержаними даними встановлено, що бензойна кислота та її похідні неоднозначно впливають на ефективну константу швидкості, що пояснюється їх впливом на різні стадії процесу розкладання $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ до CaCO_3 .

3. У результаті проведених експериментальних досліджень установлений інгібуючий вплив бензойної, 2,3,5-трийодбензойної, галової та саліцилової кислот на перетворення кальцій гідрокарбонату, що вказує на перспективу їх досліджень як потенційних компонент інгібіторної композиції процесу утворення карбонату.

Література

1. Реми Г. Р. Курс неорганической химии. – М.: Мир. – Т. 1. – 1972.
2. Некрасов Б. В. Основы общей химии. – М.: Химия. – Т. 2. – 1973. – С. 162-168.
3. Иванов А. М., Михайловский В. Я., Галабицкий Б. В., Червинский К.А. Процесс превращения гидрокарбоната кальция в карбонат в водных растворах // ЖОХ. – Т. 49, вып. 8. – 1979. – С. 481-485.
4. Иванов А. М., Михайловский В. Я., Галабицкий Б. В., Червинский К. А. Влияние гидродинамических факторов на устойчивость водных растворов гидрокарбоната кальция // Укр. хим. ж. – 1978. – С. 721-724.
5. Щуб В. Б., Пантелят Г. С. Предотвращение плотных солевых отложений в системах оборотного водоснабжения // Цветные металлы. – 1972. – С. 20-22.
6. Балаян А. М., Броцкий А. Т. и др. Борьба с отложениями солей жесткости при добыче нефти. – Баку: Азнефтииздат. – 1998. – С. 95-99.

Summary

Mykhailovska T.N., Voloschuk U.V.

The influence of benzoic acid and its derivatives on kinetic laws of transformation of calcium bicarbonate into carbonate

The research of the influence of benzoic acid and its derivatives on kinetic laws of transformation of calcium bicarbonate into carbonate is conducted. The ambiguous impact of benzoic acid and its derivatives on the process under test which is explained by their influence on different stages of resolution of transformation of calcium bicarbonate into carbonate is established.

Високотемпературні електричні властивості кристалів CdTe:V

© Обедзинська Ю. Ю., Фочук П. М., Панчук О. Е.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

У результаті високотемпературних вимірювань ефекту Холла та питомої електропровідності монокристалів CdTe:V під тиском пари кадмію в температурному інтервалі 470-1170 К встановлено, що Ванадій у CdTe виявляє за високої температури донорну дію, заміщуючи Кадмій у вузлах кристалічної ґратки. Досліджено, що після тривалих вимірювань за високої температури і тиску пари кадмію кристали CdTe:V залишаються високоомними. Моделювання структури точкових дефектів добре узгоджується з експериментальними даними для тискових залежностей концентрації електронів з використанням значення енергії іонізації Ванадію – $E_C - 0.8$ еВ. Результати обговорені у світлі теорії квазіхімічних реакцій точкових дефектів у твердих тілах Крегера.

Ключові слова: кадмій телурид, Ванадій, ефект Холла, власні та домішкові дефекти.

Найперспективніше застосування CdTe – це використання в якості детекторів рентгєнівського випромінювання за кімнатної температури або фоторефракційного матеріалу. В обох випадках основна вимога – високий питомий опір кристалів. Завдяки не контрольованим домішкам і власним дефектам для чистого CdTe за ~ 300 К характерний надлишок акцепторів із концентрацією $\sim 1 \times 10^{16}$ см⁻³. Щоб отримати напівізолюючий матеріал, потрібно компенсувати ці акцептори, наприклад, шляхом введення у кристал мілкої або глибокої донорної домішки [1]. У зв'язку з цим багатьма вченими досліджувався Ванадій [1-6], оскільки він був ідентифікований як можлива легуюча домішка для продукування характерних глибоких рівнів у CdTe, що одночасно зумовлюють ефект фоторефракції [2].

Вивченню точкових дефектів у фоторефрактивному CdTe:V за допомогою електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР) присвячені роботи [1, 3]. У статті Барделбена [1] злитки CdTe, леговані Ванадієм, були вирощені методом Бріджмена з концентрацією домішки в розплаві $C_0 = 2 \times 10^{19}$ см⁻³. За кімнатної температури кристали були високоомними з питомим опором більшим за 10^9 Ом·см. Автори показали, що V – домінантний парамагнітний дефект, який прив'язує рівень Фермі та зумовлює зростання фотопровідності за довжини хвилі опромінення 1.5 μ m. На думку авторів, Ванадій впроваджується на місце кадмію (атом Ванадію для відмінності від вакансії позначений умовно „Vn” – Vn_{Cd}) у концентрації $\sim 5 \times 10^{16}$ см⁻³ і діє як глибокий донор з V^{2+}/V^{3+} рівнем при $E_d = E_C - 0.8$ еВ.

Робота Бріата [3] присвячена порівняльному вивченню ЕПР кристалів CdTe:V n- та p- типу та в напівізолюючому CdTe. Результати

цих досліджень показали, що домінантний електрично й оптично активний дефект у напівізолюючому матеріалі – донор Vn_{Cd}, який створює глибокий рівень $E_d = E_C - 0.9$ еВ.

Діаграма енергетичного рівня Vn_{Cd} у CdTe була досліджена Ржепкою [4] методами оптичної та термічної спектроскопії. Результати цього дослідження дозволили розмістити V^{2+}/V^{3+} рівень на 0.95 еВ нижче зони провідності.

Механізм компенсації у CdTe, легованому Ванадієм і вирощеному з парової фази, досліджувався Джорджером і Лаашом [5]. Кристали були охарактеризовані за допомогою спектроскопії фотоіндукованого струму (PICTS), фотолюмінесценції та часово-залежного вимірювання заряду. Результати ЕПР показали, що V може існувати в CdTe у двох зарядових станах V^{2+} і V^{3+} , а донорний рівень V^{2+}/V^{3+} розташований на 0.67 еВ нижче зони провідності.

Парфєнюк та Ілащук [6] вивчали рівноважні властивості напівізолюючих кристалів CdTe:V, вирощених методом Бріджмена, з питомою електропровідністю $\sigma = (4.3 \times 10^{-9} - 1.1 \times 10^{-10})$ Ом⁻¹·см⁻¹. Авторами встановлено, що при легуванні кристалів CdTe Ванадієм із концентрацією у рідкій фазі $C_0 = 1 \times 10^{18} - 1 \times 10^{20}$ см⁻³ утворюється напівізолюючий матеріал n- і p-типу, рівноважні властивості якого визначаються глибокими рівнями, розміщеними посередині забороненої зони. В результаті вимірювань електрофізичних параметрів (коефіцієнта Холла і питомої електропровідності) зразків у температурному інтервалі 295-430 К, розраховано енергію активації робочих рівнів, яка знаходилася в межах $E_d = E_C - (0.76 - 0.86)$ еВ) для зразків n-типу і $E_d = E_V + (0.76 - 0.78)$ еВ) – для зразків p-типу. Провідність більшості

зразків носила змішаний характер. Після термообробки за 1073 К і різного тиску пари кадмію кристали залишалися високоомними, але швидкість встановлення рівноваги залежала від умов охолодження кристалів після відпалу.

Усі попередні дослідження проводилися за температур, близьких до кімнатної. Водночас поведінка кристалів CdTe:V в умовах високотемпературної рівноваги дефектів (ВТРД) залишається невивченою. Тому нашим завданням було вперше, вимірюючи ефект Холла в умовах ВТРД, дослідити електричні властивості CdTe, легованого Ванадієм, і пояснити отримані результати на основі теорії квазіхімічних реакцій дефектоутворення (КХРД).

Експериментальна частина

Монокристали, леговані Ванадієм, були вирощені методом Бріджмена. Легування злитку CdTe відбувалося під час процесу направленої кристалізації. Зразки для вимірювань виготовлялися за стандартною методикою, описаною в [7]. Для дослідження високотемпературних електричних характеристик (ВТЕХ) омичні контакти на зразках створювали під дією електричного розряду, вварюючи тонкий вольфрамовий дріт ($d = 0.1$ мм) у зразок. Для вимірювання високотемпературних електричних параметрів застосовували шестизондовий метод "закритої" ампули [7]. Були отримані значення сталої Холла та питомої електропровідності, з яких визначали знак і концентрацію носіїв заряду як функцію температури та тиску пари Cd. Високотемпературні дослідження проводилися в інтервалі температур 473-1173 К і тисків пари Cd від 10 до 3×10^5 Па. Підтримуючи постійною температуру зразка CdTe чи компонента отримували ізотермічні або ізобаричні залежності концентрації носіїв заряду, відповідно.

Результати та їх обговорення

Для вимірювань ВТЕХ виготовили 2 зразки CdTe:V (V3Cd і V4Cd), вирізані з різних злитків, у яких початкова концентрація домішки (C_0) в розплаві становила 5×10^{18} ат/см³ і 1×10^{18} ат/см³, відповідно. Загалом властивості обох зразків були подібними, але мали і розбіжності, пов'язані з різним вмістом домішки.

На рис. 1 показані температурні залежності рухливості носіїв заряду для зразків V3Cd і V4Cd. Розглянемо детальніше рухливість носіїв заряду для V3Cd. Спочатку зразок

володів дірковою провідністю аж до ~ 560 К (значення рухливості носіїв заряду за 500-560 К близькі до рухливості дірок у нелегованому CdTe, яка зображена пунктирною лінією "h⁺" [8]). Під час нагрівання внаслідок насичення кристала атомами кадмію з газової фази провідність через біполярну перейшла в електронну. За подальшого зростання температури (вище ~ 760 К) рухливість носіїв заряду почала зменшуватися, що свідчить про розсіювання електронів на коливаннях ґратки в цій області температури. За цих умов рухливість носіїв заряду за високої температури близька до тієї, що характерна для нелегованого CdTe (штрихова лінія "e⁻" [8]). Для зразка V4Cd залежність аналогічна, р-п-перехід в обох зразках відбувається за 640-660 К.

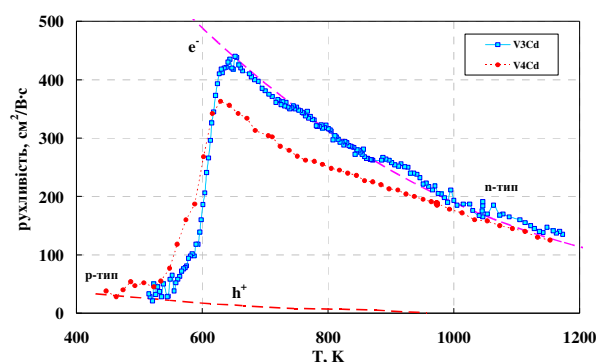
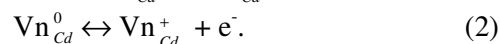
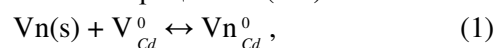


Рис. 1. Температурна залежність рухливості носіїв заряду для зразків V3Cd і V4Cd при $P_{Cd,max}$ (штрихові лінії – рухливість носіїв заряду в нелегованому CdTe)

Усі ізотерми концентрації носіїв заряду для зразка V3Cd (рис. 2) знаходяться вище ізотерм для нелегованого CdTe. Це свідчить про те, що V виступає в CdTe в ролі донора. Атоми домішки генерують додаткові електрони, тому загальна концентрація електронів стає вищою. Ці процеси можна описати такими квазіхімічними процесами (1-2):



Для ізотерм 870-1070 К нахили залежності $\lg[e^-] = f(1/T)$ дуже малі (0.03-0.07), і тільки за 1170 К вказаний нахил зростає до 0.13, тоді як у нелегованому CdTe нахили залежностей за 870-1170 К складають 0.33. Це свідчить про те, що атоми Ванадію, як глибокого донора, продовжують генерувати електрони аж до 1170 К, що суттєво впливає на електричні характеристики легованого матеріалу.

Для підтвердження отриманих результатів проведено комп'ютерне моделювання поведінки глибокого донора в CdTe. Спеціально створена програма, яка базується на системі

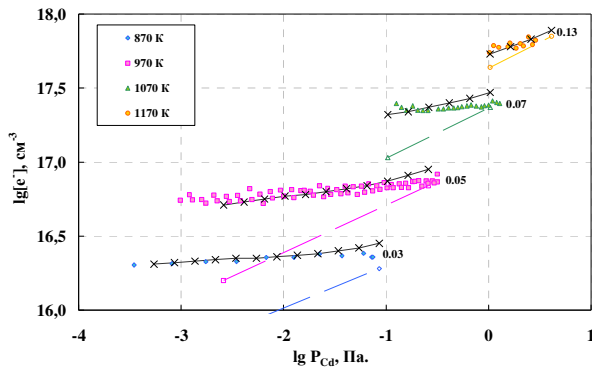


Рис. 2. Залежність концентрації електронів від тиску пари кадмію для зразка V3Cd ($C_0 = 5 \times 10^{18}$ ат/см³) (штрихові лінії – [e⁻] у нелегованому CdTe за відповідної температури, числа – нахил ліній для легованого кристала, хрестики – змодельовані значення)

рівнянь з врахуванням усіх констант відповідних квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe:V (табл. 1), дозволяє розрахувати концентрацію точкових дефектів для певного тиску пари Cd і температури. Змінні параметрами такі: концентрація домішки, енергія іонізації домішки і константа рівноваги K_{Vn} (передекспоненційний множник у рівнянні Арреніуса КХРД) цього процесу. Значення енергії іонізації, використане для моделювання, – $E_C - 0.8$ eV [1, 6], оптимізоване значення константи процесу іонізації – $K_{Vn} = 1 \times 10^{21}$. Рухливості носіїв заряду (показані на

рис. 1 пунктирними лініями) взяті з літературних даних [8].

Отримані експериментальні дані задовільно узгоджуються з модельованими значеннями залежності концентрації електронів від P_{Cd} для різних концентрацій домішки (рис. 2, хрестики). Встановлено, що за такого моделювання для зразка V3Cd підходять такі значення концентрації домішки: за 870 K – 4×10^{16} , 970 K – 1×10^{17} , 1070 K – 4×10^{17} і 1170 K – 6×10^{17} ат/см³. Це означає, що зі зростанням температури розчинність домішки очікувано зростає, це приводить до посилення генерації електронів і збільшення концентрації останніх у порівнянні з нелегованим матеріалом.

На рис. 3 подані ізотермічні залежності концентрації електронів для зразка V4Cd. Порівнюючи рис. 2-3, можна сказати, що для зразка V4Cd ізотерми мають більші нахили, ніж для V3Cd, і розташовані вище відповідних залежностей для нелегованого CdTe, що зумовлено меншою кількістю донорів у зразку. Для температури 1170 K нахил для двох зразків аналогічний (0.15). Отримані експериментальні дані узгоджуються з модельованими значеннями концентрації електронів при різних концентраціях домішки (рис. 3, хрестики). Для моделювання зразка V4Cd використані такі значення концентрації домішки: за 870 K – 3×10^{16} , 970 K – 5×10^{16} , 1070 K – 3×10^{17} і 1170 K – 6×10^{17} ат/см³.

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції дефектоутворення в CdTe:V та їхні термодинамічні параметри ($K_i = K_i^0 \exp(-H_i/kT)$)

№ п/п	Реакції дефектоутворення	Константи реакцій	K_i^0	H_i , eV
1.	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$K_1 = [e^-][h^+]$	5×10^{39}	1.5
2.	$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow Cd(v) + V_{Cd}^-$	$K_{11} = [e^-]^{-1} [V_{Cd}^-] P_{Cd}$	8×10^6	2.08
3.	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow Cd(v) + V_{Cd}^{2-}$	$K_{10} = [e^-]^{-2} [V_{Cd}^{2-}] P_{Cd}$	1×10^{-15}	1.14
4.	$Cd(v) \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [e^-]^2 [Cd_i^{2+}] P_{Cd}^{-1}$	6×10^{61}	2.15
5.	$Cd(v) \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [e^-]^2 [V_{Te}^{2+}] P_{Cd}^{-1}$	3×10^{57}	1.47
6.	$CdTe + e^- \leftrightarrow Cd(v) + Te_i^-$	$K_{12} = [e^-]^{-1} [Te_i^-] P_{Cd}$	395	1.12
7.	$Vn_{Cd}^0 \leftrightarrow Vn_{Cd}^+ + e^-$	$K_{Vn} = [Vn_{Cd}^+] [e^-] [V_{Cd}^0]^{-1}$	1×10^{21}	0.8
Повне РЕН, що використовувалося для моделювання: $[e^-] + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = [h^+] + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + [Vn_{Cd}^+]$				

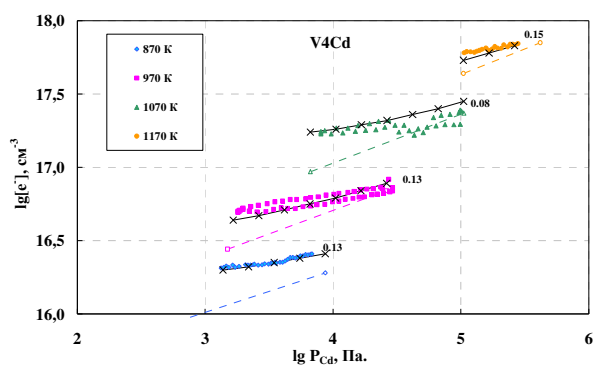


Рис. 3. Залежність концентрації електронів від тиску пари кадмію для зразка V4Cd ($C_0 = 1 \times 10^{18}$ ат/см³) (пунктирні лінії – [e⁻] у нелегованому CdTe за відповідних температур, числа – нахил ліній для легованого кристала, хрестики – змодельовані значення)

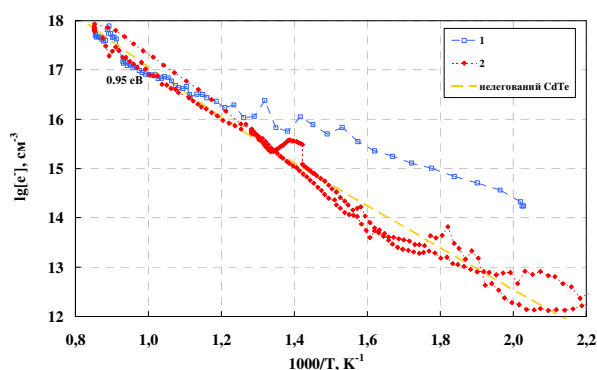


Рис. 4. Температурна залежність концентрації носіїв заряду для зразка V3Cd при $P_{Cd,max}$ (числами позначена послідовність вимірювань, штрихова лінія – [e⁻] у нелегованому CdTe)

На рис. 4 показана температурна залежність концентрації носіїв заряду для зразка V3Cd. На початку вимірювань зразок був досить високоомним, під час нагрівання до 480 К концентрація носіїв заряду зросла до $\sim 10^{13}$ см⁻³. За подальшого зростання температури концентрація носіїв заряду постійно зростала і була трохи вищою за відповідні значення для нелегованого CdTe (штрихова лінія). За високих температур (800-1170 К) нахил залежності $\lg[e^-]-1000/T$ склав 0.95 eV. Під час охолодження від цієї температури концентрація носіїв заряду зменшилася до $\sim 10^{12}$ см⁻³.

Для V4Cd температурна залежність концентрації носіїв заряду має подібний характер.

Ізобаричні залежності концентрації електронів для зразка V3Cd показані на рис. 5. При високих тисках пари кадмію (100 кПа) нахил залежності $\lg[e^-] = f(1000/T)$ складає ~ 1 eV, тоді як для нижчих тисків (0.1-10 кПа) ~ 0.8 eV. Усі ізобари – прямі лінії (тоді як у нелегованому CdTe спостерігається злам на кожній ізобарі [9]), що пояснюється впливом Ванадію.

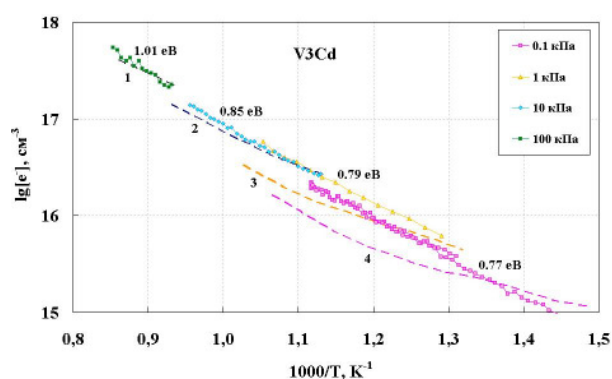


Рис. 5. Температурна залежність концентрації електронів для зразка V3Cd при різних $P_{Cd} = \text{Const}$ (штрихові лінії – [e⁻] у нелегованому CdTe при відповідних тисках пари кадмію, 1 – 100 кПа, 2 – 10 кПа, 3 – 1 кПа, 4 – 0.1 кПа)

Залежності для тисків пари кадмію 0.1-1 кПа знаходиться вище відповідних ізобар для нелегованого CdTe (штрихові лінії), а для 10-100 кПа – майже збігаються з нелегованим матеріалом.

Висновки

Уперше проведені детальні дослідження ефекту Холла монокристалів CdTe, легованих Ванадієм, в умовах високотемпературної рівноваги дефектів при 470-1170 К під контрольованим тиском пари кадмію дозволяють зробити наступні висновки:

1. Ванадій в умовах високотемпературної рівноваги дефектів виявляє донорну дію, заміщуючи Кадмій у вузлах кристалічної ґратки.
2. Після тривалих вимірювань при високих температурах і тисках пари кадмію кристали CdTe:V залишаються високоомними.
3. Комп'ютерне моделювання ізотерм електропровідності як функції тиску пари кадмію та температури дає значення, що задовільно описують експериментальні результати з урахуванням зростання розчинності Ванадію з підвищенням температури.
4. Оптимальне значення енергії іонізації Ванадію для моделювання – $E_C - 0.8$ eV, а значення передекспоненційного множника – $K_{Vn} = 1 \times 10^{21}$.

Література

1. Bardeleben H.J., Launay J.C., Mazoyer V. Defects in photorefractive CdTe:V: An electron paramagnetic resonance study // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol.63. – №8. – P. 1140-1142.

2. Ifegous B., Fliyou M., Adhiri R., Sribi C. et al. Numerical simulation of photorefractive gain in CdTe:V with optimum frequency of the electric field // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – Vol.240. – №1. – P. 190-195.
3. Briat B., Ramaz F., Hamri A., Bardeleben H.J. et al. Monitoring of V^{2+} and V^{3+} in vanadium-doped CdTe: a combined magnetic circular dichroism and electron paramagnetic resonance approach // *Semicond. Sci. Technol.* – 1995. – Vol.10. – №12. – P. 1629-1633.
4. Rzepka E., Aoudia A., Cuniot M., Lusson A. et al. Optical and thermal spectroscopy of vanadium-doped CdTe and related photorefractive effect // *J. Cryst. Growth.* – 1994. – Vol.138. – P. 244-248.
5. Joerger W., Laasch M., Kunz T., Fiederle M. et al. Compensation mechanism in vanadium and gallium doped CdTe and (Cd,Zn)Te // *Cryst. Res. Technol.* – 1997. – Vol.32. – №8. – P. 1103-1113.
6. Парфенюк О. А., Ілащук М. І., Ульяницький К. С., Ніколаєвич І. В. Рівноважні властивості напівізолюючих кристалів CdTe:V // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – Т. 7. – №3. – С. 430-435.
7. Обедзинська Ю. Ю., Захарук З. І., Рибак Є. В., Фочук П. М. та ін. Вплив Бісмуту на електричні властивості CdTe в умовах насичення кадмієм // *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наукових праць.* – Вип. 364: Хімія. – Чернівці: Рута, 2007. – С.29-33.
8. Turkevych I., Grill R., Franc J., Belas E. et al. High-temperature electron and hole mobility in CdTe // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – Vol.17. – P. 1064-1066.
9. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. The nature of point defects in CdTe // *J. Electron. Mater.* – 2006. – Vol.35. – №6. – P.1354-1359.

Summary

Obedzinska Yu. Yu., Fochuk P. M., Panchuk O. E.

High-temperature electrical properties of CdTe:V crystals

At first detailed measurements of the Hall effect and conductivity in CdTe:V single crystals at high-temperature point defect equilibria under well-defined Cd vapour pressure were performed. It was shown that Vanadium in CdTe forms substituent donor V_{Cd} centers. After prolonged measurements at high temperatures and Cd vapour pressures the crystals remained high-resistive. Computer modeling of point defect structure for vapour dependences of carrier concentration at different temperatures agrees satisfactorily with experimental data. That model agrees satisfactorily with experimental data. The results were discussed in the framework of Kröger's point defect quasichemical reactions theory.

Синтез і оптичні властивості наноструктур SiO₂/CdTe

© Півен Н.Г., Халавка Ю.Б., Щербак Л.П.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Методом осадження нанокристалів кадмії телуриду на міцелах SiO₂ синтезовано структури SiO₂/наноCdTe. Показано, що введення в розчини для синтезу нанокристалів CdTe навіть незначної кількості SiO₂ призводить до зменшення інтенсивності фотолюмінісценції (ФЛ) отриманих систем втричі та збільшення часу рекомбінації електрона і дірки (стоківський зсув). Значення повної ширини напівмаксимуму свідчать про вузький розкид за розмірами наноконкомпозитів SiO₂/наноCdTe (22 – 33 нм), ніж у випадку CdTe (28-36 нм). Результати просвічуючої електронної мікроскопії показують формування сферичних частинок наноконкомпозитів SiO₂/наноCdTe із розмірами 5-20 нм, розмір яких залежить від концентрації введеного оксиду кремнію. Кінетичні криві росту SiO₂/наноCdTe мають лінійний характер на відміну від близьких до експоненційного у випадку наноCdTe.

Ключові слова: нанокристали, CdTe, наноконкомпозити SiO₂/нано-CdTe, просвічуюча електронна мікроскопія, спектри пропускання, фотолюмінісценція

Наночастинки напівпровідників завдяки прояву квантово-розмірного ефекту є потенційними кандидатами для створення оптоелектронних пристроїв, біосенсорів [1-5], фотонних кристалів [6]. Для розширення можливостей практичного застосування напівпровідникових нанокристалів проводяться роботи із впровадження їх у тверду матрицю або на підкладку [7-9], впорядкування наночастинок на латексних сферах [10, 11], створення композитів із оксидами SiO₂, TiO₂ [12 - 16], інкапсуляція кластерів CdTe за допомогою високомолекулярних сполук [8, 17]. Так, Рогач і співробітники провели поступове осадження на латексних сферах (полістирен) спочатку позитивно зарядженого поліелектроліту, а потім негативно заряджених наночастинок CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою [10, 11].

У літературі описано синтез структур ядро-оболонка з використанням в якості оболонки SiO₂. Оточення оболонкою з оксиду кремнію збільшує можливості утворення додаткових зв'язків між поверхнею оксиду кремнію та специфічних біологічних груп, і такі композити можуть знаходити застосування в якості біоміток [18]. Інкапсуляція наночастинок напівпровідників і металів в інертній оболонці SiO₂ (CdS/SiO₂) призводить також до збільшення фотохімічної стабільності (запобігає окисленню внаслідок уповільненої дифузії кисню) і агрегаційної стійкості [19].

У роботі [16] показано формування *in situ* наноконкомпозитів CdTe/SiO₂ в етиленгліколі з використанням в якості стабілізатора тіогліколевої кислоти.

У більшості розглянутих робіт в основі синтезу *in situ* структур нанокристал – оболон-

ка SiO₂ закладено модифікації методу Штобера [20]. В якості прекурсора оксиду кремнію використовується тетраетоксисилан, у процесі гідролізу якого у водному або спиртовому розчині відбувається рівномірне формування монодисперсних сфер SiO₂ навколо попередньо синтезованих наночастинок.

Разом з тим, відома висока адсорбційна здатність міцел на основі SiO₂ [21], тому викликає інтерес можливість синтезу наночастинок напівпровідника на поверхні таких носіїв часткового негативного заряду. В представленій роботі проведено синтез в умовах, спрямованих на формування структур у протилежному порядку з утворенням нанокристалів CdTe навколо сфер SiO₂. Досліджено вплив концентрації SiO₂ й режиму термообробки системи на оптичні властивості та стабільність синтезованих наноструктур SiO₂/CdTe.

Експериментальна частина

Для синтезу наноструктур SiO₂/CdTe використовувалися CdCl₂·2H₂O “х.ч.”, 98 % тіогліколева кислота (ТГК, HSCH₂CO₂H) фірми „Aldrich”, 1M розчин NaOH “х.ч.”, Al₂Te₃ (CERAC Inc.), NaBH₄ “х.ч.”, телур елементарний (99,95%); деіонізована вода Milli-Q з питомим опором 18,2 МΩ.

Для отримання колоїдного розчину SiO₂ використовували фармацевтичний препарат "Ентеросгель" виробництва „ЕОФ „Креомафарм”, (м. Київ), що являє собою гідрогель метакремнієвої кислоти xSiO₂·yH₂O із вмістом останньої 70% та 30 % води дистильованої. Для приготування маточного колоїдного розчину SiO₂ наважку препарату масою 5 г розчиняли у 100 мл деіонізованої води за нагрівання до 80°C. Гомогенний розчин SiO₂

утворюється в результаті гідролізу етеросолу у воді. Для дослідження синтезували 3 розчини із вмістом SiO₂: 0,54·10⁻³, 5,4·10⁻³, 10,8·10⁻³ моль/л.

Синтез наночастинок CdTe, стабілізованих ТГК, проводили за методикою, близькою до використаної в [22, 23]. У розчин із відповідним вмістом SiO₂ вводили розчин солі CdCl₂·2H₂O, потім ТГК у співвідношенні [Cd²⁺]/[ТГК]= 1/ 2,4. рН розчину доводили до 11-11.5 за допомогою 1М розчину NaOH. Деаерацію розчину здійснювали шляхом барботування Ar протягом 30 хвилин. Після цього за кімнатної температури пропускали газоподібний телуродень або вводили свіжоприготовлений розчин NaHTe у співвідношенні [Cd²⁺]/[Te²⁻]= 1/0,5. Ріст нанокристалів стимулювали проведенням термообробки (ТО) отриманих розчинів за 100°C протягом 0,5 - 6 год.

В якості джерела телурид-іону використовували газоподібний H₂Te, отриманий (1) електрохімічним шляхом із використанням телурового електрода, (2) реакцією Al₂Te₃ з сірчаною кислотою, а також (3) розчин NaHTe, отриманий з елементарного телуру і натрій боргидриду.

Розміри наночастинок CdTe визначали за даними оптичних спектрів пропускання, використовуючи емпіричну функцію наближення, виведену Пенгом [22]:

$$d = (9.8127 \cdot 10^{-7}) \cdot \lambda^3 - (1.7147 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 + (1.0064) \cdot \lambda - (194.84),$$

де d – діаметр наночастинок, λ – значення довжини хвилі максимуму на адсорбційних спектрах.

Оптичні властивості синтезованих розчинів досліджували на спектрофотометрі Variant Cary 50 UV-Vis, фотолюмінесценція реєструвалась на флуоресцентному спектрофотометрі Cary Eclipse за збудження на довжині хвилі 390 нм.

Результати й обговорення

Попередні дослідження зі створення нанокомпозитів CdTe/SiO₂ шляхом зливання розчинів попередньо синтезованих нанокристалів CdTe (d = 3.3 нм) і метакремнієвої кислоти (SiO₂) за інтенсивного перемішування протягом 10 годин не показали жодних змін в оптичних характеристиках отриманого (CdTe + SiO₂) розчину в порівнянні з вихідним розчином нано-CdTe. Цей факт пояснюється наявністю щільної оболонки стабілізатора ТГА на поверхні CdTe, що запобігає процесам взаємодії між нанокристалом CdTe/ТГА й оксидом кремнію.

Під час проведення подальших експериментів уважалося, що на поверхні золю SiO₂

завдяки дії електростатичних сил відбувається адсорбція іонів кадмію, стабілізатора тіоглікової кислоти та продуктів дисоціації NaOH з утворенням структур міцелярного типу. На наступному етапі під час введення телурид-іону відбувається взаємодія іонів кадмію і телуриду на поверхні оксиду кремнію. Така версія узгоджується з результатами оптичних досліджень, які свідчать про вплив присутності прозорих у досліджуваному діапазоні спектру міцел силіцій діоксиду на процеси синтезу напівпровідника та його оптичні властивості.

Оптичні властивості контрольних розчинів наночастинок CdTe/ТГА – спектри адсорбції та фотолюмінесценції (ФЛ) – як функції часу термообробки наведені на рис. 1а, б, відповідно.

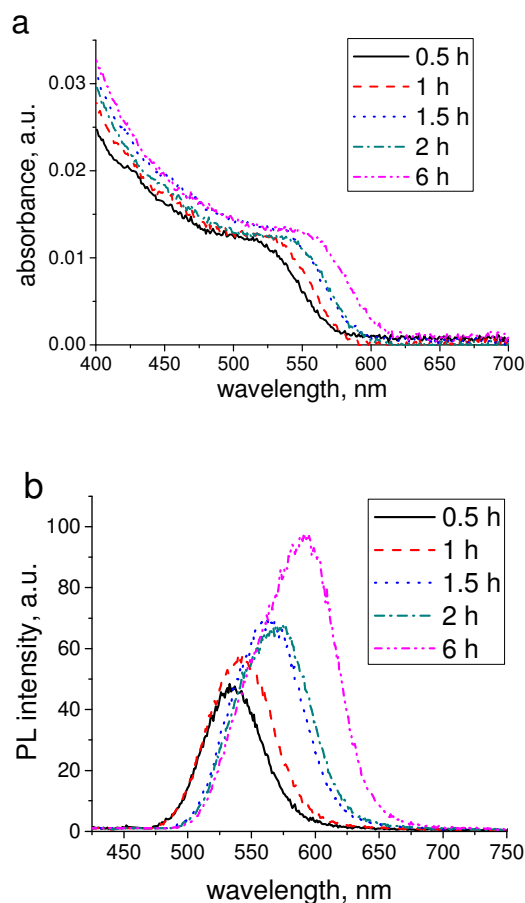


Рис. 1. Зміни спектрів поглинання (а) і ФЛ (б) нанокристалів CdTe з часом термообробки розчинів.

Спектри адсорбції демонструють кінетику росту наночастинок, що проявляється у зміщенні краю пропускання в довгохвильову ділянку спектра. Спектри поглинання та ФЛ для розчинів SiO₂/CdTe із вмістом 5,4·10⁻³ моль/л SiO₂ зображені на рис. 2 а, б, відповідно. Порівнюючи положення адсорбційного макси-

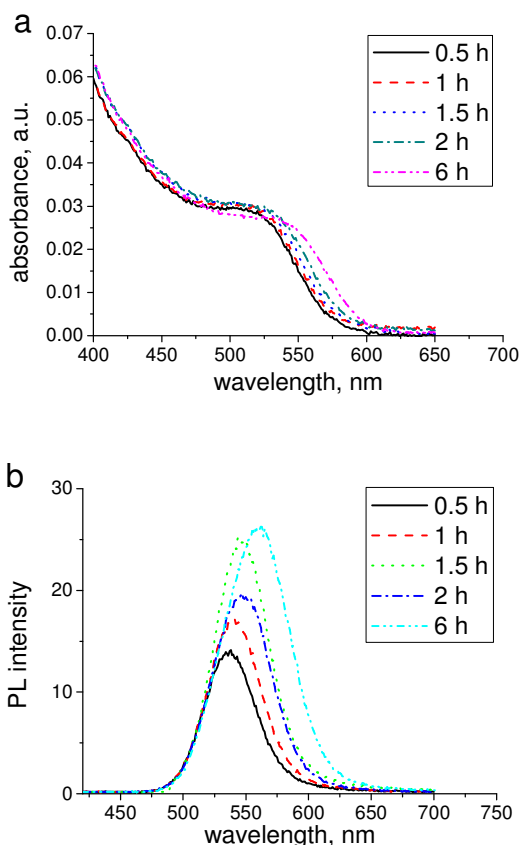


Рис. 2. Зміни спектрів поглинання (а) і ФЛ (б) нанокompatивів CdTe/SiO₂, (початковий вміст SiO₂ 5.4·10⁻³ моль) з часом термообробки розчинів.

муму, можна зауважити, що ріст CdTe на SiO₂ під час ТО проходить дещо повільніше, ніж у контрольному розчині. Так, після 6 годин ТО максимум на спектрі контрольного розчину CdTe змістився з 519 до 564 нм, а для CdTe+5.4·10⁻³ моль/л SiO₂ з 522 нм лише до 543 нм. Подібна тенденція спостерігається і для інших розчинів композитів SiO₂/CdTe. Інтенсивність ФЛ розчину наноCdTe і композита SiO₂/наноCdTe з часом термообробки зростає, хоча у випадку композитів вона помітно менша (рис.3). При цьому зменшення інтенсивності ФЛ (утричі) характерно для всіх досліджених зразків і не залежить від кількості SiO₂, що вводилась у систему (рис.3, вставка).

Порівняльну інформацію про розкид за розмірами контрольного і дослідних розчинів надають вимірювання повної ширини напів-максимуму (ПШНМ) і значення стоксівського зсуву (табл. 1). Для всіх розчинів спостерігається збільшення значення ПШНМ із часом термообробки. Згідно з літературними даними, для розчинів CdTe з вузьким розподілом за розмірами наночастинок це значення коливається в межах 25-30 нм [21, 22]. Як видно з табл. 1, значення ПШНМ колоїдних розчинів

CdTe зростає від 28 до 36 нм, що свідчить про збільшення полідисперсності. Для композитів SiO₂/CdTe ПШНМ має менше значення, ніж для CdTe, тобто синтезовані у присутності SiO₂ нанокристали напівпровідника характеризуються меншим розкидом за розмірами. Найвужчий розподіл за розмірами (22 - 30 нм) властивий композитам із найменшим із досліджених вмістом SiO₂ 0.54·10⁻³ моль/л і незначно зростає при збільшенні вмісту силіцій діоксиду на порядок (5.4·10⁻³ моль), проте помітно зростає при наступному збільшенні вмісту SiO₂ вдвічі.

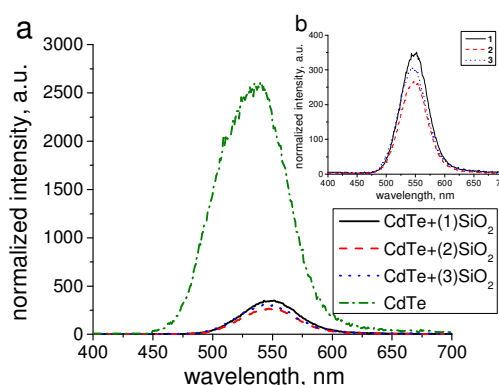


Рис. 3. Спектр ФЛ нанокристалів CdTe в порівнянні з ФЛ нанокompatивів CdTe/SiO₂, як функція вмісту SiO₂: 1 - 0.54·10⁻³ моль, 2 - 5.4·10⁻³ моль, 3 - 10.8·10⁻³ моль після 2 годин термообробки розчинів. Спектри ФЛ нормалізовані до оптичної густини при довжині збудження 390 нм. На вставці (б) спектри ФЛ нанокompatивів з різним вмістом оксиду кремнію.

Таблиця 1.

Значення стоксівського зсуву і повної ширини на половині максимуму (ПШНМ) на спектрах ФЛ нанокристалів CdTe і нанокompatивів CdTe/SiO₂ при різному часі термообробки (ТО)

Час ТО	ПШНМ				
	0.5	1	1.5	2	6 год.
CdTe+ 0,54·10 ⁻³ SiO ₂	44	56	52	52	60
CdTe+ 5,4·10 ⁻³ , SiO ₂	46	48	50	58	58
CdTe+ 10,8·10 ⁻³ SiO ₂	54	52	54	60	66
CdTe	56	60	60	70	72
Стоксівський зсув (нм)					
CdTe+ 5,4·10 ⁻³ , SiO ₂	20	18	18	16	21
CdTe+ 0,54·10 ⁻³ SiO ₂	14	18	22	17	22
CdTe+ 10,8·10 ⁻³	23	23	27	21	53
CdTe	12	13	12	16	20

Значення стоксівського зсуву інформує про час існування електрона у збудженому стані до моменту його рекомбінації та визначається відстанню між максимумом на спектрах поглинання та ФЛ. Він також характеризує тип

рекомбінації – прямої або непрямої (з дефектів поверхні). З отриманих даних чітко видно, що значення стоксівського зсуву для композитів збільшується в порівнянні з розчином нанокристалів CdTe, при цьому його зміна не залежить від кількості SiO₂, що вводилася на початку синтезу. Для усіх досліджених розчинів, в які вводився SiO₂, значення стоксівського зсуву збільшується вже через 0.5 год ТО від 20 до 23 нм. Максимальне його значення 53 нм досягається при введеній кількості SiO₂ 10.8·10⁻³ моль/л через 6 год ТО. Збільшення значення стоксівського зсуву може бути пов'язане з (1) збільшенням кількості дефектів на поверхні наночастинок CdTe або (2) з електронними переходами, в яких бере участь нанорозмірний SiO₂.

Рис. 4 характеризує кінетику росту нанокристалів за зміною положення максимуму ФЛ із часом термообробки розчинів. Для всіх композитів SiO₂/CdTe спостерігається лінійна залежність, тоді як для контрольного розчину нанокристалів CdTe вона має близький до експоненційного характер. При цьому швидкість росту наночастинок не залежить від кількості введенного SiO₂. Положення кривої росту наночастинок CdTe вище за криві росту композитів, хоча для початкових 0.5 годин термообробки розмір нанокристалів у контрольному розчині спів мірний з розміром частинок, що формуються у присутності кремній оксиду. Збільшення вмісту SiO₂ призводить до формування менших за розмірами частинок після перших 0.5 годин термообробки, і ця тенденція спостерігається протягом наступних 3-х годин росту наночастинок.

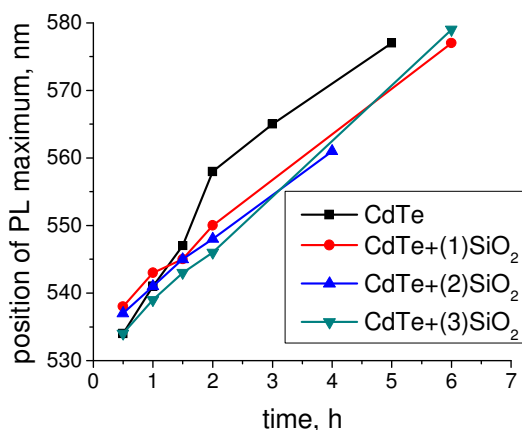


Рис.4. Положення максимуму ФЛ нанокристалів CdTe і наноккомпозитів CdTe/SiO₂ з різним початковим вмістом SiO₂: 1 - 0.54·10⁻³ моль, 2 - 5.4·10⁻³ моль, 3 - 10.8·10⁻³ моль при різному часі термообробки.

Дослідження будови і розмірів отриманих структур із вмістом SiO₂ 0.54·10⁻³ і 5.4·10⁻³ моль/л за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) виявило залежність від вмісту цієї добавки (рис. 5). У розведеному розчині SiO₂ виявлено ланцюжки з непрозорих сферичних частинок малих розмірів (до 5 нм), тоді як при на порядок більшому вмісті „носія” SiO₂ розмір таких частинок сягає 25 нм. Оцінка розмірів нанокристалів напівпровідника із оптичних спектрів дає помітно меншу різницю в їх розмірах: 1,4 нм у розведеному по SiO₂ розчині та 3,1 нм в більш (на порядок) концентрованому. Варто зауважити, що, за даними ПЕМ, у розчинах нанокристалів CdTe, синтезованих за використаною методикою, не виявлено агрегації ланцюжкового типу, а форма отриманих кристалів ближча до овальної. Отже, досліджувані об'єкти – це структури з участю SiO₂.

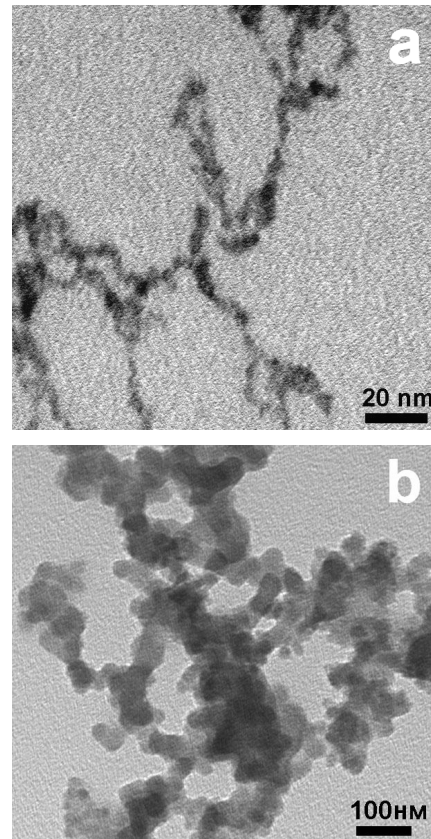


Рис. 5. ПЕМ зображення наноккомпозитів CdTe/SiO₂ з різним вмістом SiO₂ (а) - 0.54·10⁻³ моль and (б) - 5.4·10⁻³ моль.

За даними ПЕМ в обох розчинах композитів помітна нерівномірність розмірів непрозорих нанокристалів. Очевидно, формування нанокристалів CdTe відбувається як на мікросферах SiO₂, так і без їх присутності при досягненні локальної концентрації, що перевищує добуток розчинності сполуки. Причина агрегації отриманих об'єктів у ланцюжки,

найімовірніше, це властива колоїдним розчинам кремній диоксиду здатність до взаємного притягання за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Виявлена концентраційна залежність форми, щільності та розмірів наночастинок напівпровідника (непрозорих на ПЕМ-зображенні) свідчить про проходження двох процесів. На початкових стадіях відбувається ріст міцел, що утворюються з агрегатів SiO₂, при цьому міцели слугують центрами осадження наночастинок напівпровідника. За збільшення вмісту міцел посилюються ефекти їх взаємодії з утворенням олігомерних структур.

Отримані дані оптичних досліджень приводять до висновку, що сформовані структури не усувають квантово-розмірні властивості напівпровідника, хоча й істотно зменшують його здатність до фотолюмінесценції. Очевидно, наступні дослідження повинні бути спрямовані на одержання більш конденсованих структур SiO₂/CdTe (гель, плівка, порошок).

Стабільність колоїдних розчинів композитів виявилась меншою за стабільність контрольного розчину, який під час зберігання за понижених температур не втрачає своїх оптичних властивостей до року. На стабільність розчинів виявила вплив також природа джерела телуроводню. Так, для композитів CdTe/SiO₂, синтезованих у найбільш розведеному по SiO₂ (0.54·10⁻³ моль/л) розчині з використанням NaHTe спостерігається випадіння осаду через добу за зберігання в холодильнику. У розчинах, де телурид-іон отримували електрохімічним шляхом, осад випадає через тиждень. Колоїдні розчини, які отримували пропусканням H₂Te, отриманого з вихідного Al₂Te₃, стабільні протягом 1-2 місяців. Із цих даних напрошується висновок, що введення побічних продуктів реакції Te + NaBH₄ дестабілізує систему.

Осад, який випадає з колоїдного розчину наночастинок, володіє забарвленням, характерним для фільтрату, що свідчить про відсутність окислення телурид іону. Максимум поглинання осаду (перерозчиненого у воді) і фільтрату збігаються. Тобто, наночастинки CdTe, що присутні у фільтраті і в осаді, мають однакові розміри, і осадження в основному зумовлено процесами агрегації міцел на основі сфер SiO₂.

Висновки

Методом осадження проведено синтез *in situ* композитів SiO₂/CdTe. У присутності кремній двооксиду відбувається формування наночастинок CdTe з меншим розкидом за розмірами. Значення половини ширини напів-

максимуму нанокompозитів SiO₂/CdTe змінюється у вузьких межах (22 – 33 нм), ніж для CdTe (28-36 нм), що вказує на зменшення розкиду за розмірами. Інтенсивність ФЛ композитів CdTe/SiO₂ втричі менша за ФЛ nanoCdTe і не залежить від кількості введеного у систему SiO₂. Значення стоксівського зсуву збільшується у нанокompозитах унаслідок збільшення часу існування пари електрон – дірка. Залежність росту CdTe на центрах осадження SiO₂ від часу термообробки має лінійний характер, але нахил часової характеристики росту nanoCdTe дещо крутіший у порівнянні з нахилом для композитів. Згідно з даними ПЕМ розмір сфер SiO₂ залежить від введеної кількості SiO₂ на початку реакції. Агрегаційна стійкість композитів залежить від вибору прекурсору телурид-іона. Найбільш стабільні (до 2-ох місяців зберігання у холодильнику) розчини, синтезовані при пропусканні H₂Te, отриманого за реакцією (Al₂Te₃ + H₂SO₄). Стабільність розчинів композитів значно менша, ніж розчинів nanoCdTe (пік у холодильнику без зміни оптичних властивостей), що може бути пов'язано із схильністю до агрегації сфер SiO₂ і формуванням олігомерних структур.

Література

1. A. P. Alivisatos. The use of nanocrystals in biological detection// Nat. biotech. -2004. -V. 22, № 1.- P. 47-52.
2. P. T. Tran, E. R. Goldman, G. P. Anderson, J. M. Mauro, H. Mattoussi. Use of luminescent CdSe–ZnS nanocrystal bioconjugates in quantum dot-based nanosensors// Phys. Stat. Sol. (b).- 2002.- V. 229, № 1.- P. 427–432.
3. W. J. Parak, T. Pellegrino, C. Plank. Labelling of cells with quantum dots // Nanotechnology.- 2005. V.16. - P. R9 – R25.
4. W. Shi, X. Ma. The detection of application of CdS quantum dots in labeling DNA molecules// Biomed. Mater. -2006. -V. 1. - P. 81–84.
5. J. R. Heath, M. E. Phelps, L. Hood NanoSystems Biology. Molecular Imaging and Biology//2003. -V. 5. № 5. - P. 312–325.
6. F. Fleishhaker, R. Zentel. Photonic crystals from core-shell colloids with incorporated highly fluorescent quantum dots//Chem. Mat.- 2005.- V. 17, № 6. - P.1346 – 1351.
7. J. Sun, M. Gao, J. Feldmann. Electric field directed layer-by-layer assembly of highly fluorescent CdTe nanoparticles //J. Nanosci. Nanotech.- 2001.- V. 1, №. 2.- P. 133 - 136.
8. K. Rajeshwar, N. R. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan Semiconductor-based composite

- materials: preparation, properties and performance// Chem. Mater.- 2001. -V. 13, № 9. - P. 2765-2782.
9. M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, H. Weller Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films// J. Appl. Phys.- 2000. -V. 87, № 5.- P. 2297 – 2302.
 10. A. Susha, A. L. Rogach, F. Caruso, G. B. Sukhorukov, A. Kornowski, H. Mohwald, M. Giersig, A. Eychmuller, H. Weller. Formation of luminescent spherical core-shell particles by the consecutive adsorption of polyelectrolyte and CdTe(S) nanocrystals on latex colloids// Adv. Mat.- 2000.- V. 163.- P. 39 – 44.
 11. I. L. Radchenko, G. B. Sukhorov, N. Gaponik, A. Kornowski, A.L. Rogach, H. Mohwald. Core-shell structures formed by the solvent-controlled precipitation of luminescent CdTe nanocrystals on latex spheres //Adv. Mat.- 2001.- V.13, № 22.- P.1684 - 1687.
 12. Y. Yang, M. Gao. Preparation of luminescent SiO₂ particles with single CdTe nanocrystal cores by reverse microemulsion method// Adv. Chem. Mat. -2005. -V. 17.- P. 2354 - 2357.
 13. Y. Wang, Z. Tang, M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marza, N. A. Kotov. SiO₂-coated CdTe Nanowires: bristled nano centipedes//J. Am. Chem. Soc.- 2004. -V.4, № 2.- P. 225-231.
 14. I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ Films//J. Am. Chem. Soc.- 2006. -V.128, №7.- P. 2385-2393.
 15. N. R. Jana, C. Earhart. J. Y. Ying. Synthesis of water-soluble and functionalized nanoparticles by silica coating//Chem. Mater.- 2007.- V. 19, № 21. - P. 5074 - 5079.
 16. J. Li, L. Wang, K. Zhao, D. Li, J. Li, Y. Bai, T. Li, Coll. and Surf., A.- 2005.- V. 329.- P. 257-258.
 17. D. Kurth, P. Lehmann, C. Lesser. Engineering the surface Properties of semiconductor nanoparticles: surfactant-encapsulated CdTe-clusters//Chem. Commun. - 2000. - V. 15. - P. 949 - 950.
 18. L. M. Liz-Marza, M. Giersig, P. Mulvaney. Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles // Langmuir. 1996. V. 12. P. 4329 – 4335.
 19. C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann, E. Rühl A general method for the controlled embedding of nanoparticles in silica colloids//Langmuir.- 2006. - V. 22, № 13. - P. 5604 - 5608.
 20. W. Stober, A. Fink. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range//J. Colloid. Interface Sci. -1968. - V. 26.- P. 62 – 69.
 21. A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmuller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-Art//J. Phys. Chem. C. - 2007.- V.111, № 40.- P.14628 – 14637.
 22. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. Experimental Determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals//Chem. Mater.- 2003. -V.15.- P. 2854 – 2860.
 23. N.Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes//J. Phys. Chem.- B. 2002. -V. 106, № 29. - P. 7177 - 7185.

Summary

Piven N., Khalavka Y., Shcherbak L.

The synthesis and optical properties of SiO₂/CdTe nanostructures

SiO₂/nanoCdTe structures were synthesized by cadmium telluride nanocrystals precipitation on SiO₂ micelles. It was obtained that introduction of small SiO₂ quantity even into the solution for CdTe synthesis caused photoluminescent intensity three times reduction and increases electron-hole recombination time (Stock's shift). Full width half maximum (FWHM) values witness narrower size dispersion of SiO₂/CdTe (22 – 33 nm) nanocomposites in comparison with those the CdTe case (28-36 nm). Transmission electron microscopy results demonstrate existence of the SiO₂/CdTe nanocomposites spherical particles of 5 -20 nm sizes that depend of symbatically on the introducing SiO₂ content. Linear type of kinetic curves of the CdTe nanoparticles growth on the SiO₂ differs from exponential ones in CdTe case.

Кінетичні закономірності розкладу пероксиестерів

© Риндич Н.О., Лявинець О.С.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Досліджено кінетичні закономірності розкладу пероксиестерів у різних за природою розчинниках. Для виявлення напрямків розкладу використано метод інгібіторів. Також вивчено розклад пероксиестерів у присутності деяких гомогенних каталізаторів, які прискорюють гомолітичне розщеплення органічних пероксидів.

Ключові слова: пероксиестер, інгібітор, каталізатор.

Ріст виробництва різноманітних полімерних матеріалів і необхідність розширення сировинної бази привернули увагу до хімії органічних пероксидів і стимулювали її розвиток. Окислювальні процеси в даний час – одні з найважливіших шляхів промислового синтезу спиртів і фенолів, альдегідів, кетонів і кислот з вуглеводнів нафтового і кам'яно-вугільного походження; подальші перспективи розвитку цих процесів надзвичайно широкі.

У промисловому масштабі тепер виробляється багато органічних пероксидів і гідропероксидів для ініціювання вільнорадикальної полімеризації та вулканізації каучуків, а також таких реакцій, як окиснення, галогенування, приєднання до подвійних зв'язків, теломеризація та ін.

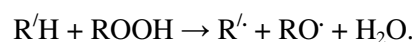
Органічні пероксиди застосовують в органічному синтезі як окисники, в текстильній промисловості – як відбілюючі речовини. Пероксиди – проміжні продукти багатьох промислово важливих реакцій (наприклад, синтез фенолу й ацетону); вони відіграють велику роль у процесах горіння та в окиснювальних біохімічних процесах.

Такий широкий спектр застосування органічних пероксидів диктує потребу в детальнішому дослідженні властивостей цих сполук. Це дозволить не тільки оптимізувати різноманітні процеси, але й розширити спектр їхнього застосування.

У цій роботі ми зупинилися на вивченні властивостей пероксиестерів, які отримано шляхом ацилювання гідропероксиду кумену галоген ангідридами карбонових кислот [1].

Нами вивчено розклад пероксиестерів (далі ПЕ) в таких розчинниках: ДМФА, *n*-декан, хлорбензен. Вибір цих розчинників зумовлений такими міркуваннями. Як уже зазначалося, ДМФА належить до диполярних апротонних розчинників, і було цікаво вивчити його вплив на розклад пероксиестерів. *n*-Декан – вуглеводневий розчинник з відносно реакцій-

ними С–Н-зв'язками і у випадку гідропероксидів здатний брати участь у стадії утворення радикалів згідно з рівнянням:



Хлорбензен належить до інертних розчинників, оскільки містить практично не реакційноздатні С–Н-зв'язки. Внаслідок цього він не впливає на співвідношення між різними шляхами розкладу органічних пероксидів. Тому він ще слугує розчинником порівняння. Крім того, розклад пероксиестеру проводили у присутності каталізаторів: $CoAc_2$, $CoSt_2$, $MnSt_2$, V_2O_5 . Всі ці каталізатори прискорюють гомолітичний розклад органічних пероксидів [2].

Типова кінетична крива витрати активного кисню під час розкладу кумілпероксиаприлату у вказаних розчинниках наведена на (рис. 1).

Результати залежності константи швидкості реакції розкладу пероксиестеру від природи розчинника та каталізатора наведені в (табл. 1).

Проведені розрахунки показали, що розклад пероксиестеру за цих умов задовільно описується кінетичним рівнянням реакції I-го порядку:

$$W = k_{ef} \cdot [IPE].$$

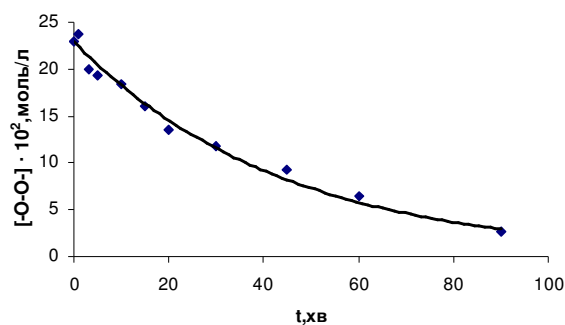


Рис. 1. Кінетична крива витрати активного кисню під час розкладу кумілпероксиаприлату. $T = 363K$, розчинник – C_6H_5Cl , $[CoSt_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Таблиця 1

Величини констант швидкості розкладу пероксиестеру $RC(O)OOC(CH_3)_2C_6H_5$ залежно від природи розчинника та каталізатора. $T = 363\text{ K}$

№ п/п	Розчинник	R	Каталізатор, добавка	[каталізатор], [добавка], 10^3 моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{ хв.}^{-1}$
1	ДМФА	C_7H_{15}	—	—	5,47
2	<i>n</i> -Декан	C_7H_{15}	—	—	4,64
3	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	—	—	11,2
4	ДМФА	C_3H_7	—	—	5,9
5	<i>n</i> -декан	C_3H_7	—	—	4,47
6	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	α -нафтол	5,0	12,8
7	ДМФА	C_7H_{15}	α -нафтол	2,5	11,66
8	ДМФА	C_7H_{15}	α -нафтол	5,0	9,0
9	ДМФА	C_7H_{15}	α -нафтол	10,0	6,4
10	ДМФА	C_7H_{15}	$CoAc_2$	2,0	5,5
11	ДМФА	C_7H_{15}	$CoSt_2$	2,0	6,0
12	ДМФА	C_7H_{15}	$MnSt_2$	2,0	7,2
13	ДМФА	C_7H_{15}	V_2O_5	5 мг/мл	7,6
14	ДМФА	C_7H_{15}	V_2O_5 α -нафтол	5 мг/мл 5,0	10,5
15	ДМФА	C_7H_{15}	додеканол	30,0	12,0
16	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	$MnSt_2$	2,0	11,0
17	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	$MnSt_2$	5,0	18,8
18	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	$CoSt_2$	2,0	21,0
19	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	$CoSt_2$	5,0	16,6
20	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	$CoSt_2$	10,0	12,0
21	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	V_2O_5	5 мг/мл	14,1
22	C_6H_5Cl	C_7H_{15}	V_2O_5 α -нафтол	5 мг/мл 5,0	10,5

Як видно з (табл.1), швидкість розкладу пероксиестеру залежить від природи розчинника і зростає в такій послідовності:

n-Декан < ДМФА < Хлорбензен

Найліпші результати спостерігаються під час використання хлорбензену. Під час переходу від декану до ДМФА $k_{\text{эф}}$ дещо зростає, однак це зростання несуттєве. Крім того, з (табл.1) видно, що довжина вуглеводневого радикала R у кислотній частині пероксиестеру практично не впливає на швидкість термічного розкладу.

Для виявлення напрямків розкладу нами використано метод інгібіторів. Як інгібітор використано α -нафтол. Відомо, що розклад органічних пероксидів відбувається, як правило, за трьома напрямками: гомолітичний (або радикальний), індукований (під впливом уже утворених вільних радикалів) і молекулярний (з утворенням валентно насичених молекул).

Введення інгібітору вільнорадикальних реакцій не впливає на гомолітичний та молекулярний розклад, однак повністю гальмує індуковане розщеплення. Тому за наявності індукованого напрямку розкладу добавка α -нафтолу повинна призвести до сповільнення досліджуваного процесу. За відсутності індукованого розкладу введення

інгібітору не вплине на кінетику розкладу пероксиестеру.

У (табл.1) наведені результати досліджень з інгібованого розкладу кумілпероксиаприлату у вказаних розчинниках. У випадку використання як розчинника хлорбензену введення α -нафтолу практично не впливає на величину ефективної константи швидкості. Це свідчить про відсутність індукованого розкладу пероксиестеру в таких умовах. Під час вивчення інгібованого розкладу пероксиестеру в ДМФА отримана аномальна залежність ефективної константи швидкості від концентрації α -нафтолу (табл.1, рис. 2) замість того, щоб сповільнювати процес або не впливати на нього, збільшення концентрації даного інгібітору спочатку приводить до підвищення швидкості розкладу, а потім – до її зниження.

Однак у будь-якому випадку швидкість інгібованого розкладу пероксиестеру вища, ніж швидкість неінгібованого розкладу, тобто α -нафтол прискорює цей процес.

Такий характер впливу α -нафтолу не узгоджується з його властивостями як інгібітору вільнорадикальних реакцій та з уявленнями про радикально-ланцюговий механізм розкладу пероксиестеру.

Далі нами вивчено розклад пероксиестеру в ДМФА у присутності деяких гомогенних і гетерогенних каталізаторів (CoAc_2 , CoSt_2 , MnSt_2 , V_2O_5), які прискорюють гомолітичне розщеплення органічних пероксидів [2]. Результати наведені в табл.1. Як видно з табл.1, кобальтовий каталізатор (CoAc_2 , CoSt_2) не впливає на величину ефективної константи швидкості, що також не узгоджується з радикально-ланцюговим механізмом розкладу органічних пероксидів. А у присутності MnSt_2 і гетерогенного V_2O_5 швидкість розкладу пероксиестеру дещо зростає, однак це зростання незначне (табл. 1). Додавання α -нафтолу до системи ДМФА- V_2O_5 -ПЕ призводить до підвищення швидкості розкладу, тобто і в цьому випадку проявляється аномальна дія інгібітору.

Отже, розклад кумілпероксиаприлату в ДМФА у присутності каталізаторів також не узгоджується з відомими уявленнями про радикально-ланцюговий механізм.

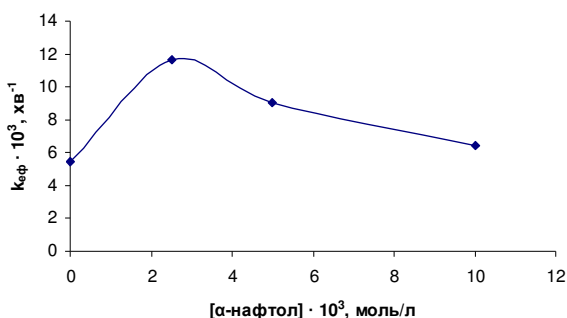


Рис.2. Залежність ефективного коефіцієнта швидкості розкладу кумілпероксиаприлату від концентрації α -нафтолу
 $V(\text{ДМФА}) = 15\text{мл.}; T = 363\text{К};$
 $[\text{пероксиестер}] = 0,1\text{ моль/л}$

Відомо, що диметилформамід належить до основних і полярних розчинників, які сприяють перебігу гетеролітичних (йонних) реакцій, особливо в надосновних середовищах [3]. Однак гідропероксиди і пероксиди ацилів у ДМФА розкладаються за радикально-ланцюговим механізмом [4].

Для виявлення типу механізму, за яким відбувається розклад кумілпероксиаприлату, в ДМФА нами досліджена кінетика зміни електропровідності в цьому процесі. Результати подані на (рис.3). Як видно з (рис.3), електропровідність системи ДМФА-ПЕ з часом зростає. Одержана кінетична крива описується кінетичним рівнянням I-го порядку. Розрахована величина константи швидкості утворення іонів, яка дорівнює $2,9 \cdot 10^{-3}\text{ хв}^{-1}$.

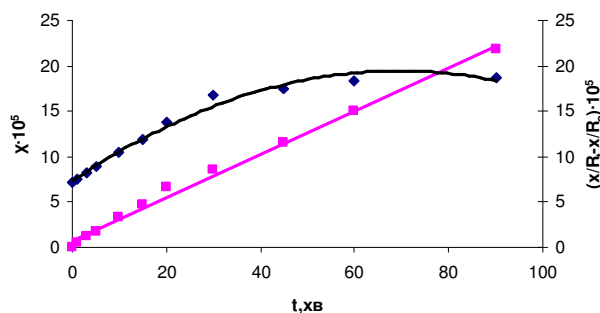


Рис.3. Кінетична крива зміни електропровідності (1) та її анаморфоза (2) під час розкладу кумілпероксиаприлату в розчині ДМФА, $T = 363\text{К}$

Отже, розклад кумілпероксиаприлату в ДМФА відбувається переважно за йонним механізмом. Порівняння константи швидкості утворення іонів з ефективною константою швидкості розкладу пероксиестеру вказує на наявність ланцюгових стадій.

Тому розклад кумілпероксиаприлату в розчині ДМФА відбувається за йонно-ланцюговим механізмом практично без утворення вільних радикалів. Використані нами речовини (CoAc_2 , CoSt_2 , MnSt_2 , V_2O_5) є каталізаторами гомолітичних процесів, тому їх вплив на гетеролітичні (йонні) процеси незначний. Йонним механізмом розкладу ПЕ зумовлений аномальний вплив α -нафтолу на досліджуваний процес. α -Нафтол прискорює розклад, мабуть, за рахунок сольватації пероксигрупи гідроксильною групою. Для перевірки цього припущення проведено розклад кумілпероксиестеру у присутності додеканола (табл. 1). Як видно з (табл. 1), введення спирту помітно збільшує швидкість досліджуваного процесу.

Далі нами досліджено розклад ПЕ у хлорбензені у присутності вказаних каталізаторів. Результати наведено в (табл.1).

При низьких концентраціях ($2 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$) MnSt_2 не впливає на величину ефективного коефіцієнта швидкості. Подальше збільшення його концентрації підвищує швидкість розкладу.

У випадку використання CoSt_2 спостерігається така залежність $k_{\text{эф}}$ від концентрації каталізатора (табл.1, рис.4). Під час переходу від некаталітичного розкладу до каталітичного швидкість процесу зростає, а далі з підвищенням концентрації CoSt_2 знижується. Це може бути зумовлено проявом подвійної функції каталізатора [5, 6]. При низьких концентраціях він веде себе як прискорювач процесу, а при більших – пригальмовує розклад.

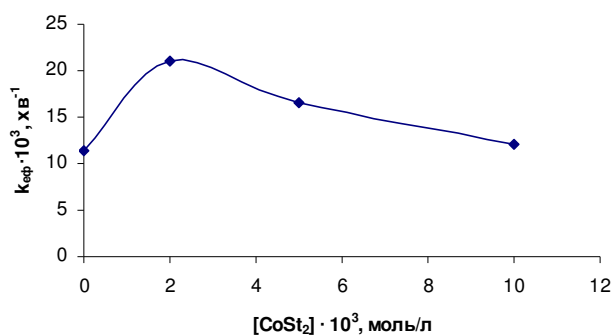


Рис.4. Залежність ефективної константи швидкості розкладу кумілпероксиаприлату від концентрації CoSt₂. T = 363K. [ПЕ] = 0,1 моль/л. Розчинник – C₆H₅Cl

Під час використання гетерогенного катализатора V₂O₅ швидкість розкладу дещо зростає, але в основному за рахунок індукованого розщеплення (табл.1), оскільки у присутності α-нафтолу величина k_{эф} близька до аналогічної константи некаталітичного процесу.

Отже, під час використання як розчинника хлорбензену термічний і каталітичний розклад кумілпероксиаприлату відбувається за вільнорадикальним механізмом. Такі системи перспективні для створення високоефективних ініціаторів вільнорадикальних процесів.

Висновки

Встановлено, що розклад кумілпероксиаприлату в диметилформаміді відбувається переважно за йонно-ланцюговим механізмом. Показано, що у хлорбензені розклад пероксиестерів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом.

Література

1. Мороз Н.О., Лягу Л.Б., Лявинець О.С. Ацилювання гідропероксиду кумолу хлорангідрідами карбонових кислот у над основних середовищах // Наук. вісник Чернівецького університету: зб. Наук. праць. – Вип. 307: Хімія. – Чернівці: Рута, 2006. – с. 8 – 12.
2. Лявинець А.С., Червинский К.А., Слипенченко Е.К. Кинетические закономерности разложения 2-нонилгидропероксида в присутствии ванадийсодержащих катализаторов // Укр. хим. журнал. – 1989. – Т. 55, № 12. – с. 1316 – 1319.
3. Лявинець О.С. Гомолітичні і гетеролітичні реакції органічних пероксидів у надосновних середовищах і в умовах гетерогенного каталізу. Дис. докт. хім. наук. – Чернівці. – 2002. – 377 С.
4. Лявинець А.С. Термическое разложение пероксида бензоила в диполярных апротонных растворителях // Журнал физ. химии. – 1999. – Т. 73. - №4. – с. 661 – 665.
5. Эмануель Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола – М.: Наука. – 1984. – 376 С.
6. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, №9. – с. 793 – 809.

Summary

Ryndych N.O., Lyavynets O.S.

Kinetic characterization of peroxyesters decomposition

We have investigated the decomposition of peroxyesters in the different solvents using different components (inhibitor and catalysts). The experiments showed that chemical structure of solvent influences on the direction peroxyesters' decomposition.

Кінетика і потенціометричне дослідження контактного виділення Купруму на CdSb

© Сема О.В., Волощук А.Г.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Досліджена кінетика контактного виділення Купруму на кристалах кадмій стибід та їх електродна поведінка у розчинах систем $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ та $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$. Показано, що ступінь контактного виділення Купруму й електродний потенціал кадмій стибіду в досліджуваних розчинах залежить від величини рН розчину і способу попередньої обробки поверхні кадмій стибіду.

Ключові слова: кадмій стибід, контактне виділення, кінетика, електродний потенціал.

Відомо[1,2], що фізико-хімічні процеси в системі «електрод- $\text{Me}^{n+}\text{-H}_2\text{O}$ », без накладання зовнішньої напруги, являють собою або фізичну, або хімічну сорбцію йонів Me^{n+} на поверхні металічних чи напівпровідникових електродів. Хемосорбція, за певних умов, може переходити в окисно-відновну реакцію, наслідком якої - виділення металічної фази на поверхні електрода (так зване контактне виділення металів) [3].

Контактне виділення металів відомий і всебічно вивчений у хімії процес. В основі цього процесу знаходиться окисно-відновна реакція, при якій більш активний метал відновлює з розчину катіони менш активного металу. Термодинамічні критерії щодо можливості або неможливості реакції такого типу - співвідношення стандартних електродних потенціалів.

Вважається [4], що контактне виділення можливе, якщо різниця стандартних електродних потенціалів не менша, як $6 \cdot \frac{2,3KT}{F}$.

Явище контактного виділення металів має негативне та позитивне значення, наприклад при електрохімічному осадженні металів, це явище небажане, і різними заходами прагнуть звести контактне виділення до мінімуму [5], з іншого боку [6], контактне виділення дозволяє отримувати металічні мікроконтакти на поверхні напівпровідникових матеріалів. Відомі також методи застосування контактного виділення для вилучення дорогоцінних металів Au, Ag із відпрацьованих електролітів [7], а також йонів Cu^{2+} зі стічних вод гальванічних виробництв [8].

В останні роки контактне виділення набуває статусу підвищеного наукового інтересу у зв'язку з тим, що цим способом можна отримувати нанорозмірні металічні контакти [9].

У попередній роботі [10] нами були розглянуті термодинамічні критерії контактного виділення Купруму на кадмій стибіді. В

цій роботі викладено експериментальні результати з кінетики контактного виділення Купруму на гранулах CdSb і результати з електродної поведінки монокристалів CdSb у водних розчинах CuCl_2 .

В експериментах використовувалися нелеговані монокристали CdSb, які вирощували методом Чохральського.

Для приготування робочих розчинів використовували реактиви марок «ОСЧ» і «ХЧ», а також деіонізовану воду з питомим опором не менше 5 МОм/см. Вихідні концентрації найбільш застосованих реактивів були такими (мас.%): HNO_3 – 70, HF – 40, HCl – 35, H_2O_2 – 34, NH_4OH – 28, H_2SO_4 – 96.

Для дослідження кінетики контактного виділення, кристали CdSb довільної кристалографічної орієнтації подрібнювали в агатовій ступці до гранул розміром 1-2 мм. На електронних технічних вагах зважували 1 г приготовлених гранул CdSb і переносили в хімічний стакан. У стакан наливали 50 мл робочого розчину CuCl_2 з концентрацією 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мг/мл. Фіксували час через кожні 30 хв і відбирали пробу розчину об'ємом 1 мл на аналіз. Концентрацію йонів Cu^{2+} визначали фотоколориметрично [11], а також методом атомно-абсорбційної спектроскопії [12]. За одержаними експериментальними даними, будували графіки залежності оптичної густини з часом і залежності ступеня контактного виділення міді від часу контакту CdSb-розчин CuCl_2 .

Ступінь контактного виділення обчислювали за формулою:

$$\alpha = \frac{A_0 - A_j}{A_0} \cdot 100\% ; \quad (1)$$

де A_0 – оптична густина початого розчину; A_j – оптична густина розчину проби відібраної для аналізу.

Для потенціометричних досліджень у якості робочих електродів використовували пластинки CdSb ($S=1\text{cm}^2$), поверхня яких була

зорієнтована у площині (100). Омічний контакт на тильній поверхні пластинки створювали шляхом нанесення півки золота [13], до якої Індієм припаювали мідний провідник. Контакт і неробочу поверхню електрода ізолювали хімічно стійким лаком. Вимірювання потенціалу досліджуваних електродів, а також їх попередню електрохімічну обробку проводили за допомогою потенціостату ПИ-50-11. Досліди виконували у скляній триелектродній комірці ЯЕС-1 із хлорсрібним електродом порівняння і допоміжним Pt-електродом. Перемішування електролітів здійснювали за допомогою магнітної мішалки.

Отримані значення електродних потенціалів перераховували на шкалу нормального водневого електрода. Перед кожним дослідом електроди проходили хімічну обробку, яка складається із стадії обезжирювання, травлення та промивання.

Для травлення поверхні CdSb-електродів застосовували поліруючий травник складу (об'ємні відношення компонентів); $\text{HNO}_3:\text{HF} = 12:1$ [114]. Після травлення електроди промивали у 5-6 порціях дейонізованої води. Контроль якості поліруючого травлення здійснювали за допомогою металомікроскопа МІІ-4.

Результати дослідження кінетики контактного виділення Купруму на поверхні гранул CdSb наведені на (рис. 1).

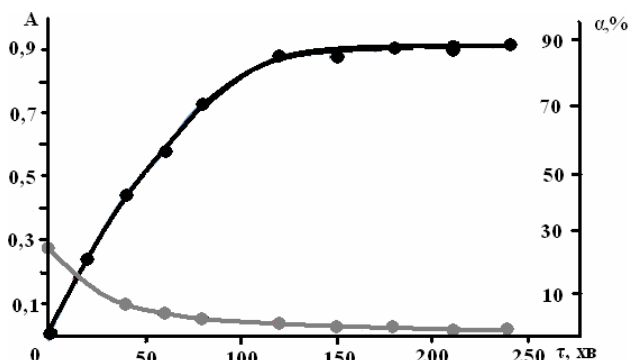


Рис. 1. Кінетика контактного виділення купруму на гранулах CdSb із розчину CuCl_2 концентрацією 2 mg/cm^3 . Крива 1 – залежність $\alpha=f(\tau)$, крива 2 – залежність $A=f(\tau)$

Аналогічні залежності $\alpha=f(\tau)$ і $A=f(\tau)$ одержані й для інших концентрацій розчинів CuCl_2 . Як видно з зображеного рисунка, оптична густина розчинів CuCl_2 (а значить і концентрація іонів Cu^{2+}) зменшується з часом по експоненціальній кривій. Однотипний характер $A = f(C)$ для всіх досліджених нами розчинів, може свідчити про те, що незалежно від концентрації іонів Cu^{2+} в розчині, процес контактного виділення відбувається за однаковим механізмом. Ступінь контактного

виділення Купруму зростає з часом, досягаючи стаціонарних значень. При цьому час досягнення стаціонарних значень ступеня контактного виділення залежить від концентрації іонів Cu^{2+} у розчині і скорочується за підвищеної концентрації CuCl_2 . Зауважемо, що при досягненні стаціонарних значень α , поверхня гранул CdSb повністю покривається півкою Купруму.

На (рис. 2) наведені узагальнені результати, які відображають вплив початкової концентрації CuCl_2 в розчині на величину ступеня контактного виділення Купруму на CdSb.

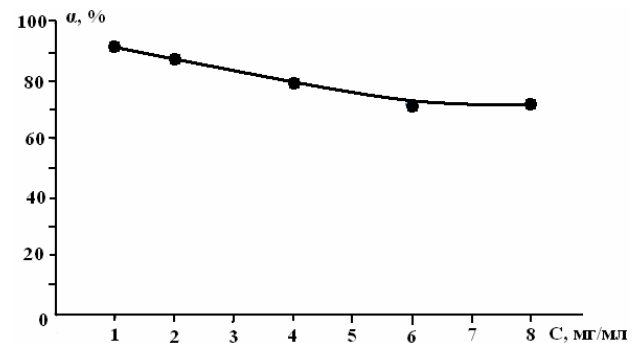


Рис. 2. Вплив концентрації CuCl_2 на ступінь контактного виділення Купруму на кристалах CdSb

Як видно із рисунку 2 з підвищенням концентрації CuCl_2 ступінь контактного виділення Купруму на кристалах CdSb зменшується, що пов'язане з автокаталітичним процесом відновлення іонів Cu^{2+} в об'ємі розчину [15].

В роботах [16, 17] показано, що контактне виділення металів на поверхні напівпровідників являє собою окисно-відновну реакцію, в якій відбувається передача вільних електронів із напівпровідника на катіон Me^{n+} , йонізація поверхневих атомів напівпровідника і перехід їх у вигляді іонів у розчин. Перебіг цих процесів суттєво впливає на електронний стан поверхні напівпровідника, що експериментально може бути зафіксовано через зміну таких електрофізичних параметрів, як робота виходу електрона, швидкість рекомбінації носіїв струму, поверхнева фото-ерс [18]. Теоретично обґрунтовані та експериментально виявлені залежності між роботою виходу електрона й електродним потенціалом [19] дають підставу очікувати змін потенціалу напівпровідникового електрода, викликаних контактним виділенням металу на його поверхні.

Враховуючи вищесказане нами проведені експерименти з вимірювання електродного потенціалу CdSb у процесі контактного виділення Купруму. Результати, які відображають зміну електродного потенціалу CdSb, а також Cd- та Cu-електродів із часом подані на (рис. 3, 4).

Як видно з одержаних даних (рис. 3, 4), незалежно від способу попередньої обробки поверхні електродів, характер кривих $E = f(\tau)$ однотипний. При цьому для електродів спостерігається зменшення електродного потенціалу з часом. Потенціал кадмієвого електрода, навпаки, з часом зростає. Зіставлення отриманих експериментальних даних (рис. 3, 4) виявляє певну закономірність: потенціал CdSb-електрода займає проміжне значення між потенціалами Cu і Cd електродів. Ця закономірність вказує на компромісний характер потенціалу CdSb-електрода і свідчить про те, що основні учасники процесу контактного виділення – Кадмій і Купрум, а відповідне рівняння окисно-відновної реакції може мати такий вигляд:

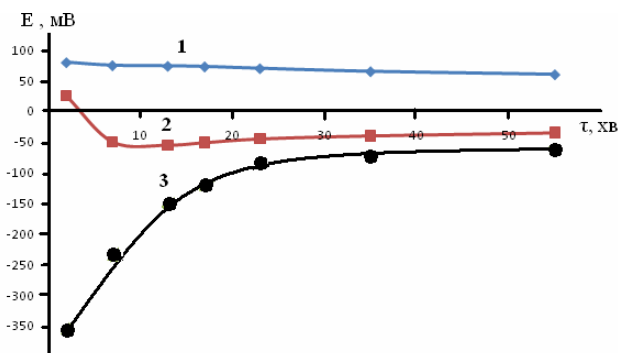


Рис.3. Зміна електродного потенціалу Cu (1), CdSb (2) та Cd(3) з часом у розчині $\text{CuCl}_2\text{-HCl-NaCl}$ при $\text{pH}=2,68$ і концентрації CuCl_2 $2,0 \text{ мг/см}^3$. Електроди піддавалися попередньому хімічному травленню

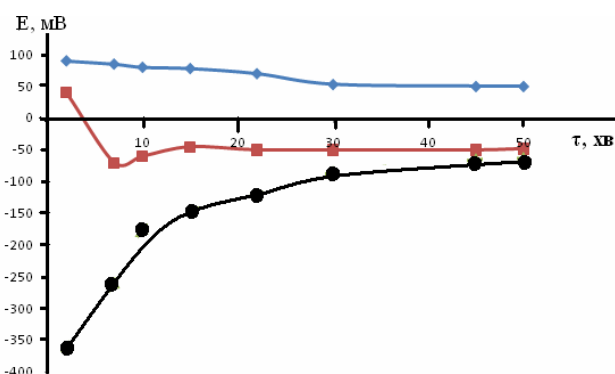


Рис. 4. Зміна електродного потенціалу Cu(1) CdSb (2) та Cd(3) з часом у розчині $\text{CuCl}_2\text{-HCl-NaCl}$ при $\text{pH}=2,68$ і концентрації CuCl_2 $2,0 \text{ мг/см}^3$. Електроди піддавалися попередній анодній поляризації при $E_a=1,0\text{В}$

Зроблений вище висновок підтверджується також і загальним характером кривих $E = f(\tau)$. Як видно з (рис. 3, 4), кінетичні криві мають яскраво виражену тенденцію до зближення. Максимальне зближення цих кривих може відбутися уявно тоді, коли поверхня кадміє-

вого електрода й електрода, виготовленого з CdSb, повністю покриється щільною плівкою металічного Купруму.

Відомо [15], що суттєвий вплив на процес контактного виділення металів має рН електроліту, хімічний стан як поверхні електрода, так і катіона металу в розчині.

Термодинамічний аналіз системи CdSb- H_2O [10] показав, що залежна від рН середовища поверхня CdSb може знаходитися як в активному так і в пасивному станах. Активний стан поверхні напівпровідника зумовлений процесами його розчинення в сильнокислих розчинах ($\text{pH}<2$). При цьому можливе як стехіометричне розчинення, коли в розчин переходять йони Cd^{2+} , Sb^{3+} , так і селективне розчинення, коли в розчин переходять тільки Кадмій, а поверхня електрода збагачується Стибієм.

У слабокислих, нейтральних і слаболужних середовищах поверхня монокристалів CdSb покрита оксидними та гідроксидними сполуками. Такими сполуками в залежності від рН і величини потенціалу окисника можуть бути $\text{Sb}(\text{OH})_3$, HSbO_2 , Sb_2O_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Зрозуміло, що різний хімічний стан поверхні напівпровідника буде значною мірою впливати на реакцію контактного виділення Купруму, оскільки остання, як уже відзначалося відбувається за участю поверхневих атомів Кадмію.

Оптимальними умовами виділення Купруму буде атомарно чиста поверхня CdSb, тобто поверхня, вільна від оксидних і гідроксидних сполук. З іншого боку, рН визначає форму існування іонів Купруму у водному розчині. Відомо [10], що залежний від рН, Купрум у водних розчинах може існувати у вигляді іонів Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^\circ$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ та $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Результати, що відображають вплив рН розчинів системи HCl-NaCl на потенціал CdSb-електродів, які піддавалися різній попередній обробці, зображені на (рис.5-6).

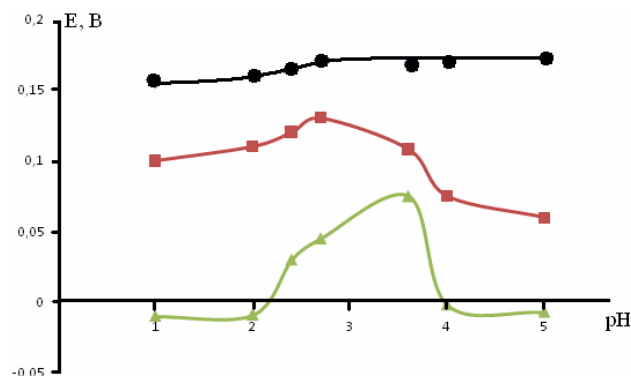


Рис. 5. Вплив рН на потенціал Cu (крива 1), Cd (крива 2) та CdSb (крива 3) електродів. Попередня обробка – хімічне травлення

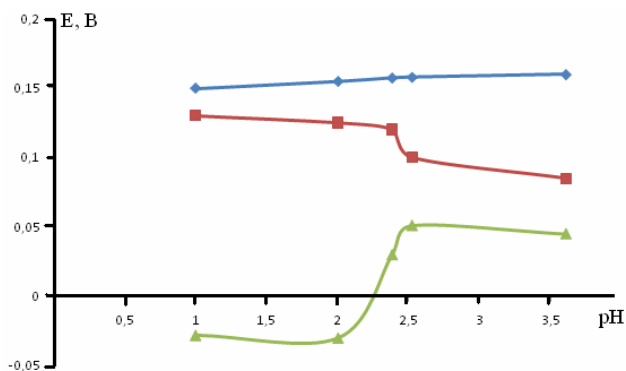


Рис. 6. Вплив рН на потенціал Cu (крива 1), Cd (крива 2) та CdSb (крива 3) електродів. Попередня обробка – анодна поляризація при $E=1,0\text{В}$

Як видно із наведених даних, залежності $E=f(\text{pH})$ для CdSb-електродів являють собою характерні S-подібні залежності, що мають тенденцію до різкого зниження значень потенціалу при $\text{pH}>2,5$. При цьому величини максимальних значень потенціалу, які досягаються при $\text{pH} 2,4-2,6$, залежать від способу попередньої обробки поверхні електрода і складають 0,028 В для хімічно травлених електродів, і 0,06 В для анодно поляризованих електродів. Характерно, що у розчинах із $\text{pH}<2,5$ потенціали CdSb-електрода знаходяться в області від'ємних значень і найнижче значення (-0,036 В) спостерігається для електрода, який піддавався попередній анодній поляризації. Ця обставина підтверджує відомий факт, що хімічний стан поверхні CdSb-електрода залежить від способу попередньої обробки і найбільш активна в електрохімічному відношенні поверхня після анодної поляризації. Причиною цього може бути електрохімічне розчинення CdSb у процесі анодної поляризації та формування поверхні близької до ідеальної.

Література

1. Мамлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1965. – 338 с.
2. Калужина С.А. Электрохимия и коррозия полупроводников. – Воронеж: ВГУ, 1995. – 120 с.
3. Городыский, Э.С. Морозенко, А.С. Молотов, В.М. Белецкий Контактный обмен металлов на феррохромоникелевом сплаве // Укр. Хим. Журн. –1991. – Т.57, №8. – С. 830–834.
4. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1974. – 568 с.

5. Горбачев А.К. Техническая электрохимия: Т. 1 Электрохимия производства. – Харьков: Прапор, 2002. –254 с.
6. Стриха В.И. Теоретические основы контакта металл–полупроводник. – К.: Наук. Думка, 1974. – 164 с.
7. Кунтий О.І., Знак З.О., Гнатишин Н.М. Срібло. Вилучення з тіосульфатних розчинів контактним осадженням на магній // Хім. Пром–сть України – 2003. – №5. – С. 34–37.
8. Справочник по электрохимии /Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
9. Хайрудинов Р.Ф. Химия полупроводниковых частиц // Успехи химии – 1998. – Т. 67, №2. – С. 35–47.
10. Сема О.В., Волощук А.Г. Термодинамічний аналіз реакцій контактного обміну в системі $\text{CdSb-Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ // Наук. вісник Чернівецького університету: Збірник наукових праць –Вип. 307. – Хімія. – 2006. – С. 93–97.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир. –1974. – 274 с.
12. Хавезов И., Цалев Д. Атомно – абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 254 с.
13. А.А. 820250 СССР, МКИ³С 23 С3/02. Раствор для золочения полупроводников. / Волощук А.Г., Мазуркевич Я.С.; Черновиц. Гос. Ун-т (СССР) – 2850760/22 – 02. Заявлено 10.12.79.
14. Волощук А.Г. Физико – химическое исследование границы раздела антимонид кадмия – электролит: Автореф. дис. канд. хим. наук. – К., 1989. – 16с.
15. Донченко М.І. Проблема контактного обміну металів в гальванотехніці: Автореферат дис. докт. техн. наук. – Київ, 1997. – 39 с.
16. Е.М. Голубчик Процесс контактного выделения серебра на германии. Изв. Вузов Химии и Химическая технология. 1978, №11.
17. Е.М. Голубчик Процесс контактного выделения серебра на кремнии //Журн. прик. Химии. –1980. – Т. 53, №3. – С. 83-92.
18. Снитко О.В., Савченко А.В. Проблемы физики полупроводников – К.: Наук. Думка, 1981. –332 с.
19. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников – М.: Наука, 1971. – 480 с.

Summary

Sema O. V., Voloshchuk A.G.

Kinetics and potentiometric research of contact selection of Cuprum is on CdSb

Kinetics of contact selection of Cuprum is probed on crystals cadmium of stibid and them electrode conduct in solutions of the systems of $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$. It is shown that degree of contact selection of Cuprum and electrode potential the cadmium of stibidu in the probed solutions depends on the size of rn solution and method of previous treatment of surface cadmium of stibidu.

Синтез хінолоно- і кумариновмісних похідних імідазолів

© Скрипська О.В., Ягодинець П.І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Взаємодією 3-(ω -бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолону-2 з ароматичними амінами синтезовано 3-(ω -ариламіноацетил)-4-феніл-6-хлорохінолони-2. Циклізація одержаних α -амінокетонів із натрій тіоціанатом у киплячому метанолі і присутності хлоридної кислоти приводить до хінолоновмісних 1,4-дизаміщених 2-меркаптоімідазолів, під час обробки яких 15%-ною нітратною кислотою відбувається десульфуризація й утворюються відповідні імідазоли. На основі тіосемікарбазону 2-ацетилбензімідазолу з 3-(ω -бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолоном-2 і 3-(ω -бромацетил)кумаринами здійснено синтез гетероциклічних похідних.

Ключові слова: 3-(ω -бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолон-2, імідазоли, тіосемікарбазон.

Широке застосування в медичній практиці знайшли похідні хіноліну: антимікробні засоби – фторохінолони (норфлоксацин, пефлоксацин, ломефлоксацин та ін.), нітроксолін; анальгетик – глафенін; бронхолітик – фталамакін; протималярійні препарати – хіноцид і плаквеніл і багато інших [1-2]. Нові потенційні можливості в цьому плані мають 3-заміщені 4-фенілхінолони-2. Відомо, що ряд похідних 4-фенілхінолону-2 володіють значною біологічною активністю [3]. Для досліджень біоактивності цікаві похідні 2-хінолону, що містять у положенні 3 різні гетероциклічні фрагменти. Серед описаних у літературі [4-7] 1,4-діарил- і 2-меркаптопохідних імідазолів знайдені препарати, що виявляють різноманітну фармакологічну активність. Тому з практичного погляду перспективна розробка доступних методів синтезу хінолоновмісних імідазолів, вивчення їх біологічної активності.

Вихідними сполуками для одержання такого типу речовин нами використані хінолоновмісні α -амінокетони (**1-3**), синтез яких здійснений взаємодією 3-(ω -бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолону-2 [8] з ароматичними амінами: *n*-хлораніліном, *n*-толуїдином, *n*-нітроаніліном.

Нами встановлено, що реакція α -амінокетонів (**1-3**) з натрій тіоціанатом під час кип'ятіння в метанолі і в присутності хлоридної кислоти приводить до 1,4-дизаміщених 2-меркапто-імідазолів (**4-6**), під час обробки яких 15%-ною нітратною кислотою відбувається десульфуризація й утворюються 1,4-дизаміщені імідазоли (**7-9**) (схема 1). У даних умовах нітрування імідазольного циклу не відбувається (використання концентрованої HNO₃ також не приводить до утворення нітроімідазолів).

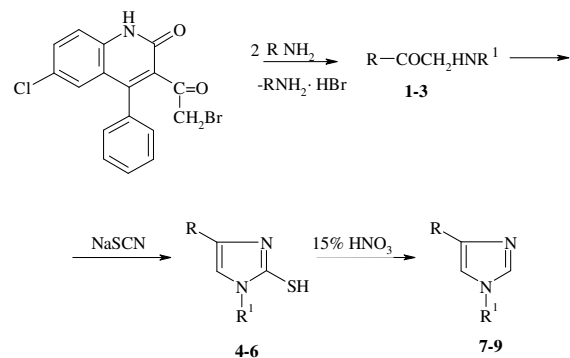


Схема 1,

де R=3-(4-феніл-6-хлоро-2-хінолоніл),
R¹= 4-ClC₆H₄ (**1**, **4**, **7**),
4-CH₃C₆H₄ (**2**, **5**, **8**), 4-NO₂C₆H₄ (**3**, **6**, **9**)

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу α -амінокетонів і похідних імідазолів (**1-9**) наведені в табл. 1.

В ІЧ-спектрах сполук присутність імідазольного циклу підтверджується смугами при 1575, 1265, 1105, 940, 915, 740 см⁻¹. Смуги в області 620-650 см⁻¹ характеризують коливання зв'язку C-S.

Бензімідазольний цикл входить до складу деяких природних речовин (вітамін B₁₂), а також лікарських препаратів (дибазол, мебендазол, домперидон та ін). Серед похідних бензімідазолу є сполуки, що використовуються під час лікування онкологічних захворювань [1-2]. З метою пошуку нових біологічно активних сполук ми проводили дослідження із синтезу речовин, що містять одночасно бензімідазольний, 2-хінолоновий і тіазольний цикли.

На основі 2-ацетилбензімідазолу і тіосемікарбазиду нами одержано відповідний тіосемікарбазон (**10**), який реагує з 3-(ω -бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолоном-2 в етанолі з утворенням 3-(2-{2-[1-(1H-бензімідазол-2-іл)етилідене]гідразиніл}-1,3-тіазол-4-іл)-4-феніл-6-хлорохінолон-2 гідроброміду (**11**) (схема 2).

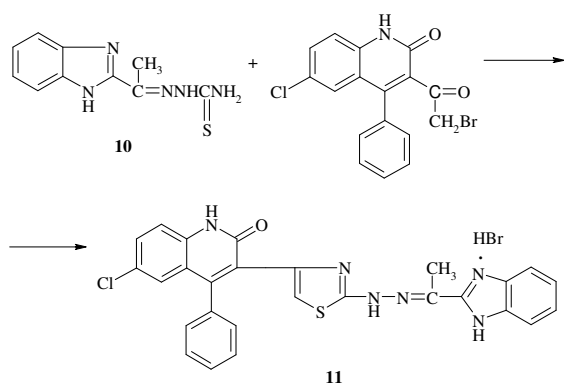


Схема 2

Під час взаємодії тіосемікарбазону 2-ацетилбензімідазолу (**10**) з 3-(ω -бромацетил)-кумарином та його похідними [9-11] утворюються сполуки, що містять кумариновий, тіазольний і бензімідазольний цикли (**12-14**) (схема 3), фізико-хімічні характеристики яких наведені в табл. 2.

Утворення тіазольного циклу у сполуках (**11-14**) підтверджується даними ІЧ-спектрів, у яких спостерігаються смуги поглинання в області 1540-1550 cm^{-1} . В області 1630-1695 cm^{-1} виявляються смуги, зумовлені поглинанням зв'язку C=N нітрогеновмісних гетероциклів.

В ІЧ- спектрі сполуки (**11**) присутні смуги валентних коливань карбонільної групи амідного фрагмента при 1645 cm^{-1} і NH групи при 3350 cm^{-1} . Характеристичні коливання лак-

тонної карбонільної групи у спектрах сполук (**12-14**) знаходяться в області 1710-1725 cm^{-1} .

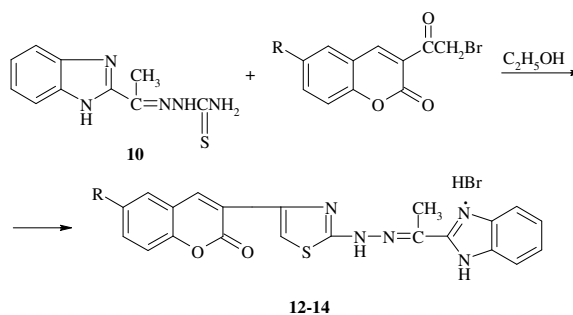


Схема 3,

де R = H (**12**), NO₂ (**13**), 5,6-бензо (**14**)

Експериментальна частина

6-Хлоро-3-[(4-хлорофеніл)аміноацетил]-4-фенілхінолін-2(1H)-он (1), 6-хлоро-3-[(4-метилфеніл)аміноацетил]-4-фенілхінолін-2(1H)-он (2), 6-хлоро-3-[(4-нітрофеніл)аміно-ацетил]-4-фенілхінолін-2(1H)-он (3). До нагрітого розчину 1.88 г (0.005 моль) 3-(ω -бром-ацетил)-4-феніл-6-хлорохінолону-2 в 15 мл абсолютного етанолу додали еквімолярну кількість розчину відповідного аніліну в 5 мл етанолу. Суміш кип'ятили 30 хв. Після охолодження осад відфільтрували, промили діетиловим етером. Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу хінолоновмісних α -амінокетонів, 2-меркаптоімідазолів, імідазолів (**1-9**)

Сполука	R ¹	Вихід, %	Т. пл., °C (розчинник для кристалізації)	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
1	4-ClC ₆ H ₄	84	193-195 (толуол)	16.84	6.91		C ₂₃ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	16.75	6.62	
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄	85	179-181 (толуол)	8.21	6.53		C ₂₄ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	8.80	6.95	
3	4-NO ₂ C ₆ H ₄	80	203-204 (толуол)	8.06	9.23		C ₂₃ H ₁₆ ClN ₃ O ₄	8.17	9.69	
4	4-ClC ₆ H ₄	69	235-236 (ДМФА-етанол)	15.64	8.28	6.27	C ₂₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OS	15.27	9.05	6.90
5	4-CH ₃ C ₆ H ₄	78	230-232 (ДМФА-етанол)	7.12	9.88	7.58	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₃ OS	7.99	9.47	7.22
6	4-NO ₂ C ₆ H ₄	63	238-240 (ДМФА)	6.98	11.66	6.03	C ₂₄ H ₁₅ ClN ₄ O ₃ S	7.47	11.80	6.75
7	4-ClC ₆ H ₄	86	205-207 (ДМФА-вода)	16.52	9.64		C ₂₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O	16.40	9.72	
8	4-CH ₃ C ₆ H ₄	88	208-210 ДМФА)	8.12	9.58		C ₂₅ H ₁₈ ClN ₃ O	8.61	10.20	
9	4-NO ₂ C ₆ H ₄	75	249-251 (ДМФА-вода)	7.79	11.98		C ₂₄ H ₁₅ ClN ₄ O ₃	8.01	12.65	

Таблиця 2

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу похідних бензімідазолу (12-14)

Сполука	R	Вихід, %	Т. пл., °С (розчинник для кристалізації)	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
				Br	N	S		Br	N	S
12	H	80	250-252 (водний ДМФА)	16.27	14.27	6.52	C ₂₁ H ₁₆ BrN ₅ O ₂ S	16.57	14.52	6.65
13	NO ₂	88	>270 (ДМФА)	14.85	15.70	5.83	C ₂₁ H ₁₅ BrN ₆ O ₄ S	15.15	15.94	6.08
14	5,6-бензо	52	>270 (етанол)	14.73	12.95	5.92	C ₂₅ H ₁₈ BrN ₅ O ₂ S	15.01	13.15	6.02

6-Хлоро-3-[1-(4-хлорофеніл)-2-меркапто-1Н-імідазол-4-іл]-4-фенілхінолін-2(1Н)-он (4), 6-хлоро-3-[1-(4-метилфеніл)-2-меркапто-1Н-імідазол-4-іл]-4-фенілхінолін-2(1Н)-он (5), 6-хлоро-3-[1-(4-нітрофеніл)-2-меркапто-1Н-імідазол-4-іл]-4-фенілхінолін-2(1Н)-он (6). До 0.005 моль аніліду (1-3) в 70 мл киплячого метанолу при перемішуванні додали 0.41 г (0.005 моль) натрій тіоціанату і 0.52 мл концентрованої хлоридної кислоти. Суміш кип'ятили 3 год. Після охолодження осад відфільтрували, промили діетиловим етером. Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу наведені в табл. 1.

6-Хлоро-3-[1-(4-хлорофеніл)-1Н-імідазол-4-іл]-4-фенілхінолін-2(1Н)-он (7), 6-хлоро-3-[1-(4-метилфеніл)-1Н-імідазол-4-іл]-4-фенілхінолін-2(1Н)-он (8), 6-хлоро-3-[1-(4-нітрофеніл)-1Н-імідазол-4-іл]-4-фенілхінолін-2(1Н)-он (9). Розчин 0.005 моль сполуки (4-6) в 70 мл 15%-ної нітратної кислоти кип'ятили при перемішуванні 1 год. Після охолодження осад відфільтрували, промили водою та висушили. Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу наведені в табл. 1.

Тіосемікарбазон 2-ацетилбензімідазолу (10). Суміш 1.6 г (0.01 моль) 2-ацетил-бензімідазолу і 0.91 г (0.01 моль) тіосемікарбазиду в 25 мл оцтової кислоти кип'ятили 1 год. Після охолодження отриманий осад відфільтрували, промивали водою та висушували на повітрі. Вихід 1.90 г (82%). Кристалізували з етанолу. Т_{пл.} = 230-232 °С. Знайдено %: N 29.77; S 13.48. C₁₀H₁₁N₅S. Обчислено, %: N 30.02; S 13.74.

3-(2-{2-[1-(1Н-Бензімідазол-2-іл)етилідене]гідразиніл}-1,3-тіазол-4-іл)-4-феніл-6-хлоро-хінолон-2 гідробромід (11). Суміш 2.33 г (0.01 моль) сполуки (10) та 3.77 г (0.01 моль) 3-(ω-бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолону-2 в

15 мл етанолу кип'ятили 0.5 години. Після охолодження утворений осад відфільтрували і промивали діетиловим етером. Вихід 4.7 г (81%). Кристалізували з водного ДМФА. Т_{пл.} = 263-265 °С. Знайдено %: Br 13.26; Cl 5.67; N 15.02; S 5.48. C₂₇H₂₀BrClN₆OS. Обчислено, %: Br 13.50; Cl 5.99; N 14.20; S 5.42.

3-(2-{2-[1-(1Н-Бензімідазол-2-іл)етилідене]гідразиніл}-1,3-тіазол-4-іл)кумарин гідробро-мід (12), 3-(2-{2-[1-(1Н-бензімідазол-2-іл)етилідене]гідразиніл}-1,3-тіазол-4-іл)-6-нітрокумарин гідробромід (13), 3-(2-{2-[1-(1Н-бензімідазол-2-іл)етилідене]гідразиніл}-1,3-тіазол-4-іл)-5,6-бензокумарин гідробромід (14). Суміш 2.33 г (0.01 моль) сполуки (10) та еквімолярну кількість відповідного реагенту: 3-(ω-бромацетил)-кумарину, 3-(ω-бромацетил)-6-нітрокумарину, 3-(ω-бромацетил)-5,6-бензокумарину в 15 мл етанолу кип'ятили 0.5 години. Після охолодження утворений осад відфільтрували і промивали діетиловим етером. Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу наведені в табл. 2.

Висновки

Встановлено, що циклізація 3-(ω-арил-аміноацетил)-4-феніл-6-хлоро-2-хінолонів із натрій тіоціанатом приводить до 1,4-дизаміщених 2-меркаптоімідазолів, під час обробки яких 15 %-ною нітратною кислотою відбувається десульфуризація й утворюються відповідні імідазоли.

Розроблено умови гетероциклізації 3-(ω-бромацетил)-4-феніл-6-хлорохінолону-2, 3-(ω-бромацетил)кумарину та його похідних із тіосемікарбазоном 2-ацетилбензімідазолу, в результаті яких одержано сполуки бензімідазолу, що містять хінолоновий, кумариновий і тіазольний цикли.

Література

1. Машковський М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2000. – Т. 1. – 544 с.
2. Машковський М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2000. – Т. 2. – 608 с.
3. Українець І.В., Безуглий П.А., Слободзян С.В., Горохова О.В., Трескач В.І. 2-Оксо-4-оксихіноліни. Розповсюдження в природі, синтез, фізико-хімічні та біологічні властивості // Харківський державний фармацевтичний інститут, Харків, 1991. – 21с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 13.06.91, № 870. – Ук 91.
4. Porretta G.C., Scalzo M., Artico M., Biava M., Panico S., Simonetti N. Chemotherapeutic agents with an imidazole moiety. I. Synthesis and antifungal activities of 1-aryl-4-p-nitrophenylimidazoles // *Farmaco: Ed. Sci.* – 1985. – Vol. 40, № 6. – С. 404-416.
5. Porretta G.C., Cerreto F., Fioravanti R., Scalzo M., Fischetti M., Riccardi F. Chemotherapeutic agents with an imidazole moiety. II. Synthesis and biological activities of new 1,4-diarylimidazoles // *Farmaco: Ed. Sci.* – 1988. – Vol. 43, № 1. – P. 15-28.
6. Смолий О.Б., Городецкова Н.Р., Броварец В.С., Клебанов Б.М., Драч Б.С. Получение и фармакологическая активность гидроклоридов 1-алкил-5-алкилтио-2-арилимидазолов // *Хим.-фарм. журн.* – 1989. – Т. 23, № 11. – С. 1329-1331.
7. Ягодинець П.І., Скрипська О.В., Чернюк І.Н., Безверхний В.Д., Власик Л.І., Синченко В.Г. Синтез і протимікробна активність кумаринсодержачих імідазолов // *Хим.-фарм. журн.* – 1996. – Т. 30, № 5. – С. 50-51.
8. Скрипська О.В., Ягодинець П.І., Погорецька Г.Я. Нові онієві похідні 3-ацетил-4-феніл-6-хлорохінолоно-2 // *Наук. вісн. Чернівецького нац. ун-ту: Збірник наук. праць.* – Вип. 307: Хімія. – Чернівці: Рута, 2006. – С. 87-93.
9. Ягодинець П.І., Скрипська О.В., Чернюк І.Н., Шевчук М.І. Синтез і дослідження ацилфосфонієвих сполучень кумарину // *Журн. общ. химии.* – 1991. – Т. 61, вып. 8. – С. 1856-1862.
10. Ягодинець П.І., Скрипська О.В., Чернюк І.Н., Шевчук М.І. Синтез і дослідження фосфор- і азотсодержачих производних 5,6-бензокумарину // *Журн. общ. химии.* – 1992. – Т. 62, вып. 3. – С. 661-667.
11. Скрипська О.В. Синтез і дослідження фосфор- і нітрогеновмісних похідних кумарину: Дис. канд. хим. наук: Чернівці, 2004. – 130 с.

Summary

Skripskaya O.V., Yagodinets P.I.

Synthesis of quinolone- and coumarincontaining derivatives of imidazoles

It was shown that cyclocondensation of 3-(ω -bromacetyl)-4-phenyl-6-chloro-2-oxoquinoline and 3-(ω -bromacetyl)coumarines with thiosemicarbazone 2-acetylbenzimidazole are able to form 2-substituted benzimidazoles. Condensation of 2-oxoquinolincontaining α -aminoketones with sodium thiocyanate let us to obtain 1,4-disubstituted mercaptoimidazoles.

УДК 621.794.42

Вплив похідних сечовини та тіосемікарбазиду на агрегативну та седиментаційну стійкість гідросуспензій заліза та продуктів корозії

© Водянка В.Р. *, Борук С.Д. *, Макаров А.С.***, Кушнір С.В.*

* - Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

** - Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України (Київ)

Показано, що введення до розчину травлення сталі похідних сечовини та тіосемікарбазиду впливає на інтенсивність процесів міжчастинної взаємодії в системі метал–продукти корозії. З'ясовано, що за рахунок адсорбції створюється позитивний розклинюючий тиск між поверхнею металу й частинками іржі та окислини, що дозволяє пришвидшити процес очистки поверхні металу. Руйнація агрегатів частинок продуктів корозії збільшує площу контакту з робочим розчином, що дозволяє підвищити ефективність їх розчинення.

Ключові слова: *інгібітор, інгібуюча здатність, розчини травлення, адсорбція, щільність адсорбційного шару, електрокінетичний потенціал, седиментаційна й агрегативна стійкість.*

Корозія металів - одне з основних джерел забруднення навколишнього середовища їх сполуками. Значна частка забруднення припадає на технологічні операції, пов'язані з нанесенням захисних і декоративних покриттів гальванічним шляхом і з проведенням хімічної обробки поверхні металевих виробів. Під час проведення цих операцій вода використовується для приготування технологічних розчинів, а також для промивки матеріалів і виробів [1-5].

Один із перспективних напрямків зменшення концентрації сполук металів у стічних водах, що утворюються під час проведення таких операцій та скорочення їх об'єму, - введення до розчинів травлення органічних добавок певної природи, що здатні зменшувати швидкість розчинення металу під час проведення очистки виробів [6-8].

Застосування інгібіторів у порівнянні з іншими методами захисту має ряд переваг: не вимагає перебудови існуючої технологічної схеми виробництва; дозволяє використовувати дешеві конструкційні метали замість спеціальних; покращує санітарно-гігієнічні умови праці; дозволяє підвищувати якість продукції; поліпшує захисні властивості лакофарбових, полімерних і металевих покриттів; зберігає механічні властивості металу.

Використання ефективних інгібіторів розчинення основного матеріалу виробу дає значний економічний та екологічний ефект. Збільшується термін експлуатації металевих виробів, підвищуються їх надійність. Крім того, одиницею об'єму розчину з добавкою інгібітору можна обробити більшу площу виробів.

Для запобігання надмірного розчинення металів виробу до розчинів хімічної обробки вводять речовини, здатні сповільнити швидкість розчинення матеріалу виробу. Як нами

показано [9,10], такими властивостями володіють, під час проведення травлення поверхні виробів зі сталі, такі речовини, як сульфосаліцилова кислота, ацетилсечовина, тіосемікарбазид. Причому показано [11], що тільки комплексна дія речовин сульфосаліцилова кислота – ацетилсечовина або сульфосаліцилова кислота – тіосемікарбазид призводить до суттєвого сповільнення розчинення металу. Як виявлено, захисна дія речовин зумовлена адсорбцією молекул добавок на поверхні металу та на продуктах корозії. В ряді випадків значення адсорбції досліджуваних речовин вище саме на продуктах корозії. Тобто за умови, що механізм дії інгібіторів зводиться до утворення захисної плівки, швидкість розчинення продуктів корозії буде також сповільнюватися, що повинно призвести до збільшення часу проведення процесу. Водночас доведено [3], що введення рекомендованих речовин зменшує час проведення хімічної обробки поверхні, причому якість обробки не погіршується. Цей ефект досягається, на наш погляд, за рахунок впливу рекомендованих речовин на інтенсивність процесів взаємодії частинок продуктів корозії як між собою, так і з поверхнею металу. Продукти корозії являють собою дрібнодисперсні частинки, що утворюють агрегати за рахунок механічної взаємодії. Дрібнодисперсний склад зумовлює певні ускладнення при їх змочуванні водою чи робочим розчином. Рідка фаза не здатна швидко проникнути у міжчастинковий простір, що зумовлено як її поверхневим натягом, так і наявністю на частинках адсорбованого шару повітря, що зумовлює певну гідрофобізацію поверхні частинок. Наявність у розчині речовин, які мають хімічну спорідненість до поверхні частинок дисперсної фази, полегшує процес

змочування їх поверхні. Адсорбційне модифікування змінює її фізико-хімічні характеристики та буде впливати на міжчастинну взаємодію в таких системах, що тією чи іншою мірою буде впливати на проходження процесу хімічної обробки поверхні металу.

Досліджено вплив рекомендованих речовин (сульфосаліцилова кислота, ацетилсечовина, тіосемікарбазид) та їх комбінації на агрегативну стійкість водних суспензій оксидів заліза та продуктів корозії, значення електрокінетичного потенціалу частинок, а також досліджено зміну інтенсивності взаємодії частинок продуктів корозії з металевою поверхнею (залізо, сталь).

Як показали проведені дослідження (рис. 1 – 5), у всіх випадках введення індивідуальних речовин та їх комбінацій призводить до збільшення седиментаційної стійкості дисперсних систем, що свідчить про диспергацію частинок дисперсної фази та їх агрегатів. Імовірно, враховуючи нестійкість агрегатів частинок і наявність мікротріщин у частинках, при адсорбції вказаних речовин на поверхні таких агрегатів під дією адсорбованих молекул, відбувається зростання розклинюючого тиску, що призводить до інтенсивної диспергації. У всіх випадках отримані залежності виходять на плато. Це свідчить про те, що з певного значення концентрації добавки міжмолекулярна взаємодія між їх молекулами стає переважаючою, що призводить до зменшення ефективності їх дії. Найбільш ефективно диспергуються оксиди заліза, в меншому ступені продукти корозії, що зумовлено наявністю в них фрагментів окалини, яка має певну кристалічну будову, зумовлює її значну механічну стійкість. Але і такі зразки диспергуються під дією вказаних речовин.

Зауважимо, що при комбінованій дії речовин спостерігається зниження інтенсивності диспергуючої дії. Водночас, саме сумісна дія вказаних речовин дозволяє максимально сповільнити швидкість розчинення металу. Імовірно, при визначеному співвідношенні компонентів добавок досягається оптимальний режим проведення обробки поверхні металу, при якому інгібітори захищають метал і достатньою мірою здатні диспергувати продукти корозії.

Отримані дані дозволили стверджувати, що збереження ефективності розчину зумовлено саме диспергуючою дією рекомендованих добавок на продукти корозії. Це призводить до збільшення площі контакту між частинками оксидів і робочим розчином і, як наслідок до пришвидшення їх розчинення в кислому

середовищі. Водночас формування адсорбційного шару на поверхні металу, який має кристалічну ґратку, не може призвести до його руйнації, адсорбційна дана плівка відіграє винятково захисну дію, заважаючи проходженню реакції між кислотою та металом.

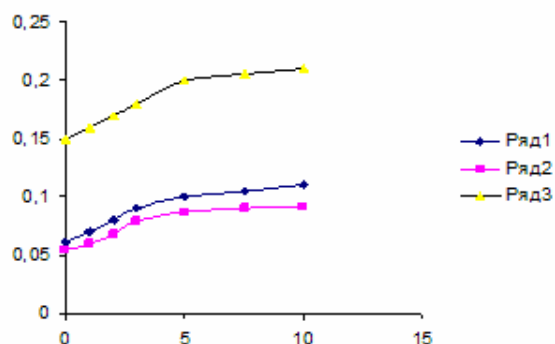


Рис. 1. Залежність коефіцієнта седиментаційної нестійкості від концентрації сульфосаліцилової кислоти для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

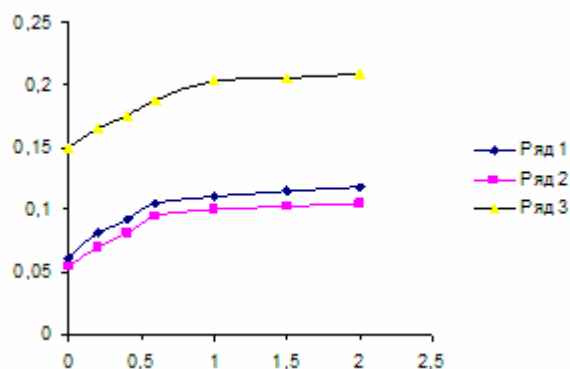


Рис. 2. Залежність коефіцієнта седиментаційної нестійкості від концентрації тіосемікарбазиду для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

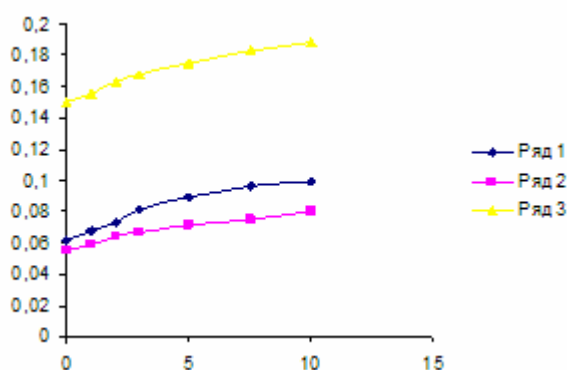


Рис. 3. Залежність коефіцієнта седиментаційної нестійкості від концентрації сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

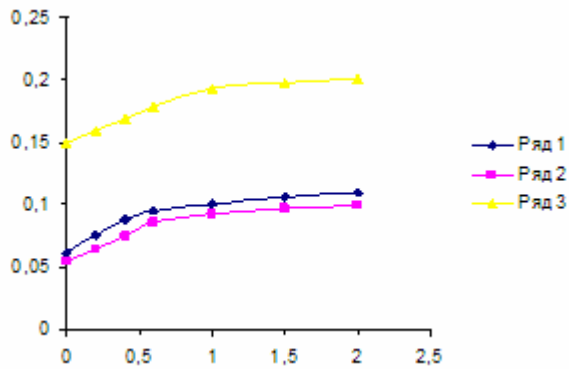


Рис. 4. Залежність коефіцієнта седиментаційної нестійкості від концентрації ацетилсечовини для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

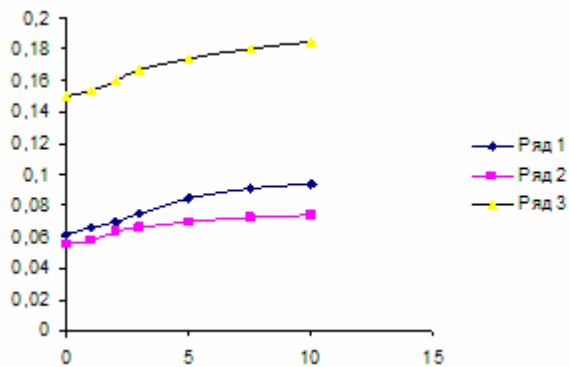


Рис. 5. Залежність коефіцієнта седиментаційної нестійкості від концентрації сульфосаліцилової кислоти і ацетилсечовини для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

Як відомо, один з основних факторів стабілізації високодисперсних систем модифікаторами різної природи - зміна характеристик подвійного електричного шару (ПЕШ). Тому було необхідно визначити, як впливають на значення електрокінетичного потенціалу частинок іржі й окалини рекомендовані речовини. У мікрогетерогенних системах зростання електростатичної складової розклинюючого тиску - необхідна умова диспергації частинок.

Як встановлено, введення до гідросупензій оксидів заліза та продуктів корозії досліджуваних речовин призведе до зростання заряду частинок дисперсної фази (рис. 6 – 10). Імовірно, це зумовлено наявністю у молекулах добавок груп здатних до дисоціації у водному середовищі, а також зсувом площини ковзання вглиб розчину. Цікаво, що введення до системи сульфосаліцилової кислоти супроводжується зростанням заряду частинок в меншому ступені, ніж при введенні ацетилсечовини або тіосемікарбазиду. Доведено сульфосаліцилова кислота - ефективний диспергуючий агент. Імовірно, в цьому випадку, диспергуюча здатність речовини

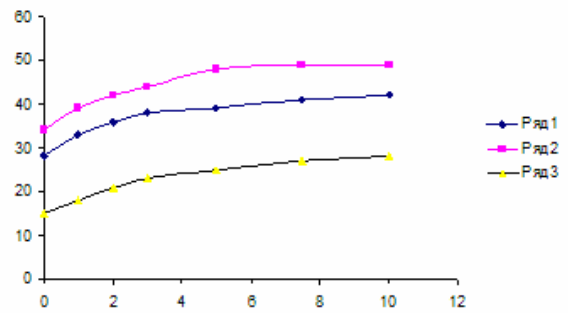


Рис. 6. Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації сульфосаліцилової кислоти для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

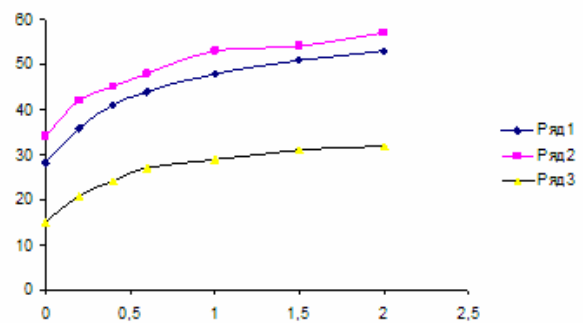


Рис. 7. Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації тіосемікарбазиду для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

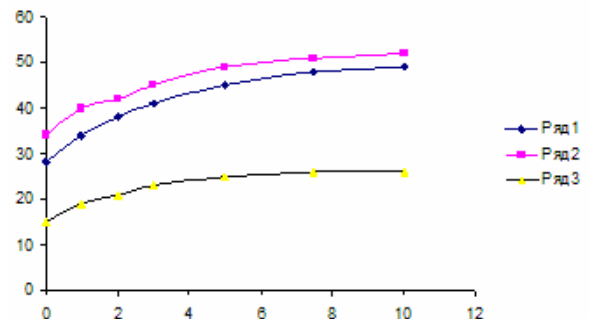


Рис. 8. Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

зумовлена геометричною будовою молекули. Значні розміри молекули зумовлюють ефективне «розсування» складових частинок та їх агрегатів.

Зміна електрокінетичного потенціалу може бути пов'язана не тільки з адсорбцією молекул або іонів реагенту, але і з агрегацією чи диспергуванням частинок. У таких випадках розділ різних вкладів у величину ξ -потенціалу треба проводити виходячи з гранулометричного складу досліджуваних систем.

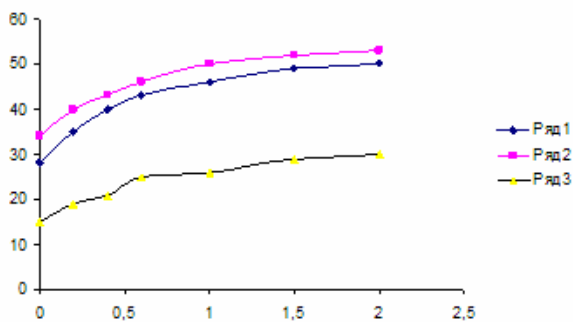


Рис. 9. Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації ацетилсечовини для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ10

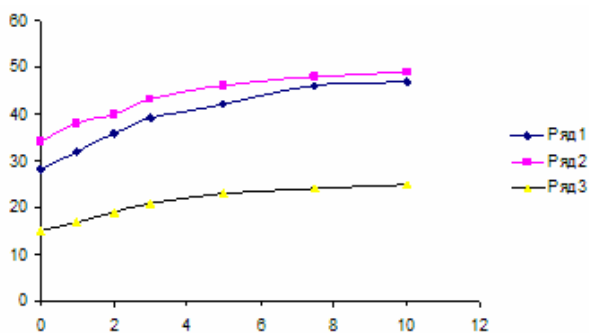


Рис. 10. Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації сульфосаліцилової кислоти і ацетилсечовини для 1 – Fe₂O₃; 2 – FeO; 3 – продукти корозії сталі СТ3.

Як доведено, введення в дисперсійне середовище речовин призводить до диспергування твердої фази за рахунок дії позитивного розклинюючого тиску на частинки дисперсної фази та їх агрегати. Отже, у випадку використання вказаних речовин диспергація забезпечується, в основному, електричним фактором. Оскільки процеси адсорбції й агрегації дисперсій взаємопов'язані та взаємозумовлені, оптимальний вибір інгібіторів та їх концентрацій можливий тільки при комплексному дослідженні процесів їх адсорбції та впливу на агрегативну і седиментаційну стійкість дисперсій.

Визначальне значення під час проведення процесу відіграє вплив досліджуваних речовин на енергію взаємодії між частинками іржі та поверхнею металу. Як показали проведені дослідження, введення до гідросуспензій вказаних речовин призводить до зменшення взаємодії частинок заліза (сталі) та частинок оксидів заліза та продуктів корозії (табл. 1.). Імовірно, це пов'язано із впливом вказаних речовин на заряд частинок і зростанням адсорбційної складової розклинюючого тиску, яка має в даному випадку від'ємне значення. Прискорення відділення іржі та окалини від поверхні металу дозволяє скоротити час

проведення процесу травлення поверхні не погіршуючи якості її обробки.

Як видно з даних, наведених у (табл. 1), у всіх випадках ефективний коефіцієнт налипання в системі сталь – продукти корозії металу менше, чим у системі залізо – продукти корозії металу. На наш погляд, це викликано більшою різницею у розмірах частинок сталь – продукти корозії, ніж у випадку залізо – продукти корозії. Дрібна частинка, потрапляючи в поле молекулярного тяжіння великої, за рахунок сумісної дії молекулярних, структурних і електростатичних сил утворює контактний асоціат, стабільність і стійкість якого визначається співвідношенням вищенаведених сил. Велике значення для процесів міжчастинної взаємодії має співвідношення розмірів контактуючих частинок. Із збільшенням розмірів частинок великої фракції інтенсивність між частинної взаємодії зменшується, що зумовлено зменшенням кількості ефективних зіткнень, а також зростанням гідродинамічного опору, внаслідок чого дрібні частинки разом із потоком рідини обтікають великі.

Література

1. Анощенко И.И. О растворении железа в смеси соляной и азотной кислот. – Труды третьего международного конгресса коррозии металлов. - М.: Мир, 1968. – Т.2, – С.203-208.
2. Акользин А.П., Жуков А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств – М.: Химия, 1985. – 240 с.
3. Антропов Л. И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1981. – 183 с.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472с.
5. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии: Справ, изд. / Под ред. Б.В.Строкана, А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1987-280 с.
6. Троке М., Пижетти Ж. Ингибирование кислотной коррозии цинка и железа солями фосфония // Защита металлов. – 1983. – Т.29, №15. – С.717-721.
7. Сахненко М.Д. Застосування системного підходу до визначення захисної дії протикорозійних покриттів // Укр. хім. журнал. – 1997.-Т.63.- №4. –С.101-109.
8. Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Ведь М.В. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения // Защита металлов. – 1998. – Т.34. – №4. – С.378-383.

9. Водянка В.Р., Борук С.Д., Кушнір О.В. Похідні тіоамідів як інгібітори розчинення чорних та кольорових металів в агресивних середовищах. // III Всеукраїнська конференція "Домбровські хімічні читання 2007": Тези доповідей. – Тернопіль. – 2007. – С.138.
10. Борук С.Д., Макаров А.С., Водянка В.Р., Кушнір О.В., Тевтуль Я.Ю. Высокоэффе-
ктивный раствор для очистки поверхности изделий из черных металлов от ржавчины и окислы // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – №3. – С.27-30.
11. Патент на корисну модель № 23381 Склад для травлення вуглецевих сталей // Макаров А.С, Водянка В.Р., Борук С.Д., Кушнір В.М., Кушнір О.В., Тевтуль Я.Ю. Зареєстровано 25 травня 2007 року.

Таблиця .1

Концентрація добавки, кг/м ³	Коефіцієнт налипання					
	Fe - FeO	Fe - Fe ₂ O ₃	Fe - продукти корозії	Сталь -FeO	Сталь - Fe ₂ O ₃	Сталь - продукти корозії
сульфосаліцилова кислота						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1	0,122	0,115	0,098	0,101	0,080	0,065
2	0,112	0,105	0,089	0,091	0,072	0,057
3	0,103	0,094	0,082	0,080	0,067	0,050
5	0,093	0,087	0,071	0,071	0,060	0,045
7,5	0,083	0,075	0,068	0,063	0,055	0,042
10	0,075	0,070	0,060	0,060	0,052	0,040
тіосемікарбазид						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
0,2	0,132	0,121	0,102	0,106	0,090	0,073
0,4	0,121	0,115	0,095	0,098	0,082	0,071
0,6	0,110	0,105	0,088	0,090	0,078	0,069
1,0	0,101	0,096	0,080	0,086	0,077	0,067
1,5	0,095	0,090	0,073	0,083	0,076	0,066
2,0	0,090	0,085	0,070	0,081	0,075	0,065
сульфосаліцилова кислота + тіосемікарбазид						
0 - 0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1 - 0,2	0,117	0,110	0,092	0,097	0,078	0,060
2 - 0,4	0,106	0,100	0,080	0,088	0,063	0,052
3 - 0,6	0,093	0,090	0,068	0,072	0,052	0,042
5 - 1	0,081	0,075	0,053	0,067	0,047	0,039
7,5 - 1,5	0,070	0,062	0,048	0,053	0,045	0,037
10 - 2	0,062	0,055	0,045	0,050	0,042	0,035
ацетилсечовина						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
0,2	0,136	0,125	0,105	0,110	0,090	0,076
0,4	0,125	0,120	0,098	0,102	0,089	0,075
0,6	0,115	0,110	0,092	0,096	0,087	0,074
1,0	0,109	0,102	0,085	0,094	0,860	0,073
1,5	0,103	0,098	0,082	0,092	0,860	0,072
2,0	0,100	0,095	0,080	0,090	0,085	0,072
сульфосаліцилова кислота + ацетилсечовина						
0 - 0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1 - 0,2	0,120	0,112	0,098	0,102	0,083	0,065
2 - 0,4	0,109	0,104	0,085	0,092	0,068	0,057
3 - 0,6	0,097	0,096	0,075	0,077	0,057	0,049
5 - 1	0,085	0,081	0,058	0,065	0,050	0,046
7,5 - 1,5	0,075	0,076	0,054	0,059	0,046	0,042
10 - 2	0,068	0,068	0,051	0,055	0,045	0,040

Summary

Vodyanka V.R., Boruk S.D., Makarov A.S., Kushnir S.V.

Influence of urea and thiosimicarbazine derivatives on aggregative and sedimentation stability of iron hydrosuspensions and its corrosion.

It has been shown that intensity of the inter-particle interaction in a system metal/corrosion products can be influenced by addition of the urea and thiosemicarbazide derivatives to the steel etching solution. Occurring of the positive disjoining pressure between a metal surface and rust/scoria particles was registered as a result of adsorption. This process can provide more effective cleaning of the metal surface. The contacting surface increases as a result of destruction of the aggregated corrosion particles, which also increases effectiveness of their dissolution.

Синтез і дослідження в області нових похідних індолу

© Ягодинець П.І., Скрипська О.В.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Взаємодією індоловмісного 2,3-диметилтіазоліййодиду з ароматичними альдегідами одержано стирилові барвники і досліджені їх спектральні характеристики. Показано, що індоловмісний фосфорилід реагує з 4-нітробензоїлазидом по типу 1,3-дипольного цикло-приєднання з утворенням 2,5-дизаміщеного 1,2,3-триазолу.

Ключові слова: 3-(ω -хлорацетил)індол, конденсації, барвники, смуги поглинання, фосфорилід.

Інтерес до похідних індолу зумовлений тим, що фрагмент цього гетероциклу входить до структур багатьох природних і синтетичних фізіологічно активних сполук [1-3]. Крім того, серед індоловмісних четвертинних солей, одержаних на основі 3-(ω -хлорацетил)індолу, виявлено ефективні ростостимулюючі та антимікробні препарати [4, 5].

З метою розширення досліджень в області нових похідних індолу нами, як вихідну сполуку, використано 3-(ω -хлорацетил)індол. Його циклоконденсація, згідно з методикою [6], приводить до 2,4-дизаміщеного тіазолу. Алкілюванням отриманої сполуки в диметилформаміді метилйодидом синтезовано індоловмісний 2,3-диметилтіазоліййодид (схема 1).

Взаємодією одержаної солі тіазолію в оцтовому ангідрид з *n*-диметиламінобензальдегідом, *n*-нітробензальдегідом, *n*-метоксibenзальдегідом одержані стирилові барвники (**1-3**), характеристики яких наведені в табл. 1.

Зазначимо, що індоловмісна сіль тіазолію характеризується значною реакційною здатністю у ціаніновій конденсації. Так, з *n*-диметиламінобензальдегідом вихід барвника (**1**) скла-

дає 75%. Для порівняння, вихід барвника, одержаного в піридині на основі *N*-етил-2,4-диметилтіазоліййодиду, складає 10% [7]. Це пояснюється, ймовірно, електроноакцепторним характером індоловмісного фрагмента, що приводить до збільшення електрофільності атома нітрогену в тіазолієвому циклі.

Як видно з табл. 1, максимуми смуг поглинання стирилових барвників із нітро- і метоксигрупою (**2, 3**) зміщені в короткохвильову область, у порівнянні з барвником (**1**), що містить диметиламіногрупу. Такі зміщення зумовлені зменшенням делокалізації π -електронів і зниженням енергії основного стану молекул барвників [8].

Зауважимо, що порівняння стирилового барвника (**1**) з аналогічним барвником, синтезованим на основі *N*-етил-2,4-диметилтіазоліййодиду, $\lambda_{\text{макс}}$ якого 470 нм, показує, що введення в положення 4 тіазолієвого циклу індоловмісного фрагмента зумовлює зміщення максимуму смуги поглинання в довгохвильову область на 34 нм.

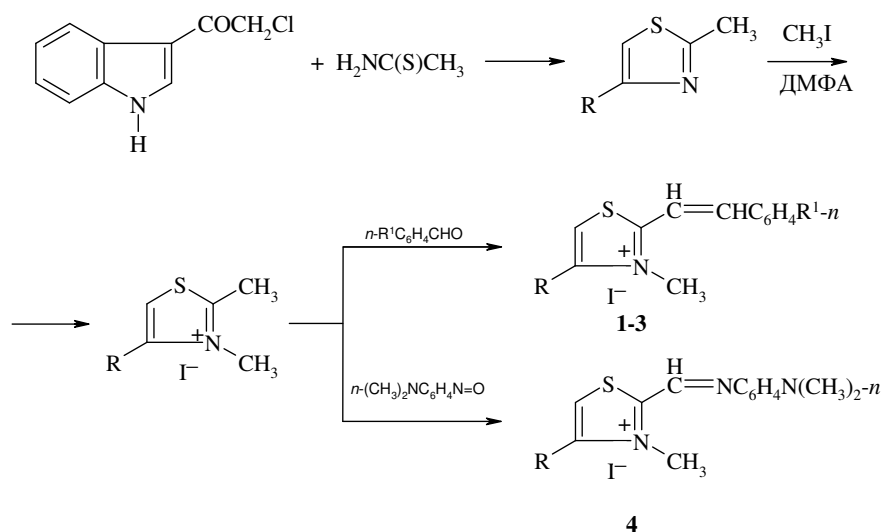


Схема 1,

де R = 3-індоліл; R¹ = N(CH₃)₂ (1), NO₂ (2), OCH₃ (3)

Фізико-хімічні характеристики стирилових барвників (1-3)

Сполука	Вихід, %	Т. пл., °C (розкл.)	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ) (в етанолі)	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				N	S		N	S
1	75	182	504 (4.25)	8.35	6.37	C ₂₂ H ₂₂ IN ₃ S	8.62	6.58
2	80	161	480 (3.92)	8.31	6.30	C ₂₀ H ₁₆ IN ₃ O ₂ S	8.58	6.55
3	68	170	494 (4.05)	5.72	6.54	C ₂₁ H ₁₉ IN ₂ OS	5.90	6.76

Отримана нами сіль тіазолію також вступає в реакцію конденсації з *n*-нітрозодиметиланіліном, яка проходить в етанолі в присутності каталітичних кількостей піперидину з утворенням азастирилового барвника (4), максимум смуги поглинання якого знаходиться при 528 нм (lg ϵ 3.94) (схема 1).

Отже, заміна у хромофорному ланцюгу –CH=CH– групи на –CH=N– приводить до bathochromного зсуву смуги поглинання на 24 нм. Це узгоджується з правилом Ферстера–Нотта–Дьюара [9-14], що визначає напрямом зміщення довгохвильових смуг поглинання барвників під впливом структурних змін у ланцюгу супр'яження. Це явище характерне і для інших барвників такого типу, синтез яких здійснено на основі *N*-алкіл(арил)-2(4)-метилхінолінієвих солей, а також *N*-метилбензотіазолієвої солі [7, 15-19].

Синтезований нами раніше індоловмісний фосфорілід [20] з успіхом використаний у реакції з 4-нітробензоїлазидом.

Установлено, що 4-нітробензоїлазид взаємодіє з індоловмісним фосфорілідом по типу 1,3-диполярного циклоприєднання в дихлорометані з утворенням 2,5-дизаміщеного 1,2,3-триазолу (5) (схема 2).

Зауважимо, що утворення сполуки індолу, яка містить 1,2,3-триазольний фрагмент зумовлено, очевидно, ізомеризацією утвореного на першій стадії *N*-1-заміщеного триазолу, що узгоджується з літературними даними [21-23].

Підкреслимо, що 4-нітробензоїлазид взаємодіє лише по ілідному фрагменту, а ненасичений зв'язок алкіліденової частини молекули фосфоріліду у цьому процесі участі не бере. Це зумовлено тим, що подвійний зв'язок алкіліденової частини слабо поляризований, а подвійний зв'язок енолобетайної форми ілідного фрагмента більш поляризований, і він легше взаємодіє з 1,3-диполем азиду.

З іншого боку, перебіг реакції протягом 24 годин зумовлений, очевидно, низькою основністю ілідного *C*-атома індоловмісного фосфоріліду, внаслідок специфічного розподілу електронної густини в таких системах. Можливо, що відхід трифенілфосфонієвої групи у вигляді трифенілфосфін-оксиду і є рушійною силою циклоприєднання. Вплив основності фосфорілідів на час протікання аналогічних реакцій погоджується з літературними даними [24, 25]. Авторами показано, що основність фосфорілідів типу Ph₃P=CHCOR (де R=CH₃, C₆H₅, C₆H₄NO₂-4) зменшується в ряду CH₃ > C₆H₅ > C₆H₄NO₂-4.

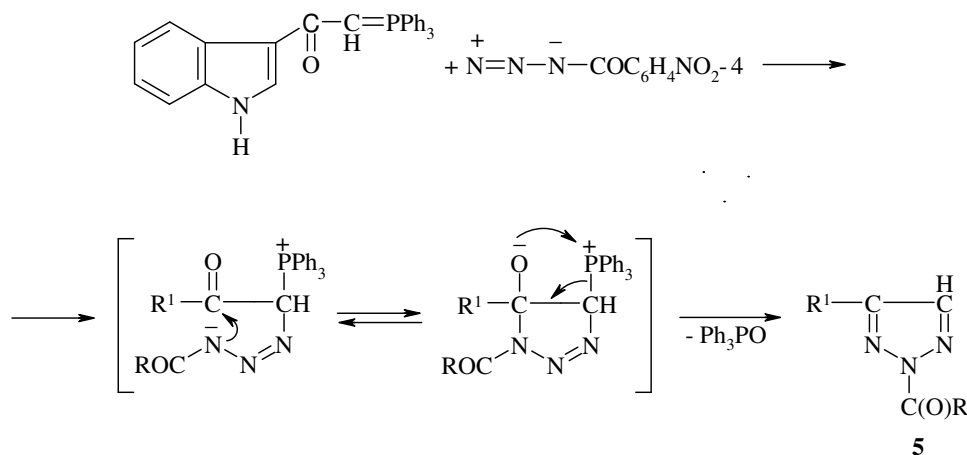


Схема 2,
де R = 4-O₂NC₆H₄ (5); R¹ = 3-індоліл

Час протікання реакції з $n\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ зменшується у зворотному напрямку. Так, у випадку 4-нітрофенацилфосфоріліду реакція протікає 10 годин, а коли $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ взаємодія закінчується через 1 годину, а у випадку $\text{R}=\text{CH}_3$ реакція протікає 15 хвилин [26].

В ІЧ-спектрах 2,5-дизаміщеного триазолу (5) спостерігаються смуги при 1180, 1130, 1070, 1010 cm^{-1} , які характерні для 1,2,3-триазольного циклу [27]. Смуга коливань зв'язку N-COR виявляється при 726 cm^{-1} , яка характерна для такого типу сполук [26], а смуга при 3415 cm^{-1} характеризує коливання зв'язку NH індольного циклу. Коливання при 1515 і 1350 cm^{-1} підтверджує наявність нітрогрупи. Спектр ПМР одержаної сполуки містить сигнали протонів при 6.72 (душет, $\alpha\text{-H}$ пірольного циклу), 7.42-8.10 (мультиплет 8H ароматичних ядер, NH індольного циклу), 8.31 м. ч. (синглет, 1H, CH).

Експериментальна частина

2-(*n*-Диметиламіностирил)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид (1), 2-(*n*-нітростирил)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид (2), 2-(*n*-метоксистирил)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид (3). Суміш 0.002 моля солі 2,3-диметил-4-(3-індоліл)тіазоліййодиду і 0.002 моля відповідного альдегіду в 10 мл оцтового ангідриду кип'ятили протягом 30-45 хвилин. Реакційну суміш охолоджували й обробляли діетиловим етером. Утворені осаді відфільтровували та кристалізували з етанолу (табл. 1).

2-(*n*-Диметиланіла)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид-2-альдегіда (4). Суміш 0.35 г (0.001 моль) 2,3-диметил-4-(3-індоліл)тіазоліййодиду, 0.15 г (0.001 моль) *n*-нітросо-диметиланіліну в 10 мл етанолу і в присутності 3 крапель піперидину кип'ятили 1 годину. Після охолодження реакційної суміші барвник відфільтровували, промивали діетиловим етером. Вихід 0.27 г (56%). Кристалізували з етанолу. Т. пл. 225-227°C. Знайдено, %: N 11.29; S 6.25. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{S}$. Обчислено, %: N 11.47; S 6.56.

2-(4-Нітробензоіл)-5-(3-індоліл)-1,2,3-триазол (5). До розчину 0.84 г (0.002 моль) індоловмісного фосфоріліду в 20 мл дихлорометану додавали 0.38 г (0.002 моль) 4-нітробензоїлазиду і перемішували за кімнатної температури протягом 1 доби (контроль частоти коливань азидної групи). Після цього розчинник випаровували, залишок обробляли етанолом. Утворений осад відфільтровували. Вихід 0.43 г (65%). Кристалізували з бензену. Т. пл. 174-176°C. Знайдено, %: C 61.06; H 3.10; N 20.78. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$. Обчислено, %: C 61.26; H 3.33; N 21.01.

Висновки

На основі індоловмісного 2,3-диметилтіазоліййодиду одержано ряд барвників і досліджено їх спектральні характеристики.

Установлено, що 4-нітробензоїлазид взаємодіє з індоловмісним фосфорілідом по типу 1,3-диполярного циклоприєднання з утворенням 2,5-дизаміщеного 1,2,3-триазолу.

Література

- Машковський М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2000. – Т. 1. – 544 с.
- Машковський М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2000. – Т. 2. – 608 с.
- Жунгиету Г.И., Дорофеевко Г.Н. Гетероциклы, содержащие индольный остаток // Усп. химии. – 1972. – Т. 41, вып. 9. – С. 1627-1659.
- Хлористый 3-индолилкарбометилтрифенилффоний в качестве стимулятора роста ярового ячменя и кукурудзы: А.с. 1267765 СССР, МКИ С 07 F 9/54/ М.И. Шевчук, Л.К. Кривошея, П.И. Ягодинец, И.Н. Чернюк (СССР). – № 3714634; Заявл. 09.12.83; Опубл. 01.07.86.
- Ягодинець П.І., Скрипська О.В., Бліндер О.В. Синтез і біологічна активність онієвих похідних індолу та кумарину // Фармац. журн. – 2004. – № 6. – С. 75-78.
- Arya V.P., David J., Grewal R.S., Kaul C.L., Mizzone R.H., Rajappa S., Shenoy S.J. Synthesis and CNS depressant activity of some 2,3-disubstituted indoles // Indian J. Chem. B. –1977. – Vol. 15, № 5. – P. 473-477.
- Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1979. – 666 с.
- Петренко О.Е., Пилюгин Г.Т., Опанасенко Е.П. Исследования в области синтетических красителей. XLIX. Стирилы из производных N-арилхинальдиниевых солей // Журн. орган. химии. – 1965. – Т. 1, вып. 8. – С. 1484-1486.
- Förster Th. Quantenmechanischen rechnungen zur theorie der organischen farbstoffe // Z.phys. Chem.B. – 1940. – Bd. 48, № 1. – S.12-16.
- Knott E.B. The colour of organic compounds. Part. I. A general colour rule // J. Chem. Soc. – 1951. – № 4. – P. 1024-1028.
- Dewar M.J.S. Colour and constitution. Part I. Basic dyes // J. Chem. Soc. – 1950. – № 9. – P. 2329-2334.

23. Kuhn H. Electronengasmodell zur quantitativen deutung der lichtabsorption von organischen farbstoffen II. Teil B. Störung des electronengases durch heteroatome // *Helv. chim. acta.* – 1951. – Vol. 34, № 290-291. – P. 2371-2402.
24. Дядюша Г.Г. Электронные спектры и строение симметричных органических соединений. I. Классификация // *Укр. хим. журн.* – 1964. – Т. 30, № 9. – С. 929-934.
25. Дядюша Г.Г. Электронные спектры и строение симметричных органических соединений. III. Замещения в хромофоре симметричных полиметиновых красителей // *Укр. хим. журн.* – 1965. – Т. 31, № 11. – С. 1171-1177.
26. Пилюгин Г.Т., Шинкоренко С.В. Исследования в области синтетических красителей. XI. Конденсация солей N-арилхинальдиния с нитрозосоединениями // *Журн. общ. химии.* – 1958. – Т. 28, вып. 5. – С. 1320-1324.
27. Пилюгин Г.Т., Шинкоренко С.В. Исследования в области синтетических красителей. XXVII. Синтез азометинов конденсацией N-арилхинальдиниевых солей с нитрозосоединениями // *Журн. общ. химии.* – 1962. – Т. 32, вып. 5. – С. 1408-1411.
28. Пилюгин Г.Т., Шинкоренко С.В. Исследования в области синтетических красителей. XXXII. Конденсация солей N-арилхинальдиниевых солей с ароматическими нитрозосоединениями // *Журн. общ. химии.* – 1963. – Т. 33, вып. 10. – С. 3223-3228.
29. Сташкевич О.М., Пилюгин Г.Т., Шинкоренко С.В., Сташкевич В.В. Синтез и спектры азометинов, производных 1-ариллепидиниевых солей // *Журн. общ. химии.* – 1970. – Т. 40, вып. 10. – С. 2267-2271.
30. Киприанов А.И., Фридман С.Г. Азометиновые производные четвертичных гетероциклических солей // *Укр. хим. журн.* – 1948. – Т. 14, вып. 1. – С. 29-44.
31. Ягодинец П.И., Чернюк И.Н., Волынская Е.М., Шевчук М.И., Кушнир В.Н. Синтез и исследование ацилфосфониевых производных индола // *Журн. общ. химии.* – 1984. – Т. 54, вып. 4. – С. 772-775.
32. Ykman P., L'abbe G., Smets G. Reactions of α -keto- and α -ester phosphorus ylides with carbonyl azides. Isomerization of the reaction products // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – № 60. – P. 5225-5228.
33. Ykman P., L'abbe G., Smets G. Reactions of carbonyl azides with α -keto phosphorus ylides. Synthesis of N-2 acyl and N-2 carbethoxy-1,2,3-triazoles // *Tetrahedron.* – 1971. – Vol. 27, № 22. – P. 5623-5629.
34. Ykman P., L'abbe G., Smets G. Reactions of carbethoxyalkylidenetriphenylphosphoranes with aryl azides // *Tetrahedron.* – 1973. – Vol. 29, № 1. – P. 195-198.
35. Speziale A.J., Ratts K.W. Reactions of phosphorus compounds. VII. Carbanion stabilization and resulting effects on P-ylid reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85, №18. – P. 2790-2795.
36. Fliszár S., Hudson R.F., Salvadori G. Etude du mécanisme de la réaction des dérivés phosphométhyléniques et des phosphobétaïnes avec le benzaldéhyde // *Helv. chim. acta.* – 1963. – Vol. 46, №5. – P. 1580-1588.
37. Harvey G.R. The reactions of phosphorus compounds. XII. A new synthesis of 1,2,3-triazoles and diazo esters from phosphorus ylides and azides // *J. Org. Chem.* – 1966. – Vol. 31, №5. – P. 1587-1590.
38. Катрицкий А.Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений: Пер. с англ. – М.: Химия, 1966. – 660 с.

Summary

Yagodinets P.I., Skripskaya O.V.

Synthesis and investigation of new derivatives of indole

The methods of the synthesis of dyes based on substituted thiazolium salt were developed and their spectral properties were investigated. It has been shown that α -keto-stabilized phosphorus ylide reacts with carbonyl azide to give substituted 1,2,3-triazole.

Вплив стабілізуючої дії речовин на властивості наночастинок магнетиту

© Жовтюк О.В., Ситник М.С., Кушнір В.М., Коров'янку О.О.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Подано порівняння стабілізуючої дії речовин на властивості нанокристалів магнетиту. Для ідентифікації та характеристики основних властивостей отриманих нанокристалів використано дослідження поглинання світла, скануючої електронної мікроскопії, магнетизації. Запропоновано використання ундециленової кислоти та її похідних для стабілізації феромагнітних нанокристалів і отримання композиційних систем на їх основі.

Ключові слова: феромагнітні нанокристали, стабілізатори, ундециленова кислота, олеїнова кислота, наноккомпозити, наномагнетит.

Галузі використання сучасних наноматеріалів щодня розширюються завдяки цінним фізико-хімічним особливостям таких структур. Напівпровідникові наноструктури використовують в оптичних пристроях (CdSe, GaN) [3], лазерах з робочими довжинами хвиль від інфрачервоного до ультрафіолетового діапазону (від 800 до 380 нм), в клінічній і в науково-дослідній медицині, в аналітичній хімії (CdS) [4], в біології (CdSe, CdTe) [5, 6], у фотокаталізі (CdS, CuS) і т. ін. За допомогою наночастинок можна створити надмалі лазери, що придатні для оперування органел живих клітин. Частота і колір такого лазерного випромінювання будуть залежати від розмірів квантових точок, які досить легко можна варіювати.

Найбільшого застосування наночастинки знаходять у медицині – як біологічні мітки, нанозонди, в якості носіїв для різноманітних ліків. Магнітні наночастинки використовуються в медичних і біологічних дослідженнях для полегшення розділення, очищення та концентрування окремих біомолекул [7]. Унікальні можливості наночасток (здатність кольорового маркування субстрату для багаторазових випробувань, висока проникаюча здатність, стабільність колоїдних розчинів, флуоресцентна гібридизація) створюють нові можливості для фармакотерапії. У світлі вищезазначеного, перед сучасною хімією та фармакологією стоїть завдання розробок і вдосконалення методик транспортування ліків, створення різноманітних комплексів наночастинка – лікарський препарат шляхом модифікування поверхні наночастинки біологічними речовинами. Такі модифіковані частинки повинні володіти принаймні двома властивостями:

- біосумісністю нанокристалів (вони не повинні бути токсичними для організму);

- розчинність у рідинах організму (що, власне, забезпечує транспортування током крові, всмоктування в різні органи).

Формування та застосування полімерних, магнітних наночастинок і гібридів на їх основі викликають великий інтерес для біомедичних досліджень [8]. Магнітно-полімерні наноккомпозити повинні відповідати певним критеріям: вони повинні бути однорідні за розмірами, мати високу селективну здатність, високі та відтворювані значення намагнічуваності, володіти супермагнетичними властивостями.

Останніми роками в науковій літературі опубліковано чимало інформації про можливість отримання феромагнітних суспензій на основі магнетиту і перспективи їх використання [1, 2, 7-11]. Питання удосконалення умов отримання таких систем зі стабільними властивостями та визначеними розмірами частинок залежно від очікуваного практичного використання залишається відкритим. Активно ведуться пошуки нетоксичних методів синтезу, стабілізації з метою сумісності отриманих системи з біологічними об'єктами [8]. Загалом, аналіз методів отримання ферофлюїдів на основі магнетиту [1, 2, 8-11] вказує на переваги так званого "жирного" синтезу з використанням олеатів у якості стабілізуючих агентів. Один з найпоширеніших методів отримання монодисперсних нанокристалів Fe_3O_4 – метод, на основі триметиламіну та $Fe(CO)_5$ [11]. Однак, висока токсичність пентакарбонілів значно звужує можливості синтезу нанооксидів заліза на їх основі.

Крім того, для можливості практичного використання в медичній практиці необхідно, щоб структура наночастинки дозволяла приєднувати на поверхні різноманітні БАР. Тому метою цієї роботи було розробити оптимальні умови синтезу магнітних наночастинок на основі біологічно сумісного

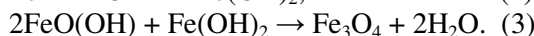
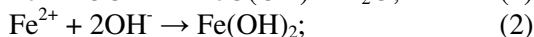
стабілізуючого агента, який дозволяв би кріпити до їх поверхні БАР із можливістю наступної біомодифікації таких наноматеріалів.

Методика експерименту

Для синтезу використовувалися такі реактиви: ферум сульфат („х.ч”); сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ („х.ч”); олеїнова кислота („х.ч”); ундециленова кислота („х.ч”); амоній гідроксид („х.ч”); етиловий спирт („х.ч”); гептан, циклогексан, хлороформ, бензен („х.ч”); деіонізована вода з питомим опором 18 МОм·см.

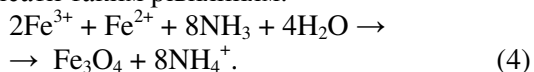
Колоїдні розчини отримували за золь-гель методом, згідно з [9], шляхом додавання до водного розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та солі Мора (у мольному співвідношенні 2:1), 20%-ного розчину аміаку й олеїнової, або ундециленової кислоти.

В основі методу знаходяться такі хімічні реакції:



Узагальнений процес синтезу можна

описати таким рівнянням:



Нижче наведено основні умови синтезу та характеристики отриманих розчинів (табл. 1).

В обох випадках використано методику синтезу [10], в основі якої є взаємодія 20 % розчину аміаку з вихідним розчином 0,01 М Fe^{2+} та 0,02 М Fe^{3+} . Отриману реакційну суміш обробляли в одному випадку олеїною, а в іншому – ундециленовою кислотами та піддавали термообробці на киплячій водяній бані протягом 1 год. Відділену органічну фазу розчиняли в абсолютному спирті та відстоювали у стаціонарному магнітному полі. При цьому олеїнова та ундециленова кислоти розчинялися у спирті, а наночастинки у вигляді чорного осаду осідали на дно під дією постійного магніту.

Одержаний осад висушували у струмені аргону з подальшим диспергуванням в гептані.

Для отримання різних фракцій наночастинок певних розмірів і з малою дисперсією, а також відділення від маточного розчину й отримання порошків для редиспергування в органічних розчинниках застосовували багаторазове розмір-селективне осадження за допомогою постійного магніту й електромагніту.

Таблиця 1.

Умови синтезу колоїдних розчинів магнетиту

№	Вихідні речовини та концентрації	Осаджувач	Умови синтезу та стабілізації
1.	0,01 М Fe^{2+} , 0,02 М Fe^{3+} V=100 мл	12 мл 20 % NH_4OH	10 мл олеїнової к-ти. Витримка на водяній бані ~1 год
2.	0,01 М Fe^{2+} , 0,02 М Fe^{3+} V=100 мл	12 мл 20 % NH_4OH	10 мл ундециленової к-ти. Витримка на водяній бані ~1 год

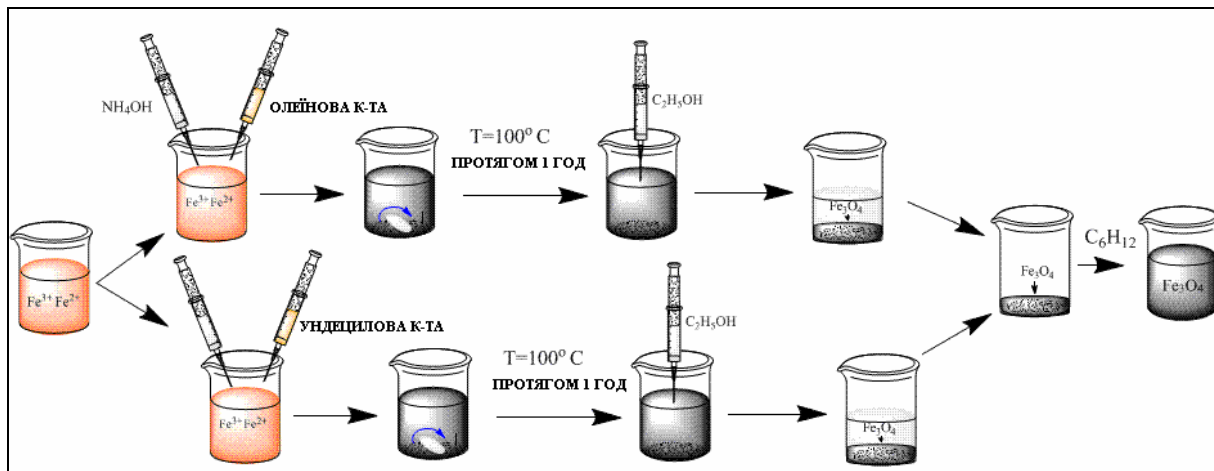


Рис. 1. Схема синтезу наночастинок Fe_3O_4

Для отриманих нанокристалів магнетиту досягнуто зменшення товщини ПЕШ завдяки використанню ізопропілового спирту для зміни діелектричної проникності розчинника. При додаванні його в різних кількостях до розчинів можна відділяти різні фракції з різним розміром і розподілом частинок.

Результати та їх обговорення

За методикою [10] в роботі проведено ряд синтезів з отримання магнітних наночастинок і стабілізації їх олеїною кислотою. Аналогічно отримано наночастинок магнетиту з використанням в якості стабілізуючого агента ундециленової кислоти. Завдяки бактеріостатичним властивостям ця кислота й окремі її похідні знаходять використання в медичній та косметичній практиці. Крім того, використання такого стабілізатора перспективне для наступного кріплення до їх поверхні БАР і можливості наступної біомодифікації таких наноматеріалів.

Експериментальні дослідження отриманих розчинів нанокристалів Fe_3O_4 проведено методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та вимірювання поглинання в ближній ІЧ-області. Спектри поглинання колоїдних розчинів вимірювали за допомогою комп'ютеризованої установки на базі монохроматора МДР-4 із дифракційною ґраткою 1200 штрихів/мм і кремнієвим фотодетектором.

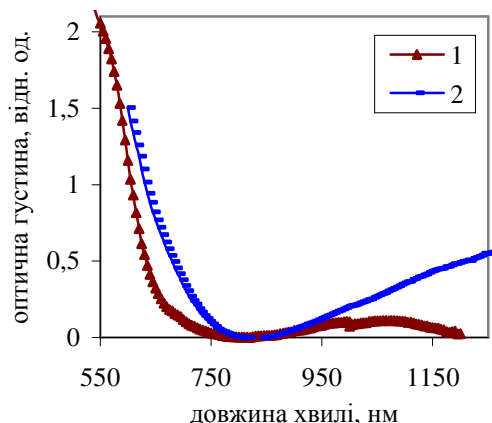


Рис. 2. Оптичні спектри поглинання колоїдних феромагнітних розчинів Fe_3O_4 . (1 - свіжоприготовлений розчин; 2- після стояння протягом 4 місяців)

Оптичні спектри поглинання колоїдних феромагнітних розчинів Fe_3O_4 стабілізованих ундециленовою кислотою характеризуються максимумом поглинання в області 970-980 нм аналогічно до відповідних розчинів стабілізованих олеїною кислотою.

Зсув максимуму поглинання в довгохвильову область після тривалого зберігання зразків пов'язаний з укрупненням частинок.

За даними СЕМ отримані частинки, стабілізовані ундециленовою кислотою мають розміри близько 10-15 нм, аналогічно до частинок, стабілізованих олеїною кислотою. Форми проекції частинок вказують на октаедричну будову частинок, що характерна для магнетиту.

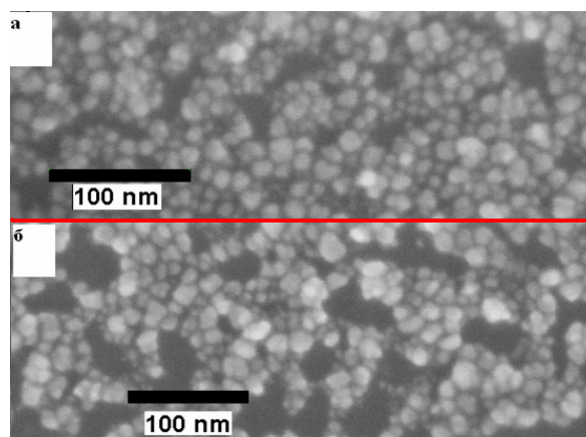


Рис.3. СЕМ- зображення наночастинок магнетиту, стабілізованих: а) ундециленовою кислотою, б) олеїною кислотою

Магнітні властивості розчинів магнетиту візуально спостережено дією стаціонарного магніту. Отримані розчини притягуються магнітом і деформуються магнітним полем. Кількісно оцінити зміну магнітних властивостей можна за глибиною зсуву меніска розчину магнетиту визначеної концентрації під впливом стаціонарного магніту. В розчинах після додаткової термообробки, розмір-селективного осадження під дією магнітного поля швидше відбуваються процеси укрупнення та седиментації, завдяки чому частинки магнетиту добре стягуються магнітом, тоді як усе зайве залишається в маточному розчині.

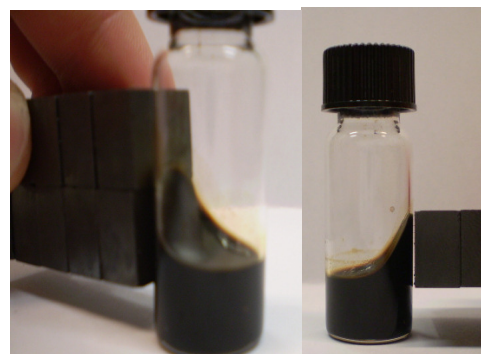


Рис.4. Фотографії розчинів наночастинок магнетиту під впливом стаціонарного магніту

Окремо проведено вимірювання намагнічуваності для отриманих магнітних наночастинок, стабілізованих ундециленовою та олеїновою кислотами.

Вивчення магнетизації отриманих зразків наномагнетиту при 5 К та 300 К вказує на наявність вузького гістерезису в межах від -0.1 до +0.1 Тл (рис. 4, 5). Згідно з [11], цей матеріал не можна вважати однодомним, тобто отримані нанокристали магнітожорсткі. Такі властивості можуть бути зумовлені внеском нанокристалів магнетиту з розмірами більше 10 нм (10 нм відповідає розміру магнітного домену для магнетиту). Зсув меніска розчину магнетиту під впливом стаціонарного магніту показано на (рис. 4), що свідчить про чутливість таких розчинів до зовнішнього магнітного поля.

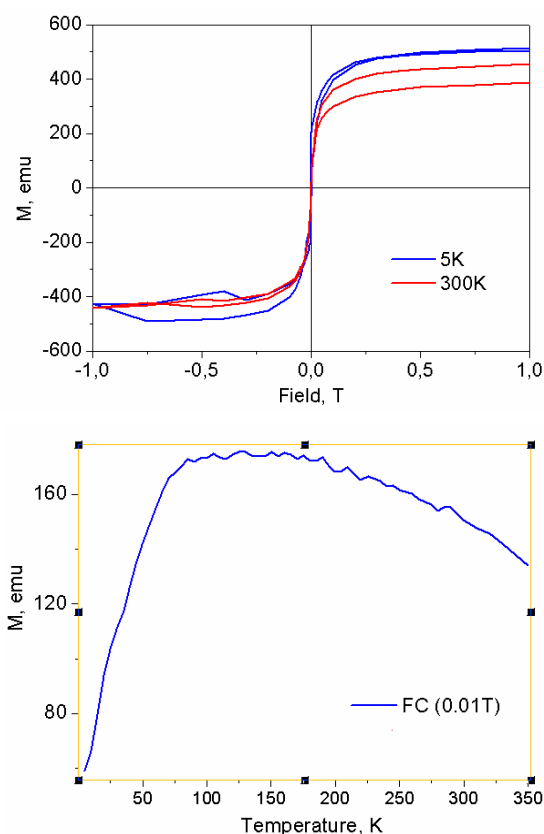


Рис.4. Гістерезиси магнетизації при 5 та 300 К і залежність магнетизації від температури для нанокристалів стабілізованих ундециленовою кислотою

Дослідження намагнічуваності отриманих наночастинок магнетиту показали, що стабілізація ундециленовою кислотою незначно зсуває максимум кривої в бік вищих температур.

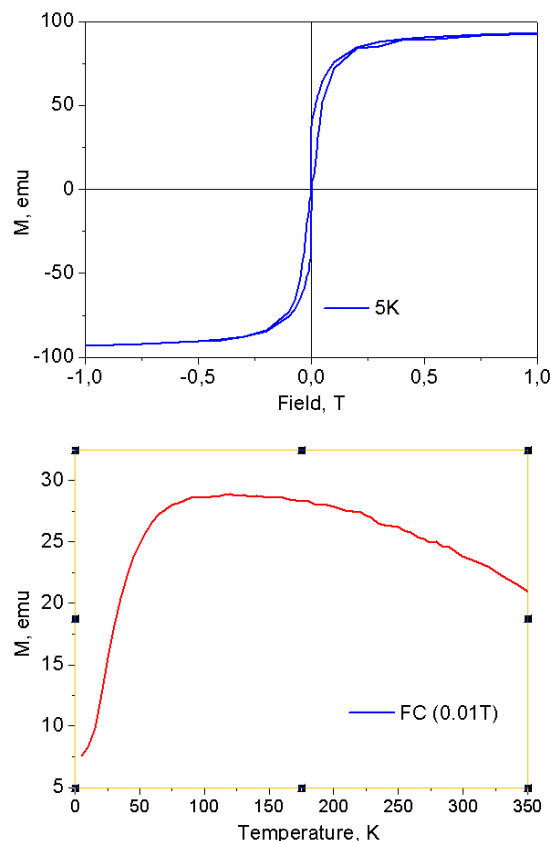


Рис.5. Гістерезис магнетизації при 5 К і залежність магнетизації від температури для нанокристалів стабілізованих олеїновою кислотою

Висновки

У роботі показано, що ундециленова кислота та її похідні можуть бути успішно використані для стабілізації наночастинок магнетиту в розчинах. Стабілізація наномагнетиту ундециленовою кислотою незначно зсуває максимум магнітизації в область кімнатних температур, що може розширити галузі та умови практичного застосування таких магнітних матеріалів.

Можливість кріплення біологічно активних речовин до ундециленової кислоти за місцем подвійного зв'язку зумовлює нові перспективи для використання таких стабілізуючих агентів у сучасній фармацевтичній хімії.

Література

1. O.Buluy, E.Ouskova, Yu.Reznikov, A.Glushchenko, J.West, V.Reshetnyak. Magnetically Induced Alignment of Ferro-Nematic Suspension on PVCN-F Layer // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2002. – V. 375. – P. 81 - 87.
2. C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto. Ferrofluids: Properties and Applications //

- Brazilian Journal of Physics. – 2005. – V. 35, № 3A. – P.718-727.
3. Y. Chen and Z. Rosenzweig. Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 74. – P. 5132-5138.
 4. X. Michalet, F. Pinaud, T.D. Lacoste, M. Dahan, M. P. Bruchez, A. P. Alivisatos and Sh. Weiss. Properties of Fluorescent Semiconductor Nanocrystals and their Application to Biological Labeling // Single Mol. – 2001. – Vol.2, №4. – P. 261-276.
 5. D.R. Larson, W.R. Zipfel, R.M. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F.W. Wise, W.W. Webb. Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo // Science. – 2003. – Vol.300. – P. 1434 – 1436.
 6. Походенко В. Д., Кучмий С.Я., Коржак А.В., Крюков А.И. Фотохимическое поведение наночастиц сульфида кадмия в присутствии восстановителей // Теорет.и эксперим. химия. – 1996. – Т. 32, №2. – С.102 – 106.
 7. Н.В. Пасечнікова, В.О. Науменко, О.В. Зборовська, А.Р.Король, Т.О. Яковенко, Т.Б. Кустрін. Нанотехнології – прорив у діагностиці та терапії в офтальмології // Клінічна фармація. – 2007. – Т.11, №2. – С.4-6.
 8. L. Willis, N. J. Turro, S. O'Brien. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals // Chem. Mater. – 2005. – V.17. – P . 5970-5975.
 9. J-H Lee, Y-M Huh, Y-W Jun at al. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultrasensitive molecular imaging // Nature Medicine. – 2007. – V. 13. – P. 95-99.
 10. Berger P., Adelman N. B., Beckman K. J., Campbell D. J., Ellis A. B., Lisensky G. C // Journal of Chemical Education. – 1999. – V. – 76. – P.943-8.
 11. Ч. Пул, Ф.Оуэнс. Нанотехнологии. Техносфера. – М., 2006. – 336 с.

Summary

Jovtiuk O.V., Sytnyk M.S., Kushnir V.M., Korovyanko O.O.

Stabilization influence behavior on the properties of Magnetite nanoparticles

In this work we present the stabilization influence behavior on the properties of Magnetite nanoparticles. Absorption, scanning electron spectroscopy and magnetization were used for the investigation of the magnetite nanomaterials. Undecilenic acid and derivatives are proposed for the ferromagnetic nanocrystals stabilization and for obtain of their composite systems.

Гідродинамічний підхід у квантовому описі шляху реакції

© Баб'юк Д.П., Баб'юк О.Я.*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

* ДП НДІ медико-екологічних проблем МОЗ

Отримано оператор кінетичної енергії у криволінійних координатах, в яких формулюється шлях реакції. Виведено квантово-гідродинамічні рівняння руху з цим оператором для загального випадку, коли число коливних мод складає N . Для спрощеної моделі при $N=5$ й у припущенні відсутності двох останніх гіперкривизн розписано G -матрицю, оператор кінетичної енергії та квантово-гідродинамічні рівняння.

Ключові слова: шлях реакції, оператор кінетичної енергії, криволінійні координати, квантово-гідродинамічні рівняння, G -матриця.

У попередній роботі [1] запропоновано альтернативне формулювання Гамільтоніану шляху реакції для необертючих систем із багатьма коливними модами для класичного випадку. На основі аналізу рівнянь Френеля–Серетта виведено вираз для кінетичної енергії, в яку входять локальні кривизни параметризовані довжиною дуги вздовж шляху реакції. Мета роботи – розвинути цей підхід для випадку квантової динаміки та побудувати оператор кінетичної енергії, а потім на його основі отримати квантово-гідродинамічні рівняння руху для амплітуди і фази, коли хвильова функція задається у полярній формі $\psi = R \exp(iS/\hbar)$. Ці рівняння потрібні для дослідження хімічної динаміки складних систем із великим числом ступенів вільності в рамках методу квантових траєкторій [2-5].

Оператор кінетичної енергії

Кінетична енергія для класичного випадку, згідно з [1], має вигляд:

$$T = \frac{\mu}{2} \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{\mu}{2} (\dot{s}, \dot{r}_1, \dots, \dot{r}_M) G (\dot{s}, \dot{r}_1, \dots, \dot{r}_M)^T, \quad (1)$$

де G – симетрична матриця, що містить коваріантні компоненти; s – координата, що описує поступальний рух системи; r_i – координати коливного руху. Наприклад, для випадку з $N=5$, G -матриця матиме вигляд (див. рівняння (9) в [1]):

$$G = \begin{bmatrix} \eta^2 + \sum_{j=1}^M a_j^2 & -a_1 & -a_2 & -a_3 & -a_4 \\ -a_1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -a_2 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -a_3 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -a_4 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Враховуючи відповідність між класичними величинами та їх операторами в квантовій механіці, оператор кінетичної енергії запишеться:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial q^i} g^{1/2} g^{ik} \frac{\partial}{\partial q^k} \quad (3)$$

де q^k означає одну з координат, g – детермінант G -матриці, g^{ik} – елементи оберненої матриці G^{-1} . Зауважимо, що g – функція координат s і r_i , а вже g^{ik} залежать від s через кривизну і відхилення $\{r_i\}$. Також, як і в тензорних позначеннях, у виразі для оператора кінетичної енергії (3) проводиться сумування за дублюючими індексами.

Щоб продемонструвати структуру оператора кінетичної енергії \hat{T} , звернемося до тієї ж моделі, що використовувалась у [1]. Нехай число коливних мод $N=5$, причому дві останні гіперкривизни зникають ($\kappa_3 = \kappa_4 = 0$), а дві перші позначимо $\kappa_1 = \kappa$, $\kappa_2 = \tau$. Тоді оператор \hat{T} може бути розкладений на головний доданок, що містить лише головну кривизну, і два додаткові доданки, що містять торсіон першого або другого порядку:

$$\hat{T} = \hat{T}(\kappa) + \hat{T}^{(1)}(\kappa, \tau) + \hat{T}^{(2)}(\kappa, \tau), \quad (4)$$

де три доданки $\hat{T}(\kappa)$, $\hat{T}^{(1)}(\kappa, \tau)$, $\hat{T}^{(2)}(\kappa, \tau)$ матимуть вигляд:

$$-\frac{2\mu}{\hbar^2} \hat{T}(\kappa) = \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \left(\eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \right) + \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\eta \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + \sum_{j=2}^4 \frac{\partial^2}{\partial r_j^2} \quad (5)$$

$$-\frac{2\mu}{\hbar^2}\hat{T}^{(1)}(\kappa, \tau) = r_2\eta^{-1}\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\tau\eta^{-1}\frac{\partial}{\partial r_1}\right) + \frac{\partial}{\partial r_1}\left(\tau\eta^{-1}\frac{\partial}{\partial s}\right)\right] - r_1\eta^{-1}\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\tau\eta^{-1}\frac{\partial}{\partial r_2}\right) + \frac{\partial}{\partial r_2}\left(\tau\eta^{-1}\frac{\partial}{\partial s}\right)\right] \quad (6)$$

$$-\frac{2\mu}{\hbar^2}\hat{T}^{(2)}(\kappa, \tau) = \left(\frac{\tau}{\eta}\right)^2\left[r_2^2\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + r_1^2\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + r_2\eta\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1\eta^{-1}\frac{\partial}{\partial r_2}\right) + r_1\eta\frac{\partial}{\partial r_2}\left(r_2\eta^{-1}\frac{\partial}{\partial r_1}\right)\right]. \quad (7)$$

Значимо, що $\hat{T}^{(1)}(\kappa, \tau)$ в рівнянні (6) описує спряження поступальної s і коливних r_1, r_2 координат, а $\hat{T}^{(2)}(\kappa, \tau)$ в (7) дає спряження коливних координат r_1, r_2 між собою. Для плоского шляху реакції, коли $\tau = 0$, оператор кінетичної енергії в (4) суттєво спрощується. В ньому залишається лише доданок $\hat{T}(\kappa)$.

Квантово-гідродинамічні рівняння руху

Рівняння руху для квантових траєкторій, зазвичай, отримуються підстановкою полярної форми хвильової функції в нестационарне рівняння Шредінгера. В полярній формі $\psi(q, t) = R(q, t)\exp(iS(q, t)/\hbar)$, амплітуда $R(q, t)$ і фаза $S(q, t)$ дійсні величини, а $R(q, t) \geq 0$. В термінах цих параметрів густина ймовірності дається як $\rho(q, t) = R(q, t)^2$, а швидкість потоку ймовірності визначається градієнтом фази $\vec{v} = (1/\mu)\vec{\nabla}S$. Підставляючи цю форму для $\psi(q, t)$ в нестационарне рівняння Шредінгера з оператором кінетичної енергії (1) та відокремлюючи дійсні та уявні частини, отримуємо загальні квантово-гідродинамічні рівняння:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{2\mu}\left[Rg^{ij}S_{ij} + Rg^{-1/2}(g^{1/2}g^{ij})_i S_j + \right] \quad (8)$$

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}[S_i g^{ij} S_j] - \frac{\hbar^2}{2\mu R}[g^{-1/2}(g^{1/2}g^{ij})_i R_j + g^{ij}R_{ij}] + V(q) \quad (9)$$

У цьому записі, як і в (3), дублюючі індекси означають сумування, а нижні індекси позначають просторові похідні, наприклад, $R_j = \partial R/\partial q_j$ або $S_{ij} = \partial^2 S/\partial q_i \partial q_j$.

Рівняння (8) – це ніщо інше, як замаскована форма відомого рівняння неперервності гідродинамічного потоку

$\partial\rho/\partial t = -\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{v})$. Для демонстрації цього факту використаємо компоненти швидкості та дивергенцію потоку ($\vec{J} = \rho\vec{v}$) виражену в криволінійних координатах [6]

$$\vec{v}\cdot\vec{e}_k = (\vec{v})_k = \mu^{-1}g^{kj}S_j; \quad (10)$$

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{J} = g^{-1/2}(g^{1/2}\rho\cdot(\vec{v})_k) = \mu^{-1}g^{-1/2}(g^{1/2}\rho g^{kj}S_j). \quad (11)$$

Підставляючи в (11) $\rho = R^2$ і розписуючи в ньому просторові похідні, а потім зіставляючи одержану рівність із правою частиною рівняння (8) та враховуючи, що $\partial\rho/\partial t = 2R(\partial R/\partial t)$, можна зробити висновок, що це рівняння неперервності гідродинамічного потоку. В декартових координатах G^{-1} буде одиничною матрицею, тобто її елементи $g^{jk} = \delta_{jk}$. Тоді (8) спрощується і набуває такого вигляду:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{2\mu}[RS_{jj} + 2R_j S_j]. \quad (12)$$

Рівняння (9) – квантове Гамільтон-Якобі рівняння, записане у криволінійних координатах. Перший доданок у прямокутних дужках може бути розписаний в більш відомій формі, якщо взяти до уваги, що компоненти градієнта фази будуть $(\vec{\nabla}S)_i = g^{ij}S_j$. Крім того, враховуючи співвідношення $g^{ik}g_{ij}g^{jl} = g^{kl}$, скалярний добуток цих градієнтів між собою запишеться [6]:

$$\vec{\nabla}S\cdot\vec{\nabla}S = (\vec{\nabla}S)_i g_{ij} (\vec{\nabla}S)_j = S_k g^{kl} S_l \quad (13)$$

Другий доданок у прямокутних дужках рівняння (9) може бути перетворений в дещо іншу форму. Для цього використаємо таке співвідношення:

$$\nabla^2 R = g^{-1/2}(g^{1/2}g^{ij})_i R_j + g^{ij}R_{ij}. \quad (14)$$

Використовуючи визначення квантового потенціалу $Q = (-\hbar^2/2\mu)R^{-1}\nabla^2 R$ [2] та (13)-(14), рівняння (9) може бути виражене в добре

відомій формі квантового Гамільтон-Якобі рівняння:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\mu} \vec{\nabla} S \cdot \vec{\nabla} S + Q + V. \quad (15)$$

У цьому рівнянні перший доданок – кінетична енергія, а два інші формують загальну потенціальну енергію.

Нарешті розпишемо (8)-(9) для нашої моделі, що розглядалася вище. Права частина рівняння (8) містить три типи доданків: добуток R і других похідних від S , добуток R і перших похідних від S і таких, що містять добуток першої похідної від R і першої похідної від S . Тому перепишемо рівняння неперервності у вигляді:

$$(-2\mu\eta^2) \frac{\partial R}{\partial t} = C(RS_2) + C(RS_1) + C(R_1S_1). \quad (16)$$

Ці доданки мають вигляд:

$$C(RS_2) = R \left[\begin{aligned} &S_{ss} + (\eta^2 + r_2^2 \tau^2) S_{\eta\eta} + \\ &+ (\eta^2 + r_1^2 \tau^2) S_{r_2 r_2} + \\ &+ \eta^2 (S_{r_3 r_3} + S_{r_4 r_4} + S_{r_5 r_5}) \end{aligned} \right] + 2R [r_2 \tau S_{s\eta} - r_1 \tau S_{s r_2} - r_1 r_2 \tau^2 S_{\eta r_2}] \quad (17)$$

$$C(RS_1) = R\eta \left[\begin{aligned} &S_s (\eta^{-1})_s + S_{\eta} (\eta^{-1} (\eta^2 + r_2^2 \tau^2))_{\eta} + \\ &+ S_s r_2 \tau (\eta^{-1})_{\eta} + S_{\eta} r_2 \tau (\eta^{-1} \tau)_s \end{aligned} \right] - R\eta \left[\begin{aligned} &S_{\eta} \eta^{-1} r_1 \tau^2 + S_{r_2} r_1 \tau (\eta^{-1} \tau)_s + \\ &+ S_{r_2} r_2 \tau^2 (\eta^{-1} r_1)_{\eta} \end{aligned} \right] \quad (18)$$

$$C(R_1S_1) = 2 \left[\begin{aligned} &R_s S_s + (\eta^2 + r_2^2 \tau^2) R_{\eta} S_{\eta} + \\ &+ (\eta^2 + r_1^2 \tau^2) R_{r_2} S_{r_2} + \\ &+ \eta^2 (R_{r_3} S_{r_3} + R_{r_4} S_{r_4} + R_{r_5} S_{r_5}) \end{aligned} \right] + 2\tau \left[\begin{aligned} &r_2 (S_s R_{\eta} + S_{\eta} R_s) - \\ &- r_1 (S_s R_{r_2} + S_{r_2} R_s) - \\ &- r_1 r_2 \tau (S_{\eta} R_{r_2} + S_{r_2} R_{\eta}) \end{aligned} \right] \quad (19)$$

Для квантового Гамільтон-Якобі рівняння (9) розпишемо кінетичну енергію у вигляді:

$$(2\mu\eta^2) \vec{\nabla} S \cdot \vec{\nabla} S = (S_s)^2 + (\eta^2 + r_2^2 \tau^2) (S_{\eta})^2 + (\eta^2 + r_1^2 \tau^2) (S_{r_2})^2 + \eta^2 [(S_{r_3})^2 + (S_{r_4})^2 + (S_{r_5})^2] + 2\tau [r_2 S_s S_{\eta} - r_1 S_s S_{r_2} - r_1 r_2 \tau S_{\eta} S_{r_2}] \quad (20)$$

Квантовий потенціал Q розкладемо на два доданки $Q = Q(1) + Q(2)$, де

$$(-2\mu R \eta / \hbar^2) Q(1) = R_s (\eta^{-1})_s + R_{\eta} (\eta^{-1} (\eta^2 + r_2^2 \tau^2))_{\eta} + R_s r_2 \tau (\eta^{-1})_{\eta} + R_{\eta} r_2 (\eta^{-1} \tau)_s - R_{\eta} \eta^{-1} r_1 \tau^2 - R_{r_2} r_1 (\eta^{-1} \tau)_s - R_{r_2} r_2 \tau^2 (\eta^{-1} r_1)_{\eta} \quad (21)$$

$$(-2\mu R \eta^2 / \hbar^2) Q(2) = R_{ss} + (\eta^2 + r_2^2 \tau^2) R_{\eta\eta} + (\eta^2 + r_1^2 \tau^2) R_{r_2 r_2} + \eta^2 (R_{r_3 r_3} + R_{r_4 r_4} + R_{r_5 r_5}) + 2\tau [r_2 R_{s\eta} - r_1 R_{s r_2} - r_1 r_2 \tau R_{\eta r_2}]$$

Незважаючи на всю громіздкість рівнянь (16)-(21), вони істотно спрощуються, коли зникає торсіон $\tau = 0$. Водночас модель, для якої записані рівності (16)-(21), передбачає відсутність двох вищих гіперкривизн ($\kappa_3 = \kappa_4 = 0$). Природно, що при ненульових κ_3 і κ_4 квантово-гідродинамічні рівняння матимуть ще складніший вигляд.

Висновки

Рівняння руху для R і S (8)-(9) були отримані в системі відліку Ейлера, де похідні за часом $\partial R / \partial t$ і $\partial S / \partial t$ записуються для фіксованої точки простору. Загальний опис буде під час трансформації цих рівнянь до довільної системи відліку Лагранжа-Ейлера, в якій спостерігач (фактично, рухома точка сітки) рухається з довільною швидкістю \vec{u} [2]. У цій системі відліку швидкість зміни будь-якої функції позначається df/dt , і вона зв'язана зі швидкістю $\partial f / \partial t$ в системі відліку Ейлера таким співвідношенням $df/dt = \partial f / \partial t + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} f$ (останній доданок у цьому рівнянні враховує конвекцію). Частковий, але особливий випадок – система відліку Лагранжа, коли швидкість руху точки сітки є така ж, як швидкість потоку ймовірності $\vec{u} = (1/\mu) \vec{\nabla} S$. Як результат, для того щоб конвертувати рівняння (8) і (9) в систему відліку Лагранжа, необхідно додати $(1/\mu) \vec{\nabla} S \cdot \vec{\nabla} R$ до правої частини (8) і відняти $(1/\mu) \vec{\nabla} S \cdot \vec{\nabla} S$ від правої частини рівняння (9).

Література

1. Баб'юк Д.П. Альтернативне формулювання Гамільтоніану шляху реакції для класичного випадку // Науковий вісник ЧНУ: Зб.наук.праць. – Вип.364: Хімія. – Чернівці; Рута, 2007. – С. 38-41.

2. R.E.Wyatt., Quantum Dynamics with Trajectories (Springer, New York, 2005).
3. R.E.Wyatt, D.Babyuk, Phys.Rev.E. – 2006. – 73. -- P.046701
4. D.Babyuk, R.E.Wyatt, J. Chem. Phys., – 2006. – 124. – P.214109
5. D.Babyuk, R.E.Wyatt, J. Chem. Phys., – 2006. – 125. – P.064112
6. G.B.Arffen and H.J.Weber, Mathematical Methods for Physicists, 4-th ed. (Academic Press, New York, 1995).

Summary

Babyuk D.P., Babyuk O.Ya.

Hydrodynamic approach within quantum description of the reaction path

The kinetic energy operator is obtained in the curvilinear coordinates used in formulation of the reaction path. The quantum hydrodynamic equations of motion based on this operator are derived for a general case with N vibrational modes. For simpler case of N=5 and neglecting by two highest hyper-curvatures the G-matrix, kinetic energy operator and quantum hydrodynamic equations of motion are expanded and analyzed.