

ISSN 2223-1722

НАУКОВИЙ ВІСНИК

ЧЕРНІВЕЦЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

РІК ЗАСНУВАННЯ 1996

Випуск 658

Хімія

Збірник наукових праць

Чернівці
Чернівецький національний університет
2013

УДК 54
ББК 24
ISSN 2223-1722

Науковий вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць. – Вип. 658.: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2013. – 159 с.

У збірнику подані результати наукових досліджень сучасних проблем неорганічної, органічної та фізичної хімії.

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

УДК 54
ББК 24
ISSN 2223-1722

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
Кузьмінський Є.В., доктор хімічних наук, професор;
Томашик В.М., доктор хімічних наук, професор;
Броварець В.С., доктор хімічних наук, професор;
Кобаса І.М., доктор хімічних наук, професор;
Фочук П.М., доктор хімічних наук, професор;
Копач О.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

© Чернівецький національний університет, 2013

ЗМІСТ

Правила оформлення статей	5
Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мерендел Д.Ю.	7
Вплив природи ліганда на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду	
Баб'юк Д. П., Бендерська О. М., Баб'юк О. Я., Тураш М. М.	17
Нітратне забруднення колодязної води в Сокирянському районі	
Борук С.Д.	24
Вплив природи дисперсійного середовища на інтенсивність процесів міжчастинкової взаємодії	
Букачук О.М., Баранова Л.Я.	30
Синтез і біологічна активність фосфонієвих та амонієвих похідних карбонових кислот	
Чобан А.Ф., Брояк І.В.	38
Проблеми нормування антропогенного навантаження на природні водойми на прикладі очисних споруд м. Хотина та вод р. Дністер	
Фочук П.М., Наконечний І.Й., Ліньова Б.О., Панчук О.Е.	46
Аномальний хід електропровідності кристалів на основі CdTe в ході тривалого ізотермічного відпалу	
Гусяк Н.Б., Кобаса І.М., Стефан Курек	52
Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду	
Іваніцька В.Г., Комінко Г.М.	59
Хімічна взаємодія CdTe різної кристалографічної орієнтації з розчинами I ₂ -HI	
Канак А.І., Копач О.В., Левчук Є.В., Фочук П.М.	65
Дослідження методом диференційно-термічного аналізу впливу тиску пари Cd на параметри топлення та кристалізації CdTe	
Капуш О.А., Борук С.Д., Томашик В.М., Тріщук Л.І., Томашик З.Ф.	70
Вплив природи дисперсійного середовища на закономірності формування мікро- та нанокристалів CdTe/ТГК у колоїдних розчинах	
Кобаса І.М., Гусяк Н.Б., Одосій Л.І.	77
Сенсибілізація перхлоратом 2 - [5-(1,3-дифеніл-1,3-дигідро-2(н)-бензimidазол-2-іліден)пента-1,3-дієніл]-1,3 - дифеніл-3(н)-бензimidазолію-1 діоксиду титана	
Коров'янка О., Ситник М., Кушнір В., Ярема М.	83
Інкапсуляції гідрофобних нанокристалів золота та плюмбум сульфїду у наносфери силїцій оксиду методом реверсної мікроемульсії	

Томашик З.Ф., Кравцова А.С., Стратійчук І.Б., Томашик В.М., Галкін С.Н.	89
Оптимізація складів травильних композицій H_2O_2 – HBr –оксалатна кислота для формування полірованої поверхні кристалів нелегованого та легovanого ZnSe	
Лявинець О.С., Чобан А.Ф., Марко Т.Б.	96
Вплив розчинників на гетерогенно-каталітичний розклад пероксиду бензоїлу за наявності Хром (III) оксиду	
Міщенчук В.В., Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Дійчук В.В., Костюк Л.С.	102
Математичне моделювання нерівноважної поведінки електрохімічних систем з електровідновленням аніонів 1-го типу	
Мотовиліна Я.М., Баб'юк Д.П.	108
Колінеарна квантова динаміка трьохатомних систем за участю атомів Гідрогену, Хлору та Фтору	
Свириденко В.Г., Хаданович А.В., Суховєєв В.В.	113
Комплексоутворення Феруму з лимонною кислотою при аналізі біологічних об'єктів	
Світовий В.М.	119
Порівняльна характеристика методів очищення гумусових речовин	
Симчак Р. В., Барановський В. С., Тулайдан Г. М., Грищук Б. Д.	124
Тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію в реакції тіоціанатоарилування ненасичених сполук	
Ташук К.Г., Братенко М.К., Черноус В.О.	128
Синтез і бактерицидна активність тіосемікарбазонів піразол-4-карбальдегідів	
Ткач В.В., Ал. М. да Роша	132
Математичний опис анодного переокиснення провідних полімерів гетероциклічних сполук у сильноокислому середовищі в гальваностатичному режимі	
Гвоздівський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Гриців В.І.	136
Хімічне полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ водними розчинами HNO_3 – HI –тартратна кислота	
Волощук А.Г., Кобаса І.М., Богданюк М.П., Петрова Г.П.	141
Природні мінеральні сорбенти в харчових технологіях	
Гловин Н.М.	150
Адсорбційне вилучення іонів цинку з води за допомогою природних глинистих мінералів	
Лукашова Н.І., Лукашов С.М.	155
Визначний український учений-хімік і талановитий педагог (до 100-річчя А.В.Домбровського)	

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, англійська.

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 (для осіб з інших установ).

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.

При оформленні статті слід дотримуватися таких правил.

- Формат сторінки – A4 (210x297мм)
- Поля верх, низ, ліве, праве – 2,5 см
- Шрифт – Times New Roman
- Міжрядковий інтервал – 1,0
- УДК - шрифт Times New Roman 10 pt без абзацного відступу. Вирівнювання – по лівому краю
- Прізвища авторів набирають у форматі Прізвище І.П. Шрифт Times New Roman 11 pt без абзацного відступу. Вирівнювання – по центру
- Назва (и) установ, де виконувалась дана робота - шрифт Times New Roman 10 pt без абзацного відступу. Вирівнювання – по центру
- Назва статті - шрифт Times New Roman 11 pt без абзацного відступу. Вирівнювання – по центру
- Резюме (10-15 рядків) набирають без застосування скорочень та аббревіатур шрифтом Times New Roman 10 pt. Курсив. Абзацний відступ - 0,6 см
- Ключові слова набирають без застосування скорочень та аббревіатур аналогічно тексту резюме. Після ключових слів - пропуск стрічки – ENTER
- Текст статті набирають шрифтом Times New Roman 11 pt з абзацним відступом 0,6 см (для відступу неприйнятним є використання пробілів). Міжрядковий інтервал 1,0
- 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
- При описі методики дослідження варто обмежуватися оригінальною її частиною, при елементному аналізі - наводити тільки усереднені 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. Слід звернути увагу, що для формул хімічних речовин не прийнято використання курсивного шрифту
- При виборі одиниць виміру рекомендується дотримуватися Міжнародної системи одиниць СІ
- Всі чисельні результати подаються з відповідною статистичною обробкою
- У експериментальній частині вказується точність проведених вимірювань
- Графічний матеріал вставляється у текст статті у вигляді об'єктів у градаціях сірого або чорно-білі (Microcal Origin, Microsoft Excel, Corel Draw (cdr), jpg, Chem Office, Issis Draw, bmp об'єктів) з роздільною здатністю 150-200 dpi після першої згадки про цей матеріал. Графічний матеріал вставляється у текст статті як вставка в текст, без використання обтікання та прив'язки об'єктів. Розміри рисунків та графіків обмежуються габаритами 6 см ширина та 14 см висота. Оптимальний розмір – 6x5 см. Розміри шрифтів текстових об'єктів (підписи осей, шкала осей, легенди, підписи

- об'єктів тощо) у рисунках слід врахувати так, щоб при масштабуванні цього рисунка остаточні розміри цих текстових об'єктів були в межах 10-12 pt (співмірні з розміром основного тексту)
- 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...
 - Таблиці оформляються згідно вимог ВАК.

Таблиця 1

Назви таблиць набирають шрифтом Times New Roman 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 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**.
- Список літературних посилань набирають як нумерований список. Оформлення посилань – згідно вимог ВАК щодо кандидатських та докторських дисертацій.
- Після списку літератури необхідно набрати резюме, назву статті та авторів англійською мовою Summary (10-15 рядків)
- **Ще один список літератури додається після основного, якщо у ньому є посилання, набрані кирилицею. Література, приведена кирилицею, повинна бути транслітерована латиницею (ще краще наводити дані цього ж журналу, якщо він перекладається і видається закордоном).**

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

Тексти статей у електронному вигляді (і друкований варіант) особисто подають зав. кафедри неорганічної хімії Фочук Петру Михайловичу (0372-584-843; 095-871-9873) або доценту цієї ж кафедри Копачу Олегу Вадимовичу (0372-584-745) (58000, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 25, хімічний факультет ЧНУ) або висилають за електронною адресою: o.kopach@chnu.edu.ua або p.fochuk@gmail.com (p.fochuk@chnu.edu.ua).

© 2013 Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мерендел Д.Ю.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЛІГАНДА НА АНТИОКСИДАНТНУ ЗДАТНІСТЬ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ТІОСЕМІКАРБАЗОНІВ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ І СТРЕПТОЦИДУ

Волюмометричним методом досліджені антиоксидантні властивості деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду у реакції ініційованого 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом окиснення кумену. Визначена швидкість поглинання кисню і розраховано співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгу. Проведено порівняння результатів по ініційованому окисненню кумену у присутності металоорганічних комплексів з результатами досліджень по інгібованому розкладу гідропероксиду кумену у присутності цих добавок. Виявлено кореляцію результатів, одержаних різними методами.

Ключові слова: антиоксидантна здатність, тіосемікарбазони ароматичних альдегідів, стрептоцид, константа швидкості, ліганд, ініціатор, окиснення.

Інтерес до вивчення механізму дії антиоксидантів та пошуку їх нових типів зумовлений тим, що вони можуть усунути або сповільнити небажані процеси вільно-радикального окиснення органічних речовин, утворення та перетворення пероксидних сполук [1–5].

Незважаючи на широкий спектр уже відомих інгібіторів, пошук нових, ефективніших стабілізаторів окиснення продовжується. Серед таких речовин важливе місце займають комплекси металів з тіосемікарбазонами, для яких характерна бактерицидна, антибластична та канцеростатична дія [6; 7].

Раніше встановлено, що комплекси перехідних металів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів є інгібіторами окиснення [8–11]. Основним методом оцінки їх антиоксидантних властивостей була реакція розкладу гідропероксиду кумену у присутності досліджуваних сполук. Відомо, що гідропероксиди здатні розкладатися за трьома основними шляхами: радикальним (гомолітичним), індукованим (під впливом вільних радикалів) та молекулярним (з утворенням валентнонасичених молекул). При введенні речовин, які володіють антиоксидантними властивостями, частина утворених вільних радикалів взаємодіє з молекулами антиоксиданту. Це призводить до зменшення швидкості індукованого розкладу і, як наслідок, зниження швидкості процесу розщеплення гідропероксиду взагалі. За різницею у швидкостях бруто- та інгібованого розкладу можна оцінити антиоксидантні властивості досліджуваних

речовин. Таким методом були досліджені антиоксидантні властивості деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, стрептоциду, а також власне тіосемікарбазонів і стрептоциду як лігандів [8–14].

Проте одержані результати характеризують антиоксидантні властивості досліджених речовин тільки в реакціях розкладу гідропероксидів і виродженого розгалуження ланцюгів, тобто на стадії розвинутого процесу окиснення органічних речовин, коли основним джерелом утворення вільних радикалів є розпад утворених пероксидних сполук. Тому однозначною характеристикою інгібіторних властивостей на початкових стадіях окиснення (зародження і продовження ланцюга) такі результати можуть бути не завжди. Крім того, при розкладі гідропероксидів поряд з основною реакцією (взаємодії утворених вільних радикалів з молекулами антиоксиданту) можливий перебіг побічних реакцій антиоксиданту з гідропероксидом, каталізу ним його молекулярного або гомолітичного розщеплення тощо [2; 4; 15; 16]. Тому бажано одержані вже результати вивчення антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів при розкладі гідропероксидів доповнити дослідженнями з використанням інших методів, зокрема волюмометричного [17].

У ролі еталонного ініціатора для проведення випробувань і визначення швидкості реакції при окисненні кумену використовувався динітрил азоізомаасляної кислоти (2,2-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН)).

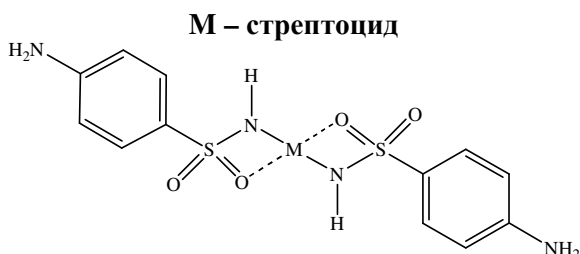
Швидкість ініційованого окиснення кумену описується рівнянням [17]:

$$W_{ок} = (k_2 / \sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i},$$

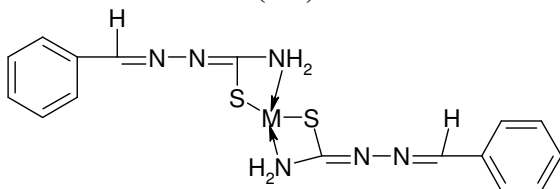
де $[RH]$ – концентрація кумену; $W_i = k_i [AIBN]$ – швидкість ініціювання. Величину k_i розраховують за даними [18].

Експериментальним шляхом визначають швидкість поглинання кисню у процесі ініційованого окиснення кумену у присутності антиоксиданту, а потім розраховують величину $k_2 / \sqrt{k_6}$, яка є кількісною характеристикою антиоксидантної активності.

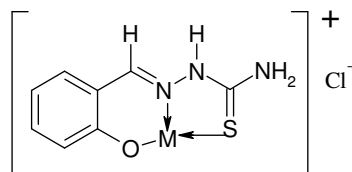
Нами досліджено ініційоване АІБН рідиннофазне окиснення кумену в суміші з диметилформамідом (ДМФА) у присутності таких металоорганічних комплексів:



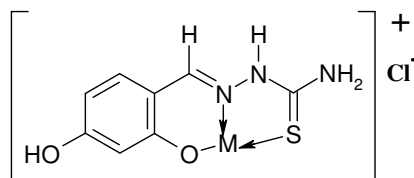
М – тіосемікарбазон (ТСК) бензальдегіду (БА)



М – тіосемікарбазон (ТСК) саліцилового альдегіду (СА)



М – тіосемікарбазон (ТСК) 2,4-дигідроксибензальдегіду (ДГБА)



$M = Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$

Типова кінетична крива поглинання кисню в умовах ініційованого окиснення кумену наведена на рис. 1.

Швидкість поглинання кисню (мл/хв) при ініційованому АІБН окисненні кумену визначали за тангенсом кута нахилу експериментальної прямої залежності об'єму поглинутого кисню від часу (рис. 1). Швидкість окиснення кумену (моль/л·хв) розраховували за формулою

$$W_{ок} = \frac{W_{O_2}}{22,4 V_{p.c.}},$$

де W_{O_2} – швидкість поглинання кисню (мл/хв.); $V_{p.c.}$ – об'єм реакційної суміші; 22,4 – молярний об'єм.

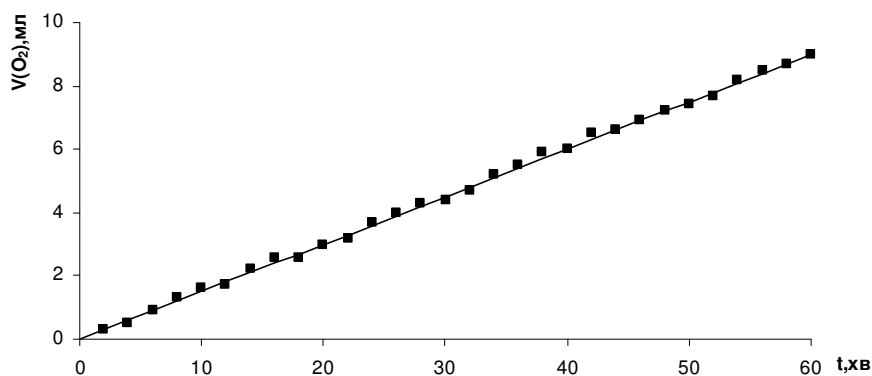


Рис. 1 Кінетична крива поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену у присутності комплексу Mn^{2+} -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

$T = 363\text{ K}$, $[AIBN] = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[комплекс] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_{кумен} = V_{ДМФА} = 7,5$ мл

На основі одержаних експериментальних даних розраховано швидкість поглинання кисню і швидкість ініційованого окиснення кумену при різних концентраціях металоорганічних комплексів (табл.1, рис. 2–5).

Як видно з табл.1 і рис. 2–5, для всіх використаних комплексів спостерігається загальна закономірність: зі збільшенням концентрації добавки швидкість окиснення спочатку зменшується, а далі практично не змінюється.

Антиоксидантна здатність металокомплексів залежить як від природи ліганда, так і природи центрального іона. На концентраційних залежностях швидкості поглинання кисню можна виділити два періоди: початковий, коли має місце досить стрімка зміна швидкості окиснення зі зміною концентрації антиоксиданту, і стаціонарний період, коли швидкість процесу практично не змінюється при збільшенні концентрації добавки.

При використанні кадмієвих комплексів найбільша сповільнююча дія в початковому періоді характерна для стрептоцидового комплексу (рис. 2, крива 1). Антиоксидантна здатність комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у початковому періоді практично однакова, хоч і спостерігається незначне зростання у такому ряду лігандів:



У стаціонарному періоді антиоксидантна здатність комплексу Cd^{2+} –стрептоцид наближається до антиоксидантної здатності комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів. (рис. 2).

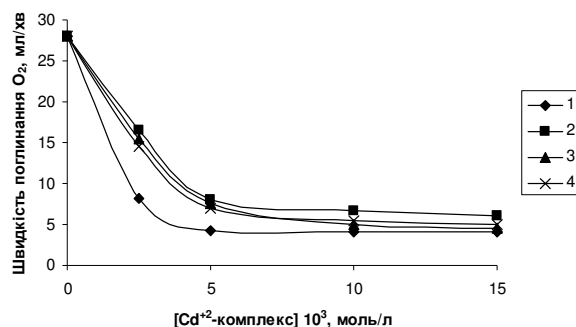


Рис. 2. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона кадмію з різними лігандами

$$T = 363 \text{ K}, [\text{AIBN}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$$

- 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;
3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;
4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

При використанні манганових комплексів (рис. 3) антиоксидантна здатність змінюється так. У початковому періоді вона зростає у ряду лігандів:



У стаціонарному періоді ряд зміни уповільнюючої дії набуває такого вигляду:

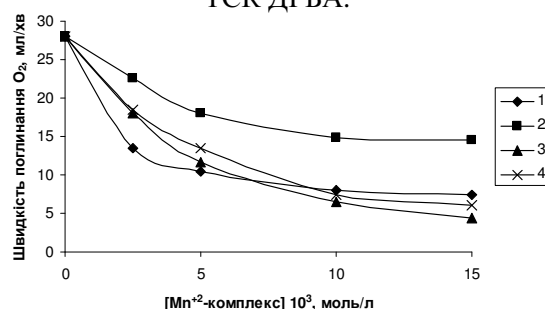


Рис. 3. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона мангану з різними лігандами

$$T = 363 \text{ K}, [\text{AIBN}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

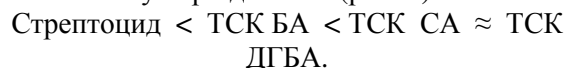
$$V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$$

- 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;
3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;
4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

Отже манганові комплекси на основі тіосемікарбазонів саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду характеризуються приблизно однаковою антиоксидантною дією (рис. 3, криві 3,4). У стаціонарному періоді антиоксидантна здатність комплексу Mn^{2+} –стрептоцид наближається до такої комплексів на основі саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду.

Найменша уповільнююча дія типова для комплексу Mn^{2+} –тіосемікарбазон бензальдегіду (рис. 3, крива 2).

При використанні нікелевих комплексів характер зміни антиоксидантної здатності у початковому періоді такий (рис. 4):



Аналогічна закономірність спостерігається й у стаціонарному періоді.

У випадку мідних комплексів (рис. 5) найменшу сповільнюючу дію проявляє комплекс Cu^{2+} –стрептоцид. Комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів виявляють близьку за величиною антиоксидантну здатність, хоча мають місце і певні відмінності.

Таблиця 1

Значення швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену і величини $k_2/\sqrt{k_6}$ залежно від концентрації металоорганічного комплексу.
 $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN]=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДФА}} = 7,5 \text{ мл}$

№ п/п	Комплекс	Концентрація комплексу, 10^3 , моль/л	Швидкість поглинання кисню, мл/хв	Швидкість окиснення $\cdot 10^2$, моль/л·хв	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^2$, $\text{л}^{1/2}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$
1	Cd^{2+} -стрептоцид	1,0	8,2	2,4	2,9
		2,5	5,2	1,6	1,8
		5,0	4,3	1,23	1,5
		10,0	4,2	1,2	1,5
		15,0	4,1	1,22	1,4
2	Cd^{2+} -тіосемікарбазон бензальдегіду	2,5	15,0	4,5	5,3
		5,0	8,1	2,4	2,9
		10,0	6,7	2,0	2,4
		15,0	6,0	1,8	2,1
		25,0	5	1,5	1,8
3	Cd^{2+} -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,5	16,3	4,8	5,7
		5,0	7,6	2,3	2,7
		10,0	5,0	1,5	1,8
		15,0	4,5	1,3	1,6
4	Cd^{2+} -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	2,5	17,0	5,1	6,0
		5,0	11,4	3,4	4,0
		10,0	5,5	1,6	1,9
		15,0	5,0	1,5	1,8
5	Cu^{2+} -стрептоцид	1,0	22,0	6,6	7,7
		2,5	13,5	4,0	4,8
		5,0	12,4	3,7	4,4
		10,0	11,7	3,5	4,1
		15,0	10,5	3,1	3,7
6	Cu^{2+} -тіосемікарбазон бензальдегіду	2,5	7,0	2,1	2,5
		5,0	4,0	1,2	1,4
		10,0	2,1	0,6	0,7
		15,0	1,6	0,5	0,6
7	Cu^{2+} -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,5	8,5	2,5	3,0
		5,0	5,0	1,5	1,8
		10,0	5,0	1,5	1,8
		15,0	5,0	1,5	1,8
8	Cu^{2+} -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	2,5	10,0	3,0	3,5
		5,0	6,0	1,8	2,1
		10,0	3,8	1,1	1,3
		15,0	3,5	1,0	1,2
9	Mn^{2+} -стрептоцид	1,0	23,0	6,9	8,1
		2,5	13,5	4,0	4,8
		5,0	10,5	3,11	3,7
		10,0	8,0	2,4	2,8
		15,0	7,5	2,2	2,6
10	Mn^{2+} -тіосемікарбазон бензальдегіду	2,5	23,0	6,9	8,1
		5,0	18,0	5,4	6,3
		10,0	14,8	4,4	5,2
		15,0	15,0	4,5	2,3

11	Mn ²⁺ -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,5	18,0	5,4	6,3
		5,0	11,0	3,3	3,9
		10,0	6,5	1,9	2,3
		15,0	5,5	1,6	1,9
12	Mn ²⁺ -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	2,5	18,5	5,5	6,5
		5,0	13,5	4,0	5,8
		10,0	7,5	2,2	2,6
		15,0	6,0	1,8	2,1
13	Ni ²⁺ -стрептоцид	1,0	24,0	7,1	8,4
		2,5	17,2	5,1	6,0
		5,0	15,0	4,5	5,3
		10,0	12,0	3,6	4,2
14	Ni ²⁺ -тіосемікарбазон бензальдегіду	15,0	11,0	3,3	3,9
		2,5	12,0	3,6	4,2
		5,0	8,5	2,5	3,0
		10,0	5,2	1,6	1,8
15	Ni ²⁺ -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	15,0	4,5	1,3	1,6
		2,5	8,0	2,4	2,8
		5,0	5,3	1,6	1,9
		10,0	2,1	0,6	0,7
16	Ni ²⁺ -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	15,0	1,8	0,5	0,6
		2,5	6,5	1,9	2,3
		5,0	5,3	1,6	1,9
		10,0	3,1	0,9	1,1
17	АІБН	15,0	3,0	0,9	1,1
		–	28,0	8,3	9,8

Отже, при використанні мідних і кадмієвих комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів природа ліганда мало впливає на їх антиоксидантну активність (рис. 2 і 5).

Зауважимо, що іони Cd²⁺ і Cu²⁺ мають завершений або майже завершений d-підрівень передостаннього електронного рівня (Cd²⁺–3d¹⁰ Cu²⁺–3d⁹).

Манганові та нікелеві комплекси з тіосемікарбазонами саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду відзначаються практично однаковою антиоксидантною дією (рис. 3 і 4), тобто вплив фенольного гідроксилу в останньому комплексі практично не проявляється. Однією з імовірних причин цього є те, що за обрив ланцюгів відповідають іміно- та аміногрупи, активовані іонами металу, хоча не виключений і обрив ланцюгів на іоні металу.

Іони Ni²⁺ і Mn²⁺ мають незавершений d-підрівень попереднього електронного рівня (Ni²⁺–3d⁸, Mn–3d⁵) і для них, як центральних іонів, комплекси з тіосемікарбазонами бензальдегіду виявляють найменшу сповільнюючу дію серед комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів. Для решти комплексів антиоксидантна здатність практично однакова, що вказує на

те, що внесок іміногрупи в обрив ланцюгів досить суттєвий, а фенольного гідроксилу в тіосемікарбазоні 2,4-дигідроксибензальдегіду – незначний.

Отже, можна зробити висновок, що для металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів при використанні центрального іона із завершеним або майже завершеним d-підрівнем, вплив природи ліганда майже не проявляється.

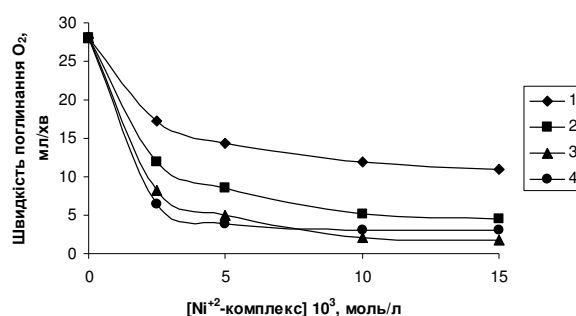


Рис. 4. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона нікелю з різними лігандами

T = 363 K, [АІБН] = 2,0 · 10⁻² моль/л,

V_{КУМЕН} = V_{ДМФА} = 7,5 мл

1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;

3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;

4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

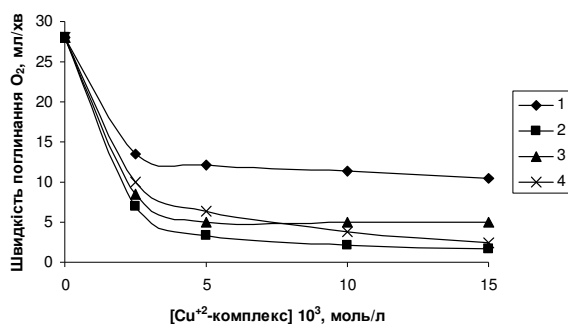


Рис. 5. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона міді з різними лігандами
 $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$,
 $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$
 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;
 3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;
 4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

При використанні центральних іонів з незавершеними d-підрівнями антиоксидантна здатність комплексів на основі тіосемікарбазонів саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду практично однакова, а на основі бензальдегіду – завжди нижча.

У випадку стрептоцидових комплексів спостерігаються інші закономірності. Максимальною антиоксидантною здатністю відзначаються комплекси Cd^{2+} і Mn^{2+} , які мають найстабільнішу електронну конфігурацію d-підрівня попереднього електронного рівня (заповнений повністю або заповнений на половину: $\text{Cd}^{2+}-3d^{10}$, $\text{Mn}^{2+}-3d^5$). Мінімальна уповільнююча дія характерна для комплексів Cu^{2+} і Ni^{2+} із незаповненим d-підрівнем попереднього електронного рівня ($\text{Ni}^{2+}-3d^8$, $\text{Cu}^{2+}-3d^9$, менш стабільна конфігурація).

Мабуть, залежно від електронної конфігурації центральних іонів останні по-різному впливають на реакційну здатність імідних груп стрептоциду в реакції з радикалами $\text{R}^\bullet$ і $\text{RO}_2^\bullet$, а також на стабільність утворених з них вільних радикалів. Крім того, самі іони можуть брати участь у реакціях обриву ланцюга. Роль аміногрупи, яка знаходиться у пара-положенні до сульфамідної групи, мабуть, незначна. Центральний іон також мало на неї впливає.

Доцільним видавалося провести порівняння результатів досліджень з ініційованим АІБН окисненням кумену у присутності вказаних металокомплексів із результатами досліджень, отриманими при розкладі

гідропероксиду кумену (ГПК) у присутності таких самих добавок. Для цього були використані експериментальні дані [8; 10], наведені на рис. 6 і 7. Для аналізу і порівняння бралися початкові ділянки кривих, поданих на рис. 6 і 7, де добавки проявляють властивості інгібіторів.

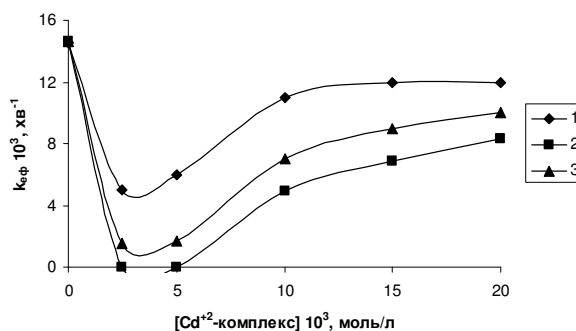


Рис. 6. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації кадмієвих комплексів тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів
 $T=363\text{K}$, $[\text{ГПК}]=0,12 \text{ моль/л}$
 1 – бензальдегід; 2 – 2,4-дигідроксибензальдегід;
 3 – саліциловий альдегід

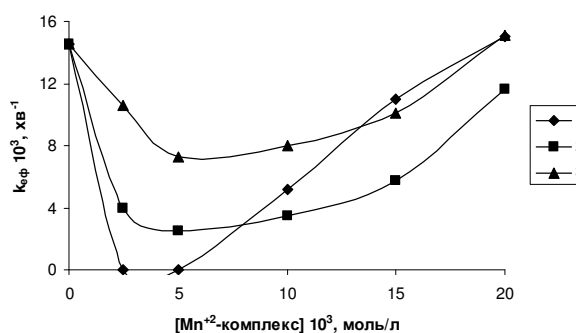


Рис. 7. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації манганових комплексів тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів
 $T=363\text{K}$, $[\text{ГПК}]=0,12 \text{ моль/л}$, розчинник – ДМФА
 1 – 2,4-дигідроксибензальдегід; 2 – саліциловий альдегід; 3 – бензальдегід

Як видно з рис. 6, антиоксидантна здатність кадмієвих комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у реакції розкладу ГПК близька. Дещо нижчу сповільнюючу дію проявляє комплекс Cd^{2+} – тіосемікарбазон бензальдегіду (рис. 6, крива 1). Антиоксидантна здатність кадмієвих комплексів на основі саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду практично однакова (рис. 6, криві 2, 3). Отже, і в реакції

інгібованого розкладу гідропероксиду кумену природа ліганда мало впливає на антиоксидантні властивості кадмієвих комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів.

Антиоксидантна здатність манганових комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у реакції розкладу ГПК змінюється у такому ряду лігандів (рис. 7):

ТСК БА < ТСК СА ≈ ТСК ДГБА.

Для ініційованого АІБН окиснення кумену характер зміни антиоксидантної активності манганових комплексів такий самий (рис. 3). Отже, спостерігається кореляція характеру зміни антиоксидантної здатності кадмієвих і манганових комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, яка визначена волюмометричним методом і дослідженням інгібованого розкладу ГПК.

Що стосується мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду, то вони у реакції розкладу ГПК проявляють каталітичні властивості [8;9;11]. Нами проведена обробка кінетичними методами експериментальних даних по дослідженню розкладу ГПК у присутності мідних комплексів, поданих у [8;9;11]. Виявилося, що ефективна константа швидкості розкладу кумен гідропероксиду лінійно зростає при збільшенні концентрації комплексу Cu^{2+} -тіосемікарбазон ароматичного альдегіду. Як приклад на рис. 8 подана залежність k_{ef} від концентрації комплексу Cu^{2+} -тіосемікарбазон бензальдегіду. Аналогічні залежності отримані і для інших мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів.

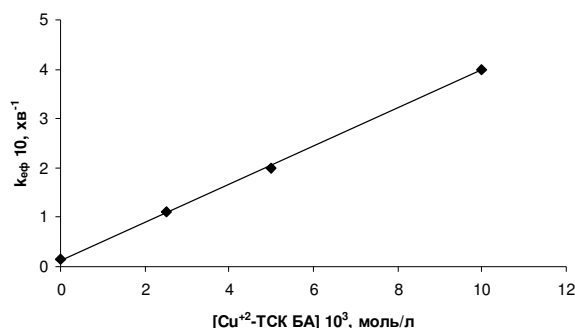


Рис. 8. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації купрум-тіосемікарбазон бензальдегіду
T=363K, [ГПК]=0,12 моль/л, розчинник – ДМФА

Розклад ГПК у присутності мідних комплексів задовільно описується кінетичним рівнянням першого порядку: $W = k_{\text{ef}}[\text{ГПК}]$.

Оскільки k_{ef} залежить від концентрації мідного комплексу, то

$$k_{\text{ef}} = k_0 + k[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^n,$$

де k_0 – константа швидкості розкладу ГПК; k – константа швидкості розкладу ГПК у присутності мідного комплексу; n – порядок реакції за концентрацією мідного комплексу.

Лінійний характер залежності $k_{\text{ef}} - [\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]$ вказує, що $n=1$, отже, кінетика процесу розкладу ГПК у присутності мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів описується таким рівнянням:

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}].$$

Константа швидкості k даного процесу за температури 363 К набуває таких значень ([ГПК]=0,1 моль/л, розчинник – ДМФА):

Комплекс	k , л/моль·с
Купрум-тіосемікарбазон бензальдегіду	0,7
Купрум-тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5,5
Купрум-тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	10,3

З наведених даних видно, що каталітична активність мідних комплексів на основі семікарбазонів ароматичних альдегідів суттєво залежить від природи ліганда і зростає у такому ряду: ТСК БА < ТСК СА < ТСК ДГБА.

При розкладі ГПК у присутності комплексу Cu^{2+} -стрептоцид залежність k_{ef} від $[\text{Cu}^{2+}\text{-стрептоцид}]$ уже нелінійна (рис. 9).

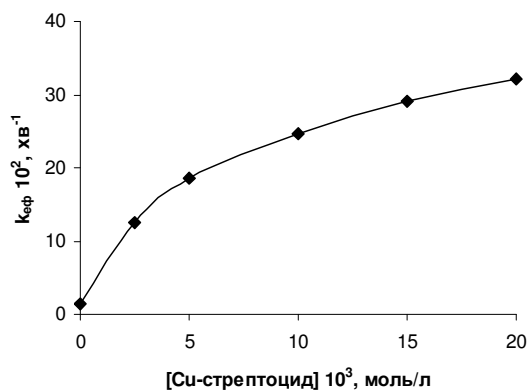


Рис. 9. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу купрум-стрептоцид
T=363K, [ГПК]=0,12 моль/л, розчинник – ДМФА

Для розрахунку порядку реакції за концентрацією мідного комплексу зі стрептоцидом і відповідної константи швидкості рівняння

$$k_{\text{эф}} = k_0 + k[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^n$$

перетворюють так:

$$k_{\text{эф}} - k_0 = k[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^n$$

$$\ln(k_{\text{эф}} - k_0) = \ln k + n \ln[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}].$$

Далі будують залежність $\ln(k_{\text{эф}} - k_0)$ від $\ln[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]$ (рис. 10).

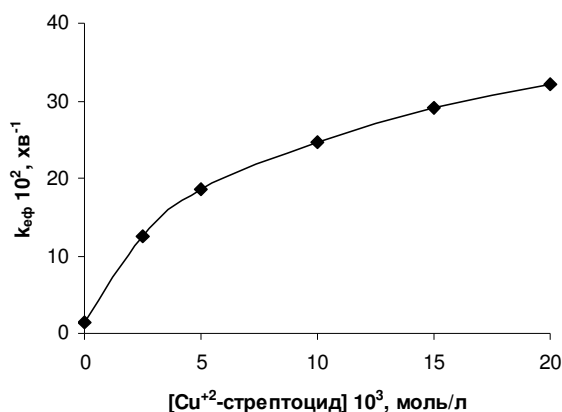


Рис. 10. Залежність $\ln(k_{\text{эф}} - k_0)$ від $\ln[\text{Cu}^{2+}\text{-стрептоцид}]$ при розкладі гідроперексиду кумену у присутності комплексу купрум-стрептоцид
T=363K, [ГПК]=0,12 моль/л, розчинник – ДМФА

З тангенса кута нахилу одержаної прямої розраховують порядок реакції n , який дорівнює 0,5.

Отже, кінетика розкладу ГПК у присутності комплексу Cu^{2+} -стрептоцид описується таким рівнянням:

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^{0.5}.$$

За допомогою рівняння

$$W_{\text{ок}} = \left(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right) [RH] \sqrt{W_i}$$

розраховано співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгів $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ (табл. 1).

Одержана величина $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ дозволяє кількісно оцінити й порівняти антиоксидантну здатність використаних металоорганічних комплексів. Для цього у табл. 2 наведені величини швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену та величина $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$, розраховані для

стаціонарного періоду процесу ($[\text{комплекс}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Як видно з табл. 2, найвищу уповільнюючу дію серед стрептоцидових комплексів проявляє кадмієвий, серед комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду – мідний, серед комплексів на основі тіосемікарбазонів саліцилового альдегіду – нікелевий, серед комплексів на основі тіосемікарбазонів 2,4-дигідроксибензальдегіду – нікелевий і мідний. Для порівняння у табл.2 наведені дані про антиоксидантну активність при даних умовах відомого інгібітора – іонола.

Експериментальна частина

Досліди проводили в термостатованій комірці з магнітною мішалкою при 363 К. У під'єднану до манометричної установки комірку вносили наважку ініціатора АІБН, металоорганічного комплексу, додавали 7,5 мл диметилформаміду і 7,5 мл кумену. Необхідність використання диметилформаміду зумовлена тим, що досліджувані металоорганічні комплекси в кумені нерозчинні. Систему наповнювали киснем і розпочинали дослід. Через певні проміжки часу фіксували об'єм поглиненого кисню. Як ініціатор окиснення кумену використовували 2,2-азо-*bis*-ізобутиронітрил, який очищали перекристалізацією. Кумен і диметилформамід очищали за методикою [19]. Металоорганічні комплекси одержували й доводили їх тотожність за методиками, описаними у [6; 20].

Висновки

1. Для металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів із центральним іоном, який має завершений або майже завершений d-підрівень (Cd^{2+} і Cu^{2+}), природа ліганда практично не впливає на антиоксидантні властивості. При використанні центральних іонів з незавершеним d-підрівнем (Ni^{2+} і Mn^{2+}) антиоксидантна здатність комплексів на основі тіосемікарбазонів саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду майже однакова, а на основі бензальдегіду завжди нижча. У випадку стрептоцидових комплексів максимальною антиоксидантною здатністю характеризуються комплекси Cd^{2+} і Mn^{2+} , які мають найстабільнішу електронну конфігурацію d-підрівня попереднього електронного рівня. Мінімальну сповільнюючу

Таблиця 2

Значення швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену та величини $k_2 / \sqrt{k_6}$ залежно від природи металоорганічного комплексу $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{комплекс}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

№ п/п	Комплекс	Швидкість поглинання кисню, мл/хв	Швидкість окиснення · 10 ² , моль/л·хв	$k_2 / \sqrt{k_6} \cdot 10^2$, л ^{1/2} /(моль·с) ^{1/2}
1	Ni ⁺² -стрептоцид	12,0	3,6	4,2
2	Cu ⁺² -стрептоцид	11,7	3,5	4,1
3	Mn ⁺² -стрептоцид	8,0	2,4	2,8
4	Cd ⁺² -стрептоцид	4,2	1,2	1,5
5	Mn ⁺² - тіосемікарбазон бензальдегіду	14,8	4,4	5,2
6	Cd ⁺² - тіосемікарбазон бензальдегіду	6,7	2,0	2,4
7	Ni ⁺² - тіосемікарбазон бензальдегіду	5,2	1,6	1,8
8	Cu ⁺² - тіосемікарбазон бензальдегіду	2,1	0,6	0,7
9	Mn ⁺² - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	6,5	1,9	2,3
10	Cu ⁺² - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5,0	1,5	1,8
11	Cd ⁺² - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5,0	1,5	1,8
12	Ni ⁺² - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,1	0,6	0,7
13	Mn ⁺² - тіосемікарбазон 2,4- дигідрокси-бензальдегіду	7,5	2,2	2,6
14	Cd ⁺² - тіосемікарбазон 2,4- дигідрокси-бензальдегіду	5,5	1,6	1,9
15	Cu ⁺² - тіосемікарбазон 2,4- дигідрокси-бензальдегіду	3,8	1,1	1,3
16	Ni ⁺² - тіосемікарбазон 2,4- дигідроксибензальдегіду	3,1	0,9	1,1
17	Іонол*	5,0	1,5	1,8
18	Без добавки	28,0	8,3	9,8

*[іонол]=3·10⁻³ моль/л

дію проявляють стрептоцидові комплекси Cu²⁺ і Ni²⁺, які мають незаповнений d-підрівень попереднього електронного рівня.

- Виявлена чітка кореляція характеру зміни антиоксидантної здатності кадмієвих і манганових комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів волнометричним методом і дослідженням інгібованого розкладу гідропероксиду кумену.

Список літератури

- Эмануэль Н.М. Окисление этилбензола. / Эмануэль Н.М., Гал Д. – М. : Наука, 1984. – 376 с.
- Denisov E.T. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology./Denisov E.T., Afanas'ev I.B. – Taylor & Francis. – Boca Raton, 2005. – 992 p.
- Denisov E. T. Inhibition of chain reactions, Gordon & Breach./ Denisov E. T., Azatian V. – Gordon & Breach. – London, 2000. – 320 p.
- Ковтун Г.А. Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений./ Ковтун Г.А., Плужников В.А. – Киев, 1994. – 132 с.
- Суховеев В.В. Металокомплекси сполуки на основі похідних сульфолону-3: антиокислювальна ефективність / Суховеев В.В., Ковтун Г.О. // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 1–9.
- Чжу Синьдэ, Синтез, исследование свойств, строения и бактерицидного действия комплексов цинка (II), меди, никеля, железа с азот- и серосодержащим шиффовым основанием/Чжу Синьдэ, Лао Чжифен, У Цзэньшэнь//Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, № 5. – С. 1240 – 1243.

7. Овсеян Т.Р. Синтез и противоопухолевая активность медных комплексов 4-алкоксибензилзамещенных тиосемикарбазонов ароматических альдегидов / Овсеян Т.Р., Габриелян Г.Е., Симонян Г.К. // Хим.-фарм. журн. – 2000. – Т. 34, № 25. – С. 21 – 23.
8. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену в присутності металоорганічних комплексів перехідних металів на основі тиосемикарбазонів ароматичних альдегідів / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2006. – Вип. 307. – С. 70 – 74.
9. Андрійчук Ю.М. Дослідження тиосемикарбазонів ароматичних альдегідів і металоорганічних комплексів на їх основі як інгібіторів вільно-радикальних реакцій / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2007. – Вип. 364. – С. 67–72.
10. Андрійчук Ю.М. Дослідження антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів мангану / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2009. – Вип. 453. – С. 35 – 39.
11. Андрійчук Ю.М. Закономірності розпаду кумен гідропероксиду у присутності металокомплексів на основі стрептоциду / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2010. – Вип. 526. – С. 27 – 31.
12. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тиосемикарбазонів ароматичних альдегідів / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мосіндз В.О. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2008. – Вип. 422. – С. 6 – 10.
13. Андрійчук Ю.М. Тиосемикарбазони ароматичних альдегідів як інгібітори радикально-ланцюгових реакцій / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Логань Т.В. [та ін.] // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2009. – Вип. 473. – С. 11 – 15.
14. Лявинець О.С. Тиосемикарбазони ароматичних альдегідів –інгібітори розкладу гідропероксиду кумену/Лявинець О.С., Андрійчук Ю.М. // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 27–30.
15. Эмануэль Н.М. Механизм действия антиоксидантов. Современные представления/ Эмануэль Н.М.// Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, № 4. – С. 435–447.
16. Лявинець О.С. Гомолітичні і гетеролітичні реакції органічних пероксидів у надосновних середовищах і в умовах гетерогенного каталізу: дис. докт. наук – Львів / Лявинець Олександр Семенович. 2002. – 377 с.
17. Антоновський В.Л. Физическая химия органических пероксидов. / Антоновський В.Л., Хурсан С.Л. – Москва. : Академкнига, 2003. – 391с.
18. Журавлева Л.А. Кинетические подходы к проблеме тестирования антиоксидантов. С.1. Метиллинолеатная модель / Журавлева Л.А. Ушкалова В.Н. // Современные проблемы науки и образования. – 2008. – №3. – С.143-153.
19. Гордон А. Спутник химика./ Гордон А., Форд Р. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
20. Крисс Е.Е. Координационные соединения в медицине/Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. [та ін.] – Киев : Наукова думка, 1989. – 216 с.

Summary

Andriychuk Y.M., Lyavinets O.S., Merendel D.U.

INFLUENCE OF LIGAND NATURE ON THE ANTIOXIDANT ABILITY OF METAL-ORGANIC COMPLEXES BASED ON AROMATIC ALDEHYDES' THIOSEMICARBAZONES AND STREPTOCID

Antioxidant properties of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} complexes with streptocid, benzaldehyde and 2,4-dihydroxybenzaldehyde thiosemicarbazones have been investigated by volumetric method. The rate of initiated cumene oxidation in the presence of the titled additives was determined. The correlation of prolongation rate and break of chain constants was calculated. It has been carried out the comparison of the results, obtained by volumetric method with the investigation of inhibited cumene hydroperoxide decomposition in the presence of metal-organic complexes.

© 2013 Баб'юк Д. П.¹, Бендерська О. М.¹, Баб'юк О. Я.², Тураш М. М.²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Інститут екології і токсикології ім. Л. І. Медведя

НІТРАТНЕ ЗАБРУДНЕННЯ КОЛОДЯЗНОЇ ВОДИ В СОКИРЯНСЬКОМУ РАЙОНІ

Досліджено вміст нітратів у питній колодязній воді Сокирянського району. Кількість відібраних проб у кожному населеному пункті визначалася за допомогою попередньо розробленої районованої вибірки, в якій весь район умовно поділений на три регіони. Моніторинг проводився в осінній і весняний періоди. Вміст нітратів у відібраних пробах визначався фотоколориметричним методом. Встановлено, що в середньому вміст нітратів перевищує ГДК у 1,6 та 1,7 разів для осіннього та весняного періодів відповідно.

Ключові слова: нітрати, нітратне забруднення води, Сокирянський район, районована вибірка, фотоколориметричний метод.

Перевищення граничнодопустимої концентрації нітратів у питній воді становить велику небезпеку для здоров'я людини. Потенційна токсичність нітратів зумовлена тим, що під дією ферментів в організмі людини вони перетворюються в нітрити, які окиснюють двовалентний Ферум (Fe^{2+}) гемоглобіну крові у тривалентний (Fe^{3+}). Гемоглобін при цьому перетворюється в метгемоглобін, який не спроможний переносити кисень, спричинюючи захворювання на гемічну гіпоксію [1]. Особливо небезпечні нітрати для грудних дітей, оскільки їх ферментна система недостатньо розвинена, щоб належно підтримувати зворотний процес відновлення метгемоглобіну в гемоглобін [2]. Нітрати у високих концентраціях діють також на засвоєння вітаміну А, порушують діяльність щитовидної залози, серця, центральної нервової системи [3]. Останнім часом доведено канцерогенну дію нітратів унаслідок утворення з них в організмі людини нітрозозамінів. Ці сполуки здатні викликати формування злоякісних пухлин на всіх органах травлення [4].

Основна причина інтенсивного забруднення нітратами колодязної води полягає у неконтрольованому використанні нітратних добрив на сільськогосподарських угіддях. Застосування зростаючої кількості мінеральних нітратних добрив призводить до нагромадження надлишкового азоту, доля якого надалі складається по-різному. Певна його частка разом із ґрунтовими водами мігрує в межах профілю ґрунту. Але азот у формі нітратів вимивається до верхніх водоносних горизонтів і може нагромаджуватися у підземних водах. З цієї причини значний рівень нітратів у ряді місць інтенсивного землеробства вже виявляється на глибині 10 м і більше.

Постановка задачі

Сокирянський район розташований на сході Чернівецької області в лісостеповій зоні, займає південно-східну частину Прут-Дністровського міжріччя. Поверхня району підвищена полого – хвиляста лісова рівнина. Площа 668 кв. км, що становить 7,3% від загальної території області [5]. Протяжність із заходу району на схід становить 38 км, а із півночі на південь – 30 км. На півдні проходить державний кордон України з Республікою Молдова, на півночі обмежений руслом ріки Дністер. У Сокирянському районі Чернівецької області є значна площа сільськогосподарських угідь, що використовується для вирощення городини, врожайність якої істотно підвищується при використанні нітратних добрив. Надлишковий вміст останніх у ґрунті призводить до забруднення питної води. Це і зумовило мету даної роботи, що полягає у дослідженні питної води Сокирянського району на нітратне забруднення. У ході роботи проводиться експериментальне визначення вмісту нітратів у колодязній воді та аналіз стану забруднення району.

Експериментальна частина

Для адекватної репрезентативності території району було сформовано районовану вибірку, що включає 73 пункти відбору колодязної води (рис. 1). Аналізуючи карту району, його можна умовно поділити на три регіони: «Регіон-1» – північна частина району, що межує з рікою Дністер; «Регіон-2» – центральна частина району, що тягнеться вздовж автомагістралі Чернівці–Сокиряни; «Регіон-3» – південна частина району, що межує з кордоном із Молдовою. На рис. 1 показано такий поділ на регіони.

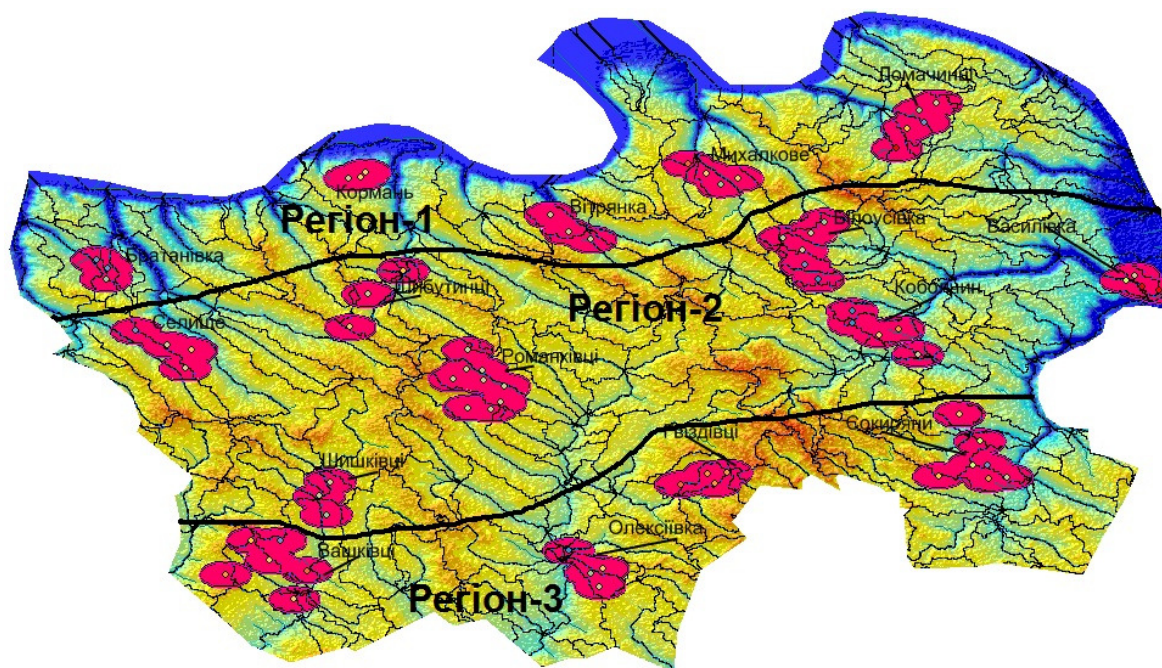


Рис. 1. Вибірка території Сокирянського району, що умовно поділений на три регіони (овали позначають області навколо місць відбору проб)

У «Регіоні-1» із розгляду було вилучено населені пункти Ожеве, Кулішівка і Лопатів. При цьому керувалися такими міркуваннями. Кулішівка знаходиться приблизно в центрі трикутника Кормань–Шебутинці–Вітрянка; Лопатів дуже малий населений пункт; Ожеве знаходиться внизу по течії біля м. Ново-дністровськ, який є окремою адміністративною одиницею у Чернівецькій області й адміністративно не входить до Сокирянського району. У «Регіоні-2» вилучено населені пункти Серби́чани та Гру́бна. Це пояснюється тим, що Серби́чани є центром трикутника найбільших населених пунктів цього регіону Романківці–Білоусівка–Коболчин, а Гру́бна містить невелику кількість жителів. У «Регіоні-3» відкинута лише один населений пункт, Волошкове, найменший серед всіх інших. Таким чином, вибіркою охоплено 18 із 22 населених пунктів, у які включені 14589 із 17112 приватних господарств усього району (табл. 1). Відношення кількості відібраних проб води до кількості господарств регіону складало приблизно 1:200. Цього цілком достатньо, щоб забезпечити повноту вибірки. До того ж, приблизно один колодязь припадає в середньому на 1,5–2 господарства.

Спочатку було розраховано середні значення вмісту нітратів для кожного регіону S_i , а потім – середні значення $S_{сер}$ для району в цілому. При цьому враховано статистичні ваги регіонів ω_i , які наведено в табл. 1.

$$S_{сер} = \sum_{i=1}^3 \omega_i S_i . \quad (1)$$

Відбір проб води проводився двічі: восени 2011-го та навесні 2012-го років, що дає змогу порівняти зміну вмісту нітратів після зимового періоду. Перший відбір проб води збігся з аномально посушливим періодом для цієї пори року. Крім того, він відповідає закінченню у регіоні сільськогосподарських робіт. Другий відбір проб співпав із сезонним випаданням дощів на досліджуваній території, пониженням температури та підвищенням вологості у районі.

Детальний опис процесу відбору проб, що використовувався в цьому дослідженні, подано в [6]. Визначення нітратів проводилося колориметричним методом із натрій саліцилатом згідно зі стандартною методикою ГОСТ 18826-73 [7]. Нижня межа визначення нітратного азоту становить 0,1 мг/дм³.

Аналіз результатів

Для початку зупинимось на розгляді стану забруднення колодязної води в осінній період. Згідно з [8], ГДК нітратів у питній воді складає 50 мг/л. Якщо порівнювати середній вміст забруднення по регіонах, то з табл. 2 видно, що в «Регіонах 1» і «2» вміст нітратів приблизно в 1,5 разу перевищує ГДК, а в «Регіоні 3» – у 2 рази.

Таблиця 1

Розподіл господарств та кількості проб по населених пунктах

Регіон	Статистична вага регіону ω_i	Населений пункт	Кількість господарств	Кількість проб
1	0,215	Ломачинці	1144	5
		Михалкове	949	4
		Ожеве	574	0
		Кулішівка	461	0
		Вітрянка	451	3
		Кормань	302	3
		Братанівка	291	3
		Лопатів	220	0
2	0,477	Романківці	1943	9
		Білоусівка	1282	6
		Коболчин	1100	5
		Селище	775	4
		Василівка	725	4
		Шебутинці	611	3
		Сербичани	600	0
		Шишківці	529	3
		Грубна	321	0
3	0,308	Сокиряни	1462	7
		Вашківці	1392	6
		Гвіздівці	822	4
		Олексіївка	811	4
		Волошкове	347	0
Загальна кількість			17112	73

На рис. 2 на фоні рельєфу показано ступінь забруднення питної води нітратами у точках, де проводився відбір проб. Інтенсивність забарвлення точок пропорційна вмісту нітратів. Аналіз отриманих даних свідчить про те, що кореляція результатів із рельєфом відсутня, а отже, забруднення нітратами носить локальний характер.

Таблиця 2

Основні параметри досліджуваних регіонів

Назва регіону	Кількість господарств досліджувано-го регіону	Статистична вага регіону	Кількість проб, відібраних у регіоні	Середня к-сть нітратів у регіоні, мг/л	
				осінь	весна
Регіон 1	3137	0,215	18	74,96	68,66
Регіон 2	6965	0,477	34	71,21	75,12
Регіон 3	4487	0,308	21	98,50	110,78
Весь район	14589	1,000	73	80,41	84,71

У «Регіоні 1» з п'яти населених пунктів лише в одному (Братанівка) вміст нітратів у колодязях не перевищує ГДК. Найбільш забруднена нітратами вода у селах Михалкове та Кормань.

У «Регіоні 2» немає жодного населеного пункту, де середній вміст нітратів не перевищував би ГДК. Однак тут середнє значення вмісту нітратів дещо менше за забруднення «Регіону 1». Причина, на наш погляд, зумовлена значною часткою помірно забруднених територій населених пунктів, в яких забруднення неістотно перевищує ГДК (Шишківці, Білоусівка, Романківці, Селище, Коболчин). Сильно забрудненим у цьому регіоні є лише Василівка, причому у двох із чотирьох пунктів відбору проб вміст нітратів перевищує 200 мг/л, що в 4,5–5 разів вище за ГДК. Причиною такого надмірного перевищення допустимих норм може бути наближеність села до р. Дністер, причому саме село розташоване на схилі. Більшість проб відбиралися саме у низинній частині села. Відповідно до цього, високий вміст нітратів можна пояснити тим, що рух підземних вод на цій території спрямований саме до річки. Оскільки це похила місцевість, то всі наявні у ґрунтах і поверхневих водах забруднювачі акумулюються тут і у великих кількостях.

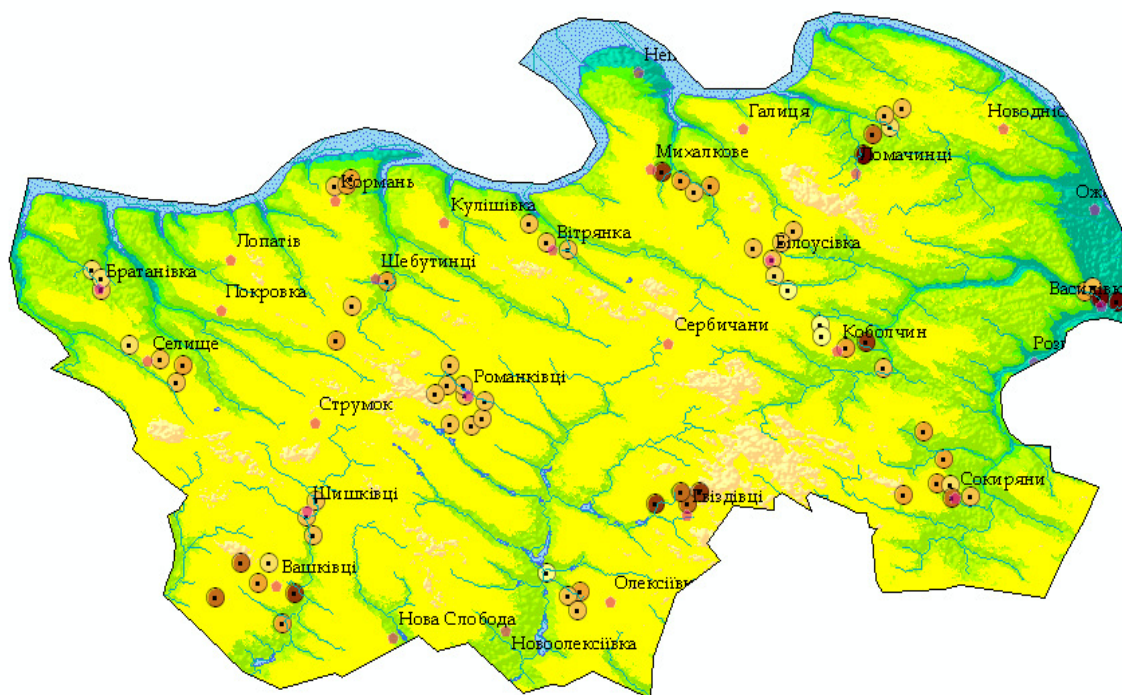


Рис. 2. Забруднення нітратами води у криницях на фоні рельєфу досліджуваного району в осінній період. Кільцями на карті (інтенсивність їх забарвлення пропорційна концентрації нітратів) показано точки відбору проб води

Проведені дослідження показали, що найбільш забруднений «Регіон 3». Тут практично немає жодного населеного пункту, де вміст нітратів не перевищував ГДК. З чотирьох населених пунктів лише Олексіївка помірно забруднена. У Гвіздівцях середній вміст перевищував ГДК у 3 рази, у Вашиківцях – в 2,2 разу. Що стосується районного центру, то тут середній ГДК перевищений в 1,7 разу, а із семи відібраних проб, лише в одній виявлено вміст нітратів, що нижче за ГДК. У двох пробах вміст нітратів перевищує 100 мг/л.

Узагальнені результати зображені на рис. 3 у вигляді гістограми розподілу вмісту нітратів в осінній період. Як видно, для цього періоду дані мають сильно нерівномірний розподіл. Вода більшості колодязів району (32 %) містить нітрати в діапазоні 47–59 мг/л, що в межах допустимого і злегка перевищує ГДК. Другою йде частка колодязів (10 %), що містять 83–95 мг/л. Частка колодязів, що потрапляють в інтервали 35–46 мг/л і 95–106 мг/л, складає 5%. Зокрема, 3% колодязів містять 166–202 мг/л, а 2% – 226–250 мг/л.

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що за зимовий період вода в «Регіоні 1» очистилась від нітратів на 8,4%, в «Регіоні 2» рівень нітратів зріс на 5,5 %, а в «Регіоні 3»

– на 12,5 %. Це демонструють дані табл. 2. Середнє значення вмісту нітратів по району в цілому зросло на 4,3 мг/л, що складає 5,3 %. У «Регіоні 1» вода істотно очистилась в селах Кормань і Ломачинці (рис. 4). У Вітрянці та Братанівці майже не змінилась, а от у Михалковому забруднилась.

У «Регіоні 2» спостерігалось суттєве забруднення води нітратами у селі Романківці (майже у 2 рази). Крім того, зауважимо, що в осінній період у цьому селі був дуже рівномірний розподіл забруднень нітратами по колодязях, тоді як весною він істотно нерівномірний. Підвищилась кількості забруднень у Коболчині та Селищі. Натомість у селах Василівка і Шебутинці спостерігається трикратне та двократне падіння вмісту нітратів відповідно.

«Регіон 3» забруднюється порівняно з осіннім періодом за рахунок Олексіївки, де спостерігається трикратний ріст величини забруднень. У Вашиківцях і Гвіздівцях зміни незначні, а у Сокирянах відбувається падіння вмісту нітратів.

Гістограма на рис. 5 показує розподіл вмісту нітратів у воді досліджуваних криниць у весняний період. Як видно, розподіл стає більш рівномірним. У діапазоні 11–131 мг/л на кожен інтервал з кроком в 11 мг/л припадає

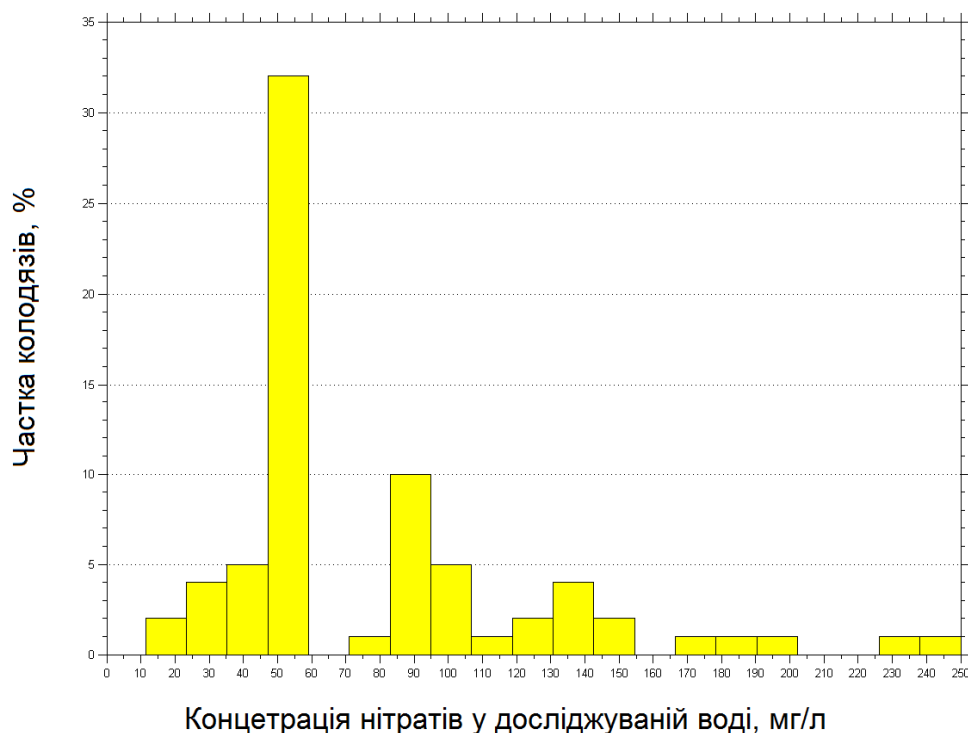


Рис. 3. Гістограма розподілу вмісту нітратів по Сокирянському районі в осінній період

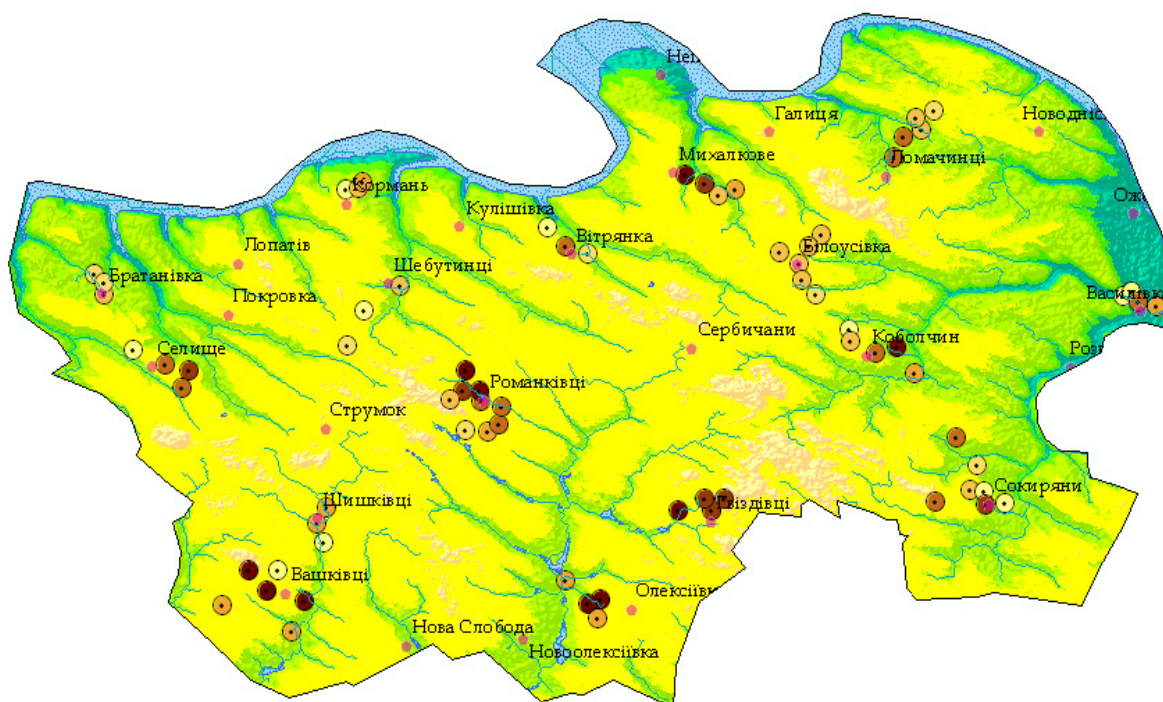


Рис. 4. Профіль забруднення вод нітратами у криницях на фоні рельєфу досліджуваного району у весняний період

приблизно по 5 % колодязів, за винятком інтервалу 44–55 мг/л, в який потрапляє 15 % колодязів. Відсоток колодязів із високим нітратним забрудненням тут менший, ніж в осінній період.

На рис. 6 подані результати, які демонструють інтерпольовану різницю вмісту у воді нітратів у різні періоди.

Як видно, простежується тенденція до зменшення забруднення криничних вод при

наближенні населених пунктів до берегів Дністра. Це пояснюється тим, що підземні води краще вимивають воду колодязів, що

ближче до Дністра в порівнянні з тими, які знаходяться на підвищеній частині району.

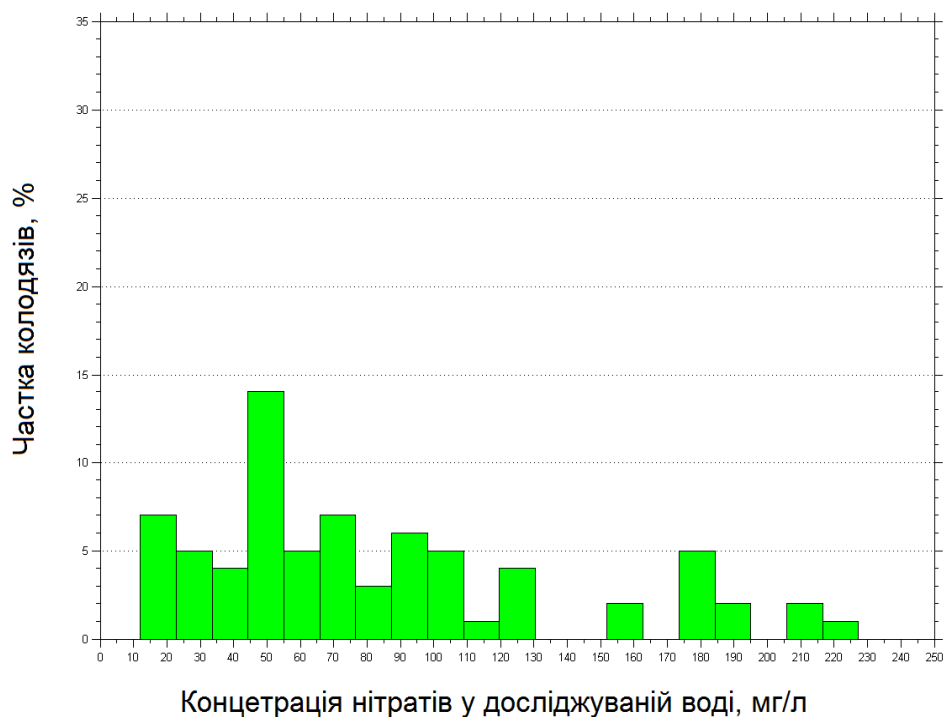


Рис. 5. Гістограма розподілу вмісту нітратів по Сокирянському району у весняний період

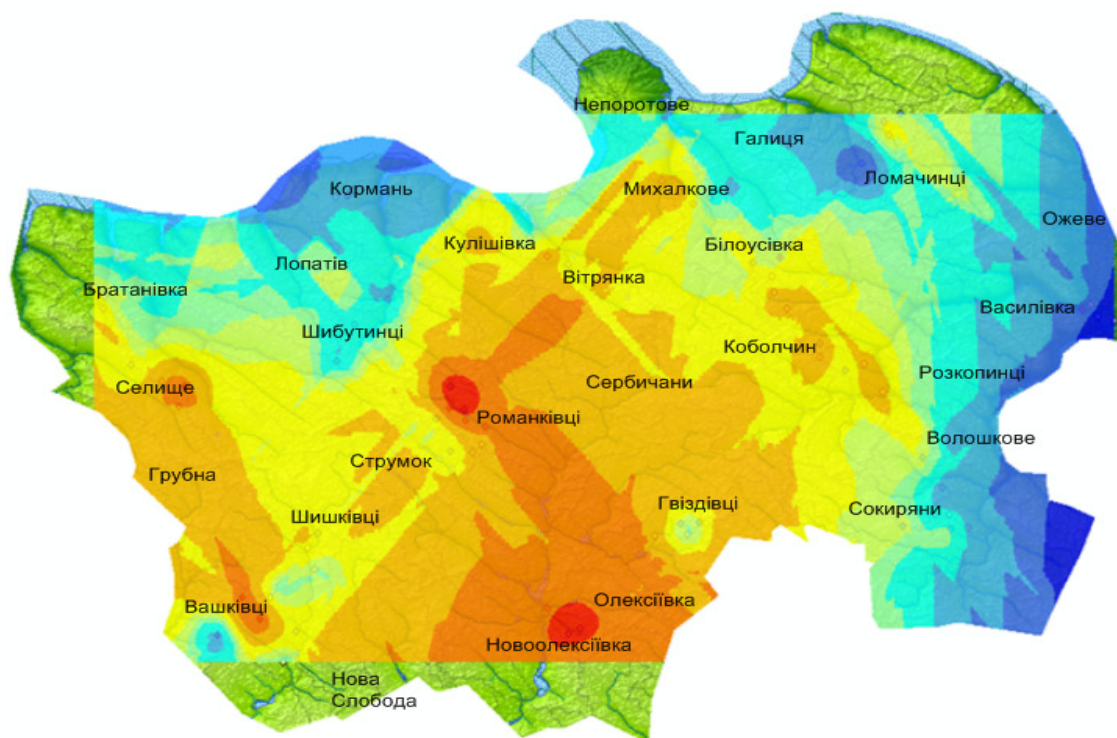


Рис. 6. Різниця між вмістом нітратів у питній воді за перший період відбору проб та другий період (зменшенню нітратів відповідає синій колір, збільшенню - червоний)

Висновки

У результаті аналізу стану забруднення питної води у колодязях Сокирянського району встановлено, що забруднення води носить локальний характер. Можливими причинами забруднення можуть бути різні чинники. Аналіз отриманих результатів проведених досліджень засвідчив, що колодязна вода забруднена нітратами у всіх трьох регіонах. У деяких селах такі результати викликають серйозне занепокоєння (с. Василівка). Аналіз сезонного забруднення показує, що у весняний період вода дещо очищується у 1-му і 2-му регіонах. Це може бути зумовлено інтенсивним випаданням весняних дощів і вимиванням забруднювачів на цих понижених ділянках території району. Натомість у 3-му регіоні спостерігається значне підвищення концентрації нітратів у колодязній воді у весняний період порівняно з осіннім.

Список літератури

1. Герман С. В. Метгемоглобинеми: особенности патогенеза и клиники / С. В. Герман // Клиническая медицина. – 1999. – Т. 77, № 4. – С. 9–12.
2. Паничев К. В. Отравление метгемоглобинообразователями у детей / К. В. Паничев, В. Г. Середняк, М. В. Каржан // Анестезиология и реаниматология. – 2000. – № 1. – С. 56–58.

3. Мармузова Л. В. Основы микробиологии, санитарии и гигиены в пищевой промышленности / Л. В. Мармузова. – М.: Академия, 2012. – 160 с.
4. Акопян Л. Г. Восстановление нитратов в желудочно-кишечном тракте – риск канцерогенного действия / Л. Г. Акопян, Ю. Т. Алексанян // Медицинская наука Армении НАН РА. – №3. – 2010. – С. 52–58.
5. Сокирянщина у цифрах: статистичний збірник / за редакцією А. В. Ротаря; – Державний комітет статистики в Україні. – Чернівці: Головне управління статистики у Чернівецькій області. – 2010. – 120 с.
6. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
7. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов. ГОСТ 18826-73.
8. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною / ДСанПіН 2.2.4-171-10. Затв. МОЗ України 12.05.2010, № 400.

Summary

Babyuk D. P., Benderska O. M., Babyuk O. Ya., Turash M. M.

NITRATE POLLUTION OF DRINKING WATER IN SOKYRYANY DISTRICT

A study of the nitrate level in drinking well water in Sokyryany district has been conducted. The number of samples in each town was determined from a pre-developed stratified sampling in which the entire area was conventionally divided into three regions. Monitoring was done during the autumn and spring seasons. The nitrate level in the selected samples was determined by means of the photocolorimetric method. It has been found that the average nitrate level exceeds the MPC by 1.6 and 1.7 times for the autumn and spring seasons, respectively.

Key words: nitrates, nitrate pollution of water, Sokyryany district, stratified sampling, photocolorimetric method.

© 2013 Борук С.Д.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ПРОЦЕСІВ МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ

Досліджено вплив природи дисперсійного середовища на фізико-хімічні властивості дисперсних систем, які містять дисперсні частинки різної природи. Показано, що при переході від води до органічних середовищ відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у досліджуваних системах, що викликано більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Встановлено, що в органічних дисперсійних середовищах знижується ефективність дії дисоціюючих речовин за рахунок зменшення ролі електростатичної взаємодії між частинками.

Ключові слова: дисперсійне середовище, інтенсивність міжчастинкової взаємодії, вугільна складова, мінеральна складова.

Вступ

Ситуація, що склалася в енергетичній сфері країни, вимагає швидкого та раціонального переведення економіки на власні, дешеві та доступні енергоресурси, у тому числі ширше використовувати вторинні та некондиційні ресурси. Україна має у своєму розпорядженні значні запаси низькокалорійного вугілля, широке й ефективне застосування якого дозволить значно розширити енергетичну базу країни [1 – 3].

Перспективним напрямом застосування вторинних енергоносіїв як палива, на наш погляд, є створення на їх основі рідкого, усередненого за складом палива, придатного за своїми характеристиками для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах. Це вугільні суспензії – суміші подрібненого вугілля та розріджених, уведенням рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтошламів. Як паливо висококонцентровані вугільні суспензії успішно застосовуються за кордоном (США, Італія, Китай, Росія та ін.) із метою зменшення викидів в атмосферу монооксиду вуглецю, оксидів азоту та сірки, твердих аерозольних частинок, які утворюються при спалюванні вугілля. Як показали дослідження американських учених, під час спалювання вугілля у вигляді суспензій викиди оксидів азоту, сірки та чадного газу скорочуються на 30 %, у порівнянні зі спалюванням вугілля у вигляді пилу, що дозволяє прогнозувати аналогічне зменшення викидів забруднюючих речовин за спалювання вугільних шламів. Крім того, під час спалювання вугілля у вигляді суспензії значно збільшується ступінь вигорання паливної складової (недогар менше 0,5 %). У рідке

паливо вводяться мінеральні складові для хімічного зв'язування шкідливих речовин [4, 5].

Для розробки обґрунтованих, наукових засад розробки складу композиційного суспензійного вуглецевого палива необхідно дослідити процеси структурування дисперсних систем на основі дисперсійних середовищ різної природи. Нафтові шлами та продукти піролізу містять воду, полярні та неполярні органічні речовини. Це зумовлює актуальність проведених нами досліджень.

Методика експерименту

Як об'єкт дослідження використовували вугілля марки «Г», шахти «Межиріченська», Львівської області (вихідна вологість 3,5 %, зольність 19,5 %, вміст сульфуру 4,2 %). Типовою мінеральною домішкою є аргіліт.

Як речовини-пластифікатори, які застосовують при створенні водовугільних систем, широко використовують лігносульфонат натрію (ЛСТNa) – сіль лігносульфонової кислоти самостійно і спільно з лугом (далі добавка ЛСУ). Луг застосовується для підвищення розчинності лігносульфонату, а також для інтенсифікації процесів вимивання з частинок вугільної складової гумінових речовин, які також здатні брати участь у процесах структуроутворення у суспензіях. Водночас при переході до органічних дисперсійних середовищ, насамперед не полярних, уведення луку не буде призводити до підвищення розчинності добавки.

Попередньо вугілля й аргіліт подрібнювали на кульовому млині, розділяли за допомогою сит та визначали їх гранулометричний склад шляхом проведення седиментаційного

аналізу. Діаметр частинок великої фракції вугілля (КВ) знаходився в межах $50 \div 80$ мкм; дрібної фракції вугілля (ДВ) – $10 \div 40$ мкм; аргіліту (А) – $1 \div 25$ мкм.

Як критерій інтенсивності міжчастинних взаємодій у суспензіях використовували ефективний коефіцієнт налипання (K_{ef}), який визначається як тангенс кута нахилу залежності зміни концентрації мілкої фракції від концентрації великої [6, 7]:

$$K_{\text{ef}} = \delta C / M_0, \text{ де}$$

δC – зміна концентрації дрібної фази;

M_0 – концентрація великої фракції.

Електрокінетичний потенціал дисперсій визначали методом мікроелектрофорезу [8]. Досліди проводили з частинками та мікроагрегатами, які мали приблизно сферичну форму й розміри порядку 2–5 мкм. ζ -потенціал розраховували за формулою Смолуховського:

$$\zeta = 4\pi\eta v / \varepsilon E,$$

де $E = I / aS$; ε – діелектрична проникність; η – в'язкість дисперсійного середовища; E – електрична напруга; v – лінійна швидкість частинок; I – сила струму; a – питома електропровідність дисперсійного середовища; S – площа поперечного розрізу комірки.

Результати й обговорення

Для встановлення впливу даних добавок на властивості водовугільних суспензій проводилися дослідження взаємодії частинок у таких системах: велика фракція вугілля – дрібна фракція вугілля; велика фракція вугілля – аргіліт; дрібна фракція вугілля – аргіліт.

Проведені нами дослідження показали, що в разі застосування диспергатора ЛСТНа відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах (табл. 1). Наявність у системі молекул добавок, які мають просторову будову, зумовлює зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які призводять до утворення їх агрегатів, і ймовірно, за рахунок створення певних просторових ускладнень і зміни структури дисперсійного середовища. При досягненні концентрації добавок $0,02\text{--}0,04$ кг/м³ інтенсивність процесів диспергування частинок дисперсної фази значно перевищує процеси агрегації (значення K_{ef} стають негативними). Значне збільшення вмісту дрібних частинок спричиняє зростання в'язкості дисперсної

системи, тому подальше підвищення концентрації пластифікаторів недоцільне. Враховуючи, що молекули ЛСТНа здатні стабілізувати дисперсну фазу суспензій їх застосування як пластифікатора більш доцільне.

В області низьких концентрацій ЛСУ також спостерігається зниження інтенсивності міжчастинкової взаємодії у всіх системах (табл. 1). При збільшенні концентрації добавки характер її дії на різні системи змінюється. Збільшується інтенсивність взаємодії частинок в однорідній системі велика фракція вугілля – дрібна фракція вугілля, тоді як у системах велика фракція вугілля – аргіліт і дрібна фракція вугілля – аргіліт інтенсивність міжчастинкової взаємодії зменшується. Можна припустити, що у результаті такої дії добавки у концентрованих вугільних суспензіях реалізується структура, при якій агрегати вугільних частинок будуть розділятися частинками мінеральної складової. Така структура має значну стійкість і низьку в'язкість, чого й необхідно досягти.

Встановлено, що у лужному середовищі відбувається диспергація частинок вугільної складової дисперсної фази водовугільних суспензій за рахунок вимивання з них гумінових речовин. Утворення стійких зв'язків у таких системах найбільш імовірно між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова) (табл. 1). Саме взаємодія між даними частинками визначає основні властивості водовугільних систем. Показано, що при певному співвідношенні лігносульфонату та луку відбувається стабілізація досліджуваних систем. Даний ефект може мати практичне застосування при створенні вугільних дисперсних систем.

Як показали проведені дослідження, при переході від води до органічних середовищ (етанол, толуол) у всіх випадках відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах. Очевидно, це викликано більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Гідрофобна поверхня частинок вугільної складової у воді не сприяє утворенню суцільної сольватної оболонки, що підвищує ймовірність ефективного зіткнення частинок дисперсної фази з утворенням седиментаційно нестійких агрегатів частинок. Це підтверджується зростанням значень седиментаційної стійкості дисперсних систем

Таблиця 1

Залежність ефективного коефіцієнта налипання ($K_{\text{эф}}$) у різних дисперсійних середовищах

Дисперсійне середовище	Добавка	Концентрація	$K_{\text{эф}}$		
			КВ–МВ	КВ – А	МВ – А
Вода	ЛСУ	0	2,30	1,90	3,40
		0,01	1,20	1,10	1,20
		0,02	0,40	0,2	0,10
		0,04	– 0,10	–0,15	–0,15
		0,06	– 0,25	–0,20	–0,1
		0,08	– 0,15	–0,10	–0,05
		0,10	0,00	0,00	0,00
		0,125	0,10	0,05	0,05
		0,15	0,150	0,07	0,05
	ЛСТNa	0,01	1,6	1,40	1,70
		0,02	1	0,60	0,60
		0,04	0,1	0,20	0,10
		0,06	– 0,1	0,00	0,00
		0,08	– 0,15	–0,10	–0,05
		0,10	– 0,2	–0,11	–0,07
		0,125	–0,2	–0,14	–0,1
		0,15	–0,2	–0,015	–0,12
Етанол	ЛСУ	0	1,60	1,30	2,10
		0,01	0,80	0,50	1,10
		0,02	0,20	0,10	0,60
		0,04	0,05	0,05	0,15
		0,06	0,00	0,05	0,05
		0,08	– 0,05	0,00	0,00
		0,10	– 0,07	–0,01	–0,02
		0,125	–0,08	–0,05	–0,05
		0,15	–0,10	–0,05	–0,05
	ЛСТNa	0,01	0,70	0,40	0,90
		0,02	0,10	0,01	0,40
		0,04	0,00	0,00	0,05
		0,06	– 0,05	–0,05	–0,05
		0,08	–0,10	–0,1	–0,10
		0,10	–0,15	–0,12	–0,12
		0,125	–0,17	–0,15	–0,15
		0,15	–0,18	–0,15	–0,15
Толуол	ЛСУ	0	0,70	0,65	1,10
		0,01	0,40	0,30	0,50
		0,02	0,10	0,05	0,20
		0,04	0,05	0,00	0,15
		0,06	0,05	–0,05	0,10
		0,08	0,00	–0,07	0,05
		0,10	–0,02	–0,10	0,00
		0,125	–0,05	–0,10	–0,05
		0,15	–0,05	–0,10	–0,05
	ЛСТNa	0,01	0,30	0,20	0,30
		0,02	0,00	0,00	0,10
		0,04	–0,05	–0,05	0,05
		0,06	–0,05	–0,10	0,00
		0,08	–0,07	–0,12	–0,05
		0,10	–0,1	–0,15	–0,05
		0,125	–0,1	–0,15	–0,07
		0,15	–0,1	–0,15	–0,10

при переході до органічних дисперсійних середовищ. Седиментаційна стійкість більше зростає у дисперсних системах, отриманих на основі толуолу, що підтверджує попередню інформацію про більшу спорідненість поверхневих шарів вугільних частинок і неполярних розчинників. Тобто у системі утворюється стійка структура, елементи якої надійно фіксуються на відстанях, що запобігає їх взаємодії та наступній агрегації. Відстань між частинками підтримується за рахунок прошарків дисперсійного середовища, молекули якого взаємодіють із поверхнею. У таких системах більш дрібнодисперсні частинки мінеральної складової (аргіліт), які мають гідрофільну поверхню, імовірно за все, фіксуються у структурних порожнинах, не беручи безпосередньої участі в її формуванні. Разом з тим їх наявність підвищує стійкість самої системи за рахунок досягнення більш щільного пакування частинок. Можна припустити, що у результаті такої дії добавки, в дисперсній системі реалізується структура, при якій агрегати вугільних частинок будуть розділятися частинками мінеральної складової.

Введення у систему добавок ЛСТНа ЛСУ, молекули яких мають просторову будову, зумовлює зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які призводять до утворення їх агрегатів, імовірно, за рахунок створення певних просторових ускладнень і зміни структури дисперсійного середовища. Причому, як видно з наведених даних, ЛСУ більш ефективно діє у водних розчинах. Очевидно це пов'язано з ефективною диспергуючою дією додатково введеного луку. Інтенсифікація процесів вимивання гумінових речовин із частинок вугільної складової спричиняє зниження їх механічної міцності та руйнування.

У свою чергу ЛСТНа більш ефективний у дисперсних системах на основі органічних середовищ, насамперед у толуолі. Це підтверджує висунуте припущення про зменшення ролі електростатичної взаємодії у системах на основі неполярних дисперсійних середовищ [9].

Крім того, стабілізуюча дія добавок зумовлена утворенням на поверхні частинок адсорбційного шару, який викликає додаткові просторові ускладнення для агрегації частинок. У даному випадку частинки мінеральної складової після утворення на них адсорб-

ційного шару беруть участь у формуванні структури, підвищуючи її стійкість.

Отже, показано, що при переході до органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення визначаються молекулярною складовою розклинюючого тиску. Встановлено, що утворення стійких зв'язків у таких системах найбільш імовірно між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Саме взаємодія між даними частинками визначає основні властивості вугільних систем.

Одним з основних факторів, які визначають інтенсивність міжчастинкової взаємодії, є електростатична взаємодія, тому було необхідно дослідити вплив зміни природи дисперсійного середовища та дію речовин пластифікаторів на заряд частинок.

Проведені нами дослідження показали, що у водному дисперсійному середовищі наявність у системі ЛСТНа і ЛСУ призводить до незначного зростання значень електрокінетичного потенціалу частинок аргіліту та вугілля (табл. 2). Імовірно, органічні добавки викликають руйнування великих частинок та їх агрегатів за рахунок позитивного розклинюючого тиску, що виникає в системі при наявності в ній поверхнево-активних речовин. Більш ефективно діє добавка ЛСУ. Отримані закономірності дозволяють зробити висновок про наявність взаємозв'язку між значеннями електрокінетичного потенціалу та питомою поверхнею частинок дисперсної фази.

В органічних дисперсійних середовищах характер дії досліджуваних речовин не змінюється, але значно змінюється їх ступінь впливу на значення електрокінетичного потенціалу частинок (табл. 2). Це пов'язано зі збільшенням діелектричної проникненості органічних дисперсійних середовищ.

Висновки

Показано, що при переході до органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення визначаються головно молекулярною складовою розклинюючого тиску. Відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах, що викликано більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Седиментаційна стійкість вугільних систем на основі етанолу та толуолу істотно зростає, порівняно з системами на основі води, за рахунок утворення у системі стійкої просторової структури. У досліджуваних

Таблиця 2

Залежність електрокінетичного потенціалу частинок вугільної та мінеральної складових від концентрації пластифікаторів

Дисперсійне середовище	Добавка	Концентрація	Електрокінетичний потенціал	
			Вугільна складова	Аргіліт
Вода	ЛСУ	0	- 42	- 28
		0,01	- 44	- 31
		0,02	- 51	- 34
		0,04	- 56	- 36
		0,06	- 61	- 38
		0,08	- 62	- 41
		0,10	- 64	- 42
		0,125	- 66	- 44
		0,15	- 67	- 46
	ЛСТNa	0,01	- 49	- 33
		0,02	- 58	- 37
		0,04	- 63	- 41
		0,06	- 65	- 44
		0,08	- 68	- 46
		0,10	- 71	- 48
		0,125	- 72	- 51
		0,15	- 73	- 51
Етанол	ЛСУ	0	- 29	- 17
		0,01	- 37	- 23
		0,02	- 43	- 27
		0,04	- 48	- 29
		0,06	- 51	- 32
		0,08	- 54	- 36
		0,10	- 56	- 38
		0,125	- 57	- 41
		0,15	- 58	- 42
	ЛСТNa	0,01	- 35	- 21
		0,02	- 38	- 24
		0,04	- 42	- 26
		0,06	- 45	- 28
		0,08	- 47	- 31
		0,10	- 50	- 32
		0,125	- 51	- 34
		0,15	- 52	- 37
Толуол	ЛСУ	0	- 14	- 9
		0,01	- 21	- 12
		0,02	- 25	- 15
		0,04	- 27	- 17
		0,06	- 29	- 20
		0,08	- 32	- 22
		0,10	- 34	- 24
		0,125	- 36	- 26
		0,15	- 37	- 27
	ЛСТNa	0,01	- 17	- 11
		0,02	- 22	- 12
		0,04	- 25	- 14
		0,06	- 26	- 15
		0,08	- 28	- 17
		0,10	- 29	- 19
		0,125	- 31	- 20
		0,15	- 32	- 21

системах утворення стійких зв'язків найбільш імовірно між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Саме взаємодія між даними частинками визначає основні властивості водовугільних систем. Уведення в систему добавок ЛСТНа ЛСУ, молекули яких мають просторову будову, зумовлює зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які призводять до утворення їх агрегатів. Встановлено ЛСУ більш ефективно діє у водних розчинах, ЛСТНа є більш ефективним у дисперсних системах на основі органічних середовищ. У дисперсних системах на основі органічних дисперсійних середовищ зменшується роль електростатичної взаємодії між частинками та процеси структуроутворення визначаються молекулярною складовою розклинюючого тиску.

Список літератури

1. Котляр В.Р. Потребление первичной энергии и структура топливопотребления в мире / В.Р. Котляр, Д.Е. Сернов // *Електр. Станции.* – 2002. – №7. – С. 71 – 73.
2. Lebowitz Howard E., Akers David, Simmons William, Hughes Evan/ *Economics of waste coal utilization in Indiana* // *Proc. Of the 23rd Intern. Techn. Conf. on Coal Utilization & Fuel Systems*, March, 1998; Clearwater, Florida, USA. – P. 757 – 760.
3. Решетняк А.А. Эффективность развития топливноэнергетического комплекса Украины./ А.А. Решетняк – К. : Наукова думка, 1991 – 124 с.
4. Макаров А.С. Физико-химические основы получения высококонцентрированных водовугільних суспензий / А.С. Макаров, Е.П. Олофінський, Т.Д. Дегтяренко // *Вестник АН УССР.* – 1989. – № 2. – С. 65 – 75.
5. Борук С.Д. Использование отходов углеобогащения в качестве вторичных энергоресурсов / С.Д. Борук, А.В. Юзик, Д.В. Горобець // *Вісник Вінницького політехнічного інституту* – 2006. – № 5 – С. 104–106.
6. Слипенюк Т.С. Влияние поверхностно-активных веществ на контактные взаимодействия в глинисто-солевых суспензиях / Т.С. Слипенюк, В.П. Руди // *Коллоид. журн.* – 1987. – Т. 49. – № 2 – С. 372 – 375.
7. Слипенюк Т.С. Процессы взаимной флокуляции в суспензиях / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук., С.Д. Борук // *УХЖ.* – 1996 – № 8, Т. 62 – С. 97 – 100.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.

Summary

Boruk S. D.

AN INFLUENCE OF THE DISPERSION MEDIUM PARAMETERS ON THE INTERPARTICLE INTERACTION INTENSITY

An influence of parameters of the dispersion medium on physico-chemical properties of the multi-nature particles composed disperse systems has been investigated. An intensity of interparticle interaction in the water medium is higher than in organic substances because of the higher affinity between the surface layers of the coal particles and organic substances. It was found that the effect of the dissociating substances in the organic dispersion media is lower due to the weaker electrostatic interaction between the particles.

Key words: dispersion medium; intensity of interparticle interaction; coal components; mineral components.

© 2013 Букачук О.М., Баранова Л.Я.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

СИНТЕЗ І БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ ФОСФОНІЄВИХ ТА АМОНІЄВИХ ПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

*Взаємодією трифенілфосфіну з *n*-бромометилбензойною, *n*-бромобензойною, *n*-хлорометилфенілоцтовою, хлороцтовою, 2-хлоропентановою, 2-бром- та 3-бромпропановою кислотами одержані нові трифенілфосфонієві солі. На основі реакції галогенозаміщених карбонових кислот з триетиламіном, піридином та 5,6-бензохіноліном синтезовані нові амонієві солі, що містять карбоксильні угруповання. Вивчена росторегулююча активність одержаних речовин щодо рослин кукурудзи. Виявлені ростостимулюючі речовини та інгібітори росту.*

Ключові слова: карбонові кислоти, фосфонієві, амонієві солі, гетероцикли, росторегуляторна активність.

Відомо що деякі карбонові кислоти та їх похідні виявляють біологічну активність. Серед них знайдена значна кількість гербіцидів суцільної та селективної дії [1], зустрічаються стимулятори росту – індолілоцтова кислота, нафтілоцтова кислота тощо [2]. Відомі похідні карбонових кислот з високою фармакологічною активністю широкого спектра дії – ефективні антимікробні препарати [3], ноотропні речовини [4], діуретики [5], протитуберкульозні засоби [6], речовини, що виявляють протиухлинну активність [7].

Фосфорорганічні сполуки застосовуються як високоактивні інсектициди, медичні препарати, екстрагенти, флотореагенти, комплекси для добування металів, добавки до змащувальних матеріалів. Численні представники фосфонієвих солей володіють біоцидними властивостями, виявляють стійкість до мікроорганізмів та шкідників, росторегулюючу дію [8–10]. Це стало стимулом глибоких та всебічних досліджень нових фосфорорганічних речовин.

Фосфонієві солі, що містять карбоксильні групи, досліджені недостатньо.

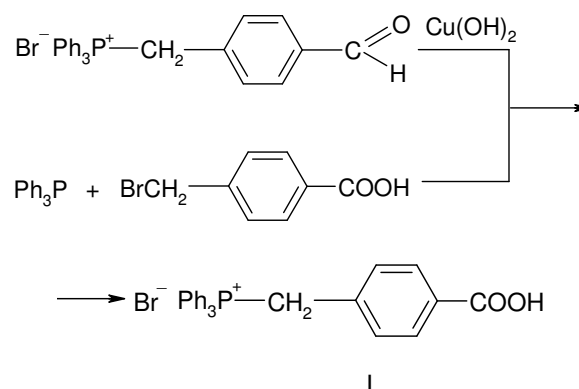
Від введення у молекулу ароматичних та аліфатичних карбонових кислот трифенілфосфонієвих та амонієвих угруповань ми очікували появу нових біологічних властивостей.

Мета роботи - синтез карбоксилвмісних фосфонієвих солей та їх амонієвих аналогів, вивчення біологічної активності одержаних речовин.

У результаті робіт, проведених на кафедрі органічної хімії ЧНУ ім. Ю.Федьковича, встановлена висока ростостимулююча активність щодо рослин фосфонієвої солі, синтезованої на основі *n*-бромометилбензальдегіду

[11]. Знайдено також, що при перетворенні альдегідної групи у азометинову ростостимулююча активність сполук істотно зростає [12].

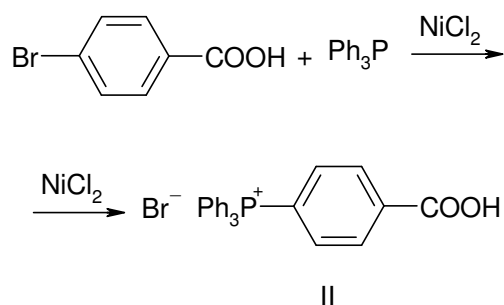
Нами здійснено окиснення альдегідної групи вказаної фосфонієвої солі під дією свіжо приготовленого купрум (II) гідроксиду, в результаті чого одержана карбоксилвмісна трифенілфосфонієва сіль (I).



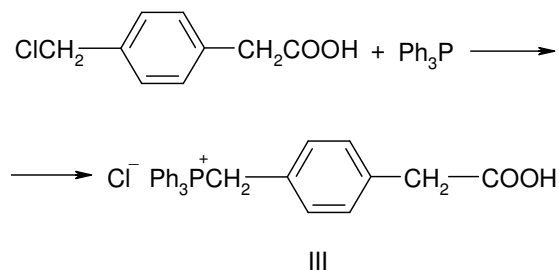
Таку ж сіль ми одержали іншим шляхом – взаємодією трифенілфосфіну з *n*-бромометилбензойною кислотою. Реакція проходить як при кип'ятінні реагуючих речовин у толуені, так і при їх сплавленні без розчинника. В останньому випадку вихід солі (I) значно вищий.

Склад фосфонієвої солі (I) підтверджений елементним якісним аналізом, а будова – спектральними методами. Так, УФ-спектр містить максимуми поглинання в області 230 та 280 нм, що характерно для трифенілфосфонієвих солей, у ІЧ-спектрі спостерігаються смуги поглинання в області 1430, 1100, 1000, 720 cm^{-1} , що характеризує трифенілфосфонієве угруповання, а також смуги в області 3050 і 1700 cm^{-1} , що підтверджує наявність карбоксильної групи.

Для порівняння біологічної активності нами розроблено метод одержання тетраарилфосфонієвої солі (II), що містить карбоксильну групу. Встановлено, що реакція між *n*-бромобензойною кислотою і трифенілфосфіном проходить тільки при застосуванні каталізаторів, які активують трифенілфосфін – безводних нікол (II) хлориду та купрум (I) хлориду.

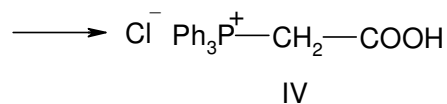
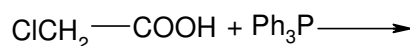


Цікаво було одержати та дослідити фосфонієву сіль, яка містить метиленові групи між трифенілфосфонієвою групою і фенільним ядром та карбоксильною групою і фенільним ядром. Фосфонієва сіль (III) легко утворюється при кип'ятінні еквімолярних кількостей *n*-хлорометилфенілоцтової кислоти і трифенілфосфіну в толуені.

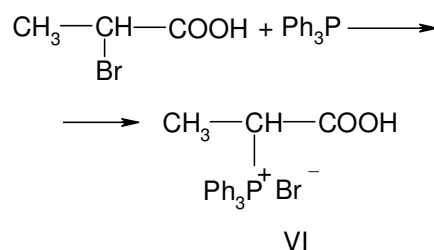
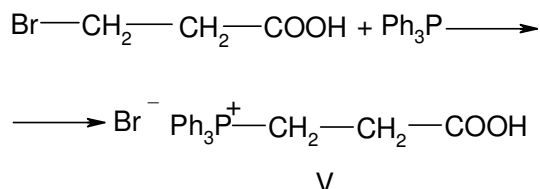


Відомо, що моноклороцтова кислота – структурна основа для одержання цілої серії гербіцидів і фунгіцидів [1,2]. Являло інтерес синтезувати та дослідити як регулятори росту фосфонієві та амонієві похідні цієї кислоти.

Під час кип'ятіння еквімолярних кількостей моноклороцтової кислоти з трифенілфосфіном у розчині толуену з виходом близько 30 % одержана фосфонієва сіль (IV). Вихід сполуки вдалося значно підвищити – до 58 %, застосувавши метод Корнера: нагрівання реагуючих компонентів без розчинника у присутності безводного нікол (II) хлориду [13].



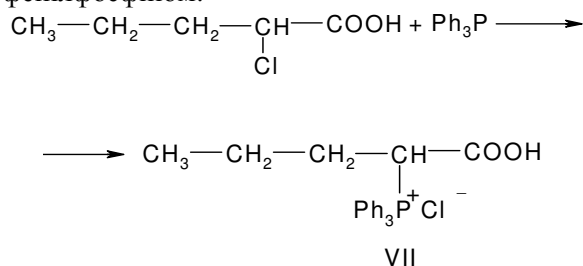
У результаті взаємодії 3-бром- та 2-бромпропанової кислот з трифенілфосфіном нами синтезовані фосфонієві солі (V) та (VI).



Фосфонієва сіль (V) – на основі 3-бромпропанової кислоти – під час кип'ятіння реагуючих компонентів у толуені утворюється з виходом близько 15-20 %. Для досягнення вищого виходу солі проведено нагрівання 3-бромпропанової кислоти з трифенілфосфіном у присутності безводного нікол (II) хлориду без розчинника.

Одержання фосфонієвої солі (VI) відбувається як під час нагрівання еквімолярних кількостей 2-бромпропанової кислоти та трифенілфосфіну в толуені, так і при сплавленні реагуючих речовин без розчинника за присутності безводного нікол (II) хлориду як каталізатора. При цьому у другому випадку вихід солі значно вищий, ніж у першому.

Для порівняння біологічної активності синтезована фосфонієва сіль (VII) на основі реакції 2-хлоропентанової кислоти з трифенілфосфіном:

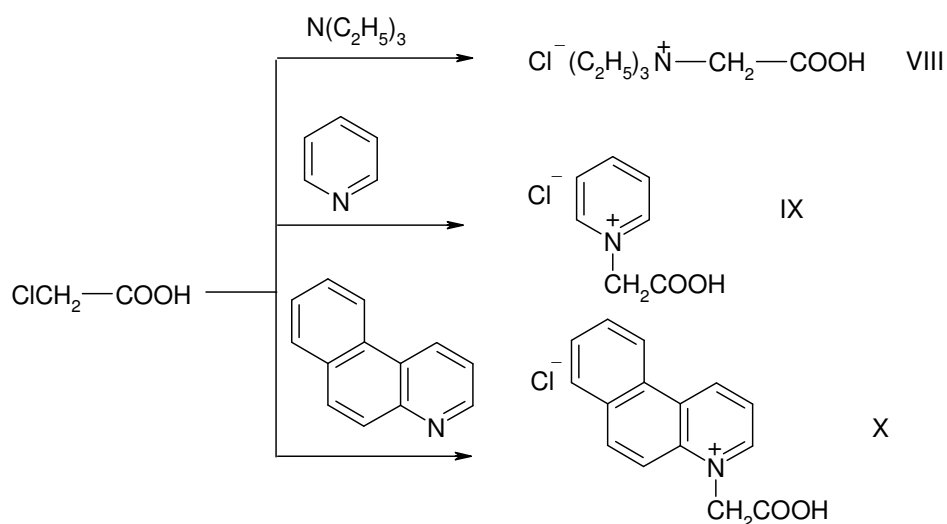


Склад синтезованих трифенілфосфонієвих солей підтверджено елементним аналізом, а також лужним гідролізом, у результаті якого відбувається відщеплення трифенілфосфоніє-

вої групи у вигляді трифенілфосфіноксиду й утворюються відповідні похідні карбонових кислот. Будова фосфонієвих солей (IV) – (VI) підтверджена даними ІЧ-спектрів, в яких спостерігаються смуги поглинання трифенілфосфонієвих угруповань в області 1450-1400, 1120-1100, 1000-900, 750 cm^{-1} , а також смуги, що характеризують карбоксильну групу, в області 3300 та 1640 cm^{-1} .

Константи та аналітичні дані карбоксилвмісних трифенілфосфонієвих солей наведено у табл.1.

Відомо, що деякі солі амонію виявляють значну біологічну активність. Особливо це стосується солей, що містять гетероциклічні фрагменти [1,2]. Виходячи з цього, нами синтезовані амонієві похідні монохлороцтової кислоти (VIII – X) – на основі триетиламіну, піридину та 5,6-бензохіноліну:



Таблиця 1

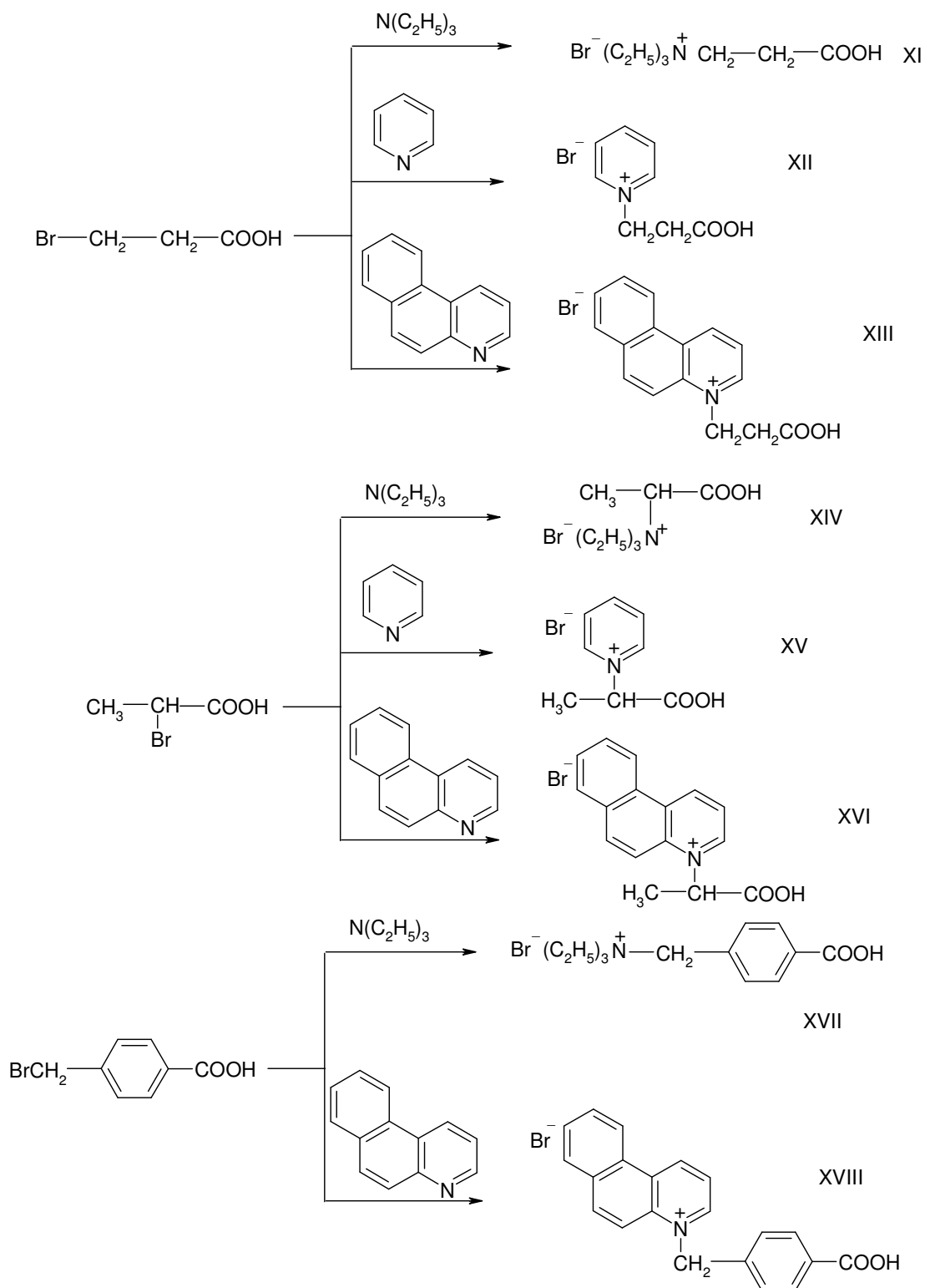
Карбоксилвмісні трифенілфосфонієві солі

№ сполуки	Структурна формула	Hal	Т.т., °C	Вихід, %	Знайде-но, %		Формула	Обчисле-но, %	
					Hal	P		Hal	P
I	$\text{Br}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$	Br	154-156	45	16,4	6,3	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrO}_2\text{P}$	16,7	6,5
II	$\text{Br}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$	Br	210-212	57	17,0	6,6	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{P}$	17,2	6,7
III	$\text{Cl}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Cl	190-192	47	7,7	6,7	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	7,9	6,9
IV	$\text{Cl}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Cl	161-163	58	9,8	8,5	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClO}_2\text{P}$	9,9	8,7
V	$\text{Br}^- \text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Br	166-168	55	19,6	7,6	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{P}$	19,2	7,5
VI	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{P}^+(\text{Ph})_3 \text{Br}^-$	Br	138-140	60	19,5	7,3	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{P}$	19,2	7,5
VII	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{P}^+(\text{Ph})_3 \text{Cl}^-$	Cl	143-145	46	9,0	7,5	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	8,9	7,8

Аналогічні амонієві (XI –XIII) солі синтезовані на основі реакції 3-бромпропанової кислоти з триетиламіном, піридином і 5,6 - бензохіноліном.

Встановлено, що 2-бромпропанова кислота також утворює відповідні амонієві похідні (XIV–XVI).

З метою одержання нових потенційних біологічно активних речовин нами одержані також амонієві аналоги фосфонієвої солі (I) – на основі реакції 4-бромометилбензойної кислоти з триетиламіном та 5,6- бензохіноліном.



Амонієві солі (VIII – XVIII) отримуються під час кип'ятіння розчинів еквімолярних кількостей триетиламіну, піридину або 5,6-бензохіноліну та відповідних галогенопохідних карбонових кислот у толуені.

Вибір 5,6-бензохіноліну для одержання відповідних солей зумовлений тим, що в результаті попередніх робіт нами знайдені ефективні стимулятори росту в цій групі сполук [14].

Склад і будову синтезованих амонієвих сполук підтверджено даними елементного аналізу, спектральним аналізом, методами хроматографування у тонкому шарі (табл. 2).

Отримані речовин досліджені на предмет ростостимулюючої активності по відношенню до насіння і молодих рослин кукурудзи, а також вивчена протимікробна дія стосовно грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів. Встановлені закономірності впливу будови одержаних сполук на фізіологічну активність.

Під час вивчення росторегулюючої активності сполук досліджувалася зміна енергії проростання, схожості, маси та довжини надземної і підземної частин рослин, а також активності ферментів каталази та пероксидази при передпосівній обробці насіння розчинами синтезованих речовин у концентрації 0,005 – 0,02 %. Енергія проростання характеризувалася кількістю насіння, яке проросло в термін, визначений державним стандартом (3-5 днів при заданому температурному режимі), схожість – кількістю насіння, що проросло на 7-10 день. Активність ферментів каталази визначали за методом Починка [15], пероксидази – за методом Гавриленка [16].

Встановлено, що для більшості речовин оптимальна концентрація розчинів – 0,005 %, тому в подальшому порівняння активності речовин проводилось саме для цієї концентрації.

У табл. 3 наведено порівняльну характеристику біологічної активності синтезованих трифенілфосфонієвих та амонієвих похідних ($\pm$ до контролю). Результати досліджень показали, що карбоксилвмісні трифенілфосфонієві солі, що містять ароматичне ядро (сполуки I–II) виявили незначну активуючу дію стосовно проростання насіння та росту кореня й стебла кукурудзи. Фосфонієва сіль (III), що містить між трифенілфосфонієвою групою і фенільним ядром, а також між карбоксильною групою і фенільним ядром метиленові групи викликає значне підви-

щення всіх ростових показників. Так, обробка насіння кукурудзи 0,005 % - ним розчином сполуки (III) приводить до збільшення енергії проростання на 28 %, схожості насіння на 19 %, сирій маси стебла та кореня – на 38 % та 66 %, довжини стебла і кореня – на 44 і 76 % відповідно. Активність ферментів росту при цьому підвищується: каталази – на 80 %, пероксидази – 65 %.

Трифенілфосфонієва сіль (IV), синтезована на основі монохлороцтової кислоти, сповільнює ростові процеси у рослинах. Аналогічно діють на рослини кукурудзи і фосфонієві солі (V) та (VI), одержані на основі 2- та 3-бромпропіонової кислот. При цьому інгібуюча дія вказаних сполук виявилася сильнішою порівняно з дією фосфонієвої солі (IV). Цікаво, що трифенілфосфонієва сіль (VII), синтезована на основі 2-хлоропетанової кислоти, виявляючи інгібуючу дію стосовно насіння кукурудзи, значно підвищує активність ферментів: каталази – на 57,6 % і пероксидази – на 31 %.

Триетилмонієва та піридинієва солі, синтезовані на основі монохлороцтової кислоти, – сполуки (VIII) та (IX) – сповільнюють ростові процеси рослин. Аналогічно діють на насіння та рослини кукурудзи триетиламонієві та піридинієві солі на основі 2- та 3-бромпропанової кислот. Слід відмітити, що в усіх випадках введення у молекулу карбонової кислоти 5,6-бензохінолінієвого фрагмента (сполуки X, XIII, XVI, XVIII) зумовлює суттєве підвищення ростостимулюючої дії. При цьому значно підвищується активність ферментів росту – каталази та пероксидази.

Висновки

1. З метою розширення спектра біологічно активних речовин розроблені методики одержання нових карбоксилвмісних трифенілфосфонієвих та амонієвих солей.
2. Встановлено, що синтезовані трифенілфосфонієві похідні галогенопохідних аліфатичних кислот не виявляють ростостимулюючої дії на рослини кукурудзи.
3. Трифенілфосфонієві солі – похідні ароматичних кислот – виявили ростостимулюючу активність. Передпосівна обробка насіння кукурудзи розчином фосфонієвої солі на основі *n*-хлорометилфенілоцтової кислоти приводить до підвищення всіх показників росту на 28 – 76 %.
4. Бензохінолінієві солі, що містять карбок-

сильні угруповання, активують ферменти каталази та пероксидази.

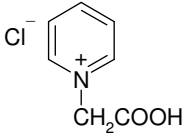
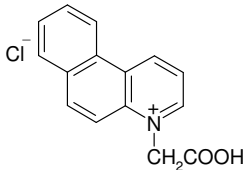
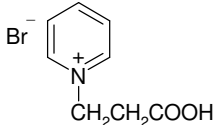
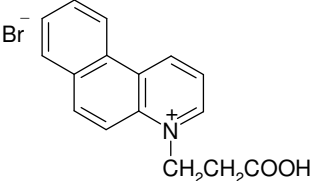
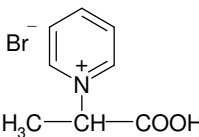
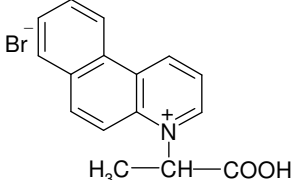
5. Триетиламонієві та піридинієві солі – похідні карбонових кислот – виявили інгібуючу дію на насіння та рослини кукурудзи.

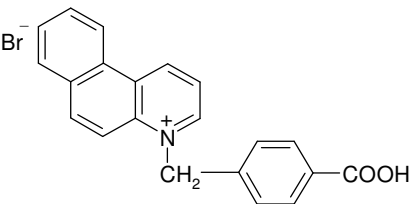
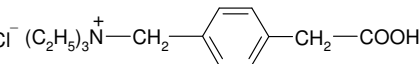
Список літератури

1. Муромцев Г.С. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений / Г.С. Муромцев, Д.И. Чкаников, О.Н. Кулаева. – М. : Агропромиздат, 1987. – 383 с.
2. Мельников Н.М. Пестициды и окружающая среда / Н. М. Мельников. – М. : Агрохимия, 1993. – № 1. – С. 8 – 12.
3. Синтез 2-(5-арил-2-фурил/тієніл)-4-хінолінкарбонових кислот / Р.З. Литвин, Ю.І. Горак, М.Д. Обушак, В.С. Матійчук // Тези доп. XXI Української конференції з органічної хімії. – К. : 2007. – С. 219.
4. Синтез, фізико-хімічні та біологічні властивості 4-арил-4-[(3H-хіназолін-4-іліден)]-бутанових кислот та їх похідних / Д.Ю. Скорина, О.Ю. Воскобойнік, С.І. Коваленко, О.З. Комаровська-Порохнявець // Вісник національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2008. – № 622. – С. 7 – 8.
5. Тугайбей І.А. Синтез і діуретичні властивості N-R-амідів 2-гідрокси-4-оксо-4H-піридо[1,2-α]піримідин-3-карбонвої кислоти / І.А. Тугайбей, Н.Л. Березнякова, І.В. Українець // Тези доп. Національної науково-технічної конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів». – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – С. 123.
6. Драпак І.В. Докінгові дослідження похідних піридин карбонових кислот до потенційних протитуберкульозних мішеней / І.В. Драпак, Б.С. Зіменковський, В.В. Огурцов // Тези доп. Національної науково-технічної конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів». – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – С. 169.
7. Камінський Д.В. Синтез та протипухлинна активність амідів та діамідів 4-тіазолідон-3-дикарбонових кислот / Д. В. Камінський, Р. Б. Лесик // Тези доп. Національної науково-технічної конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів». – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – С.69.
8. Малішевська А.В. До питань про антимікробну активність четвертинних фосфонієвих сполук. // Клінічна та експериментальна патологія. – 2003. – Т.11, №2. – С.51-54.
9. Малішевська А.В. Синтез та антимікробна активність нових нафталеновмісних четвертинних фосфонієвих сполук / А.В. Малішевська, О. М. Букачук, С. Є. Дейнека // Буков. Медичний вісник. – 2003. – Т.7, №3. – С. 123-127.
10. Букачук О.М. Похідні оксоантрілтрифенілфосфонієвих солей / О.М. Букачук, Л. Я. Баранова // Наук. Вісник ЧНУ. – 2001. – Вип. 129. – С. 74-78.
11. А.с. 1821070 СССР, МКИ А 01 С 1/00. Способ предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур / В.Г. Диндорого, О. М. Букачук, М.И. Шевчук (СССР). – № 4949130; заявл 26.03.91. Опубл.15.06.93. Бюл.№ 22. – 3 с.
12. Застосування солей фосфонію для регулювання росту рослин / Букачук О.М., Баранова Л.Я., Ягодинець П.І., Кушнір В.М.// Наук. вісник Чернівецького університету. – Вип.453: Хімія. – Чернівці, Чернівецький нац. ун - т. – 2009. – С.52-55.
13. Horner L. Quartare arylphosphonium saize nach der Codaltsais methode / Horner L., Hoffman A. // Chem. Ber.- 1958.- P.50-52.
14. А.с. 1541812 СССР, МКИ А 3 К 1/00. Стимулятор роста сельскохозяйственных животных / М.И.Шевчук, И.М. Павлюк, О.М.Букачук, П.И Ягодинец, Н.К.Чаусов (СССР). – № 4342988; заявл 15.12.87. Опубл.08.10.89.
15. Починок М. Методы биохимического анализа растений / М.Починок. – М.: Химия, 1976. – С. 172-174.
16. Гавриленко В.Ф. Большой практикум по физиологии растений / В. Ф. Гавриленко, М. А. Ладыгина, И.М. Хандобина – М. : Высшая школа, 1975. – 284 с.

Таблиця 2

Амонієві похідні карбонових кислот

№ сполуки	Структурна формула	Hal	Т.т., °C	Вихід, %	Знайде-но, %		Формула	Обчисле-но, %	
					Hal	N		Hal	N
VIII	$\text{Cl}^- (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Cl	120-121	54	17,9	6,9	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$	18,1	7,2
IX		Cl	152-154	70	19,8	7,8	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ClNO}_2$	20,4	8,1
X		Cl	85-87	63	12,4	5,0	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$	12,9	5,1
XI	$\text{Br}^- (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Br	132-134	72	30,8	5,4	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BrNO}_2$	31,4	5,5
XII		Br	172-174	64	34,0	5,8	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$	34,5	6,0
XIII		Br	116-118	54	23,8	4,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$	24,1	4,2
XIV	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$ $\text{Br}^- (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$	Br	160-162	70	32,2	6,4	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BrNO}_2$	32,6	6,7
XV		Br	126-128	66	34,1	5,8	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$	34,4	6,0
XVI		Br	118-120	56	23,9	4,0	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$	24,1	4,2
XVII	$\text{Br}^- (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$	Br	192-194	50	25,1	4,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2$	25,3	4,4

№ сполуки	Структурна формула	Hal	Т.т., °C	Вихід, %	Знайде- но, %		Формула	Обчисле- но, %	
					Hal	N		Hal	N
XVIII		Br	155-157	65	19,8	3,2	C ₂₁ H ₁₆ BrNO ₂	20,3	3,6
XIX		Cl	185-187	60	12,6	4,7	C ₁₅ H ₂₄ ClNO ₂	12,4	4,9

Таблиця 3

Вплив онієвих похідних карбонових кислот на морфологічні та біохімічні показники рослин кукурудзи (концентрація розчинів 0,005 %)

№ сполуки	± до контролю, %							
	Енергія проростання	Схожість	Довжина		Сира маса		Активність каталази	Активність пероксидази
			Стебло	Корінь	Стебло	Корінь		
I	+2,0	+1,0	+6,0	+1,3	+1,5	+1,5	+14	+15
II	0	+1,0	+3,2	+2,4	+1,0	+2,0	+12	+8,0
III	+28	+19	+44	+76	+37	+66	+81	+65
IV	0	-1,7	-7,8	-15	-3,6	-3,0	-13	-2,6
V	-8,0	-4,6	-6,5	-13	-3,7	-1,9	-18	-9,7
VI	0	-2,0	-4,4	+0,5	-0,6	+1,1	-41	-38
VII	-6,7	-0,6	-22	+6,7	-17	-22	+58	+31
VIII	-7,0	-11	-19	-18	-19	-18	+11	+5,7
IX	-3,2	-2,4	-11	-12	-9,6	-10	-13	-9,5
X	+6,7	+7,3	+6,0	+9,0	+12	+15	+43	+28
XI	0	-1,6	-7,7	-9,7	-2,6	-15	-5,8	-4,0
XII	-2,4	-3,0	-6,0	-7,7	-8,6	-7,2	-11	-6,8
XIII	+8,0	+0,7	+4,5	+18	+8,8	+16	+23	+11
XIV	-1,6	-2,0	-20	-32	-23	-24	-10	-11
XV	-2,4	-2,0	-13	-11	-11	-6,4	-8,2	-4,0
XVI	+8,6	+10	+8,9	+17	+11	+13	+32	+26
XVII	0	-1,0	-3,5	0	-2,6	0	+4,5	+6,0
XVIII	+11	+7,6	+14	+18	+16	+19	+31	+23

Summary

Bukachuk O., Baranova L.

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF PHOSPHONIUM AND AMMONIUM DERIVATIVES OF CARBOXYLIC ACIDS

The reaction of triphenylphosphine with *p*-bromomethylbenzoic, *p*-bromobenzoic, *p*-chloromethylphenylacetic, chloroacetic, 2-bromo- and 3-bromopropionic acids leads to new triphenylphosphonium salts. New ammonium salts which contain carboxyl group were obtained by the reaction of triethylamin, pyridine, 5,6-benzochinoline with halogene substituted carboxylic acids. Growth-regulating activity in relation to the plants of corn has been studied. Established connections between a structure and biological activity.

Keywords: hydrocarboxylic acids, phosphonium, ammonium salts, heterocycles, growth-regulating activity.

© 2013 Чобан А.Ф., Брояк І.В.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

ПРОБЛЕМИ НОРМУВАННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ПРИРОДНІ ВОДОЙМИ НА ПРИКЛАДІ ОЧИСНИХ СПОРУД М. ХОТИНА ТА ВОД Р. ДНІСТЕР

На прикладі очисних споруд м. Хотин та вод річки Дністер показано проблеми вітчизняного підходу до нормування антропогенного навантаження на природні водойми. Ефективність очищення стічних вод м. Хотин на міських очисних спорудах низька, споруди працюють в режимі неповного біологічного очищення. Водночас наднормативного скиду таких стоків у води р. Дністер не виявлено, оскільки річка має високу розбавляючу здатність.

Ключові слова: нормування антропогенного навантаження, очисні споруди, ефективність роботи очисних споруд, стічні води.

Водні ресурси відіграють провідну роль у забезпеченні соціально-економічного розвитку суспільства. Кількісна достатність та якісна безпечність водних ресурсів визначають рівень життєзабезпеченості та стан здоров'я людства [1]. За даними ВООЗ, 80 % захворювань, включаючи пошкодження генофонду, пов'язані зі споживанням води низької якості [2, 3].

Водночас теперішній стан багатьох поверхневих водойм України, більшість з яких використовуються як джерела водопостачання, викликає занепокоєння. Ще в середині ХХ століття більшість річок України належали до 2-го класу, нині – лише до 3-го класу [4, 5]. Одна з причин цього – скид від населених пунктів недостатньо або взагалі неочищених господарсько-побутових стічних вод у природні водойми. Як наслідок, багато річок, що протікають територією України, фактично перетворилися на стічні канали. Теперішнє антропогенне перевантаження водних екосистем призводить у багатьох регіонах України до їх кількісного й якісного виснаження. Процеси екологічних змін у багатьох водних об'єктах носять деградаційний характер. Відтак екологічний стан поверхневих вод країни характеризується як незадовільний [6 – 8].

Один із сучасних вітчизняних шляхів захисту природних водойм полягає у нормуванні антропогенного навантаження на природні водойми шляхом визначення гранично допустимого скиду (ГДС) [9]. Проте, як показує практика, досить часто нормування ГДС забруднюючих речовин зі стічними водами у поверхневі водойми проблематичне. Ця проблема розглянута нами на прикладі

очисних споруд м. Хотин. Для її висвітлення була окреслена така мета: провести моніторинг роботи очисних споруд м. Хотин й оцінити вплив очищених стоків на води р. Дністер як їх приймача.

Методична й експериментальна частина

Гранично допустимий скид визначається для всіх показників забруднення кожного випуску стічних вод у водний об'єкт. Для кожного показника якості води ГДС обчислюється як добуток максимальної годинної витрати стічних вод (Q_z , м³/год) на його гранично допустиму концентрацію, дозволена до скиду із стічними водами ($C_{ГДС}$, г/м³):

$$ГДС = Q_z \cdot C_{ГДС}. \quad (1)$$

Причому гранично припустима концентрація забруднюючих речовин, яка дозволена до скиду із стічними водами, – це та частину концентрації забруднюючої речовини у стічній воді, для якої виконується умова (2) [10]:

$$\frac{C_z \cdot Q_z + C_{фон} \cdot a \cdot Q}{a \cdot Q + Q_z} = C_{сум} \leq GДК_{\text{певної категорії і водокористування}}, \quad (2)$$

де C_z – концентрація забруднюючого компонента в очищених стічних водах, г/м³;

$C_{фон}$ – концентрація того самого виду забруднюючого компонента у воді водойми до скидання стічних вод, г/м³;

a – коефіцієнт змішування, що показує, яка частина води у водоймі змішується зі стічними водами в розрахунковому створі;

Q – мінімальна витрата 95 % забезпечення річки стоку, м³/год.

Як видно з умови (2), як вихідні дані для розрахунку ГДС використовуються дві групи параметрів [9]:

1) характеристики очищеного стоку (фактичні значення концентрацій забруднюючих речовин в очищеній стічній воді, максимальна годинна витрата стічних вод, тип випуску стічних вод і місце його розташування);

2) характеристики водного об'єкта – приймача стічних вод (гідрологічні характеристики водойми, значення фонові концентрації речовин у природній воді тощо).

З метою отримання характеристики очищеного стоку і водночас оцінки рівня очищення стічних вод м. Хотин проведено відбір та аналіз проб стічних вод на вході та виході з очисних споруд у весняний період 2012 року. Хімічний аналіз стічних вод міста здійснювався за методиками, наведеними в [11].

Як основу гідрологічних і гідрохімічних показників р. Дністер використано дані багаторічних спостережень за річкою Чернівецького центру гідрометеорології [8].

Для розрахунку ГДС використано комп'ютеризовану програму, розроблену УкрНЦОВ (м. Харків).

Обговорення результатів

Місто Хотин має малорозвинену каналізаційну мережу: лише 12 % міста каналізовано. В основному це центральна частина міста. Загальне водовідведення міста складає 384,3 тис. м³/рік, з яких 94,7 % – це господарсько-побутові стічні води. Тому до основних забруднювачів цих стічних вод належать легкоокиснювані органічні речовини, СПАР, фосфати, механічні домішки (на зразок папір, сміття, волосся, латексні вироби) тощо.

На рис. 1 наведена технологія очищення стічних вод м. Хотина.

Стічні води надходять у приймальну камеру з механічною решіткою для вилучення сміття. Далі стоки за допомогою залізобетонних лотків розподіляються на два потоки і подаються до двоярусних септиків-відстійників. Тут стоки звільняються від нерозчинних дрібнозернистих механічних домішок (які осідають або спливають), а стічні води надходять у дозаторні баки двох біофільтрів. Осад, який утворився у відстійниках, через щілини відстійної камери сповзає в камеру зброджування. Зброджений осад періодично видаляється під дією гідростатичного стовпу рідини через сифонні пристрої на намулові майданчики. Стічна вода набирається у дозаторних баках біофільтрів до рівня, при якому спрацьовують повітряні клапани сифонів, а далі в напірному режимі надходить до спринклерних розподільчих систем біофільтрів. За допомогою спринклерів стічні води розбризкуються над поверхнею біофільтрів, а потім проходять через шар фільтруючого завантаження. Для інтенсифікації процесу очищення на завантаженні формується біоплівка, яка складається з біоценозу мікроорганізмів. Останні, в результаті своєї життєдіяльності, окиснюють на внутрішньоклітинному рівні органічні забруднення стічних вод. Потім очищений стік з частково відмерлою біоплівкою надходить у дренаж біофільтрів і збирається у кальцієвий лоток, що оперізує біофільтри. Далі стічні води потрапляють у вторинний відстійник, де очищена вода звільняється від відмерлої біоплівки. Після вторинного відстійника стоки подаються у контактний резервуар, де під дією хлорного вапна відбувається їх знезараження.

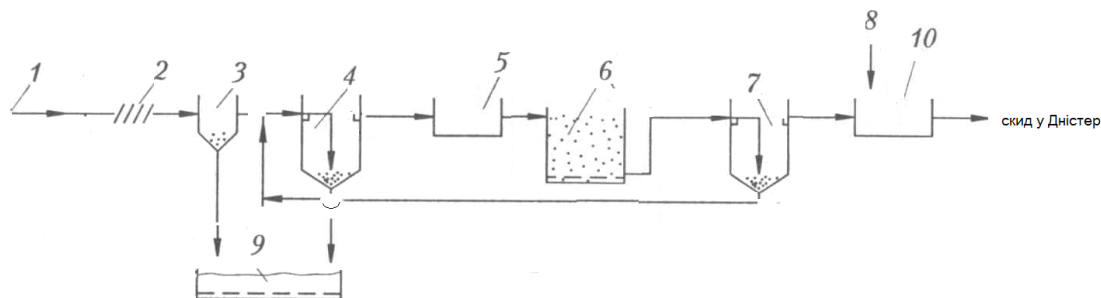


Рис. 1. Схема очищення стічних вод м. Хотина: 1 – стічна вода; 2 – решітки; 3 – піскоуловлювач; 4 – двоярусний септик-відстійник; 5 – дозаторний бак стічної води; 6 – біофільтр; 7 – вторинний відстійник; 8 – контактний резервуар; 9 – мулові майданчики, 10 – хлораторна станція.

Далі осад з біоплівки подається на намулові майданчики, а очищені стічні води самопливним колектором у безнапірному режимі випускаються у р. Дністер. Випуск стічних вод береговий, його облаштовано в межах міста.

Описана технологія показує, що очисні споруди м. Хотина морально застарілі, на що насамперед вказує наявність у технологічному ланцюгу гравійних біофільтрів. Крім того, візуальний огляд споруд дозволяє констатувати їх критичний технічний стан. Зокрема, спринклерна система працює частково й не забезпечує рівномірне змочування поверхні біофільтрів. Біоплівка сформована нерівномірно на недостатню глибину, що не гарантує стабільної роботи біофільтра в режимі біологічного очищення.

Результати моніторингу роботи очисних споруд м. Хотина у весняний період 2012 року узагальнені в табл. 1.

Аналіз отриманих результатів показав, що очисні споруди м. Хотин працюють стабільно, але в режимі неповного біологічного очищення. Про це свідчать достатньо високі концентрації Нітрогену амонійного (від 11,2 до 14,4 мг/дм³). Останній під час повного біологічного очищення, як правило, повинен знижуватися до 1 – 2 мг/дм³ [12]. Аналогічна ситуація зі значеннями БСК₅ та ХСК. Зокрема, ці показники в очищених стічних водах м. Хотин мають такі величини: 35,2 та 121,1 мг/дм³ відповідно, тоді як проектні показники складають 25 і 80 мг/дм³.

Ефективність очищення стічних вод міста на кожній із стадій наведена у табл. 2.

З табл. 2 видно, що рівень очищення стічних вод міста не перевищує 80 %, тоді як під час повного біологічного очищення може досягти 98 % [12].

Отримані нами якісні показники складу стічних вод порівняно з результатами відомого контролю за роботою очисних споруд м. Хотин впродовж 2009 р. [13] (див. табл. 1). Порівняльний аналіз показує, що кілька років тому показники очищення стічних вод міста також не відповідали значенням повного біологічного очищення, але вони були дещо кращими. Очевидно, не останню роль у цьому відіграв суворий зимовий період 2011 – 2012 рр. Це додатково підтверджує, що очисні споруди м. Хотин потребують термінової реконструкції.

З огляду на отримані результати, проаналізовано ймовірні причини неповного

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу очищених стічних вод м. Хотина на випуску

№ п/п	Найменування показників, мг/дм ³	12.03.2012	20.03.2012	1.04.2012	8.04.2012	20.04.2012	26.04.2012	3.05.2012	10.05.2012	Середні значення	Дані [13]	Проектні показники
1	Завислі речовини	29,7±0,4	28,3±0,3	29,2±0,5	28,4±0,6	29,3±0,4	28,7±0,3	29,1±0,5	28,9±0,3	28,9±0,2	26,8	25
2	рН*	8,4±0,5	8,3±0,3	8,2±0,4	8,3±0,4	8,4±0,5	8,2±0,4	8,3±0,5	8,4±0,4	8,3±0,04	8,3	6,5 – 8,5
3	БСК ₅	36,2±0,5	32,4±0,4	38,2±0,3	33,7±0,5	37,5±0,5	36,9±0,3	32,8±0,5	34,2±0,2	35,2±2,0	21,1	25
4	ХСК	118±1,5	121±1,2	124±1,6	119±1,2	120±1,4	122±1,3	123±1,6	119±1,8	121,1±1,6	98,6	80
5	Нітроген амонійний	11,2±0,15	13,4±0,17	14,4±0,18	11,5±0,12	12,5±0,15	13,8±0,21	14,1±0,14	13,1±0,14	13,0±0,6	8,9	2
6	Нітрати	1,04±0,02	0,04±0,006	0,69±0,01	0,72±0,01	0,58±0,01	0,87±0,01	0,96±0,01	0,66±0,006	0,69±0,2	0,06	3,3
7	Нітрати	2,1±0,03	4,1±0,05	3,8±0,02	2,8±0,02	3,3±0,03	4,0±0,05	3,7±0,04	2,9±0,03	3,3±0,5	6,2	45
8	Фосфати	5,8±0,08	5,0±0,06	4,5±0,06	5,1±0,07	4,9±0,06	5,2±0,05	4,7±0,05	5,6±0,06	5,1±0,3	4,0	3,5
9	Сухий залишок	750±10	820±12	710±12	760±14	810±12	750±10	780±11	810±11	774±38	760	1000
10	Сульфати	112±2,5	90,2±2,0	110±2,7	90,4±2,2	105±2,1	107±2,5	94,4±1,8	108±2,2	101,6±6,3	93,4	500
11	Хлориди	98,1±1,5	88,1±1,6	94,7±1,8	89,0±1,9	92,4±2,2	95,3±2,5	93,5±2,1	91,0±2,2	92,7±2,4	91,2	300
12	Нафтопродукти	0,28±0,003	0,20±0,003	0,21±0,004	0,22±0,003	0,24±0,005	0,25±0,004	0,27±0,003	0,22±0,003	0,23±0,2	0,2	0,3
13	СПАР	0,6±0,01	0,7±0,015	0,5±0,008	0,6±0,01	0,7±0,013	0,5±0,011	0,6±0,01	0,5±0,008	0,58±0,05	0,3	0,5

* - безрозмірна величина

Таблиця 2

Ефективність очищення стічних вод м. Хотина на кожній стадії

№ п/п	Найменування показників	Концентрація, мг/л			Ефективність очищення, %
		Вхідна концентрація	Після стадії механічного очищення	Після біологічного очищення	
1.	ХСК	342±6.5	286.0±4.6	118±2.7	65.5
2.	БСК ₅	187±3.4	142±2.9	36.2±0.8	80.0
3.	Нітроген амонійний	18.3±0.4	18.6±0.5	11.2±0.2	38.8
4.	Нітрити	Не виявлено	Не виявлено	1.04±0.02	0
5.	Нітрати	Не виявлено	Не виявлено	2.1±0.05	0
6.	Фосфати	7.8±0.15	6.2±0.1	5.8±0.15	25.6
7.	Хлориди	98.0±3.5	94.6±5.5	98.1±3.2	0.1
8.	Сульфати	113.0±6.0	113.0±5.0	112.0±5.5	0.9
9.	Сухий залишок	1810±25.0	1140±23.0	750±18.0	58.6
10.	Завислі речовини	148±3.0	58.2±0.8	29.7±0.6	79.9
11.	Нафтопродукти	0.36±0.005	0.30±0.007	0.28±0.006	22.2
12.	СПАР	1.2±0.003	1.0±0.002	0.6±0.002	50.0

очищення стічних вод міста. На нашу думку, зниження ефективності роботи споруд пов'язано з деякими технологічними порушеннями в режимі очистки в зимовий період, а саме:

1) накопиченням надлишкового мулу у вторинних відстійниках (згідно з проектом, надлишковий мул за допомогою спеціального насоса повинен перекачуватися у голову очисних споруд для подальшого осадження у двоярусних септиках-відстійниках разом з іншими осадами), що призводить до вторинного забруднення очищених стічних вод;

2) нерегулярним вивантаженням збродженого у двоярусних відстійниках осаду на мулові майданчики, що призводить до зменшення робочих об'ємів осадження;

3) замуленістю гравійного шару біофільтра, що не дає змогу сформувати достатню кількість біоплівки;

4) порушенням герметичності спринклерної розподільчої системи, що не дає можливості розподіляти стічні води по всій поверхні біофільтрів.

Вважаємо, що усунення описаних вище порушень дозволить підвищити ефективність роботи споруд і наблизити їх до проектних показників (табл. 1).

Ще один резерв підвищення ефективності роботи споруд вбачаємо у впровадженні системи рециркуляції очищених стоків (організації перекачування частини очищених стоків з вторинних відстійників у дозатори біофільтрів). Цей захід дозволить забезпечити на спорудах стабільне навантаження біофільтрів по стоку і зменшити навантаження за

забрудненням внаслідок розведення стічних вод очищеними стічними водами.

Наступний етап наших досліджень був пов'язаний з оцінкою впливу неповністю очищених стічних вод м. Хотин на води р. Дністер шляхом розрахунку ГДС. Для цього були використані усереднені дані щодо складу очищених стічних вод (табл. 1, гр. 11).

Крім того, для розрахунку ГДС використані дані щодо теперішнього стану річки Дністер. Це дані багаторічних спостережень за річкою Чернівецького центру з гідрометерології [8]. Гідрологічна характеристика р. Дністер наведена в табл. 3, а дані щодо фонові якості води у річці – у табл. 4.

Як видно з табл. 4, якість води р. Дністер у фоновому створі відповідає рибогосподарській категорії водокористування. Тому нами виконано розрахунок ГДС з метою збереження у контрольному створі цієї категорії водокористування. Принагідно зауважимо, що це найжорсткіший підхід до нормування ГДС,

Таблиця 3

Гідрологічна характеристика р. Дністер

Найменування показників	Одиниці вимірювання	Величини показників	
		взимку	влітку
Мінімальна витрата 95% забезпечення річки стоку	м ³ /с	31,6	13,0
Середня глибина	м	1,8	1,2
Середня ширина	м	50	30
Середня швидкість течії стоку	м/с	0,81	0,62

Таблиця 4

Фонова якість води в р. Дністер до випуску очищених стічних вод м. Хотина

№ п/п	Назва забруднюючої речовини	Концентрація, мг/дм ³	
		Фонова	ГДК для рибогосподарської категорії водокористування
1.	ХСК	12,8	15
2.	БСК ₅	2,1	2,2
3.	Нітроген амонійний	0,34	0,39
4.	Нітрити	0,13	3,3
5.	Нітрати	3,03	40
6.	Фосфати	0,042	3,12
7.	Хлориди	82,2	300
8.	Сульфати	73,2	100
9.	Сухий залишок	416	1000
10.	Нафтопродукти	0,04	0,05
11.	СПАР	0,06	0,5
12.	Завислі речовини	17	17,25

оскільки передбачає збереження якості річкової води відповідно до рибогосподарської категорії водокористування у контрольному створі, який розташований лише за 500 м нижче випуску стічних вод міста [9, 10].

Результати розрахунків ГДС для очищених стічних вод м. Хотина наведені у табл. 5. Як бачимо, навіть при існуючому недостатньому рівні експлуатації очисних споруд очищені стічні води м. Хотина не призводять до наднормативного забруднення вод р. Дністер. Однак, такі результати природні, якщо врахувати досить високу можливість р. Дністер щодо розведення. Зокрема, витрата стічних вод м. Хотина складає 0,01649 м³/с, тоді як 95 % витрата річкової води для р. Дністер на досліджуваній ділянці – 13,0 м³/с. Розрахунок ГДС показує, що на досліджуваній ділянці стічні води м. Хотина під час скиду у р. Дністер розбавляються у 120 разів. Як наслідок, ніякого перевищення ГДС не виявлено, тобто

$$C_{\text{сум}} \leq \text{ГДК}_{\text{рибгосп. категорії водокористування}}. \quad (3)$$

Тому навіть за такого незадовільного рівня очищення стічних вод

$$C_{\text{ГДС}} = C_3. \quad (4)$$

Отримавши такі дані, ми спробували розрахувати ГДС для взагалі неочищених стічних вод м. Хотина в найжорсткіших умовах (коли

Таблиця 5

Результати розрахунку ГДС забруднюючих речовин очищених стічних вод м. Хотина

№ п/п	Найменування показників	Концентрація, мг/дм ³			
		фактична на скиді, С _з	розрахована допустима до скиду, С _{ГДС}	перевищення ГДС	рекомендована нами до скиду
1.	ХСК	121,1	121,1	Наднормативний скид відсутній	80
2.	БСК ₅	35,2	35,2		25
3.	Нітроген амонійний	13,0	13,0		2
4.	Нітрити	0,69	0,69		3,3
5.	Нітрати	3,33	3,33		45
6.	Фосфати	5,1	5,1		3,5
7.	Хлориди	92,7	92,7		300
8.	Сульфати	101,6	101,6		500
9.	Сухий залишок	773,7	773,7		1000
10.	Завислі речовини	28,9	28,9		25
11.	Нафтопродукти	0,23	0,23		0,3
12.	СПАР	0,58	0,58		0,5

витрата річки 95 % забезпеченості складає лише 13,0 м³/с (літня межень)). Результати таких розрахунків наведені у табл. 6. Як видно, навіть за таких умов лише за двома показниками (Нітрогеном амонійним і завислими речовинами) має місце перевищення гранично допустимого скиду.

Далі була оцінено впливу неочищеного стоку м. Хотин на води р. Дністер за більш сприятливих умов (коли витрата річки 95 % забезпеченості складає 31,6 м³/с (зимова межень)). Результати такого розрахунку наведені у табл. 6. Як показує розрахунок ГДС, за розглянутих умов розбавлення навіть абсолютно неочищені стічні води м. Хотин не чинять негативного впливу на р. Дністер.

Таким чином, якщо оперувати виключно сучасним вітчизняним підходом до нормування антропогенного навантаження на води великих річок [10], то взагалі можна нехтувати й без того деградує здатність природних водойм в нашій країні до самоочищення.

Варто зауважити, що практика встановлення ГДС була запроваджена у 70-х роках минулого століття в колишньому СРСР.

Таблиця 6

Розрахунок ГДС забруднюючих речовин для неочищених стічних вод м. Хотина

№ п/п	Найменування показників	Концентрація, мг/дм ³				
		неочищені стічні води	літня межень		зимова межень	
			розрахована допустима до скиду, C _{ГДС}	перевищення ГДС	розрахована допус- тима до скиду концентрація, C _{ГДС}	перевищення ГДС
1.	Нітроген амонійний	18,3	14,1	4,2	18,3	Наднормативний скид відсутній
2.	Завислі речовини	147,8	107,0	40,8	147,8	
3.	ХСК	342,0	342,0	Наднормативний скид відсутній	342,0	
4.	БСК ₅	187,6	187,6		187,6	
5.	Нітрати	0	0		0	
6.	Фосфати	7,8	7,8		7,8	
7.	Хлориди	98,0	98,0		98,0	
8.	Сульфати	113,0	113,0		113,0	
9.	Сухий залишок	1812	1812		1812	
10.	Нафтопродукти	0,3	0,3		0,36	
11.	СПАР	1,2	1,2		1,2	

Однак на той час у ході визначення гранично-допустимого стоку забруднюючих речовин зі стічними водами підприємства значна увага приділялася двом паралельним питанням:

1) будівництву та налагодженню роботи очисних споруд, а відтак доведенню рівня очищення стічних вод до проектних можливостей;

2) визначенню тих концентрацій забруднюючих речовин, які не перевищують ГДС.

Справедливо вказати, що така природоохоронна практика наприкінці ХХ ст. допомогла поліпшити стан води р. Волга. У часи незалежності Україна перенесла принцип встановлення ГДС у свою природоохоронну практику. Однак при цьому практично не приділяється увага реконструкції старих або ж будівництву нових очисних споруд (тобто нехтується перша складова вищезгаданої природоохоронної політики часів СРСР). Однак Міністерство екології України продовжує вимагати встановлення для підприємств ГДС. А в разі виявлення наднормативного скиду розробляються так звані тимчасово погоджені скиди, які узаконюють понадлімітний скид забруднених стічних вод на певний проміжок часу. І так триває вже два десятки років замість будівництва нових очисних споруд.

На наш погляд, таку практику потрібно терміново переглянути. Інакше, великі річки нашої країни вже в недалекому майбутньому також матимуть проблеми із самоочищенням.

З огляду на отримані нами результати, при обґрунтуванні ГДС для вже діючих очисних споруд потрібно обов'язково враховувати проектні можливості роботи очисних споруд і жорстко регламентувати ГДС на рівні цих показників. Зокрема, як було показано моніторинговими спостереженнями та їх порівнянням з проектними і теоретичними показниками рівня очищення стічних вод м. Хотин, існуючий рівень експлуатації цих очисних споруд дещо нижчий від їх проектних можливостей. Тому, на наш погляд, ГДС забруднюючих речовин, що скидаються з такими стоками, повинні відповідати таким концентраціям, які узгоджуються з проектними вимогами. Саме ці концентрації пропонуємо розглядати як допустимі (табл. 1, гр. 13).

Більше того, вважаємо, що здатність водойм до приймання стічних вод повинна перевірятися виключно на стадії будівництва нових промислових об'єктів, які планують відводити стічні води у водні об'єкти.

Висновки

Аналіз ефективності роботи очисних споруд м. Хотин показує, що нині споруди знаходяться в незадовільному технічному

стані і працюють у режимі неповного біологічного очищення. Очисні споруди міста потребують термінової реконструкції з відновленням трубопроводів подачі мулової суміші із вторинних відстійників у голову споруд, частковою заміною гравійного завантаження біофільтрів і монтажем нової спринклерно-розподільчої системи. Водночас розрахунок ГДС очищеного стоку м. Хотин у р. Дністер не показав наднормативного забруднення вод річки. Одна з причин такої ситуації – це високі можливості р. Дністер щодо розбавлення стічних вод. При обґрунтуванні гранично допустимих скидів забруднюючих речовин, які скидаються зі стічними водами у природні водойми, обов'язково потрібно враховувати проектні можливості очисних споруд і реальні шляхи підвищення рівня очищення стічних вод, а не здатність водойм до самоочищення. Використання спеціальних програм для розрахунку впливу стічних вод на природні водойми бажано обмежити для об'єктів нового будівництва, коли потрібен прогнозний розрахунок можливого впливу стічних вод новобудови на водні об'єкти.

Список література

1. Clean Soil and Safe Water / ed. by Francesca F. Quercia and Dragana Vidojevic. – Springer Netherlands, Series C: Environmental Security, 2011. – 209 p.
2. Council Directive (1998) 98/83/EC on quality of water intended for human consumption. – Brussels, 1998 – pp. 8 – 43.
3. Progress and challenges on water and health: the role of the Protocol on Water and Health (2009) World Health Organization. – Copenhagen, 2010. – P. 3.
4. Дмитрієва О.О. Водовідведення в населених пунктах України та напрямки його упорядкування. / Дмитрієва О.О., Калашнікова В.О., Колдоба І.В. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності – 2003. - № 3. – С. 63 – 68.
5. Дренькало М.М. Про стан та заходи з попередження забруднення поверхневих водойм в Україні / Дренькало М.М. // Довкілля та здоров'я. – 1999. – № 12. – С. 52 - 56.
6. Колесник І.А. Состояние химического загрязнения рек Украины и его динамика во второй половине XX века / Колесник І.А. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія– 2000. – Т. 1. – С.72 – 77.
7. Косовець О.О. Сучасний стан забруднення поверхневих вод на території України за даними спостережень мережі гідрометслужби / Косовець О.О., Онанко Ю.І., Радзівська Н.Г // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2006. – Т.11. – С. 257 – 263.
8. Косовець О.О. Стан забруднення природного середовища на території України за даними спостережень державної гідрометслужби у 2010 році / Косовець О.О., Колісник І.А. // Збірник наукових статей “ІІІ Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю”. – Вінниця, 2011. – Том. 1. – С.198 – 201.
9. Родзиллер І.Д. Прогноз качества воды водоемов – приемников сточных вод / Родзиллер І.Д. – М. : Стройиздат, 1984. – 236 с.
10. Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично-допустимих скидів (ГДС) у водні об'єкти із зворотними водами. – Харків, 1994. – 41 с.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
12. Запольський Н.А. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Запольський Н.А., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. [та ін.] – К. : Лібра, 2000. – 552 с.
13. Alla Choban. Problems of Regulation of anthropogenic load on the water objects with various dilution ratio in Ukraine. / Alla Choban, Igor Winkler. // in “Advanced water supply and wastewater treatment: a road to safer society and environment”. Eds.: Petr Hlavinek, Igor Winkler, Jiri Marsalek and Ivana Mahrikova.– Springer, 2011. – P. 313 – 318.

Summary

Choban A.F., Broyak I.V.

PROBLEMS OF REGULATION OF ANTROPOGENIC PRESSURE ON WATER NATURAL OBJECTS ON THE EXEMPLE OF KHOTYN WASTEWATER TREATMENT ENTERPRISE AND THE DNISTER WATER

Problems of Ukrainian practice to regulation of anthropogenic pressure on nature water objects have been shown on the example of Khotyn wastewater treatment enterprise and the Dnister water. Total treatment efficiency at the Khotyn wastewater treatment plants is low and bio-treatment seems incomplete. But poorly treated wastewaters from Khotyn do not result in any serious worsening of the Dnister water quality because of much higher dilution ratio of this river.

Keywords: regulation of antropogenic load, waste water treatment, efficiency of wastewater treatment, waste water.

УДК: 546.48'47'24:548.4

© 2013 Фочук П.М., Наконечний І.Й., Ліньова Б.О., Панчук О.Е.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

АНОМАЛЬНИЙ ХІД ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ CdTe В ХОДІ ТРИВАЛОГО ІЗОТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ

Досліджено невідоме досі явище – при тривалому відпалі зразків CdTe та споріднених кристалів за стабільних термодинамічних умов в певний момент часу спостерігається різке збільшення питомої електропровідності зразка - «стрибок» електропровідності. Створена модель пояснення цього ефекту на основі аналізу поведінки вкраплень другої фази при нагріванні кристалу.

Ключові слова: напівпровідник, CdTe, точкові дефекти, вкраплення другої фази, «стрибок» електропровідності, поріг перколяції.

Вступ

Напівпровідникові матеріали сполук типу II–VI вже з середини XX ст. є предметом інтенсивних досліджень як науковців, так і інженерних працівників. Це пов'язано з особливостями їх електричних, оптичних та фотоелектричних властивостей. Основним фактором, що визначає електричні властивості кристалів, а, отже, й експлуатаційні характеристики відповідних приладів, є дефекти кристалічної будови матеріалів [1-5]. Проблеми, пов'язані з дослідженням точкових дефектів у кристалах $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdZnTe) і розробкою фізико-хімічних основ керування їх видом за умов синтезу сполук, вирощування кристалів, відпалів є і надалі актуальними [6,7]. В ході цих досліджень було помічено невідоме досі явище – при тривалому відпалі зразка CdTe за стабільних термодинамічних умов в певний момент часу спостерігалось різке збільшення питомої електропровідності зразка – «стрибок» електропровідності [8] (далі – «ефект»). Явище це відтворювалося на різних кристалах на CdTe, а також Cd(Zn)Te, Cd(Mn)Te, і потребувало пояснення.

Мета роботи – ширше дослідити явище «стрибка» електропровідності та запропонувати версію пояснення природи вказаного ефекту. Означена вище мета стала стимулом проведення робіт, спрямованих на дослідження часових змін електричних властивостей цього матеріалу при нагріванні.

Методика експерименту

Для електричних вимірювань використовували зразки у формі паралелепіпеда. Вони шліфувалися до плоско-паралельних граней за допомогою ручного притиру на крузі зі скла. Після цього зразки розміром $\sim 2 \times 3 \times 12$ мм

промивали водою для очистки від абразивного матеріалу, а потім ацетоном і спиртом. Далі зразки полірували механічним методом послідовно на абразивних порошках МЗ, М1, М0.5. За допомогою ІЧ-мікроскопу фіксували наявність вкраплень у кристалі. Зразок поміщали у кварцовий контейнер, до якого підвели шість вольфрамових дротин, приварених до зразка. Вони призначені для вимірювання електропровідності і холлівської напруги. Усі контакти вкладені у кварцові капіляри, і виведені через верхній кінець ампули, у якому їх під вакуумом вплавляють у кварц.

Вимірювання високотемпературних електричних характеристик проводили методом "закритої" ампули. Тримач зі зразком поміщали разом із наважкою компоненту в кварцову ампулу. Її під вакуумом запаювали і поміщали у ще одну вакуумовану ампулу. Ампула зі зразком поміщалася в двохзонну піч. За допомогою верхньої зони регулювалася температура зразка, а нижня зона регулювала тиск пари компоненту в системі.

Піч з ампулою знаходилася між полюсами постійного магніту, який створював поле з величиною магнітної індукції 0.5 Тл. Високотемпературні дослідження проводили в інтервалі температур 400-700 °С та тисків пари Cd 0.001-3 атм. При кожній зміні температури чи тиску пари кадмію зразок витримували за даних умов певний час для встановлення рівноваги в системі, що дає можливість отримувати стабільні електричні характеристики. В наших експериментах використовували постійний струм та постійне магнітне поле.

Модель появи ефекту «стрибка електропровідності»

Аналіз результатів серії попередніх експериментів із дослідження ефекту [8] свідчить, що він спостерігається тільки тоді, коли відпал зразка проводиться за температури, не нижчої приблизно 500-550 °С. На основі вже отриманих результатів можна логічним шляхом запропонувати такий механізм появи ефекту.

Відомо, що в кристалах CdTe та споріднених матеріалів завжди є неоднорідними через наявність вкраплень частинок другої фази двоякого походження [9]. В одних випадках це захоплені фронтом кристалізації мікрокраплини розплаву, з якого вирощують кристал, в інших – це так звані преципітати. Останні являють собою утворення, що виникають в процесі охолодження вирощеного кристалу внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину одного зі компонентів сполуки (або домішки) з утворенням окремої фази.

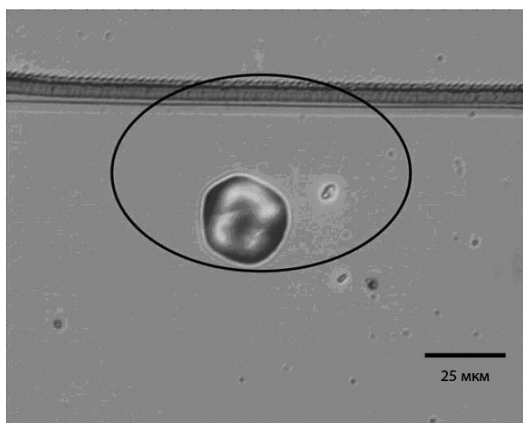


Рис. 1. ІЧ-мікроскопічне зображення вкраплення телуру в зразку CZT [9].

Встановлено, що вкраплення другої фази в кристалах на основі CdTe складаються переважно з телуру або його механічної суміші (чи хімічної сполуки) з кадмієм та/або контрольованими/неконтрольованими домішками. При нагріванні вкраплень (температура нагрівання телуру ~450 °С) атоми сторонніх елементів, що знаходяться в них, стають рухливими. Слід зауважити, що у вкрапленнях атоми домішок існують, переважно, у вигляді телуридів відповідних елементів, які, правдоподібно, утворюють евтектичні суміші з телуром. Далі починається дифузія іонів (атомів) домішок у всіх напрямках вглиб кристалу (можливим впливом на напрямок

дифузії слабких електричних чи магнітних полів, які накладаються на зразок при вимірюванні електропровідності та ефекту Холла, можна знехтувати). Це дає можливість умовно назвати утворене дифузією домішок об'ємне утворення «дифузійною хмаркою». В них концентрація домішок значно більша, ніж в сусідніх областях кристалу, відповідно і електропровідність цих «хмарок» вища. Ці «хмарки» постійно збільшують свій об'єм (одночасно зменшується і середня концентрація домішки в них) і, рано чи пізно (залежно від їх розмірів), входять в контакт одна з одною. Так виникають більші області об'ємного просторового заряду і в певний момент настає ефект «перколяції» – початок злиття «хмарок». Це означає, що між розташованими на різних поверхнях зразка зондами відбувається «коротке замикання» і спостерігається ефект. Однак в момент перколяції кристал ще не є повністю електрично однорідним – залишаються невеликі не охоплені «хмарками» області кристалі, які лише поступово зникають. Тому сам ефект відбувається не миттєво, а дещо розтягнутий в часі. До того ж фізично вкраплення при температурах експерименту (500-550 °С) не зникають повністю – в них можуть бути неоднорідності, які містять телуриди з вищими температурами топлення. Відомо, що для повного усунення вкраплень другої фази потрібні температури, що перевищують 600-700 °С [10].

Результати та обговорення

Спочатку була поставлена задача з'ясувати, чи описується ефект математичними виразами для електропровідності неоднорідного тіла, адже до настання перколяції зразок є таким неоднорідним тілом. Найбільш відомі формули для цієї мети запропоновано Бруггманом [11], Чангом [12], Мільтоном [13] та Кабановим [14]. У всіх роботах теоретично спостерігається (або й експериментально підтверджено) раптове різке збільшення електропровідності при досягненні певного вмісту більш провідної фази в середовищі менш провідної (точка перколяції), дивись рис.2.

Схематично процес народження «хмарок», їх ріст і злиття, що обумовлюють перколяцію показано на рис.3 (в нульовому наближенні приймається, що «хмарки» однакової початкової величини рівномірно розподілені в об'ємі кристалу).

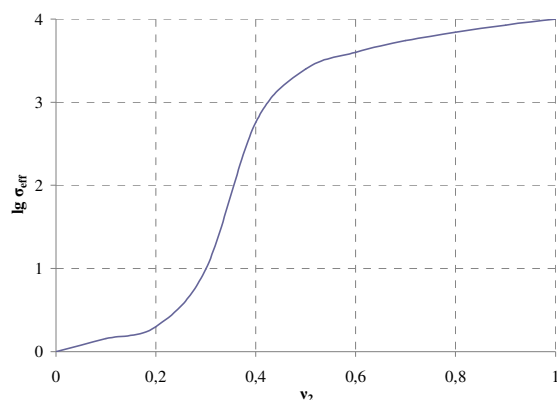


Рис. 2. Залежність ефективною провідності σ_{eff} від питомого об'єму більш провідячих вкраплень v_2 за формулою Бруггемана [6].

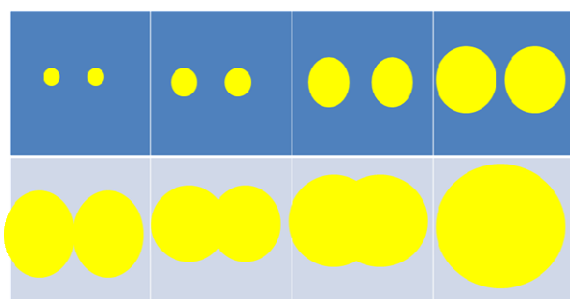


Рис. 3. Модель перетворення дифузійних хмарок до досягнення перколяції (в нульовому наближенні)

Проте, насправді, вкраплення можуть мати різну форму, відрізнятися своїми розмірами в значному діапазоні і бути нерівномірно розподіленими. Важливо, що їх наявність в кристалі заважає вільному рухові основних носіїв заряду (в нашому матеріалі – в умовах високого тиску пари Cd – це електрони).

Це вказує на те, що відпали кристалів за високих температур до щезнення вкраплень в інфрачервоному мікроскопі ще далеко не гарантують відсутність (невидимих в мікроскопі) областей неоднорідності.

Наступні рисунки ілюструють обговорювані залежності. На рис. 4(а,б,в) показано (як і в наступних рисунках) часові залежності відповідно питомої електропровідності σ , концентрації $[e^-]$ та рухливості носіїв заряду μ (в нашому випадку це електрони) для зразків CdZnTe та CdMnTe. Близькі результати отримано і для базового матеріалу CdTe.

Аналіз масиву експериментальних результатів, отриманих на приблизно півсферичних зразках вказує на певні закономірності:

1. Як правило, стрибок електропровідності (ефект) в різних матеріалах на основі CdTe настає при ізотермічному відпалі за температури не нижче 450 °C (рис. 4-7). Однак в

поодиноких випадках ефект спостерігається при нижчій температурі (на рис. 8 – 410 °C). Це могло би означати, що вкраплення містять близькі до евтектичних складів кількості компонентів, тому топлення вкраплень відбувається при нижчих, ніж 450 °C, температурах.

2. Ефект настає на протязі від десятка хвилин до декількох годин після початку нагріву зразка. Ця різниця може бути пояснена часом істотно різними температурами проведення відпалів.

3. Ефект загалом призводить до підвищення σ та, відповідно, $[e^-]$ на 1,5-2 порядки, що підтверджує припущення про домішкову природу ефекту.

4. Інтерес являє також подальша (після ефекту) зміну ходу ліній σ . В одних випадках σ зберігає незмінне значення (рис. 4, 7). В ін-

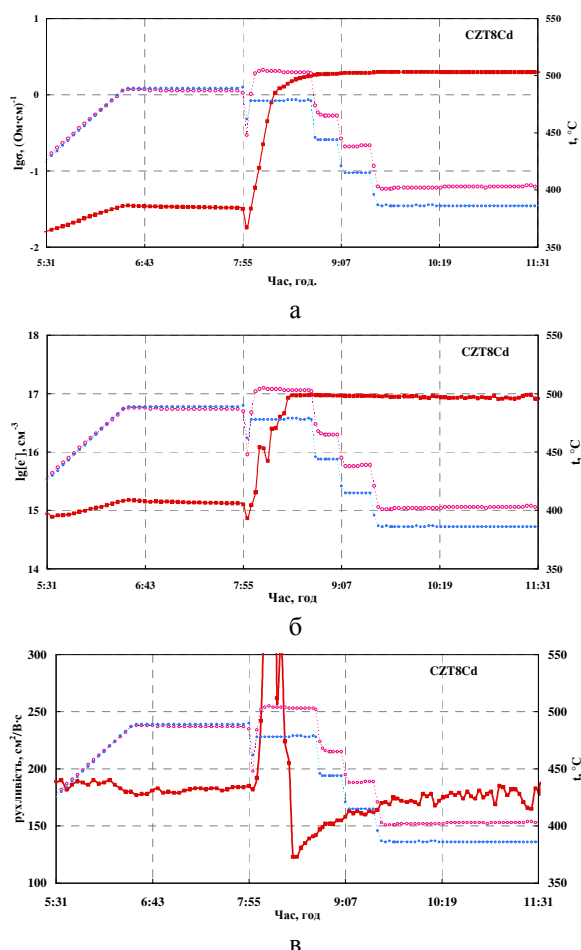


Рис. 4. Часові залежності електричних параметрів зразка Cd(Zn)Te:

а – електропровідності σ ; б – концентрації електронів $[e^-]$; в – рухливості електронів μ .

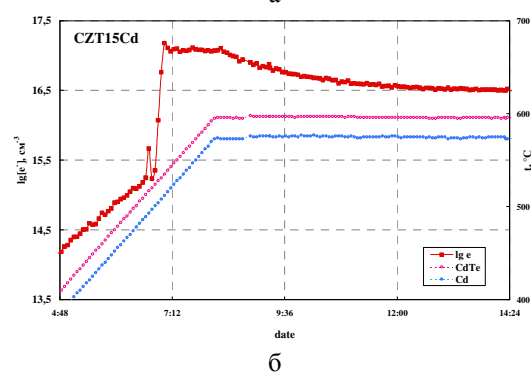
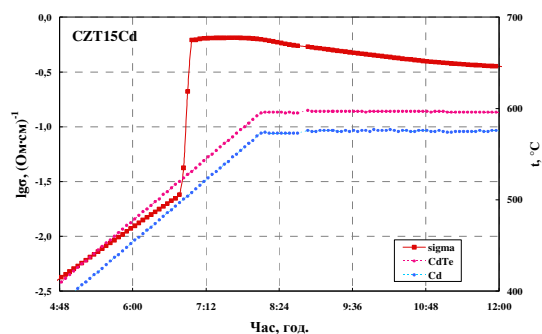


Рис. 5. Часові залежності електричних параметрів зразка Cd(Zn)Te:
а – електропровідності σ ;
б – концентрації електронів $[e^-]$.

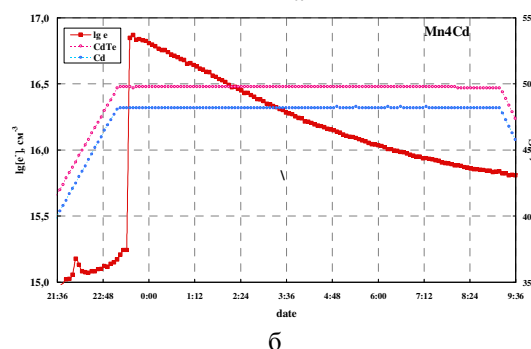
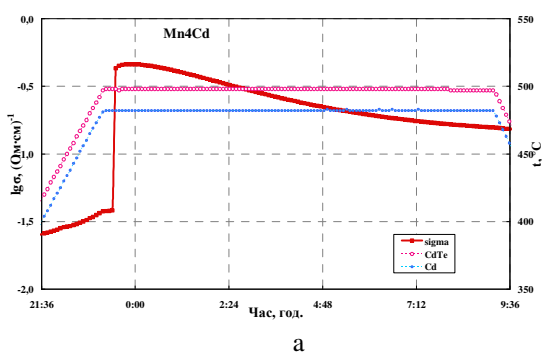


Рис. 6. Часові залежності електричних параметрів зразка Cd(Mn)Te:
а – електропровідності σ ;
б – концентрації електронів $[e^-]$.

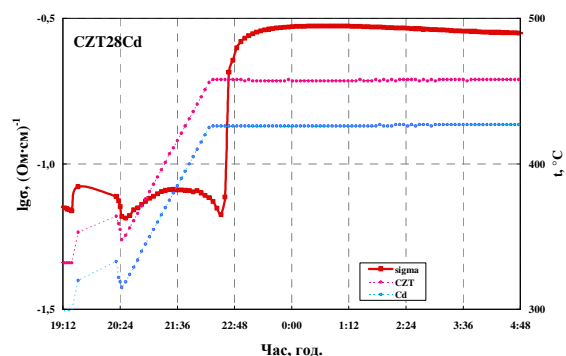


Рис. 7. Часові залежності σ в зразку CZT28

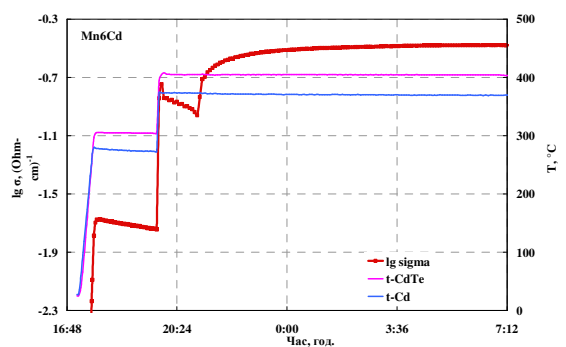


Рис. 8. Часові залежності σ в зразку Mn6

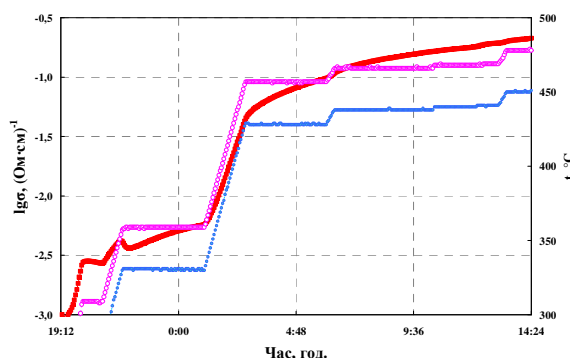


Рис. 9. Часові залежності σ в зразку CZT3

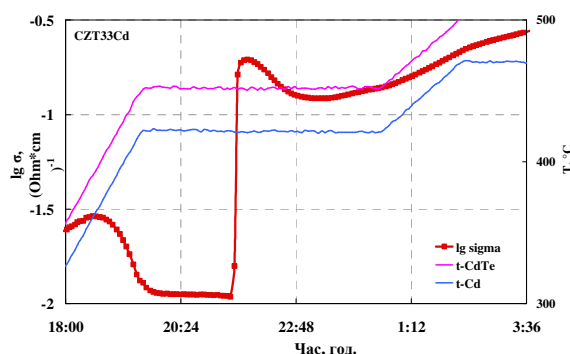


Рис. 10. Часові залежності σ в зразку CZT33

ших згодом починається її спад (рис. 5, 6) або ж зростання σ (рис. 9).

5. В цілому ряді випадків зафіксовані певні аномальні ефекти. Наприклад, на рис. 4а спостерігається незмінне значення питомої

електропровідності, не зважаючи на те, що після прояви ефекту змінювались як температура зразка, так і джерела кадмію. Це могло би бути поясненим тим, що зміна стехіометричних співвідношень в кристалі при цих операціях з температурою не істотно впливає на концентрацію домінуючих електрично-активних домішкових дефектів, що відповідає розробленій гіпотезі появи ефекту. На рис. 10 видно зміну σ з певним мінімумом після досягнення ефекту.

6. Додатково слід зауважити, що стрибок питомої електропровідності кристалу спостерігається (якщо виходити з опрацьованих досі зразків) лише в яких 80-90 % випадків. Можливим поясненням може бути те, що для більшості виміряних кристалів невідома їх термічна передісторія (80 % зразків походять з різних партнерських лабораторій). Дійсно, згідно деяких методик вирощування кристалів з бажаними властивостями, охолодження потрібно проводити за певною програмою, яка звичайно передбачає і тимчасову витримку злитку при температурах 600-900 °C. Можна припустити, що за цей час (хоча би 1-3 години) настає топлення вкраплень зі «розсмоктуванням» домішок, які в них є, і перебіг явища перколяції з більшою або меншою гомогенізацією хімічного складу кристалу.

Для остаточної перевірки запропонованої моделі перетворень в системі кристал-вкраплення потрібно поставити цілий ряд спеціально спланованих експериментів. Адже потребують свого пояснення такі ефекти, як зміна питомої електропровідності кристалу після її «стрибка», причини чого поки неясні. Необхідно зрозуміти також і спостережені ефекти нестабільності виміряних електричних величин до і після ефекту та інше.

Висновок

Проведені масштабні дослідження ефекту «стрибка» електричних параметрів кристалів групи речовин на основі CdTe і аналіз отриманих результатів дозволяє запропонувати ймовірну модель поведінки вкраплень другої фази при термообробці цих кристалах. Ця модель пояснює природу «стрибка» питомої електропровідності кристалу при його ізотермічному відпалі.

Список літератури

1. Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М.: Мир, 654 с., 1969.

2. D. Nobel, Phase equilibria and semi-conducting properties of CdTe, Phil. Res. Repts, v.14, p.361-399, 1959.
3. S. Chern, The Defect Structure and Tracer Self-Diffusion of CdTe, Ph.D. Thesis, University of Southern California, 120 p., 1973.
4. R.C. Whelan, D. Shaw. Evidence of a double ionized native donor in CdTe, Phys. Stat. Sol., v. 29, pp. 145-152, 1968.
5. Chern S.S., The defect structure of CdTe: Hall data, J. Solid State Chem., v.14, p.33-43, 1975.
6. P. Fochuk, O. Panchuk. Experimental identification of the point defects // CdTe and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero- and Nano-structure, Crystal Growth, Surfaces and Applications Book. (editors – R. Triboulet, P. Siffert). p.292-307, 2009.
7. П. Фочук. Дослідження дефектної структури CdTe // Дис. докт. хім. наук, Чернівці, ЧНУ, 187 с., 2006.
8. Наконечний І.Й., Фочук П.М., Панчук О.Е. Дослідження природи точкових дефектів в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe:In$ // Науковий вісник Чернівецького університету, випуск 526: Хімія, с.89-94. 2010.
9. Belas E., M. Bugár R., Grill R. et al, Elimination of Inclusions in (Cd,Zn)Te Substrates by Post-grown annealing // J. Electron. Mater. Vol. 36, №. 8, p. 1025-1030, 2007.
10. J. Shen, D. Aidun, L. Regel and W. R. Wilcox. Effect of Thermal Annealing on the Microstructure of CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals // Mater Sci Eng. v. B16, p. 182-185, 1993.
11. D.A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischen Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischungen aus isotropen Substanzen, Ann. Phys. (Leipzig), v. 24, p.636, 1935.
12. K.T. Chung, A. Sabo, A.P. Pica. Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites // J. Appl. Phys., v.53, 668-77, 1982.
13. G. W. Milton. The Theory of Composites. Cambridge (England): Cambridge University Press, 719 p., 2002.
14. V.V. Kabanov, K. Zagar, D. Mihailovic. «Electrical conductivity of inhomogeneous two component media in two dimensions» // Conduct. Mat. Stat-mechan., 0370065, v.2, 2005.

Summary

Fochuk P., Nakonechny I., Liniova B., Panchuk O.

ABNORMAL AUGMENTATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN CdTe BASED CRYSTALS DURING DURABLE ISOTHERMAL ANNEALING

A hitherto unknown phenomenon was investigated – at durable annealing of CdTe and related crystals under stable thermodynamic conditions at a specific point in time a sharp increase in the electrical conductivity of the sample happens – the conductivity "jump". A qualitative model of the inclusions' behavior at prolonged sample heating is proposed in order to explain the observed experimental peculiarities.

© 2013 Гусяк Н.Б.¹, Кобаса І.М.¹, Стефан Курек²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Краківська політехніка імені Тадеуша Костюшки

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕТИНОВОГО БАРВНИКА НА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ КАЛІЙ ЙОДИДУ

Розроблено нові світлочутливі гетероструктури діоксиду титану з поліметиновими барвниками. Установлено, що вони є ефективними фотокаталізаторами процесу окиснення калій йодиду в умовах опромінювання видимим світлом у водному середовищі. Знайдено та інтерпретовано залежності фотокаталітичної активності гетероструктур від вмісту барвника. Розглянено імовірний механізм і кінетику досліджуваного процесу.

Ключові слова: поліметиновий барвник, гетероструктура, калій йодид, процес окиснення, фотокаталітична активність

Вступ

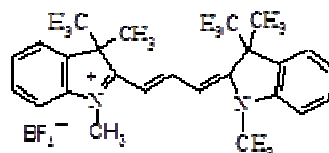
Питання сенсibilізації напівпровідників, зокрема діоксиду титану, до дії світла більш широкого спектрального діапазону займають у фотокаталізі важливе місце. Це пов'язано з тим, що створення ефективних фотокаталітичних систем, які чутливі до дії світла видимої та ближньої ІЧ-смуг спектра, стало би значним кроком на шляху до розв'язання глобальної проблеми перетворення й акумулювання сонячної енергії. Системи такого роду мають перспективи використання для синтезу цінних продуктів і знешкодження токсичних відходів, реєстрації інформації, зокрема з допомогою процесів несрібної фотографії, тощо [1–11].

Згідно з [1, 2] для виконання зазначених вище завдань перспективне створення фотоактивних гетероструктур – „фотокаталітичних блоків”, у яких барвник-сенсibilізатор (Б), нанесений на напівпровідник у потрібній кількості, покривається полімерною плівкою (П), яка запобігає його розчиненню і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Гетероструктури (ГС) такого типу, синтезовані згідно з [2–10], виявилися досить активними в фотокаталітичних процесах розкладу води та знебарвлення барвника метиленового блакитного. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних блоків для проведення інших окисно-відновних реакцій, а також використання інших барвників як компонентів блоків.

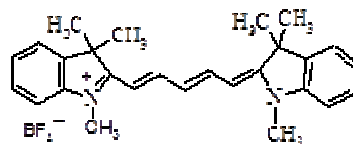
З цієї метою нами досліджені в фотокаталізі окиснення калій йодиду нові гетероструктури на основі діоксиду титану та поліметинових барвників.

Методика експерименту

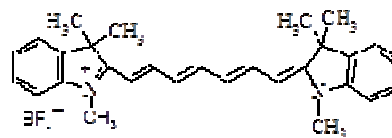
Для одержання світлочутливих гетероструктур П/Б/TiO₂ використані: пірогенний діоксид титану Р25 (Degussa) з площею питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ та поліметинові катіонні барвники типу Б1–Б3, отримані згідно з [11] і полімер поліепоксипропілкарбазол.



Б1



Б2



Б3

Барвники синтезовані працівниками відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. Іщенко О.О. та надані для проведення досліджень.

Гетероструктури, що складаються з барвника та напівпровідника (B/TiO_2), готували шляхом обробки суспензії діоксиду титана спиртовим розчином барвника при кімнатній температурі, після чого суміш залишали до повного випаровування розчинника. Щоб одержані матеріали можна було використати в середовищах, які добре розчиняють барвник, вони захищалися плівкою поліепокси-пропілкарбазолу, яка наносилася із бензенових розчинів цього полімера.

Спектри поглинання метанольних розчинів барвників записані на спектрофотометрії „Oceanoptics” USB 2000+XR. Вимірювання концентрації йонів J_3^- проводили з використанням спектрофотометра Hewlett Packard Aggicent 8433.

Здатність одержаних ГС виконувати функцію редокс-фотокаталізаторів оцінювали за їх впливом на реакцію окиснення калій йодиду, яка у відсутності ГС перебігає дуже повільно. Реакційні суміші, які містили калій йодид і ГС, опромінювали в фотореакторі (рис. 1) в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ- випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт.

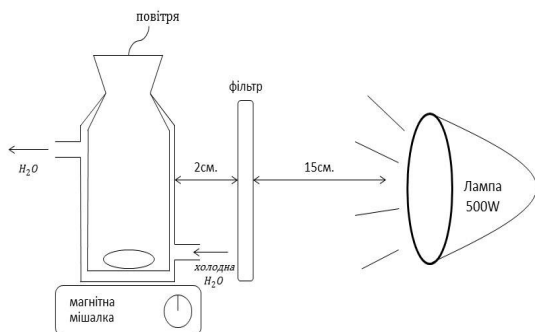


Рис. 1. Схема фотореактора для проведення реакції фотоокиснення калій йодиду

Світло різних спектральних ділянок виділяли за допомогою скляних світлофільтрів ЗС-2 ($\lambda = 480\text{--}590\text{ нм}$), КС-10 ($\lambda > 590\text{ нм}$), КС-17 ($\lambda > 650\text{ нм}$). Усі дослідження проводилися за температури $18\text{ }^\circ\text{C}$, яка підтримувалася за рахунок підводу – відводу до реактора холодної води та в темнових умовах.

Використовували $0,1\text{ М}$ розчин калій йодиду.

Результати та їх обговорення

Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів подані на рис. 2.

Зіставлення спектрів поглинання досліджуваних барвників показує, що максимумами їх

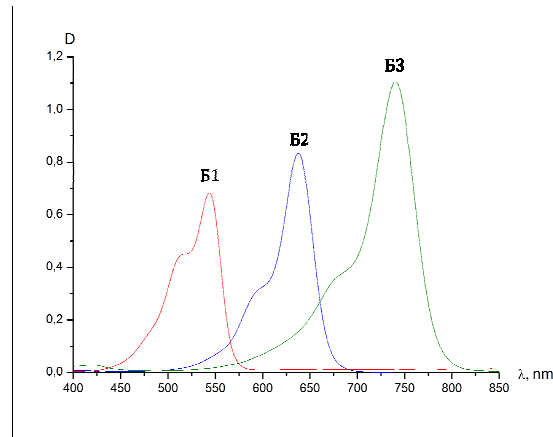


Рис 2. Спектри поглинання барвників Б1, Б2, Б3 у метанольному розчині ($C = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

поглинання зміщуються в довгохвильову область, а саме, збільшення довжини ланцюга симетричних поліметинових барвників на одну вініленову групу призводить до bathochromного зсуву на 100 нм . Одержані експериментальні дані погоджуються з результатами досліджень авторів [12]. У праці [13], встановлено, що довжина поліметинового ланцюга є важливим структурним фрагментом органічних барвників. Збільшення його довжини – один зі способів отримання світлочутливих інтенсивно забарвлених сполук, а закономірності, що пов'язують спектральні властивості барвників з довжиною поліметинового ланцюга, важливі для цілеспрямованого одержання таких сенсibilізаторів. Згідно з [14], у барвників із більшою довжиною поліметинового ланцюга втрати енергії під час електронного збудження менші й розподіляються між великою кількістю π -зв'язків.

Дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші в результаті окиснення калій йодиду (рис. 3) показало, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda = 287\text{ нм}$ і відповідає утворенню йонів J_3^- , зростає зі збільшенням часу опромінення. Імовірно, під час опромінення йони J^- окиснюються до J_2 , який за наявності у розчині надлишкових йонів J^- утворюють J_3^- , що узгоджується з результатами [15].

Інтенсивність поглинання при $\lambda = 287\text{ нм}$ пропорційна концентрації J_3^- йонів, а відповідно й кількості утвореного йоду, величину якої знаходимо зі спектрів поглинання, використовуючи калібрувальний графік, побудований за серією стандартних розчинів.

Кількість утвореного йоду Γ_{KI} у розчині калій йодиду розраховуємо за формулою:

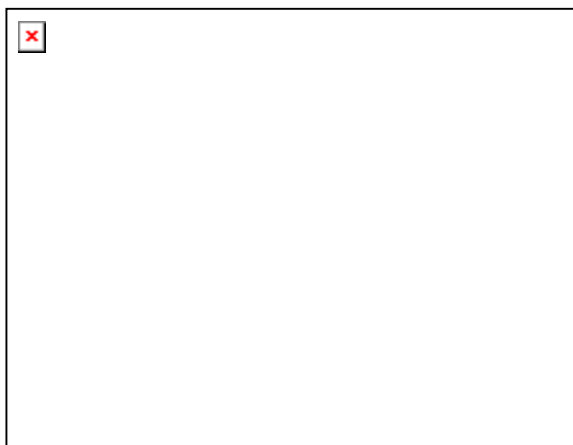


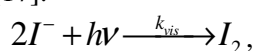
Рис 3. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – ГС П/БЗ/ТіО₂:
1 – без опромінення, 2–6, опромінення протягом 10, 30, 50, 70 і 100 хв відповідно

$$r_{KI} = \frac{[I]_{abs} - [I]_{abs.in}}{[I]_{abs.max} - [I]_{abs.in}}$$

де: $[I]_{abs.in}$ та $[I]_{abs.max}$ – оптична густина при $\lambda = 287$ нм перед опроміненням та після встановлення рівноважної концентрації J_3^- йонів у розчині, відповідно.

Для розуміння маршруту перебігу реакції окиснення калій йодиду, який відбувається без та за наявності опромінювання, варто розглянути механізм і кінетику утворення J_2 . Автори [16], досліджуючи процес окиснення калій йодиду за наявності кисню й озону, стверджують, що присутність йонів JO_3^- у розчині є результатом утворення йоду в присутності води. Однак жодна реакція між киснем і КІ не відбувається за відсутності опромінення. Присутній у розчині озон сприяє утворенню реакційно здатних частинок – водневого та гідроксильного радикалів ($H^\bullet$ та $OH^\bullet$) з наступним утворенням інших окиснювальних частинок, таких як гідроген пероксид ($HO_2^\bullet$). Останній може реагувати з калій йодидом і призводити до збільшення кількості йоду.

Ефективність перебігу реакції утворення йоду зростає лінійно з часом опромінення, що вказує на нульовий порядок реакції. Під дією опромінення електрони переходять з основного стану у збуджений у молекулі калій йодиду, що призводить до утворення радикалу $I^\bullet$, який реагує з іншими I^- з утворенням молекули йоду, що узгоджується з описаним механізмом [17]:



де k_{vis} константа швидкості реакції, $h\nu$ – кількість світлового опромінення.

Автори [18] спостерігали експоненційне зростання кількості утвореного йоду від часу опромінення розчину, що вказує на реакцію псевдо першого порядку. У цьому випадку швидкість реакції окиснення калій йодиду може бути описана рівнянням [19]:

$$V_{I_2,vis} = k_{vis} I_{abs},$$

де: I_{abs} та k_{vis} – кількість поглинутих фотонів на одиницю об'єму розчину та константа швидкості реакції першого порядку, відповідно.

Звичайно, кількість випромінюваного світла не може дорівнювати кількості його поглиненого речовиною, навіть при постійному механічному перемішуванні в фотохімічній реакційній системі. Поглинання світлового випромінювання набагато інтенсивніше біля стінок реактора. Тому число фотонів, поглинутих одиницею об'єму розчину, залежить від одиниці об'єму та поверхні світлового опромінення, вказуючи на неоднорідність фотохімічної реакції.

Об'єм розчину $V = S \cdot l$, де S – площа поверхні, яка опромінена світлом, l – відстань від джерела світла до розчину. Якщо поглинене світло дорівнюватиме випроміненому в одиниці об'єму розчину Vdl ($Vdl = Sdl$; де l – довжина шляху світла), кількість фотонів поглинутих на одиницю об'єму виражається [20]:

$$I_{abs,l} = \frac{(I_{l,0} - I_{l,t})S}{Sdl} = I_{l,0}\alpha[KI],$$

де: $I_{l,0}$, $I_{l,t}$ – інтенсивність світла при довжині шляху l та $l+dl$ відповідно і $\alpha[KI]$ – коефіцієнт адсорбції розчину калій йодиду певної концентрації відповідно. У неомогенних системах, густина фотонів може зростати експоненційно з довжиною шляху світла l . Інтенсивність світла може бути виражена як:

$$I_{l,0} = I_0 \exp(-\alpha[KI]l).$$

Отже, швидкість реакції утворення йоду під дією світлового випромінювання може бути описана виразом:

$$V_{I_2,l} = k_{vis} I_{abs,l} = k_{vis} I_0 \alpha[KI] \exp(-\alpha[KI]l).$$

У даній реакційній системі кількість утвореного йоду пропорційна до кількості калій йодиду, витраченого в реакції. Тому концентрація калій йодиду може бути описана як залежність від часу опромінення:

$$[KI] = [KI]_0 - A[I_2],$$

де: $[KI]_0$ початкова концентрація калій йодиду, $[I_2]$ кількість утвореного йоду внаслідок перебігу реакції, A – коефіцієнт пропорційності.

Отже, швидкість фотохімічної реакції зменшується експоненційно зі зростанням кількості йоду.

З іншого боку, фотохімічна реакційна система за умови доброго перемішування може розглядатися як гомогенна система. У цьому випадку кількість поглинених фотонів кожною частинкою приймаємо однаковою, і тоді кількість фотонів, поглинених одиницею об'єму, визначаємо згідно з рівнянням [21]:

$$I_{abs} = \frac{(I_0 - I)S}{SL} = I_0 \alpha [KI],$$

де: I та I_0 – інтенсивність поглиненого і падаючого світла, відповідно.

Швидкість реакції окиснення калій йодиду в гомогенній системі може бути подана:

$$v_{I_2,vis} = k_{vis} I_0 \alpha [KI].$$

Відповідно, взаємозв'язок між швидкістю реакції та кількістю утвореного йоду може бути описаний як:

$$v_{I_2,vis} = k_{vis} I_0 \alpha [KI]_0 - A k_{vis} I_0 \alpha [I_2],$$

тобто швидкість фотохімічної реакції зростає лінійно зі збільшенням кількості йоду.

Дослідження процесу окиснення калій йодиду за участі діоксиду титану та гетероструктур на його основі показало (рис. 4, кр. 1), що при опроміненні реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – TiO_2 протягом 50 хв, кількість йоду, яка утворилася, – незначна. Додавання до реакційної суміші замість діоксиду титану ГС П/Б1/ TiO_2 призводить до

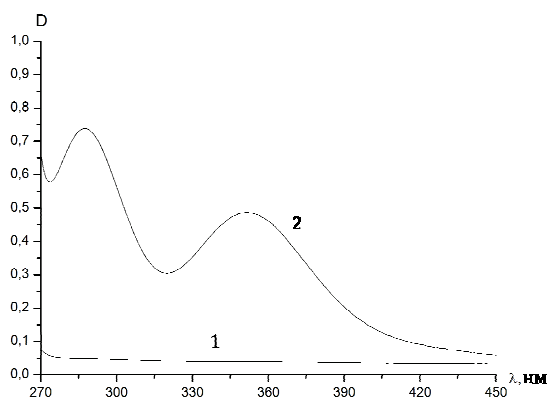


Рис. 4. Спектри поглинання розчинів під час окиснення калій йодиду у присутності: 1 – TiO_2 , 2 – гетероструктури П/Б3/ TiO_2 . Час опромінення 80 хв.

значного зростання кількості йоду (рис. 4, кр.2). Природно, що TiO_2 може каталізувати фотопроцес тільки під дією УФ випромінювання ($\lambda = 390\text{--}400$ нм), тоді як ГС П/Б1/ TiO_2 під час опромінення реакційної суміші видимим світлом. Процес окиснення калій йодиду, який при цьому відбувається, є результатом дії гетероструктур. Дослідження показали, що під час заміни ГС на TiO_2 реакція практично не проходить.

Швидкість реакції окиснення калій йодиду, величину якої використовували для кількісної характеристики фотокаталітичної активності гетероструктур, визначали, розраховуючи коефіцієнт нахилу прямої у програмі Excel (рис. 5).

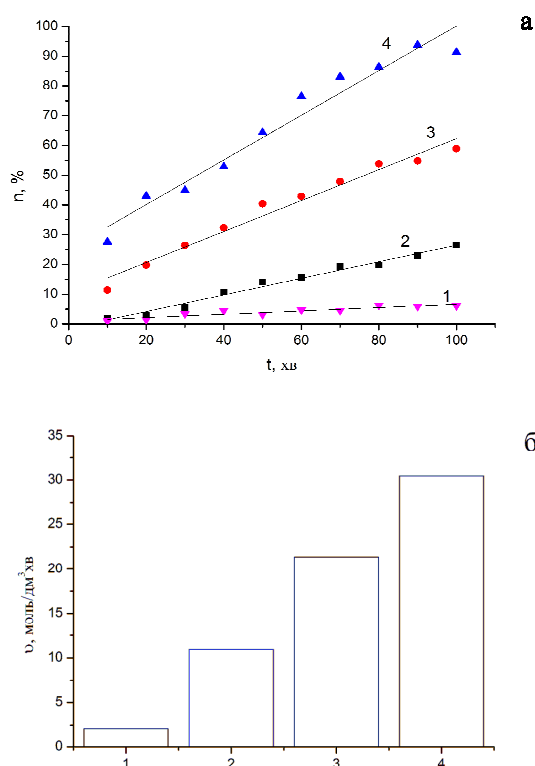


Рис. 5. Кількість (а) і діаграма швидкості (б) утворення йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/ TiO_2 , 2 – П/Б1/ TiO_2 , 3 – П/Б2/ TiO_2 , 4 – П/Б3/ TiO_2

Дослідження впливу природи поліметинового барвника у складі ГС на кількість утвореного йоду внаслідок фотокаталітичного окиснення калій йодиду показало, що вона пропорційна довжині поліметинового ланцюга (рис. 6).

Зіставлення швидкості реакції та кількості утвореного йоду показує, що барвник сенсibilізує фотокаталізатор до дії видимого світла, яке не поглинається TiO_2 . При цьому зі зростанням вмісту барвника, яке призводить

до повнішого поглинання світла джерела, кількість утвореного йоду підвищується. Наступне падіння його при збільшенні кількості барвника, можливо, пов'язане з утворенням менш світлочутливих асоціатів або ж з утрудненням міграції електрона на межу поділу, де відбувається його взаємодія з каталізатором.

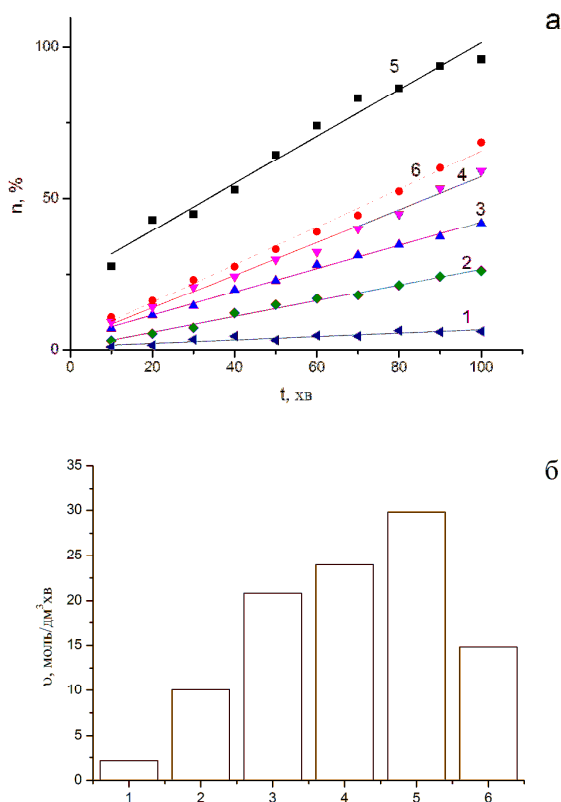


Рис. 6. Кількість (а) і діаграма швидкості утворення йоду в реакції окиснення калій йодиду (б) залежно від концентрації барвника в гетероструктурі П/БЗ/ТiO₂ (мг/г): 1 – П/ТiO₂; 2 – 0,019; 3 – 0,094; 4 – 0,188; 5 – 0,94 і 6 – 1,88

Схема реакції фотокаталітичного окиснення калій йодиду з утворенням йоду подана на рис. 7.

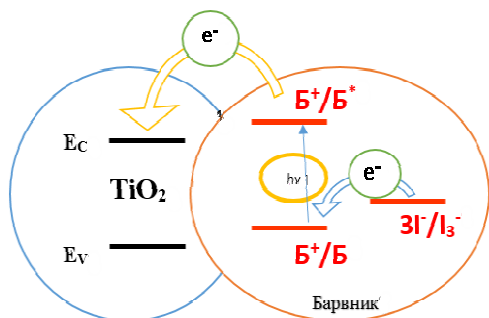
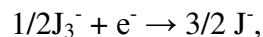
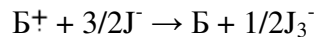
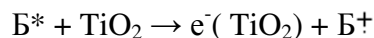
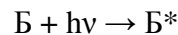


Рис. 7. Схема реакції за участі ГС ТiO₂/Б/ПЕПК та калій йодиду у водному розчині

Імовірна схема реакції окиснення калій йодиду:



що угоджується з результатами отриманими авторами [22].

Висновки

Створені нові гетероструктури, що складаються з TiO₂, поліметинового барвника-сенсibilізатора та поліепоксипропілкарбазолу. Показано, 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 застосовуватись із використанням різних за природою барвників-сенсibilізаторів.

Список літератури

1. Крюков А. И. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 175–191.
2. Сенсibilизация сульфида кадмия цианиновыми красителями в фотокаталитических процессах получения водорода. / С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н. Ф. Губа [и другие] // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 370–374.
3. Кобаса И. М. фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианиновым красителем и полиепоксипропилкарбазолом / И. М. Кобаса // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 46–49.
4. Kobasa I. M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole / I. M. Kobasa // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, № 2. – P. 276–280.
5. Kobasa I. M. Sensitizing of Semiconducting Photocatalysts by Cyanine Pigment with Two

- Conjugated Chromophors / I. M. Kobasa, I. V. Kondratyeva // Polish. J. Chem. – 2008. – Vol. 82, № 8. – P. 1639–1648.
6. Synthesis and properties of new TiO_2 -containing systems for photodegradation of organic substances / G. A. Voronova, M. P. Fedotova [and others] // Book of Abstract of Sixth International Conference on Inorganic Materials. Dresden: Elsevier. – 2008. – P. 3–75.
 7. Полупроводниковые фотокаталитические системы для получения молекулярного водорода при действии видимого света / А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 199–222.
 8. Kobasa I. TiO_2 /biscyanine and CdS /biscyanine heterostructures – influence of the structural composition on the photocatalytic activity / I. Kobasa, I. Kondratyeva, L. Odosiy // Canadian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 88, №7. – P. 659–666.
 9. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO , ZrO_2 and SiO_2 // I. Kobasa, I. Kondratyeva, N. Husyak / Functional Materials Letters. – 2010. – Vol.3, №4. – P. 233–236.
 10. Gusiak N. Organic dye sensitizers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / Nataliia Gusiak, Igor Kobasa, Stefan S. Kurek // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2011. – Vol. 108, № 20. – P. 59–73.
 11. Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А. А. Ищенко // Усп. химии. – 1991. – Т. 60, № 8. – С. 1708–1743.
 12. Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/ SiO_2 and poly(1-naphthylamine)/ TiO_2 : Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye / Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, Young Soon Kim, Hyung Shik Shin // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Vol. 103, № 1–2. – P. 136–142.
 13. Nakata K. TiO_2 photocatalysis: Design and applications / K. Nakata, A. Fujishima // Journal of Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – Vol. 13, № 3. – P. 169–189.
 14. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
 15. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
 16. Мейсон С. Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул / С. Ф. Мейсон // Химия синтетических красителей [Под ред. К. Венкатарамана]. – Л.: Химия, 1974. – Т. 3. – С. 1817–1869.
 17. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system / S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome // Ultrason. Sonochem.. – 2003. – Vol. 10, № 3. – P. 149–156.
 18. Reactive up take of ozone on solid potassium iodide / M. A. Brown, J. T. Newberg, M. J. Krisch [and others] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 14. – P. 5520–5525.
 19. Schlöowitz A. M. State-specific production of electronically excited potassium atoms in the ultraviolet photolysis of KI / A. M. Schlöowitz, J. R. Wiesenfeld // J. Phys. Chem.. – 1983. – Vol. 87, № 12. – P. 2194–2198.
 20. Sonolytic photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions / C. Berberidou, I. Poullos, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos // App. Catal. B: Environ.. – 2007. – Vol. 74, № 1–2. – P. 63–72.
 21. Coxon J.M., Halton B Organic photochemistry / James Morris Coxon, Brian Halton. – London, Cambridge University Press, 1974. – 196 p.
 22. Smestad G. P. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter / Greg P. Smestad, Michael Gratzel // J. Chem. Ed.. – 1998. – Vol. 75, № 6. – P. 752–756.

Summary

Gusiak N.B. Kobasa I.M. , Kurek S.

AN INFLUENCE OF THE POLYMETHINE DYE NATURE ON PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE TITANIUM DIOXIDE BASED HETEROSTRUCTURES IN THE REACTION OF POTASSIUM IODIDE OXIDATION

New light-sensitive heterostructures of titanium dioxide with polymethine dyes have been developed and their high efficiency in the aqueous-phase photocatalytic oxidation of potassium iodide under the visible light irradiation was found. The dependencies of the photocatalytic activity of the heterostructures on the dye content have been found and interpreted. Possible mechanism and kinetics of this process were analyzed.

Kew words: polymethine dye, heterostructure, potassium iodide, oxidation process, photocatalytic activity

© 2013 Іваніцька В.Г., Комінко Г.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ CdTe РІЗНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ ОРІЄНТАЦІЇ З РОЗЧИНАМИ I₂–HI

Вивчено основні закономірності процесу хімічного травлення поверхні орієнтованих у різних кристалографічних напрямках монокристалів CdTe розчинами йоду в йодидній кислоті. Побудовано концентраційні залежності швидкості травлення. Одержано залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від часу витримки травильних розчинів, а також від ступеня їх розведення. Показано високу стабільність розчинів у часі при збереженні високих якісних характеристик травленої поверхні. Оптимізовано склади травників на основі системи I₂–HI, що можуть бути використані для хіміко-динамічного полірування CdTe і твердих розчинів на його основі.

Ключові слова: полірування, хімічне травлення, поверхня, кристалографічна орієнтація.

Оптимізація технологічних процесів виробництва напівпровідникових приладів і використання з цією метою матеріалів із необхідними фізико-хімічними властивостями залишається актуальною проблемою на сучасному етапі розвитку напівпровідникового матеріалознавства. Сполуки A^{III}B^{VI} досить перспективні у цьому плані. Зокрема, CdTe застосовується як матеріал для виготовлення сонячних елементів, детекторів іонізуючого випромінювання, елементів ІЧ- та нелінійної оптики, підкладок для епітаксійного нарощування шарів Cd_xHg_{1-x}Te тощо [1]. Для формування якісних металічних контактів із високою адгезією в технології напівпровідникових приладів основною вимогою є підготовка високоякісної стехіометричної поверхні напівпровідникових пластин. Вивчення якості контактів, що має на меті вдосконалення інтерфейсу між металом та напівпровідником, включає дослідження різноманітних методів підготовки поверхні кристалів.

Відомо, що розчини галогенів у різних органічних розчинниках часто застосовуються як окиснюючі агенти в процесі поліруючого травлення поверхні напівпровідникових сполук. Традиційно для виробництва робочих елементів приладів сучасної мікроелектроніки монокристалічні пластини CdTe і Cd_{1-x}Zn_xTe піддають хіміко-механічному поліруванню та травленню бром-метанольними розчинами чи іншими розчинами на основі брому. Відомо, що використання таких травників призводить до незначного окиснення поверхні і забруднення її карбоном та бромом, які залишаються на поверхні навіть після ретельної її відмивки [2; 3]. Крім того, травлення кристалів CdTe і його твердих розчинів бромними травниками

супроводжується селективним видаленням Cd²⁺ (Zn²⁺), внаслідок чого одержана поверхня залишається збагаченою на Te [4; 5].

Молекулярний йод і йодовмісні сполуки широко використовуються як активні компоненти поліруючих травильних композицій для обробки поверхні напівпровідникових сполук III–V, але для сполук II–VI вони поки що не знайшли широкого застосування. В ряду хлор – бром – йод останній має найменше значення редокс потенціалу, що пояснює його м'якшу дію щодо поверхні напівпровідника. З цієї причини, йод є прийнятним компонентом для створення травильних композицій, що володіють незначними швидкостями взаємодії із поверхнею зразків і виявляють поліруючий ефект щодо неї.

Водні розчини KIO₃ у поєднанні з лактатною та цитратною кислотами були застосовані для хімічного полірування монокристалів Cd_{1-x}Zn_xTe в роботі [6]. Порівняння поверхневих характеристик зразків травлених бром-метанольним травником і розчинами на основі KIO₃ виявило, що останні меншою мірою змінюють стехіометрію кристала і швидкість поверхневої рекомбінації носіїв заряду, тоді як по інших параметрах не поступаються стандартному травленню бромом.

Електронно-зондовий мікроаналіз поверхні CdTe, обробленої йодовмісними (I₂–диметилформамід) і йодовиділяючими (H₂O₂–HI–C₂H₂O₄) розчинами, показав, що поверхневі шари монокристала зберігають його стехіометрію з атомним співвідношенням [Cd]/[Te], близьким до 1 [7–9].

З метою підвищення розчинності галогенів і створення травильних композицій зі значно ширшим концентраційним інтервалом,

органічні розчинники часто замінюють на водні розчини галогеноводневих кислот. Розчинення йоду в йодидній кислоті супроводжується хімічною взаємодією, відповідно до якої утворюються гомоядерний комплекс $(HI(I_2)_n)^+$, де $n = 1-4$). Інколи до розчинів травників вводять спеціальні додаткові компоненти (водні розчини органічних кислот), що дають можливість регулювати швидкість травлення і сприяють посиленню поліруючого ефекту травильних композицій. Аніони органічних кислот утворюють стійкі комплексні сполуки із продуктами взаємодії напівпровідникового кристала з травником і, таким чином, зводиться до мінімуму можливість утворення плівки малорозчинних продуктів реакції на поверхні кристала. Для зменшення швидкості травлення і з метою посилення поліруючої здатності травильних розчинів до їх складу інколи вводять компоненти, що мають високу в'язкість (етиленгліколь, гліцерин).

Зауважимо, що наявна в літературі інформація про використання I₂–HI розчинів для травлення поверхні напівпровідникових сполук A^{III}B^{VI} досить обмежена, а даних про застосування вищевказаної травильної композиції для обробки поверхні орієнтованих зразків CdTe не виявлено.

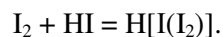
В цій роботі проведено дослідження хімічної взаємодії поверхні монокристалічних зразків CdTe (111)A, (111)B, (110), (100) із розчинами йодовмісної травильної композиції I₂–HI, модифікованими водними розчинами цитратної кислоти (C₆H₈O₇) та сумішшю цитратної кислоти і етиленгліколю. Основною метою роботи було вивчити кінетичні закономірності взаємодії різноорієнтованих кристалів CdTe із розчинами вищевказаної травильної композиції, поліруючі властивості якої роблять її перспективною для застосування в галузі технології напівпровідникових матеріалів.

Експериментальна частина

Для дослідження використані монокристалічні зразки CdTe, вирізані зі злитків, вирощених методом Бріджмена, і орієнтованих рентгенівським методом уздовж кристалографічних напрямків [111]A, [111]B, [110], [100]. Зразки із площею поверхні приблизно 5×5 мм і товщиною 1,5 мм спочатку були механічно поліровані на синтетичному полірувальнику. Порушений механічним поліруванням шар товщиною 40–50 мкм видаляли

попереднім травленням у розчині того ж складу, в якому проводилось подальше дослідження. Підготовлені зразки були наклеєні неробочою стороною на кварцові підкладки і поміщені в тефлоновий тримач пристрою для хіміко-динамічного полірування (ХДП). Швидкість обертання диска вказаного пристрою змінювалася в межах від 30 до 120 об./хв. Розчинення проводилось у відтворюваних гідродинамічних умовах. Швидкість травлення визначалась за зменшенням товщини зразків за допомогою багатообертового годинникового індикатора МИГП із точністю ±0,5 мкм. Одночасно обробляли два або три зразки, похибка вимірювань товщини зразків не перевищувала 5 %.

Для приготування травильних розчинів було використано: 57 %-ний водний розчин йодидної кислоти ($\rho = 1,69$ г/мл), кристалічний йод, 40 %-ний водний розчин цитратної кислоти, етиленгліколь ($\rho = 1,114$ г/мл) (усі реактиви марки ч.д.а.). Перед травленням всі розчини витримувались протягом 120 хв для досягнення рівноважного стану хімічної реакції між вихідними компонентами травника:



Взаємодія йоду з кислотою відбувається достатньо швидко і при змішуванні компонентів травника він зразу ж набуває темно-коричневого кольору. Розігрівання реакційної суміші не спостерігається, що значно полегшує процес її приготування.

Після травлення всі зразки промивались 1 н. розчином натрій тіосульфату до повного відновлення молекулярного йоду і видалення його з поверхні зразків у вигляді йодид-йону, після цього трикратно промивались дистильованою водою і висушувалися спрямованим потоком повітря.

Мікроструктурні дослідження поверхні зразків проводили з використанням оптичного мікроскопа Leitz Laborlux 12HL із вмонтованою цифровою відеокамерою Leica. Шорсткість травленої поверхні зразків визначали за допомогою безконтактного 3D поверхневого профілографа New View 5022 (Zygo, USA).

Результати та їх обговорення

Основними факторами, що визначають хід і результати процесу травлення, є природа

кристала, температурні умови, склад травильного розчину. В даній роботі для досліджень був вибраний концентраційний інтервал розчинів, для яких швидкість травлення не дорівнювала нулю і зберігалась гомогенність, а саме: 1-19 мас. % I₂ в HI.

Залежність швидкості травлення зразків CdTe різної кристалографічної орієнтації від концентрації йоду в йодидній кислоті зображена на рис. 1.

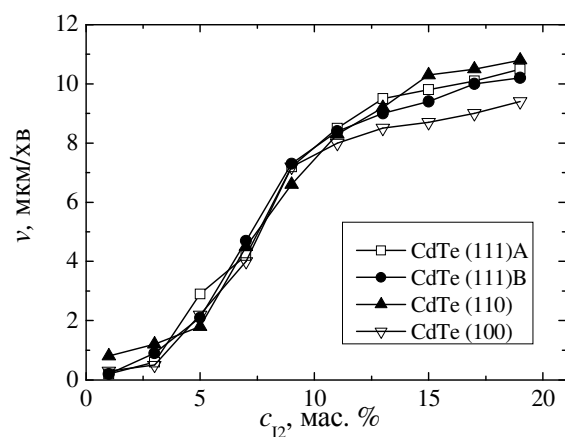


Рис. 1. Концентраційна залежність швидкості розчинення (v) CdTe з різною орієнтацією поверхні в розчинах I₂ – HI при 293 K та швидкості обертання диска 84 хв⁻¹

Як видно з рисунка, при збільшенні вмісту йоду в складі травників від 1 до 19 мас. % швидкість травлення зразків зростає від 0,2 до 10,8 мкм/хв. Одночасно зі збільшенням концентрації розчинів спостерігається посилення їх поліруючої дії щодо поверхні зразків. Так, розчини, що містять до 7 мас.% йоду, не виявляють поліруючих властивостей, тоді як травники, вміст йоду у яких перевищує 7 мас.%, дають можливість отримати високоякісну поліровану поверхню кристалів, що було підтверджено результатами мікроструктурного і профілографічного аналізів. Зазначимо, що одержана концентраційна залежність не виявляє суттєвої анізотропії в процесі травлення зразків CdTe різних кристалографічних орієнтацій. У розбавлених розчинах (до 12 % I₂ в HI) всі площини розчинялися практично з однаковою швидкістю, тоді як у більш концентрованих розчинах спостерігалась наступна залежність швидкостей травлення зразків CdTe (v) від орієнтації їх поверхні:

$$v \text{ CdTe (100)} < v \text{ CdTe (111)B} < v \text{ CdTe (111)A} < v \text{ CdTe (110)}.$$

Важливою, з технологічної точки зору, властивістю травильних розчинів є їх стабільність. В даній роботі була досліджена залежність швидкості травлення та залежність якісних характеристик обробленої поверхні від часу зберігання травників. З цією метою зразки CdTe всіх досліджуваних орієнтацій були травлені хіміко-динамічним методом розчинами із поліруючої області розробленої травильної композиції, витриманими протягом 2, 24, 72 і 120 годин після приготування. Одержана залежність швидкості травлення поверхні (110) CdTe від концентрації розчинів із різним терміном зберігання показана на рис. 2. Для зразків всіх інших досліджуваних орієнтацій вказана залежність була аналогічною.

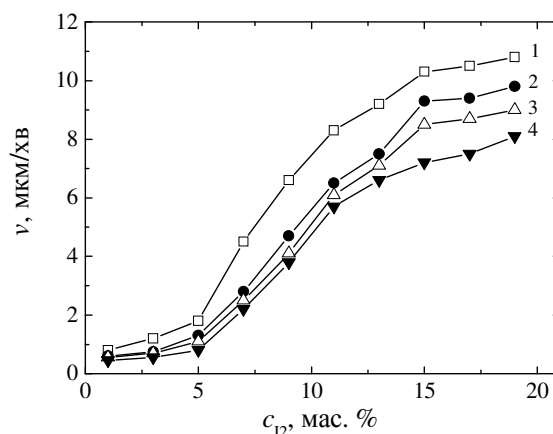


Рис. 2. Залежність швидкості травлення CdTe (110) від концентрації йоду в розчинах системи I₂–HI, витриманих протягом 2 (1), 24 (2), 72 (3) і 120 (4) годин ($T = 273 \text{ K}$, $\gamma = 84 \text{ хв}^{-1}$)

Підкреслимо той факт, що зберігання травників при кімнатній температурі не призводить до помітного зменшення швидкості травлення зразків. Незначне зниження швидкості травлення спостерігається в початковий період часу для більш концентрованих розчинів, тоді як подальша витримка травників практично не впливала на швидкість травлення зразків ні в розведених, ні в концентрованих розчинах I₂ в HI. Показано, що зберігання травників не спричинює втрати їх поліруючих властивостей.

Відомо, що найбільший інтерес з точки зору одержання високоякісної плоско-паралельної полірованої поверхні напівпровідникових матеріалів мають травильні розчини із мінімальною швидкістю травлення. Існує кілька способів зменшення швидкості взаємодії між поверхнею кристала і розчином

травника. Одним із найбільш прийнятних і ефективних із них є зменшення концентрації активного компонента в складі розчину. З цією метою із дослідженого концентраційного інтервалу розчинів I₂-HI вибрано склад, який виявив найбільш ефективну поліруючу дію щодо поверхні кадмій телуриду, т. зв. базовий розчин (БР). Концентрацію йоду у ньому зменшували шляхом поступового додавання до нього 40 %-ного водного розчину цитратної кислоти і суміші цитратної кислоти з етиленгліколем у співвідношенні 1:1. Залежність швидкості травлення CdTe від складу модифікованої травильної композиції демонструє рис. 3.

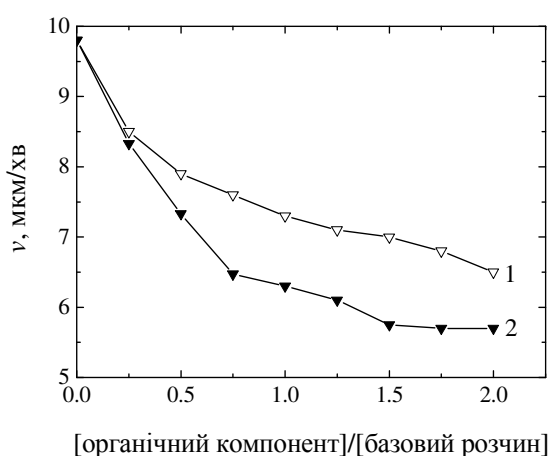


Рис. 3. Залежність швидкості травлення поверхні CdTe (111)A від співвідношення вмісту базового травника (БТ) і розчинів цитратної кислоти (1) та цитратної кислоти з етиленгліколем (2)

Як видно із рисунка, зменшення концентрації активного компонента призводить до значного зменшення швидкості травлення. Крім того, аналіз одержаної залежності дозволяє зробити висновок, що додавання етиленгліколю до розчинів дає можливість додатково зменшити швидкість розчинення зразків у порівнянні із травниками, модифікованими тільки розчином цитратної кислоти. Вказана залежність може бути наслідком зростання в'язкості травильного розчину при введенні в нього етиленгліколю. Необхідно зазначити, що високоякісна полірована поверхня зразків одержана в розчинах, у яких об'ємне співвідношення БР і органічного компонента знаходилося в межах від 1:0 до 1:1,5. Подальше зростання вмісту органічного компонента спричинювало значне погіршення якісних характеристик травленої поверхні.

Методом профілографічного аналізу доведено позитивний вплив розведення базового розчину сумішшю цитратної кислоти і етиленгліколю на зменшення значень шорсткості поверхні напівпровідникового кристала. На рис. 4 показана мікроструктура поверхні і результати виміру шорсткості зразка CdTe (111)B після ХДП у розчині, для якого об'ємне співвідношення БР:орг. компонент відповідало 1:1.

На рисунку 4 у лівому верхньому куті показано результати статистичної обробки експериментальних даних, одержаних при дослідженні поверхні кристала площею

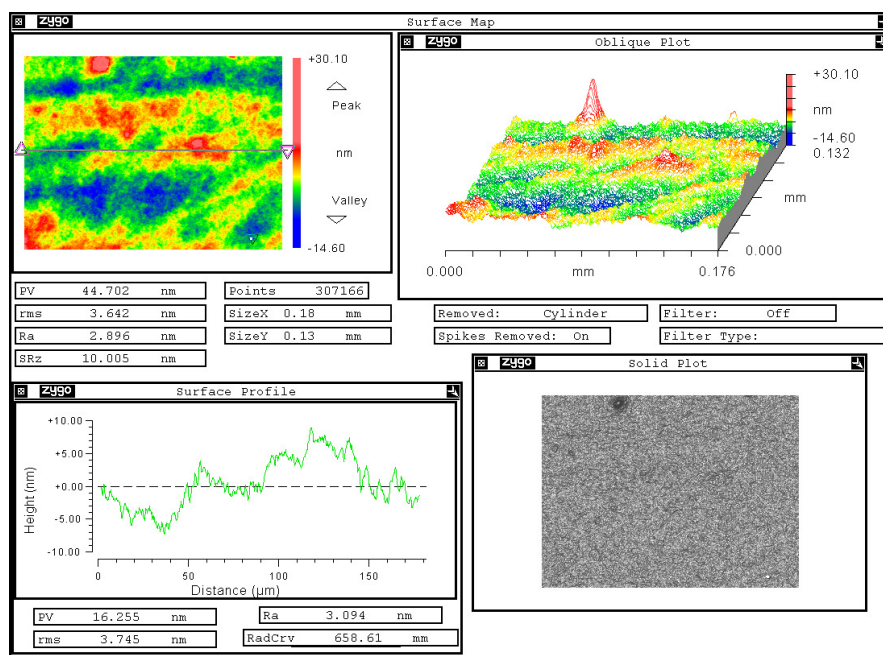


Рис. 4. Шорсткість та мікроструктура поверхні зразка CdTe (111)B, обробленого розчином БР:орг. компонент у співвідношенні 1:1

0,176×0,132 мм на безконтактному тривимірному профілографі, що діє по принципу скануючого білого світла. Значення середньарифметичного відхилення профіля (Ra) вказаної площі дорівнює 2,896 нм. Цей же параметр, розрахований для довільно вибраної січної (лівий нижній кут рисунка 4), має значення 3,094 нм. У правому верхньому куті рисунка 4 показано модель дослідженої площі із визначенням максимально позитивного та максимально негативного відхилення від середнього значення профіля. Зображення мікроструктури поверхні міститься у правому нижньому куті рисунка. Одержані дані підтверджують, що обробка зразків CdTe оптимізованими розчинами дає можливість одержати поверхню досить високої якості, шорсткість якої не перевищує 4 нм.

Низькі значення швидкостей травлення монокристалів CdTe всіх досліджуваних орієнтацій в розчинах I₂ – HI, висока якість поверхні зразків, висока стабільність розчинів розробленої травильної композиції дозволяють рекомендувати такі розчини для хімічного полірування поверхні CdTe і для контрольованого видалення тонких шарів з поверхні монокристалів при збереженні високої якості полірування.

Висновки

Досліджено процес взаємодії монокристалічного CdTe різної орієнтації з йодовмісними розчинами I₂ – HI та оптимізованими водним розчином цитратної кислоти і етиленгліколю розчинами вищевказаної травильної композиції. Доведена висока стабільність розчинів у часі. Одержані концентраційні залежності швидкості травлення зразків розчинами йоду в йодидній кислоті та модифікованими розчинами вказують на можливість застосування різних складів розробленої травильної композиції для контрольованого видалення матеріалу, травлення тонких шарів і плівок, фінішного полірування поверхні CdTe різної орієнтації. Висока якість такої обробки доведена методами мікроструктурного і профілографічного аналізів.

Список літератури

1. Limousin O. Characteristics of both carriers with polarization in diode-type CdTe X-ray detectors // Nucl. Instrum. Methods. – 2003. – Vol. 504. – P. 24–37.
2. Hage-Ali M., Stuck R., Saxena A.N., Siffert P. Studies of CdTe surfaces with secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering and ellipsometry // Appl. Phys. – 1979. – Vol. 19, № 1. – P. 25–33.
3. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1451–1455.
4. Kotina M. I., Tukhkonen L. M., Patsekina G. V., Shchukarev A. V., and Gusinskii G. M. Study of CdTe etching process in alcoholic solution of bromine // Semicond. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 13, № 2. – P. 890–894.
5. Szczerbakow A., Domagala J., Rose D., Durose K., Ivanov V. Yu., Omeltchouk A. R. Structural defects and compositional uniformity in CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe crystals grown by a vapour transport technique // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 191, № 4. – P. 673–678.
6. Galkina O.S., Grebenyuk N.N., Dobrotvorskaya M.V., Komar V.K., Nalivaiko D.P. and Chugai O.N. New compositions for chemical polishing of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals // Functional Materials. – 2002. – Vol. 9, № 3. – P. 463–467.
7. Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. Особенности растворения CdTe, твердых растворов Zn_xCd_{1-x}Te и Cd_xHg_{1-x}Te в травильных смесях системы I₂–ДМФА // Журн. неорг. химии. – 2004. – Т. 49, № 10. – С. 1750–1754.
8. Томашик З.Ф., Окрепка Г.М., Томашик В.М., Гуменюк О.Р. Хіміко-динамічне полірування монокристалів CdTe та Cd_{1-x}Zn_xTe травниками H₂O₂–HI–оксалатна кислота // Вопросы химии и химтехнологии. – 2007. – Т. 6. – С. 55–58.
9. Томашик В.Н., Сава А.А., Томашик З.Ф. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с растворами HI:HNO₃:H₂O // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 49–52.

Summary

Ivanitska V.G., Kominko G.M.

CHEMICAL INTERACTION OF DIFFERENT ORIENTED CdTe WITH I₂–HI SOLUTIONS

The character of chemical interaction of different oriented CdTe single crystals with solutions of iodine–hydroiodic acid system in reproducible hydrodynamics condition has been studied. Dissolution rate versus concentration plots are plotted. Regions of polishing and unpolishing solutions were determined. The influence of solution storage time and etchants dilution on the semiconductor crystal etching rate was shown. By the means of metallography and profilography analyses the series of etchant compositions for polishing treatment of different oriented cadmium telluride surfaces were optimized. It is shown that solutions I₂–HI can be used with the purpose of the chemical-dynamical polishing (ChDP) of cadmium telluride and based on it solid solutions.

Key words: polishing, etching, surface, orientation.

© 2013 Канак А.І., Копач О.В., Левчук Є.В., Фочук П.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ ВПЛИВУ ТИСКУ ПАРИ Cd НА ПАРАМЕТРИ ТОПЛЕННЯ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ CdTe

Проведено дослідження параметрів фазових переходів стехіометричного CdTe під контрольованим тиском пари Cd на спеціально сконструйованій автоматизованій прецизійній установці диференційно-термічного аналізу. Досліджено вплив тиску пари Cd на процеси плавлення та кристалізації CdTe. Встановлено вплив тиску пари Cd на параметри додаткових ендотермічних ефектів під час топлення CdTe. Зокрема, при тиску пари Cd ~ 5 атм. додаткові ендотермічні ефекти вже не проявляються, що свідчить про зміну механізму топлення CdTe. Отримані дані порівняно з літературними даними з метою уточнення розміщень ліній трифазних рівноваг на проекціях P-T-X-діаграми стану CdTe.

Ключові слова: диференційно-термічний аналіз, CdTe, тиск пари Cd, P-T-X-діаграма стану.

Вступ

Уже тривалий час чимраз більшу увагу привертають дослідження напівпровідникових матеріалів з метою виробництва на їх основі детекторів іонізуючого випромінювання, а також створення оптичних елементів, зокрема телурид кадмію. Досягнуто значного прогресу в технології вирощування високоомних кристалів, в розумінні властивостей цього матеріалу та виготовленні самих детекторів. На даний час найбільш продуктивним методом одержання об'ємного напівпровідникового матеріалу є вирощування його із розплаву або розчину-розплаву. Тому знання фазової діаграми систем напівпровідників важливе для розробки та вдосконалення техніки вирощування сполук із рідкої фази. Для поліпшення кристалографічних якостей кристалів CdTe та технології вирощування потрібно чітко розуміти суть процесів, які відбуваються при його фазових переходах, основну інформацію про які дають T-X- та P-T-X-діаграми системи Cd-Te. Однак вони не дають інформації про безпосередній перебіг процесів топлення та кристалізації CdTe, особливо беручи до уваги дані про неізотермічність фазових переходів між конденсованими фазами напівпровідників [1–2], що проявляється у ефекті післяплавлення. Сама P-T-X-діаграма стану останнім часом стала предметом перегляду в працях [2–3] з використанням більш сучасного обладнання. Крім того, дослідження P-T-X-діаграми системи Cd-Te показують, що тиск пари компонента має значний вплив на перебіг цих процесів і, контролюючи величину тиску пари компонента, можна впливати на протікання фазових переходів [4]. Тому прецизійне

дослідження систем розплавів напівпровідників методом ДТА під контрольованим тиском пари компонента викликає як практичний, так і теоретичний інтерес. Метою нашої роботи було дослідити вплив тиску пари Cd на процес топлення та кристалізації стехіометричного CdTe; порівняти отримані методом ДТА дані з літературними даними, отриманими в результаті непрямих досліджень [6–8], що були використані для побудови P-T-X-діаграми системи Cd-Te.

Методологічна частина

Дослідження проводилися на сконструйованій на кафедрі неорганічної хімії автоматизованій прецизійній установці диференційно-термічного аналізу (ДТА) (рис.1), яка дозволяє досліджувати параметри фазових переходів залежно від тиску пари компонента.

У пічному блоці на просту термopару встановлювалася ампула зі зразком, на диференційну - з еталоном. Верхній та нижній отвори печі закривались теплоізоляторами через отвори, в яких проходили регулююча термopара зони компонента з вимірюючою термopарою температури компонента і проста та диференційна термopари відповідно. Ампули зі зразком та еталоном у печі фіксувалися за допомогою кварцового штатива. Перший нагрів проводився від кімнатних температур, а решта нагрівів (термоциклювання 2–3 рази) – у робочому діапазоні температур (800–1150 °C), де ампули нагрівалися й охолоджувалися із заданою швидкістю, ставилися на ізотермічну витримку відповідно до заведених для зони зразка та зони компонента температурних програм.

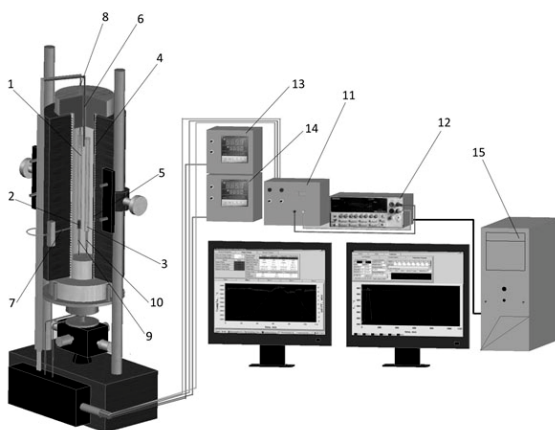


Рис. 1. Схема установки ДТА під контролем тиску пари компонента:

- 1 – ампула зі зразком; 2 – зразок; 3 – ампула зі сталом; 4 – зона печі, для регулювання тиску пари компонента; 5 – зона печі, для регулювання температури зразка; 6, 7 – термопари для регулювання температури зон печі;
- 8 – вимірювальна термопара температури компонента; 9 – проста термопара;
- 10 – диференціальна термопара; 11 – комутатор (сканер) сигналів; 12 – вольтметр універсальний цифровий Keithley 2000; 13, 14 – терморегулятор прецизійний програмний Maxtermo MC2738;
- 15 – комп'ютер

Під час вимірювань спочатку встановлювалася стала задана температура верхньої зони пічного блока, задаючи цим конкретне стає значення тиску пари компонента в ампулі, а потім зі швидкістю 5 К/хв нагрівалась та охолоджувалась нижня зона пічного блока. Отже, процеси топлення та кристалізації відбувались за сталого значення тиску пари компонента. Тривалість усієї температурної програми складала близько 9 годин.

Вимірювання проводилися в межах значення тиску пари Cd від 1,5 до 8 атм. Нижня межа зумовлена тим, що при температурі топлення CdTe власне значення тиску пари Cd близьке до 1,5 атм. Тому при створенні менших додаткових тисків пари Cd відбувається сублімація зразка та кристалізація його на стінках ампули, що призводило до її непридатності для подальшого застосування. Верхня ж межа зумовлена міцністю стінок ампули та максимальним тиском, який вони могли витримати.

Для виключення похибок установки термопари попередньо калібрувалися по високочистих Au та Ag. У випадку відхилень робочих значень температур фазових

переходів вказаних речовин від табличних визначався кореляційний множник:

$$K_{кор.} = \frac{T_{табл.}}{T_{роб.}}$$

де $K_{кор.}$ – кореляційний множник; $T_{роб.}$ – робоче значення температури ефекту; $T_{табл.}$ – табличне значення температури ефекту. Після визначення кореляційного множника будувалася залежність $K_{кор.} = f(T_{роб.})$, визначалась математична формула цієї залежності (як правило, це поліноміальна залежність) і коефіцієнти залежності заносились у програму знімання.

Отримані термограми оброблялись за допомогою спеціально створеного на кафедрі програмного забезпечення. Всі дані зводились у таблиці. Методом статистичної обробки даних визначалося середньоквадратичне відхилення та довірчий інтервал отриманих результатів із довірчою ймовірністю 95 %.

Обговорення результатів

Порівнюючи одержані результати вимірювань з даними, отриманими на нашій кафедрі при проведенні ДТА в умовах мінімізованої ампули [9], де спостерігається практично ідентичність температур фазових переходів довідковим даним, ми бачимо, що тиск пари компонента, створений в ампулі, має безпосередній вплив на параметри фазових переходів. Зокрема, при тиску пари Cd у дві атмосфери (рис. 2) зафіксовано підвищення температури топлення CdTe до ~1110 °C у порівнянні з 1093 °C в умовах мінімізованої ампули. Це можна пояснити тим, що тиск пари Cd у цьому інтервалі (1,5–2 атм) в ампулі запобігає переходу атомів Cd із кристалічної структури CdTe в пароподібну фазу, під час якого порушується система

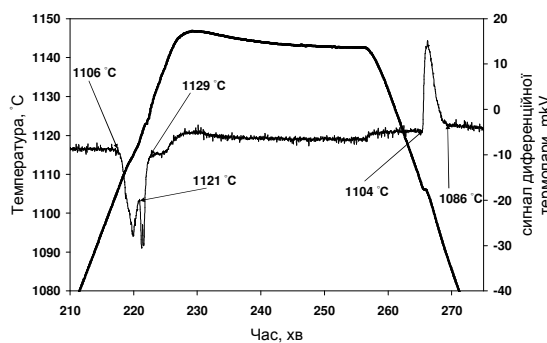


Рис. 2. Термограма топлення та кристалізації CdTe при $p_{Cd} = 2$ атм. $T_{витр.} = 1126$ °C. Має місце "гаряча" кристалізація розплаву CdTe ($T_{крис.} > T_{топл.}$)

зв'язків у кристалі, що призводить до легшого її руйнування при високих температурах. Таким чином, підвищений тиск пари Cd послаблює процес сублімації Cd із кристала CdTe, що приводить до зменшення його дефектності, а отже, і вищої температури топлення.

На отриманій термограмі чітко видно додатковий ендотермічний ефект (ДЕЕ) під час топлення CdTe, що свідчить про кластерний механізм топлення сполуки в обох випадках. При найменшому перегріві розплаву (1126 °C) спостерігається його негативне переохолодження, тобто відбувається кристалізація «гарячих» кристалів, що пояснюється збереженням кластерів, які утворилися і слугують центрами кристалізації у розплаві. При збільшенні перегріву бачимо, що з'являється поступове переохолодження розплаву (2–3 °C) (рис. 3), що, ймовірно, пояснюється зміною механізму фрагментації кластерів на їх розчинення, в результаті чого кластери стають меншим за критичні розміри центрів кристалізації і кристалізація розплаву відбувається з переохолодженням.

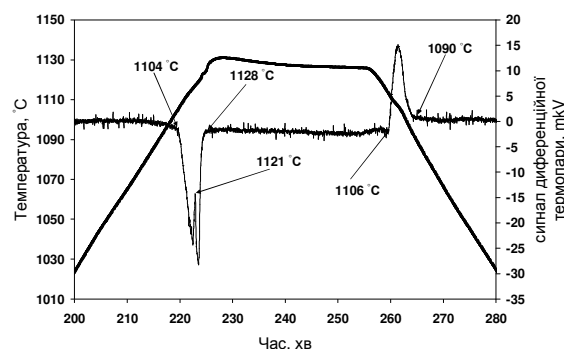
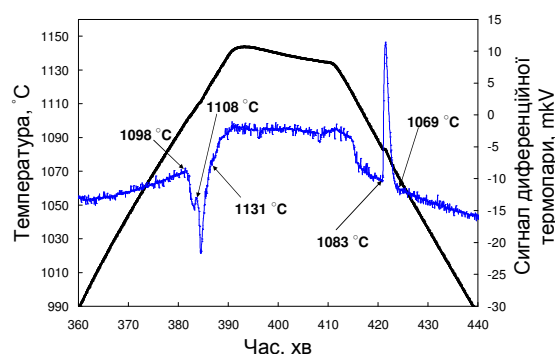
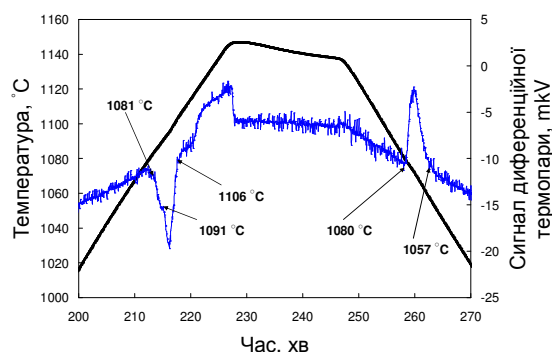


Рис. 3. Термограма топлення та кристалізації CdTe при $p_{\text{Cd}}=2$ атм. $T_{\text{втр.}}=1143^{\circ}\text{C}$. Має місце невелике переохолодження при кристалізації розплаву CdTe ($T_{\text{крст.}} < T_{\text{топл.}}$)

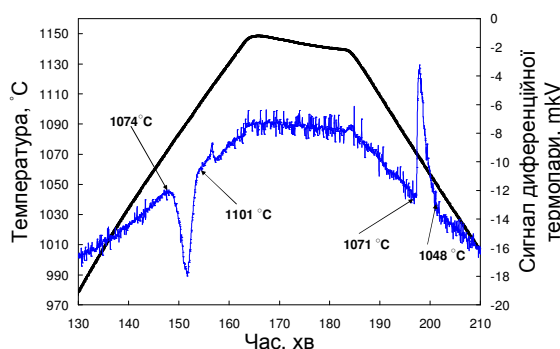
Крім того, із підвищенням тиску пари Cd до більше 5 атм. при топленні CdTe не проявляються ДЕЕ. На рис. 4 наведені ДТА – термограми, зняті при різних тисках пари Cd. Бачимо, що при зростанні тиску пари Cd тенденція до появи ДЕЕ зникає. Це може бути пов'язано зі зміною механізму топлення CdTe під безпосереднім впливом тиску пари Cd. За високих тисків при топленні, зв'язки в кристалічній ґратці CdTe руйнуються під впливом



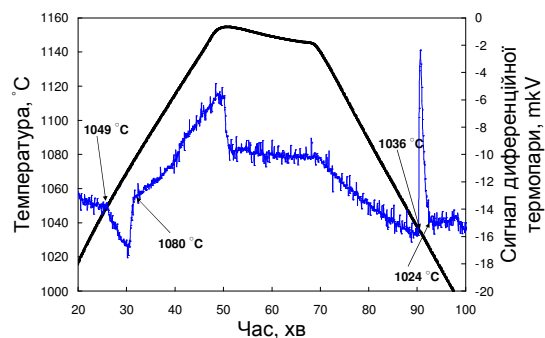
а) тиск пари Cd 3,26 атм.



б) тиск пари Cd 4,76 атм.



в) тиск пари Cd 5,26 атм.



з) тиск пари Cd 7,82 атм.

Рис. 4. ДТА-термограми, зняті за різних тисків пари Cd. Температура витримки $\approx 1145^{\circ}\text{C}$: а–б – ДЕЕ наявний, в–г – ДЕЕ відсутній

двох чинників, а саме високої температури та впровадження в міжвузля атомів Cd із пароподібної фази. Імовірно, при топленні CdTe в умовах надлишкового тиску пари Cd не утворюються відносно великі кластери на основі Te, подальше топлення яких і призводило б до виникнення ДЕЕ на термограмах. Це припущення також підтверджується тим, що при тисках пари Cd приблизно 7–8 атм. ефекти топлення на термограмах фіксуються нечітко, а згин базової лінії, за яким визначалась температура топлення, стає дуже плавним, що призводить до утруднення визначення температури топлення CdTe.

Для порівняння отриманих під час виконання роботи результатів із результатами інших авторів [6–8] на рис. 5 подано узагальнені результати на Р–Т-прєкції Р–Т–Х-діаграми системи Cd–Te. На наведеному графіку видно, що точки лінії трихазної рівноваги на Р–Т-прєкції отримані нами методом ДТА, зміщені до вищих температур та тисків у порівнянні з даними вищезгаданих авторів, що були отримані не прямими методами вимірювань і можуть мати значну похибку. З огляду на це, з'являється можливість до перегляду побудови Р–Т–Х-діаграми системи Cd–Te з більш точним визначенням положення її ліній фазових рівноваг.

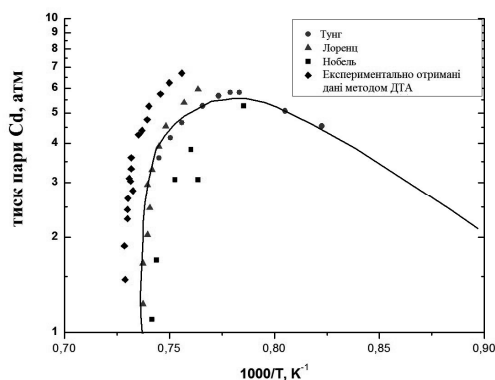


Рис. 5. Р–Т-прєкція Р–Т–Х-діаграми системи Cd–Te відповідно до даних, отриманих різними авторами, та з наведеними експериментально отриманими в роботі даними

Висновки:

1. Методом ДТА досліджено закономірності топлення та кристалізації CdTe в умовах контрольованого тиску пари Cd, що дозволило підтвердити теорію про неізотермічність фазових переходів тверде – рідке в CdTe.

2. Зафіксовано підвищення температури топлення CdTe під тиском пари Cd у 2 атм., що пояснюється зменшенням його дефектності внаслідок перешкоджання сублімації Cd зі зразка завдяки додатково створеному його тиску в ампулі.
3. Досліджено вплив тиску пари Cd на проявлення додаткових ендотермічних ефектів і показано, що підвищення тиску пари Cd спричинює менш чітке їх проявлення на термограмах, а зростання тиску до 5 атм. призводить до того, що ДЕЕ на піках топлення CdTe не проявляється взагалі. Це свідчить про зміну механізму топлення CdTe під впливом тиску пари Cd.
4. Порівняння отриманих даних із даними, отриманими іншими авторами з непрямих досліджень, показує, що з'являється можливість до перегляду побудови Р–Т–Х-діаграми системи Cd–Te з більш точним визначенням положення її ліній фазових рівноваг, використовуючи метод диференційно-термічного аналізу з чітко контрольованим тиском пари компонента.

Список літератури

1. The correlation between superheating and supercooling in CdTe melts during unseed Bridgman growth / Rudolph P., Muhlberg M., Laasch M., Treser E. // J. Cryst. Growth. – 1993. – Vol. 128, № 1 – 4. – P. 571–575.
2. Shcherbak L. Peculiarities of CdTe phasetransitions / Shcherbak L. // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 184. – P. 1057–1060.
3. Greenberg J. H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystals growth / Greenberg J. H. // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 197. – P. 406–412.
4. Р–Т–Х-фазовые равновесия в системе Cd–Te / Гринберг Я.Х., Гуськов В.Н., Лазарев, В.Б., Зельвенский М.Я. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1989. – Т. 21, № 12. – С. 1991–2004.
5. Turkevych I. Differential Thermal Analysis of Supercooling in CdTe / Turkevych I., Franc R., Grill P. [et al] // Journal of Electronic materials. – 2003. – Vol. 33, №6. – P. 658–661.
6. Tung T. Measurement and analysis of the phase diagram and thermodynamic properties in the Hg–Cd–Te system / T. Tung [et al] // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1982. – Vol. 21. – P. 117–115.
7. Lorenz M. R. The solid-vapor equilibrium of

- CdT / Lorenz M. R. // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – Vol. 23 – P. 939.
8. Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride / Nobel D. // Phil. Res. Repts. – 1959. – Vol.14. – P. 361–387.
9. Копач О.В. Структурні перетворення в нелегованому та легованому кадмій телуридi поблизу температури топлення : дис. ... к.х.н. : 02.00.01 / Копач Олег Вадимович. – Чернівці, 2003. – 187 с.

Summary

Kanak A., Kopach O., Levchuk E., Fochuk P.

INFLUENCE OF Cd VAPOR PRESSURE ON THE PARAMETERS OF CdTe MELTING AND CRYSTALLIZATION

The parameters of phase transitions of stoichiometric CdTe under controlled Cd vapor pressure on the specially designed differential thermal analysis automated setup have studied. We investigated the influence of the Cd vapor pressure on the CdTe melting and crystallization processes. The influence of Cd vapor pressure on parameters of additional endothermic effects during CdTe melting also was determined. At a Cd vapor pressure ~ 5 atm additional endothermic effects are not observed, indicating the changes in the CdTe melting mechanism. The position of three-phase equilibrium lines on the projections of CdTe P–T–X-phase diagram was improved comparing our experimental data was with the literature one.

Key words: differential thermal analysis, CdTe, Cd vapor pressure, P–T–X-phase diagram.

УДК 544.77 : 546.48/24

© 2013 Капуш О.А.¹, Борук С.Д.², Томашик В.М.¹, Тріщук Л.І.¹, Томашик З.Ф.¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, тел./факс: (044) 525-57-55,
e-mail: savchuk-olja@rambler.ru

² Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича,
вул. Лесі Українки, 25, м. Чернівці, 58000, Україна

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРО- ТА НАНОКРИСТАЛІВ CdTe/ТГК У КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі CdTe, отриманих методами механічного розмелу та колоїдного синтезу. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики стабілізованих тіогліколевою кислотою нанокристалів CdTe, отриманих при використанні як дисперсійного середовища деіонізованої води, а також водних розчинів етиленгліколю та гліцерину різної концентрації. Показано, що стійкість колоїдних розчинів нанокристалів CdTe залежить від природи дисперсійного середовища та концентрації стабілізатора.

Ключові слова: напівпровідник, кадмій телурид, мікрокристал, нанокристал, дисперсійне середовище, стабілізатор, спектри фотолюмінесценції.

Вступ

Фізико-хімія наноструктур є своєрідною проміжною ланкою між атомною фізикою, що вивчає властивості окремих атомів, і хімією твердого тіла, в рамках якої вивчають твердотільні речовини, кількість атомів у яких практично нескінченна. По суті, нанокристал (НК) – це дуже маленький фрагмент твердого тіла. Проте властивості НК кардинально відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів.

Однією із характеристик об'ємного напівпровідника є наявність енергетичної щільності – забороненої зони, що розділяє зону провідності та валентну зону. В об'ємному напівпровіднику заборонена зона – фіксована величина, характерна для даного матеріалу, а дозволені стани в зоні провідності і валентній зоні неперервні. В об'ємному неорганічному напівпровіднику електрони зони провідності та дірки валентної зони можуть рухатися крізь кристал, а їх рух може бути задовільно описаний комбінацією плоских хвиль з довжиною хвилі нанометрового порядку [1].

Поведінка напівпровідникових нанокристалів найліпше описується правилами квантової механіки. Уся інформація про досліджувану частинку отримується розв'язанням відповідного рівняння Шредінгера, що представляє можливі фізичні стани, в яких може перебувати система. У НК рух електронів обмежений у всіх трьох напрямках і є тільки дискретні (k_x, k_y, k_z)-стани у k -просторі.

Кожен індивідуальний стан у k -просторі може бути представлений точкою. Тільки дискретні рівні енергій дозволені, вони показані дельта-піками у розподілі $D_{\text{од}}(E)$ [2]. Для такого випадку розв'язком рівняння Шредінгера є стоячі хвилі, що замкнені у потенціальну яму, тобто енергія частинки не може набувати довільних значень, і системі властивий дискретний спектр енергетичних рівнів. Переходи між будь-якими двома рівнями можна спостерігати як дискретні піки оптичних спектрів [1]. На додаток до дискретності рівнів енергії необхідно також підкреслити наявність певної нульової енергії. У НК, навіть в основному стані, електрони мають енергії більші, ніж електрони у масивному твердому тілі на краю зони провідності. Для **0D об'єктів** сферичної форми квантово-розмірну добавку до енергії можна розрахувати аналітично:

$$\Delta E_{n,l} = \hbar^2 \phi_{n,l}^2 / 2mR^2,$$

де R – радіус сфери, $\phi_{n,l}^2$ – n -й корінь функції Бесселя напівцілого порядку $l+1/2$, де $l = 0, 1, 2, \dots$. Зокрема, $\phi_{n,0} = \pi n$, $n = 1, 2, 3, \dots$ [2].

Відповідно до цієї моделі, для сферичних НК із радіусом R величина забороненої зони E_g буде пропорційною $1/R^2$. Тобто при зменшенні розмірів НК відбувається збільшення ширини забороненої зони. А відтак, змінюючи розміри НК, можна керувати довжинами хвиль їх поглинання та емісії. Відтак вдосконалення методів отримання НК CdTe відкриває перспективи для викорис-

тання даних структур у сфері створення нових джерел випромінювання видимого та ультрафіолетового діапазону, а також для флуоресцентних досліджень у галузі біології.

Розроблені на даний час методи отримання низькорозмірних напівпровідникових структур досить різноманітні. У літературі наводиться близько десяти класифікацій цих методів за різними фізичними та хімічними принципами. Детальний огляд методів синтезу CdTe наведено в [3]. У даній роботі як основна використовується класифікація за принципом зміни розміру частинок у ході отримання:

1. Методи, основані на явищі диспергування об'ємних матеріалів ("низхідні").

2. Конденсаційні методи, основані на отриманні НК із систем, у яких речовини дисперговані на молекулярному (атомному) рівні ("висхідні").

3 огляду на все сказане, метою даної роботи є дослідження властивостей частинок кадмій телуриду, отриманих шляхом механічного розмелу (низхідний метод) із подальшим використанням отриманих залежностей для оптимізації методик колоїдного синтезу (висхідний метод) НК CdTe.

Експериментальна частина

У роботі досліджено властивості мікрогетерогенних і нанорозмірних частинок кадмій телуриду, отриманих за допомогою двох принципово різних, але комплементарних методів: низхідного, від макрооб'єктів – шляхом подрібнення об'ємних монокристалів (мікрокристали (МК) CdTe) та висхідного, від мікрооб'єктів – хімічним синтезом (нанокристали CdTe). У літературі [4 - 6] широко описано застосування тіогліколевої кислоти (ТГК) для стабілізації поверхні нанорозмірних частинок кадмій телуриду в ході їх отримання. Для розуміння механізмів стабілізації поверхні мікро- та нанокристалів CdTe у даній роботі проведено дослідження впливу внесення мікрокількостей даного стабілізатора не лише безпосередньо в реакційне середовище, але також їх додавання в уже сформовані суспензії кадмій телуриду.

Стійкість дисперсних систем на основі мікрокристалів CdTe. Для досліджень використовували високодисперсний кадмій телурид, отриманий шляхом подрібнення монокристалічних блоків, вирощених методом Бріджмена. Для досліджень відбирали частки з розмірами в діапазоні 40-150 нм. Для

стабілізації поверхні частинок кадмій телуриду використовували ТГК. Як дисперсійне середовище використовували деіонізовану воду, метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, ізобутанол, пентанол, ізопентанол, гептанол, нонанол. Внаслідок того, що фізичні властивості одноатомних спиртів змінюються закономірно зі збільшенням розмірів радикалу, дослідження властивостей суспензій кадмій телуриду на їх основі дозволяє встановити взаємозв'язок між фізичними властивостями дисперсійного середовища та характеристиками суспензій кадмій телуриду. Електрокінетичний потенціал дисперсій визначали методом мікроелектрофорезу. Стійкість суспензій кадмій телуриду визначали методом абсорбціометрії.

Аналіз залежностей, отриманих у ході електрофоретичних досліджень, дозволив установити, як природа дисперсійного середовища впливає на електрокінетичні властивості частинок кадмій телуриду. У випадку застосування ТГК для стабілізації поверхні МК CdTe у воді, метанолі, етанолі, пропанолі, ізопропанолі, бутанолі, ізобутанолі, пентанолі, ізопентанолі, гептанолі та нонанолі спостерігається незначне, але стійке підвищення значень електрокінетичного потенціалу частинок кадмій телуриду – максимально на 3, 3,6, 3,3, 3,4, 2,7, 2,3, 1,9, 2,6, 2,5, 1, 1,4 мВ відповідно (табл. 1).

Даний ефект може бути зумовлений як диспергуючою дією ТГК, так і формуванням на поверхні МК CdTe адсорбційного шару молекул ТГК, які містять функціональні групи, що характеризуються високим ступенем дисоціації. Тож можна зробити висновок про те, що дія ТГК як стабілізатора зумовлена зростанням електростатичного відштовхування між частинками кадмій телуриду. Разом з тим інтенсивність впливу ТГК у даному ряду розчинників (при зростанні розмірів гідрофобного радикалу молекул дисперсійного середовища) зменшується. Імовірно, це може бути наслідком відповідного зменшення діелектричної проникності вказаних розчинників, що призводить до зменшення ступеня дисоціації полярних груп. Також зауважимо, що електрокінетичний потенціал частинок CdTe у суспензіях, сформованих на базі дисперсійного середовища – спиртів, молекули яких містять розгалужений радикал, завжди характеризується меншою величиною, ніж у випадку використання спиртів з лінійною будовою радикала (табл. 1). Це пряме підтвер-

Таблиця 1

Залежність електрокінетичного потенціалу МК CdTe
від природи дисперсійного середовища та концентрації ТГК

Середовище	ξ , мВ при $C_{ТГК}$, кг/м ³						
	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
вода	23,2	24,1	24,5	25,1	25,5	26	26,2
метанол	20,5	22,1	22,5	23,2	23,6	23,8	24,1
етанол	19,3	21,1	21,6	22,0	22,1	22,4	22,6
пропанол	18,1	19,6	20,1	20,5	20,7	21,1	21,5
ізопропанол	16,5	18,4	18,4	18,4	18,7	18,8	19,2
бутанол	15,2	16,5	16,7	16,9	17,2	17,5	17,5
ізобутанол	14,1	15,6	15,6	15,7	15,8	15,9	16,0
пентанол	13,2	14,6	14,8	15,2	15,5	15,6	15,8
ізопентанол	12,1	14,0	14,1	14,5	14,6	14,6	14,6
гептанол	11,2	11,8	12,0	12,0	12,1	12,1	12,2
нонанол	10,5	11,4	11,6	11,8	11,8	11,8	11,9

дження того, що на електрокінетичні властивості досліджуваних систем впливає не лише розмір гідрофобного радикала молекули дисперсійного середовища, а і його будова, тобто стеричний фактор відіграє значну роль у процесах міжчастинкової взаємодії між молекулами розчинника та високодисперсним CdTe.

Проведені дослідження показують, що використання ТГК у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій (0,01-0,1 кг/м³) призводить до підвищення седиментаційної стійкості дисперсних систем кадмій телуриду, сформованих при використанні як дисперсійного середовища усього ряду досліджуваних розчинників. Коефіцієнт седиментаційної стійкості зростає пропорційно до збільшення концентрації ТГК, і набуває максимального значення при $C_{ТГК} = 0,1$ кг/м³.

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити висновок, що ТГК володіє здатністю до стабілізації частинок CdTe незалежно від способу їх отримання та стадії формування низькорозмірних систем на основі кадмій телуриду, а стабілізацію частинок CdTe найліпше проводити при використанні як дисперсійного середовища низькомолекулярних спиртів лінійної будови, а саме – метанолу, етанолу та пропанолу. Вказані розчинники достатньо добре змочують поверхню кристалів, забезпечуючи контакт молекул стабілізатора з поверхнею частинок кадмій телуриду. Разом з тим, при проведенні подальших досліджень указані спирти, завдяки невисоким значенням температури кипіння та в'язкості, при необхідності можна легко вилучити з системи шляхом промивання поверхні кадмій телуриду деіонізо-

ваною водою. Отримані результати можуть бути використані при розробці і оптимізації методик формування НК CdTe шляхом колоїдного синтезу.

Колоїдний синтез. Метод колоїдного синтезу дозволяє отримати НК CdTe із середнім гідродинамічним радіусом у межах 1-1000 нм та з яскраво вираженими фотолюмінесцентними (ФЛ) властивостями. Проте істотний вплив на кінетику росту кристалів здійснюють середовище й умови протікання реакції. Аналіз даних, отриманих у попередньому розділі, дозволяє зробити припущення, що як дисперсійне середовище в ході колоїдного синтезу НК CdTe найліпше використовувати метанол, етанол і пропанол. У [7] також описано можливість отримання НК CdTe в безводному метанолі за умови використання Na₂Te як джерела Te²⁻ іонів. Однак здійснити синтез НК CdTe в метиловому або інших одноатомних спиртах за наведеною в даній праці методикою не вдається. Унаслідок нерозчинності H₂Te у всіх одноатомних спиртах вищенаведеного ряду він проходить крізь реакційне середовище, не вступаючи в хімічну реакцію з іонами кадмію. Практично в повному обсязі H₂Te потрапляє у вихлопні гази установки, де нейтралізується 0,1 М розчином натрій гідроксиду, утворюючи чорний осад дрібнодисперсного телуру. Тому дослідження впливу природи дисперсійного середовища на властивості отриманих колоїдних розчинів проводили в умовах синтезу НК CdTe/ТГК у водних розчинах із додаванням різних кількостей двох- і трьохатомних спиртів, а саме етиленгіколю та гліцерину.

Колоїдний розчин НК CdTe отримували шляхом осадження іонів кадмію іонами телуру в атмосфері аргону у трьохгорлому реакторі в присутності стабілізатора відповідно до методики, описаної раніше в [8]. Як дисперсійне середовище використовували деіонізовану воду, а також 10-50 %-ні водні розчини етиленгліколю та 5-25 %-ні водні розчини гліцерину. Для стабілізації поверхні НК CdTe в ході синтезу використовували ТГК.

Дослідження оптичних властивостей розчинів проводили у кварцевих та полістирольних кюветах, використовуючи для порівняння дисперсійне середовище (деіонізовану воду та водні розчини гліцерину і етиленгліколю). Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі, при цьому збудження ФЛ здійснювали He-Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Реєстрацію сигналу ФЛ проводили за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуванним фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектру.

Ріст НК CdTe в ході їх колоїдного синтезу у водних розчинах можна описати тристадійним процесом. На першому етапі в перенасиченому розчині відбувається утворення мікрозародків (кластерів CdTe) з іонів Cd^{2+} та Te^{2-} . У даному випадку хімічна реакція проходить лише в місцях найбільшої концентрації іонів Cd^{2+} . Остання має місце у вигляді адсорбційних шарів на поверхні сторонньої фази (стабілізатора), тобто зародки розвиваються на вже готових поверхнях, і спонтанне їх утворення в системі практично не відбувається. Підтвердженням такого припущення служить те, що за умови присутності стабілізатора поява НК CdTe в реакційному середовищі відбувається лише після деякого індукційного періоду, необхідного для формування зародків виникаючої фази (про появу НК можна судити за зміною забарвлення розчину). Можна припустити, що на тривалість індукційного періоду суттєвий вплив здійснює час, необхідний для встановлення контакту між реагуючими речовинами. На користь даної гіпотези свідчить те, що тривалість індукційного періоду зростає при зменшенні концентрацій вихідних реагентів та при збільшенні в'язкості реакційного середовища (при проведенні процесу синтезу в розчинах етиленгліколю та гліцерину різної концентрації). Це, імовірно, зумовлено тим, що іони Cd^{2+} та Te^{2-} , які вступають у реакцію,

оточені сольватними оболонками, що призводить до необхідності заміни молекул дисперсійного середовища у сольватному шарі іонами реагентів, і, очевидно, потребує подолання певного енергетичного бар'єру. Крім того, судячи з усього, індукційний період закінчується після появи у зародків різко вираженої фізичної поверхні розділу, що обумовлює можливість адсорбції іонів Cd^{2+} та Te^{2-} на цій поверхні. На другому етапі відбувається збільшення розмірів кластерів при зменшенні ступеня перенасичення розчину. Ці два процеси пов'язані з виштовхуванням молекул води та стабілізатора і визначаються вільною енергією перенасиченого розчину. Протягом цих етапів утворюються кластери CdTe докритичного розміру із сильною розвиненістю поверхні. На третьому етапі, після досягнення критичного розміру, відбувається збільшення розмірів кластерів шляхом дифузійного масопереносу від малих кластерів до більших (розчинення малих кластерів в більших), що стимулюється зменшенням вільної поверхневої енергії нанокристала, причому кінцеві розміри та стабільність НК прямо залежать від природи стабілізатора та дисперсійного середовища.

Роль дисперсійного середовища в ході колоїдного синтезу НК CdTe необхідно пов'язувати із характером процесів сольватації усіх учасників взаємодії (вихідних, проміжних і кінцевих продуктів реакції). У процесах десольватації відбувається перерозподіл електронної густини, що в свою чергу здійснює помітний вплив на процеси міжконтактної взаємодії в реакційному середовищі. Сольватація розчиненої частинки (CdI_2 , стабілізатор) супроводжується зміною електронної будови як цієї частинки, так і молекули дисперсійного середовища (деіонізована вода, гліцерин, етиленгліколь), а також зумовлює зменшення ентальпії та ентропії системи. При переході молекули в розчин і подальшої сольватації її енергія Гіббса знижується. Чим більша теплота (ентальпія) взаємодії розчиненої речовини із розчинником, тим більша при інших однакових умовах розчинність речовини. Деякі сольвати, зокрема гідрати та алкоголяти неорганічних субстратів [9], характеризуються досить високою міцністю (ентальпія сольватації може наближатися до енергії зв'язку, що становить 100-400 кДж/моль). Сольватується не тільки вихідні речовини, а і проміжні продукти взаємодії (наприклад, комплекси

кадмію зі стабілізатором) та кінцеві продукти реакції (НК CdTe). Отже, сольватація сутево впливає на реакційну здатність частинок. Щоб відбулася реакція утворення CdTe, необхідна енергія, достатня для руйнування сольватної оболонки реагуючих молекул, а сольватація проміжних і кінцевих продуктів може дати вигоду в енергії, яка стимулює протікання реакції. Отже, природа дисперсійного середовища відіграє важливу роль у ході формування НК CdTe у процесі їх синтезу. Доказом цього є той факт, що за умови синтезу НК CdTe у деіонізованій воді із подальшим внесенням у розчин відповідної кількості етиленгліколю та гліцерину не спостерігається помітної зміни оптичних властивостей розчинів. На противагу, коли етиленгліколь та гліцерин присутні в реакційному середовищі під час проведення синтезу, спостерігається зміна оптичних властивостей отриманих дисперсій кадмій телуриду та їх стабільність у часі. Причому чітко спостерігається залежність зміни властивостей отриманих розчинів НК CdTe від концентрації гліцерину та етиленгліколю в реакційному середовищі (рис. 1).

Так, з рис. 1 видно, що використання розчинів гліцерину й етиленгліколю як дисперсійного середовища в ході синтезу дозволяє отримати колоїдні розчини, смуги ФЛ яких характеризуються значним зсувом у короткохвильову область у порівнянні із відповідними водними розчинами. З рис. 1, б, криві 2, 3 видно, що збільшення концентрації гліцерину призводить до розширення спектральної лінії, її поступового зміщення в область нижчих енергій та появи при концентрації в 25 % деякої затяжки довгохвильового крила. Це дозволяє зробити висновки про зміну розміру НК CdTe, що утворюються, та зміну ступеня дисперсності розчину. Використання етиленгліколю (рис. 1, в) як дисперсійного середовища не приводить до аналогічних наслідків. Ширина спектральних ліній залишається практично однаковою для усього діапазону концентрацій. При збільшенні концентрації етиленгліколю від 10 % до 50 % спостерігається поступове зміщення спектра в довгохвильову область (рис. 1, в). Імовірно, це наслідок того, що збільшення молекулярної маси розчинника та в'язкості середовища в порівнянні з водою призводять до збільшення інерційності процесу росту зародків НК, у результаті чого утворюються частинки із незначним розкидом

за розмірами. Гідроксильні групи етиленгліколю та гліцерину також можуть конкурувати з молекулами ТГК у процесі модифікування поверхні НК CdTe, що росте, створюючи тим щільніший ізолюючий шар навколо частинки і збільшуючи ступінь стабілізації за рахунок електричного та стеричного факторів. Проте надмірно висока концентрація етиленгліколю та гліцерину може призводити до зменшення швидкості зародкоутворення, і, як наслідок, у системі будуть формуватися НК більших розмірів. Отже, стабільність таких систем у часі буде помітно зменшуватися.

Установлено, що в ході синтезу CdTe найбільш оптимальна концентрація етиленгліколю і гліцерину в реакційному середовищі складає 10 %. Так, зберігання протягом 6 місяців отриманих за таких умов дисперсій кадмій телуриду не призводить до суттєвих змін їх оптичних властивостей, спостерігається тільки незначна спектральна дифузія. У розчинах з вмістом гліцерину 5 % з часом випадає білий осад невідомої природи. У всіх розчинах з концентрацією етиленгліколю та гліцерину понад 10 % відбувається коагуляція НК CdTe. Протягом кількох місяців спостерігається поступове прояснення колоїдного розчину, а в осад випадають агрегати, забарвлення яких тим інтенсивніше, чим більша концентрація кадмій телуриду в розчині. Це є прямим доказом утворення агрегатів нанокристалів кадмій телуриду більшого розміру.

Висновки

1. З'ясовано, що застосування тіогліколевої кислоти у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій ($0,01-0,1 \text{ кг/м}^3$) призводить до підвищення седиментаційної стійкості дисперсних систем на основі мікрочастинок кадмій телуриду, сформованих при використанні як дисперсійного середовища усього ряду досліджуваних розчинників. Коефіцієнт седиментаційної стійкості зростає пропорційно до збільшення концентрації ТГК і набуває максимального значення при $C_{\text{ТГК}} = 0,1 \text{ кг/м}^3$.
2. Виявлено, що природа дисперсійного середовища сутево впливає на процеси формування НК CdTe, стабілізованих ТГК у ході їх колоїдного синтезу. Зокрема, встановлено, що використання як дисперсійного середовища двох- та трьохатомних спиртів дозволяє значно підвищити седиментаційну стійкість отриманих дисперсій.

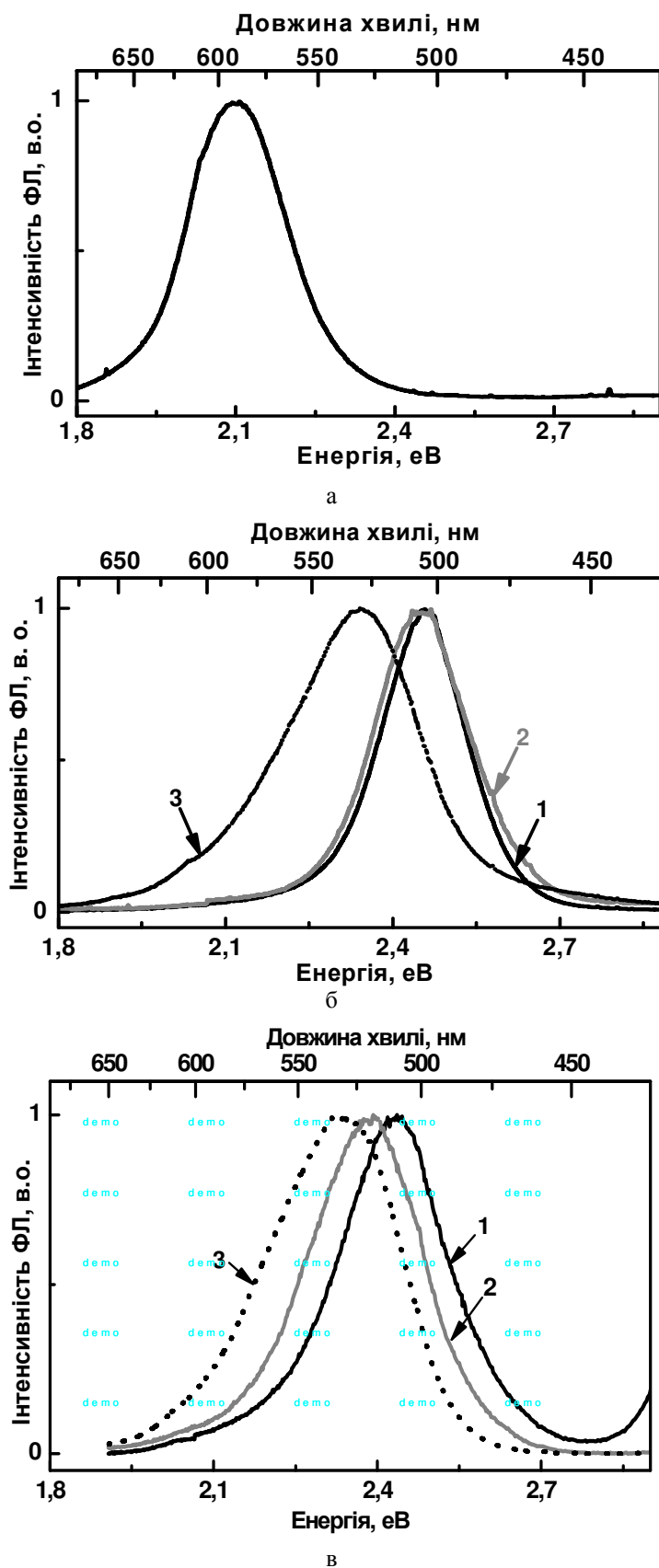


Рис. 1. Спектри ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe/ТГК, отриманих при використанні як дисперсійного середовища води (а) та розчинів гліцерину (б) з концентраціями 5% (1), 10 % (2), 25 % (3) і етиленгліколю (в) з концентраціями 10 % (1), 25 % (2), 50 % (3)

3. Показано, що збільшення в'язкості середовища при використанні як дисперсійного середовища водних розчинів гліцерину й етиленгліколю в ході колоїдного синтезу НК CdTe дозволяє підвищити стійкість розчинів та інтенсивність їх фотолюмінесценції. Установлено, що оптимальні характеристики мають системи, отримані при концентраціях етиленгліколю і гліцерину в реакційному середовищі 10 %.

Список літератури

1. Заводинский В.Г. Квантово-механическое исследование упругих свойств наночастиц и процессов их агломерации / В.Г. Заводинский // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 2, № 11-12. – С. 58-62.
2. Кашкаров П.К. Оптика твёрдого тела и систем пониженной размерности / П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко – М.: Пульс, 2008. – 192 с.
3. Triboulet R. Fundamentals of the CdTe Synthesis / R Triboulet // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 371, № 1-2. – P. 67-71.
4. Peng Z.A. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor / Z.A. Peng, X.G. Peng // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – Vol. 123, № 1. – P. 183-184.

5. Півен Н.Г. Синтез і оптичні властивості наноструктур SiO₂ /CdTe / Н.Г. Півен, Ю.Б. Халавка, Л.П. Щербак // Науковий вісник ЧНУ. Серія Хімія. – 2008. – Вип. 422. – С. 70-75.
6. Bodnarchuk M.I. Photoinduced electron transfer between CdS and CdTe nanoparticles in colloidal solutions / M.I. Bodnarchuk, M.V. Kovalenko, A.L. Stroyuk, S.Y. Kuchmii // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2004. – Vol. 40, № 5, P. 287-292.
7. CdTe thin films from nanoparticle precursors by spray deposition / D.L. Schulz, M. Pehnt, D.H. Rose [et. al.] // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9, № 4. – P. 889-900.
8. Спосіб колоїдного синтезу стабілізованих нанокристалів кадмій телуриду / О.А. Капуш, Л.І. Трішук, З.Ф. Томашик [та ін.] // Патент України на корисну модель №72267. – Бюлетень №16 "Промислова власність". – 2012 р.
9. Москва В.В. Растворители в органической химии / В.В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4, С. 44-50.

Summary

Kapush O.A., Boruk S.D., Tomashyk V.M., Trishchuk L.I., Tomashyk Z.F.

INFLUENCE OF DISPERSION ENVIRONMENT NATURE ON THE REGULARITIES OF CdTe/TGA MICRO-AND NANOCRYSTALS FORMATION IN COLLOIDAL SOLUTIONS

The physicochemical properties of low-dimensional structures based on CdTe, obtained by mechanical milling and colloidal synthesis, have been investigated. The main photoluminescence characteristics of CdTe nanocrystals, which are stabilized by thioglycolic acid and obtained using the deionized water and aqueous solutions of ethylene glycol and glycerol with different concentrations of dispersion environment, have been analyzed. It has been shown that stability of colloidal solutions of CdTe nanocrystals depends on the nature of dispersion environment and the concentration of stabilizer.

Keywords: semiconductor, cadmium telluride, microcrystal, nanocrystal, dispersion medium, stabilizer, photoluminescence spectra.

© 2013 Кобаса І.М.¹, Гусяк Н.Б.¹, Одосій Л.І.²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

СЕНСIBILІЗАЦІЯ ПЕРХЛОРАТОМ 2 - [5-(1,3-ДИФЕНІЛ-1,3-ДИГІДРО-2(Н)-БЕНЗИМІДАЗОЛ-2-ІЛІДЕН)ПЕНТА-1,3-ДІЕНІЛ]-1,3 - ДИФЕНІЛ-3(Н)-БЕНЗИМІДАЗОЛІУ-1 ДІОКСИДУ ТИТАНА

Показана можливість застосування поліметинового барвника як сенсibilізатора напівпровідникового фотокаталізатора діоксиду титану. Визначено області світлочутливості досліджуваного барвника та його редокс-потенціали у збудженому стані. Встановлено, що ці області достатні для здійснення сенсibilізації шляхом переносу електронів у зону провідності діоксиду титану.

Ключові слова: сенсibilізація, поліметиновий барвник, фотокаталітична активність, гетероструктура.

Вступ

Проблема створення ефективних систем для прямого перетворення сонячної енергії в хімічну була порушена ще на початку 70-х років в умовах енергетичної кризи, що й послугувало стимулом для пошуку альтернативних джерел енергії. Зокрема, у багатьох лабораторіях світу розроблені методи фотохімічного перетворення сонячної енергії в електричну. Вони спрямовані, в першу чергу, на розробку способів фотокаталітичного одержання водню з води та синтезу деяких органічних речовин з використанням сонячного світла [1–4]. Пошук ефективних фотокаталітичних систем і тепер знаходиться на стадії інтенсивного дослідження, що призвело до бурхливого розвитку таких галузей науки, як: фотохімія, каталіз і фотокаталіз, фотоелектрохімія напівпровідників, фізична хімія окисно-відновних процесів тощо. Тому останнім часом із розвитком фотохімії та фотокаталізу більшість наукових досліджень зосереджені на розв'язання таких актуальних проблем людства, як фотокаталітичне перетворення та запасання сонячної енергії, а також економічно вигідний фотокаталітичний синтез цінних хімічних продуктів, фотокаталітичний розклад токсичних відходів виробництв як один із найголовніших напрямків розв'язання екологічних проблем, метод реєстрації інформації, створення датчиків і сенсорних пристроїв тощо [5–15].

Перспективним методом, який дозволяє підвищити фотокаталітичну активність, є конструювання систем, до складу яких, крім світлочутливого напівпровідника-фотокаталізатора, входять додаткові компоненти, наприклад, напівпровідники іншого хімічного

складу, іони-модифікатори, наночастинки металів тощо. Такий підхід зумовлює більш ефективне розділення фотогенерованих зарядів шляхом перенесення їх від фотокаталізатора до субстрату, що призводить до зменшення ефективності процесу рекомбінації.

Особливої уваги заслуговує формування структурно організованих фотокаталітично активних блоків – мікрочастинок напівпровідникових фотокаталізаторів з нанесеним барвником-сенсibilізатором (Б), який закріплюється на поверхні плівкою електроннопровідного полімеру (П) [3, 4, 10–14]. У таких гетероструктурах (ГС) завдяки тісному контакту між фотокаталізатором і сенсibilізатором усуваються кінетичні ускладнення, створюються умови для більш повного поглинання світла, виключається ефект внутрішньої світлофільтрації. Однак поки що існують лише припущення відносно того, в якому вигляді знаходиться барвник на частинках напівпровідника й зовсім нічого не відомо про природу взаємодії цих компонентів фотокаталітичного блоку в темнових умовах, потребують доповнення знання про концентраційні залежності активності блоків, про можливості використання як сенсibilізаторів барвників різних типів.

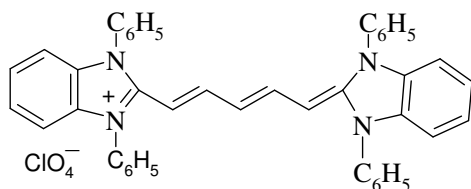
У зв'язку з цим, безумовно, актуальні дослідження, спрямовані на підвищення активності фотокаталізаторів і розширення діапазону їх світлочутливості, розробку таких матеріалів і застосування особливостей їх дії під час проведення різних хімічних перетворень.

У даній роботі синтезовані та досліджені в фотокаталітичному процесі відновлення метиленового блакитного (МБ) гетероструктури на

основі діоксиду титану та барвника із класу поліметинових. Барвник синтезований працівників відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. Іщенка О.О. та наданий для проведення досліджень.

Методика експерименту

Для одержання світлочутливих гетероструктур П/Б/ТiO₂ використані: діоксид титану марки P25 фірми Degussa з площею питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$; поліметиновий барвник (Б) перхлорат 2-[5-(1,3-дифеніл-1,3-дигідро-2Н-бензimidазол-2-іліден)пента-1,3-дієніл]-1,3-дифеніл-3Н-бензimidазолію-1 [16] і полімер (П) поліепоксипропілкарбазол.



Гетероструктури, що складаються з барвника та напівпровідника (Б/ТiO₂), готували шляхом обробки суспензії діоксиду титану спиртовим розчином барвника при кімнатній температурі, після чого суміш залишали, даючи розчиннику випаруватись. Щоб одержані матеріали можна було використати в середовищах, які добре розчиняють барвник, наприклад у спиртових, вони захищалися плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилася із бензенових розчинів цього полімеру.

Сpektри поглинання розчинів записані на спектрофотометрі СФ-46. Сpektри дифузного відбивання гетероструктур ТiO₂ з барвником одержані на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) і за допомогою методу Кубелки-Мунка [17] трансформовані в спектри поглинання, шляхом розрахунку величин $(1-R^2)/2R$, пропорційних оптичній густині, в яких R – виражене в %, дифузне відбивання при даній довжині хвилі.

Розрахунок фотокаталітичної активності гетероструктур П/Б/ТiO₂ в реакції відновлення метиленового блакитного проводилось згідно з формулою: $\Phi_A = (C_0 \cdot 1000) / (\tau_{1/2} \cdot S \cdot m)$, де Φ_A – питома фотокаталітична активність виражена в мг/(мл·хв·м²), C_0 – початкова концентрація розчину барвника (мг/мл), $\tau_{1/2}$ – час напівзнебарвлення розчину (хв), S – питома поверхня (м²/г) і m – маса наважки (г).

Результати та їх обговорення

Сpektри поглинання гетероструктур Б/ТiO₂ та П/Б/ТiO₂ розраховані за методом Кубелки-Мунка зі спектрів дифузного відбивання, показані на рис. 1 а, б разом зі спектром барвника-сенсibilізатора в спиртовому розчині. Із їх зіставлення видно, що нанесення барвника на тверду підкладку, як і варто було очікувати [17], призводить до підсилення процесів асоціації, внаслідок чого змінюється співвідношення інтенсивності вузької смуги з $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ нм}$, вона розширюється і майже зливаються в одну смугу, яка охоплює більшу частину видимої області. Присутність полімеру в гетероструктурі не впливає на ступінь асоціації барвника та форму смуги і лише трохи змінює її інтенсивність.

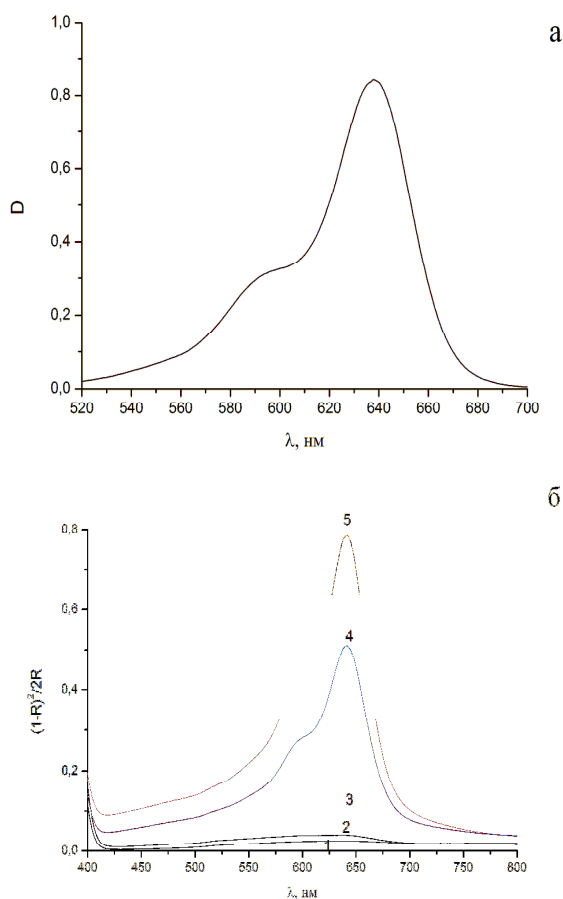


Рис. 1. Сpektри поглинання спиртового розчину барвника-сенсibilізатора при $C = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $l = 1 \text{ см}$ (а) та ГС ТiO₂/Б/П (б).

Вміст барвника у ГС (мг/г): 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88.

Нами встановлено, що під час опромінювання видимим світлом гомогенних спиртових розчинів спостерігається притаманне багатьом барвникам, які знаходяться в

електронодонорних середовищах, фотовицвітання, викликане реакцією відновлення. Вивчення процесів окиснення та відновлення, методом циклічної вольтамперометрії, дали такі значення редокс-потенціалів для досліджуваного барвника: $E_{B/B^+} = +0,65$ В та $E_{B/B^-} = -0,82$ В. Одержані значення використані як оцінюючі величини для характеристики його окисно-відновних властивостей в основному стані, з яких розраховані редокс-потенціали цього барвника у збудженому стані.

Для синглетного збудженого стану, який виникає при поглинанні світла в максимумі довгохвильової смуги ($\lambda_{\max} = 640$ нм, $E^* = 1,94$ В), застосування співвідношень $E_{B^*/B^+} = E_{B/B^+} - E^*$ та $E_{B^*/B^-} = E_{B/B^-} + E^*$ [18] дає величини $E_{B^*/B^+} = -1,29$ В і $E_{B^*/B^-} = +1,12$ В. Зіставлення їх з електрохімічними потенціалами окиснення етанолу ($E = -0,15$ В [19]), вільного радикала $CH_3\dot{C}HOH$ ($E = -1,25$ В [20]), а також E_{B/B^+} і E_{B/B^-} показує, що в опромінюваному розчині термодинамічно дозволені реакції $B^* + B \rightarrow B^+ + B^-$, $B^+ + B \rightarrow B^{2+} + B^-$, $B^- + C_2H_5OH \rightarrow B + CH_3\dot{C}HOH + H^+$, $B + CH_3\dot{C}HOH \rightarrow B^- + CH_3CHO + H^+$, $B^- + CH_3\dot{C}HOH \rightarrow B^{2-} + CH_3CHO + H^+$ та деякі інші. Кожна з них робить певний внесок у процес знебарвлення барвника. Цей процес прискорюється в кілька разів при додаванні до розчину суспензії TiO_2 або П/Б/ TiO_2 й енергійному перемішуванні одержаної суміші. Після припинення перемішування, коли частинки суспензії випадають на дно, швидкість стає такою ж, якою була без добавки. Це вказує на те, що діоксид титану, який не поглинає видиме світло, каталізує процес фотовідновлення барвника, і каталіз здійснюється тільки тоді, коли світло діє на барвник, адсорбований на цьому напівпровіднику.

Вивчення впливу гетероструктур на процес фотовідновлення МБ показало, що вони поведуться по-різному залежно від того, світло якої спектральної області використовується для фотозбудження. Під час опромінювання реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником-сенсibilізатором, що входить до складу гетероструктури, так і МБ, який знаходиться в розчині. Процес відновлення МБ, який при цьому відбувається, є результатом фотокаталітичної дії гетероструктур. Дослідження показало, що в системах без них або під час заміни П/Б/ TiO_2 на TiO_2 реакція в тих же умовах практично не проходить. Як видно з даних табл. 1, у системі, що містить гетеро-

структури, зі збільшенням у них вмісту барвника фотокаталітична активність спочатку зростає, а потім, досягнувши певної граничної величини, зменшується. Зовсім інша залежність активності від кількісного складу гетероструктури спостерігається, якщо їх опромінювати не видимим, а УФ-світлом, яке поглинається, в основному, діоксидом титану. Виявилося, що найвища активність притаманна вихідному немодифікованому зразку, а при нанесенні барвника і збільшенні його вмісту вона монотонно спадає (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність фотокаталітичної активності гетероструктур TiO_2 /Б/ПЕПК від концентрації барвника під час опромінювання їх світлом різних спектральних ділянок

Вміст барвника, мг/г	Фотокаталітична активність, мг/(мл·хв·м ²)	
	$\lambda < 400$ нм	$\lambda > 642$ нм
0	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0
0,019	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
0,094	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-1}$
0,188	$9,9 \cdot 10^{-3}$	1,1
0,94	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-1}$
1,88	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$

Дослідження показало, що в певних межах товщина полімерної плівки на гетероструктурі напівпровідник – барвник не дуже сильно впливає на їх фотокаталітичну активність. Вміст полімера в фотокаталізаторі П/Б/ TiO_2 , що складає 0,2 мг/г, оптимальний: він не перешкоджає електронним процесам на межі поділу тверде тіло – рідина і водночас дозволяє запобігти розчиненню барвника. При підвищенні вмісту полімера до 1,8 мг/г активність зменшується на 20 %.

Використавши відомі для TiO_2 дані про положення зони провідності і валентної зони в електрохімічній шкалі потенціалів ($E_{CB} = -0,54$ В, $E_{VB} = +2,66$ В при рН 7 [5, 20] та редокс-потенціалів барвника-сенсibilізатора в основному і збудженому станах, а також редокс-потенціалів МБ ($E_{MB/MB^+} = +0,011$ В [21]) і поліепоксипропілкарбазола ($E_{ПП} = +1,28$ В [9]), ми побудували енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі гетероструктур П/Б/ TiO_2 та схеми електронних процесів, які можуть проходити при дії світла різних спектральних діапазонів. Як видно з рис. 2 а, після фотозбудження барвника, що входить до складу гетероструктур, світлом з $\lambda = 640$ нм можлива

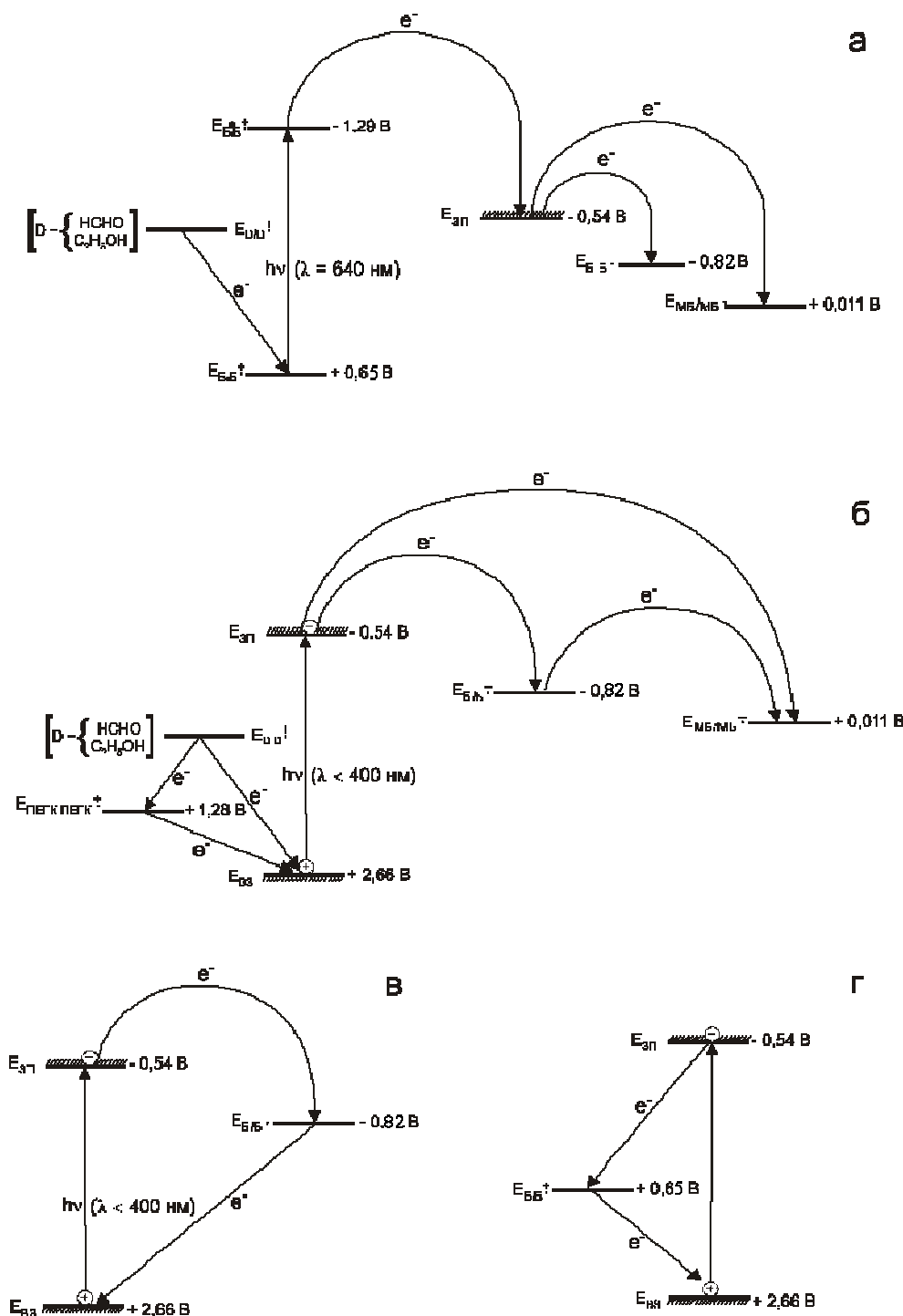


Рис. 2. Енергетичні діаграми фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б/ТiO₂ та схеми електронних процесів, які перебігають під час опромінення реакційної суміші видимим (а) і УФ-світлом (б, в, г)

інжекція електрона в зону провідності TiO₂ і наступний перенос його на метиленовий блакитний. Обидва процеси повинні проходити з високими швидкостями завдяки значним величинам перенапруги $\Delta E_1 = E_{B^{+}/B} - E_{CB} = 0,75$ В і $\Delta E_2 = E_{CB} - E_{MB/MB^{-}} = 0,55$ В. У результаті цих електронних процесів барвник-сенсibilізатор Б окиснюється до катіон-радикалів B^{+} , редокс потенціал яких складає

величину $E_{B^{+}/B} = +0,65$ В. Реакції їх з формальдегідом, який є сильним донором електрона ($E = -1,08$ при рН 14, $E = -0,06$ при рН 1[22]), або етанолом ($E = -0,15$ В) термодинамічно вигідні, вони характеризуються великими енергетичними щільностями, тому повинні проходити легко, приводячи до регенерації вихідної форми барвника-сенсibilізатора. Справді, в ході опромінювання

зміни забарвлення гетероструктур П/Б/ TiO_2 не спостерігалось і водночас реєструвалося падіння інтенсивності поглинання, що належить метиленовому блакитному. Отже, результатом розглянутих електронних процесів є сенсibilізація напівпровідникового фотокаталізатора до дії видимого світла та фотокаталітичне відновлення в цих умовах вибраного нами субстрата – метиленового блакитного.

Згідно із запропонованою схемою, механізм перетворень з підвищенням вмісту барвника-сенсibilізатора в гетероструктурах, що призводить до повнішого використання збуджуючого світла, фотокаталітична активність повинна зростати. Як видно із табл. 1, цей висновок підтверджується експериментальними даними. Спад активності, притаманний гетероструктурам з високою кількістю барвника, може бути пов'язаний з меншою світлочутливістю асоціатів, які утворюються в таких концентраційних умовах.

Як видно з рис. 2 б, під час фотозбудження гетероструктури світлом, яке поглинається діоксидом титану ($\lambda < 400$ нм), може проходити перенос електрона із зони провідності на барвник-сенсibilізатор з утворенням аніон-радикалів $\text{B}^{\cdot-}$ ($\Delta E_4 = E_{\text{зп}} - E_{\text{Б/Б}^{\cdot-}} = 0,28$ В). Їх реакція з МБ не має термодинамічної заборони, але, мабуть, не проходить, оскільки значно ефективнішим конкуруючим процесом, судячи з дуже великої “рушійної сили” ($\Delta E_5 = E_{\text{ВЗ}} - E_{\text{Б/Б}^{\cdot-}} = 2,48$ В) є перенос електрона аніон-радикала на дірку валентної зони $\text{B}^{\cdot-} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Б}$ (рис. 2 в). Крім цієї реакції з окисненням присутнього в системі донора електрона, наприклад, формальдегіду ($\text{D} + \text{h}^+ \rightarrow \text{D}^{\cdot+}$), мабуть, може конкурувати також реакція дірки з барвником-сенсibilізатором, що знаходиться в основному стані ($\text{Б} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Б}^{\cdot+}$), ($\Delta E_6 = E_{\text{ВЗ}} - E_{\text{Б/Б}^{\cdot+}} = 2,01$ В). Зіставлення показує, що заповнення дірки валентної зони проходить швидше, ніж перенос електрона із зони провідності, і спочатку утворюється катіон радикал, а потім проходить його реакція з електроном (рис. 2 г). У кожному із розглянутих випадків кінцевим результатом електронних процесів є рекомбінація фотогенерованих зарядів, яка здійснюється за участі барвника-сенсibilізатора. Отже, збільшення його вмісту, яке знижує імовірність прямого переносу електрона із зони провідності на МБ і підвищує ефективність рекомбінації, повинно призводити до зменшення фотокаталітичної активності гетеро-

структур. Експериментальні дані (див. табл. 1) повністю підтверджують цей висновок.

Висновки

Одержано нові світлочутливі ГС, що містять напівпровідник і барвник-сенсibilізатор. На прикладі реакції відновлення метиленового блакитного вивчена їх фотокаталітична дія, охарактеризована енергетика електронних процесів, які проходять під час фотозбудження гетероструктур світлом різних спектральних ділянок. Установлена залежність фотокаталітичної активності ГС від їх кількісного складу.

Список літератури

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*.–1972.–Vol.238, №1.– P.37–38.
2. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Молекулярные системы для разложения воды / Под ред. К.И. Зама-раева и В.Н. Пармона. – Новосибирск: Наука, сиб. отд-ние, 1985. – Ч. 2. – 344 с.
3. Сенсibilізація сульфіда кадмія ціаніновими красителями в фотокаталітичних процесах получения водорода. / С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н.Ф. Губа, С.В. Кулик, А.И. Крюков // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1995. – Т. 31, № 6. – С.370–374.
4. Полупроводниковые фотокаталитические системы для получения молекулярного водорода при действии видимого света / А. Л. Стрюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 199–222.
5. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М.: Мир, 1986. – 632 с.
6. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. К.И. Зама-раева и В.Н. Пармона. – Новосибирск: Наука, 1991. – 360 с.
7. Fox A.M., Dulay M.T. Heterogenous Photocatalysis // *Chem. Rev.*–1993.–Vol.93, №1.– P.341–357.
8. Kamat P.V. Photochemistry of nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces // *Chem. Rev.*–1993.–Vol.93, №1.– P.267–300.
9. Крюков А. И. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фото-

- каталитических окислительно-восстановительных систем / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В.Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 175–191.
10. Кобаса И. М. фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианиновым красителем и полиэпоксипропилкарбазолом / И. М. Кобаса // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 1. – С.46–49.
 11. Kobasa I. M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole / I. M. Kobasa // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, № 2. – P.276–280.
 12. Kobasa I. M. Sensitizing of Semiconducting Photocatalysts by Cyanine Pigment with Two Conjugated Chromophors / I. M. Kobasa, I. V. Kondratyeva // Polish. J. Chem. – 2008. – Vol. 82, №8. – P.1639–1648.
 13. TiO₂/biscyanine and CdS/biscyanine heterostructures – influence of the structural composition on the photocatalytic activity / Kobasa I., Kondratyeva I., Odosiy L. // Canad. J. Chem.. – 2010. – Vol. 88, №7. – P. 659–666.
 14. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO₂ and SiO₂ // Func. Mat. Let.. – 2010. – Vol.3. – №4. – P. 233–236.
 15. Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/SiO₂ and poly(1-naphthylamine)/TiO₂: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye / Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, Young Soon Kim, Hyung Shik Shin // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Vol. 103, № 1–2. – P. 136–142.
 16. Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А. А. Ищенко // Усп. химии. – 1991. – Т. 60, № 8. – С. 1708–1743.
 17. Spectroscopy in Heterogenous Catalysis / W.N. Delgass, C.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford // Academic Press N.Y., San Francisco, London, 1979. – 341 p.
 18. Коган И.М. Химия красителей. – М. : Госкомиздат, 1956. – 388 с.
 19. Добош Д. Электрохимические константы. – М. : Мир, 1980. – 365 с.
 20. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. – Киев. : Наук. думка, 1977. – 276 с.
 21. Kamat P.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans I.–1985.–Vol.81, №2.– P.509–518.
 22. Степанова Л.И., Азирко В.Н., Соболев Н.С. Активирование диэлектриков перед металлизацией без использования солей палладия // Весник БГУ. Серия 2. Химия, биология, география. – 1997. – №1. – С. 14 – 18.

Summary

Kobasa I.M., Husyak N.B., Odosiy L.I.

SENSITIZING OF TITANIUM DIOXIDE WITH PERCHLORATE 2-[5-(1,3-DIPHENYL-1,3-DIHYDRO-2(H)-BENZIMIDAZOLE-2-ILIDEN)PENTA-1,3-DIPHENYL-3(H)-BENZIMIDAZOLYL]-1

An opportunity of utilization of polymethine dye as a semiconducting titanium dioxide photocatalyst is shown and light sensitivity ranges were found. Redox potentials of the excited dye were also determined. It was found that the electron-transfer sensitizing of electrons towards the TiO₂ conductivity band is allowed in the range of the excited dye potentials.

Kew words: sensitizing, polymethine dye, photocatalytic activity, heterostructures

© 2013 Коров'янка О.¹, Ситник М.², Кушнір В.¹, Ярема М.²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Інститут напівпровідників та фізики твердого тіла, університет Лінцу, Австрія

ОСОБЛИВОСТІ ІНКАПСУЛЯЦІЇ ГІДРОФОБНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ЗОЛОТА ТА ПЛЮМБУМ СУЛЬФІДУ У НАНОСФЕРИ СИЛІЦІЙ ОКСИДУ МЕТОДОМ РЕВЕРСНОЇ МІКРОЕМУЛЬСІЇ

Досліджено механізм інкапсуляції гідрофобних нанокристалів золота та плюмбум сульфід у наносфери силіцій оксиду методом реверсної мікроемульсії. Встановлено, що ефективність інкапсуляції залежить від характеру стабілізації внутрішніх наночастинок. Підтверджено, що стабілізація додекантіолом забезпечує міцні зв'язки з нанокристалом, через що активація поверхні виявляється ускладненою. Показано можливість ефективної інкапсуляції нанокристалів плюмбум сульфід у наносфери силіцій оксиду. Обґрунтовано впровадження аналогічної методики щодо інших нанокристалів у сфери силіцій оксиду за умови їх стабілізації олеїною кислотою.

Ключові слова: нанокристали золота, наночастинки плюмбум сульфід, інкапсуляція, квантові точки, наногібриди ядро-силіцій оксид.

Вступ

Дослідження сучасної нанохімії останнього десятиліття сконцентровані навколо удосконалення технологій синтезу нанокристалів з прогнозованими властивостями а також модифікації їхньої поверхні задля подальшого успішного впровадження наноматеріалів у техніці та медицині. Для досягнення цієї мети важливим завданням є інкапсуляція нанокристалів у наносфери силіцій оксиду [1-4]. Такі покриті нанокристали мають ряд переваг над відповідними неогорнутими наноматеріалами. Насамперед, покриття силіцій оксидом забезпечує захист поверхні нанокристалів від зовнішнього впливу, підвищуючи стабільність матеріалів, запобігає агрегації та фотоокисненню квантових точок (КТ) [2]. Крім того, хімія поверхні колоїдного силіцій оксиду добре вивчена, тому можливою є розчинність отриманих матеріалів як у гідрофільних, так і у гідрофобних розчинниках. З технологічної точки зору, силіцій-оксидну оболонку розглядають як ізоляторний шар відомої товщини. В результаті, наночастинки (огорнуті ядра) можуть бути, наприклад, розділені з певним інтервалом на самоорганізованій поверхні. Такі матеріали можуть бути використані для оптичних та електронних пристроїв, як складові частини фотонних кристалів, а також для фундаментальних досліджень одночастинкових структур. Огорнуті наночастинки можна також функціоналізувати, використовуючи, до прикладу, реакцію конденсації на частково гідролізованій поверхні оксиду силіцію. Ця властивість наногібридів типу ядро-силіцій

оксид, робить їх одними з найбільш перспективних для всього спектру біо-застосувань [1, 3-5]. На сучасному етапі, найбільш вживаними у біо-практиці вважаються наночастинки вкриті силіцій оксидом (<50 нм), наприклад в якості біомаркерів. [1, 3-5].

Незважаючи на перспективність, важливими проблемами численних застосувань наногібридів типу ядро-силіцій оксид залишаються керованість розмірів (як ядра, так і оболонки), монодисперсність частинок, а також посилення контролю за якістю поверхні. Потрібно відмітити, що сфери силіцій оксиду можуть огортати як одну (золото, магнетит, квантові точки) [2-4], так і декілька наночастинок.

Іншим важливим аспектом інкапсуляції є вплив зв'язку лігандів, що забезпечують стабілізуючу дію внутрішньої сфери. Так в роботі [2] показано можливість інкапсуляції гідрофобних нанокристалів халькогенідів перехідних металів, а саме кадмій телуриду та кадмій селеніду, стабілізованих олеїламінами або тіолами. Автори виявили, що тіолові ліганди забезпечують сильні зв'язки, що ускладнює інкапсуляцію відповідних КТ у сфери силіцій оксиду. Результати інших робіт [6,7] вказують на можливість окремого синтезу ядер та оболонок з наступним зв'язуванням їх через пошук відповідних лігандів. Проте, такий пошук є складним завданням і не завжди забезпечує необхідну ефективність зв'язування. Наразі силанізація методом реверсної мікроемульсії [8] вважається кращим з відомих методів отримання відповідних наногібридів типу ядро-силіцій оксид.

Автори [6] обговорюють 2 гіпотетичні механізми фазового трансферу: без заміни лігандів та навпаки. Проте, нарощування плівок силіцій оксиду на поверхні квантових точок згідно з методом заміни лігандів пояснено головним чином через утворення прошарку з води. Механізм активації поверхні нанокристалів шляхом заміни лігандів наразі не розкрито.

В роботі [5] розглянуто можливості активації поверхні нанокристалів, стабілізованих тіолами. Авторів висловлюють думку, що (3-меркаптопропіл)триметоксисилан є кращим реагентом для активації поверхні наночастинок золота, ніж (3-амінопропіл)триметоксисилан внаслідок міцніших зв'язків – SH груп на поверхні наночастинок золота. Для випадку інкапсуляції кадмій селеніду встановлено, що сильна взаємодія зв'язування між КТ CdSe і $-NH_2$ лігандами забезпечує самоорганізацію та формування оболонки силіцій оксиду на поверхні гібридних надструктур золото/силіцій оксид/CdSe.

Таким чином, опубліковані чисельні дослідження процесів інкапсуляції нанокристалів металів, квантових точок та магнітних наночастинок свідчать про переваги методу реверсної мікроемульсії для здійснення цього процесу. Проте, питання активації поверхні, заміни лігандів, повноти й ефективності впровадження нанокристалів у сфери силіцій оксиду, а також можливість керування кількістю огорнутих частинок в одній оболонці силіцій оксиду та їх симетрією всередині сфери SiO_2 залишаються маловивченими. Тому, основним завданням роботи було (1) здійснити інкапсуляцію нанокристалів золота і плюмбум сульфід у сфери силіцій оксиду методом реверсної мікроемульсії; (2) дослідити вплив зміни основних концентрацій реагентів на розміри, морфологію, стабільність і якість отриманих зовнішніх наносфер силіцій оксиду; (3) вивчити вплив стабілізуючої дії лігандів на можливості та механізм інкапсуляції нанокристалів у сфери силіцій оксиду; (4) опрацювати можливі способи активізації поверхні нанокристалів стабілізованих тіолами для подальшої інкапсуляції. На основі отриманих результатів можна зробити висновок щодо ефективності опрацьованої методики для інкапсуляції досліджених нанокристалів, оцінити можливість отримання таким методом гібридних структур типу ядро-оболонка.

Експериментальна частина

В роботі використано реактиви високої чистоти: ацетон ("х.ч."), хлороформ ("х.ч."), аміак (25 % водний р-н.), тетраетил ортосилікат (TEOS 99%), толуен (безводний, 99.8%), метанол (безводний, 99.8%), циклогексан (99%) полі(5)оксиетилен-4-нонілфенілефір (NP-5), олеїнова кислота (90%), додециламін (DDA, 98%), октадециламін (ODA, 97%), пропантіол (PT, 99%), додекантіол (DDT, 98%), октадекантіол (ODO, 99%), меркаптопропіонова кислота (MPA 99%), бутанол (безводний, 99.8%), октадецен (ODE, 90%) етанол (99.8%), (3-меркаптопропіл)триметоксисилан (3MPTMS 99%).

PbS КТ синтезовано методом «микрої» хімії, модифікованим щодо роботи [9]. Плюмбум олеат і біс(триметилсиліл)сульфід були використані в якості джерел елементів Pb і S. Нанористали золота, стабілізовані додекантіолом отримано за методикою [10], для активації поверхні використано (3-меркаптопропіл)триметоксисилан. Інкапсуляцію нанокристалів у сфери силіцій оксиду здійснено в атмосфері азоту із використанням гловбоксу при кімнатній температурі за методикою [2]. Для цього попередньо синтезовані нанокристали золота, або плюмбум сульфід диспергували в циклогексані (0,5 нмоль Au в 0,5 мл циклогексану) і вводили в робочий розчин, що містив 1,3 мл NP-5 в 10 мл циклогексану при перемішуванні. Після перемішування отриманої суміші (15 хв.) вводили 80 мкл TEOS і знову перемішували (15 хв), після чого додавали 150 мкл концентрованого аміаку, перемішували 1 хвилину і залишали в темноті на 1 тиждень. З метою активації поверхні наночастинок золота до робочого розчину окремої серії зразків $Au@SiO_2$ одночасно із введенням TEOS додавали 3MPTMS. Для дослідження впливу 3MPTMS на активізацію поверхні частинок стабілізованих DDT об'єм введенного 3MPTMS варіювали в межах 2-10 мкл. Через тиждень отримані розчини кілька разів промивали етанолом з додатковою ультразвуковою обробкою. Покривання отриманих гібридних частинок ODO здійснювали у гловбоксі (атмосфера N_2) при нагріванні до 100°C та додатково витримували при 170 °C протягом 3 год. для забезпечення ковалентних зв'язків з сферами силіцій оксиду. Після цього отримані зразки промивали і редиспергували у хлороформі. Для дослідження впливу зміни концентрації

Таблиця 1

Об'ємні співвідношення реагентів в реакційній суміші

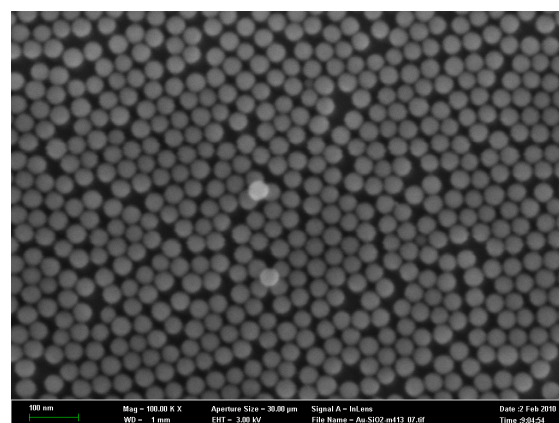
Шифр зразка	m_{Au} , мг	$V(NP-5)$, мл	$V(C_6H_{12})$, мл	$V(TEOS)$, мкл	$V(NH_3)$, мл	$t_{витримки}$, дні	Зовнішній діаметр, нм
Au@SiO ₂ _1/1	0.76	1.3	10	80	150	7	41,9
Au@SiO ₂ _1/2	0.38	1,3	10	80	150	7	38
Au@SiO ₂ _1/3	1.52	1.3	10	80	150	7	39,4
Au@SiO ₂ _1/4	0.76	1,3	10	160	150	7	44,6
Au@SiO ₂ _1/5	0.76	1.3	10	40	300	4	36,8
Au@SiO ₂ _1/6	0.76	1.3	10	80	300	4	40,7
Au@SiO ₂ _1/7	0.38	1,3	10	80	300	7	40,2
Au@SiO ₂ _1/8	1.52	2.6	10	80	150	7	-
Au@SiO ₂ _1/9	0.76	1,3	10	40	150	7	47,6
Au@SiO ₂ _2/0	0.76	1.3	10	20	15	7	41,9
Au@SiO ₂ _2/1	0.76	1,3	10	10	30	7	38
Au@SiO ₂ _2/2	0.76	1.3	10	20	30	7	39,4
Au@SiO ₂ _2/3	0.76	1,3	10	320	150	7	44,6
Au@SiO ₂ _2/4	0.76	1,3	10	640	150	7	38
Au@SiO ₂ _2/5	0.76	1.3	10	20	150	3	39,4
Au@SiO ₂ _2/6	0.76	1,3	10	10	300	3	44,6

реагентів на процес формування наносфер силіцій оксиду варіювали об'ємні співвідношення окремих реагентів (NP-5, TEOS, ЗМPTMS чи аміаку) під час інкапсуляції. Для серії зразків Au@SiO₂_1/1-1/5 об'єм введеного TEOS змінювали від 20 до 160 мкл. Для іншої серії Au@SiO₂_1/6-1/7, Au@SiO₂_2/6 об'єм аміаку збільшили вдвічі. Крім того варіювали час витримки розчинів перед промивкою від чотирьох днів до тижня. Узагальнені видозміни умов синтезу наногібридів ядро-силіцій оксид наведено в таблиці 1.

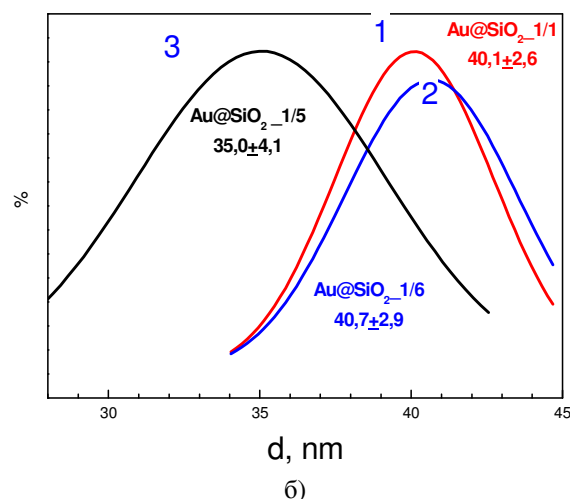
Для попередньої оцінки зміни властивостей нанокристалів золота в процесі інкапсуляції здійснювали контроль оптичних спектрів поглинання досліджуваних розчинів. Середні розміри отриманих сфер силіцій оксиду визначено на основі експериментальних даних скануючої електронної мікроскопії (SEM) отриманих зразків. Остаточні результати інкапсуляції наночастинок металів, або квантових точок плюмбум сульфід ідентифікували методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ).

Результати та їх обговорення

Отримані розчини гібридів наночастинок золота та плюмбум сульфід утворені сферами SiO₂ виявилися здебільшого стабільними. Полідисперсність зовнішніх наносфер не перевищувала 5 нм. На рис. 1 наведено типовий SEM знімок наносфер силіцій оксиду та узагальнені відомості розкиду за розмірами отриманих наносфер для 3-х різних зразків.



а)



б)

Рис. 1. SEM зображення наносфер для зразка Au@SiO₂_1/3 (а); розподіл за розмірами наносфер для зразків 1- Au@SiO₂_1/1; 2- Au@SiO₂_1/6; 3- Au@SiO₂_1/5 (б).

Як видно з рис. 1, та таблиці 1, найменші розміри наносфер відповідають мінімальному вмісту TEOS (40 мкл) при одночасному збільшенні об'єму аміаку вдвічі (300 мкл). Проте, для збереження кращої монодисперсності частинок важливо витримувати отримані розчини перед промивкою тиждень. Двократне збільшення об'єму NP-5 призвело до надмірного диспергування частинок, внаслідок чого осадження сфер Au@SiO_2 не спостерігалася.

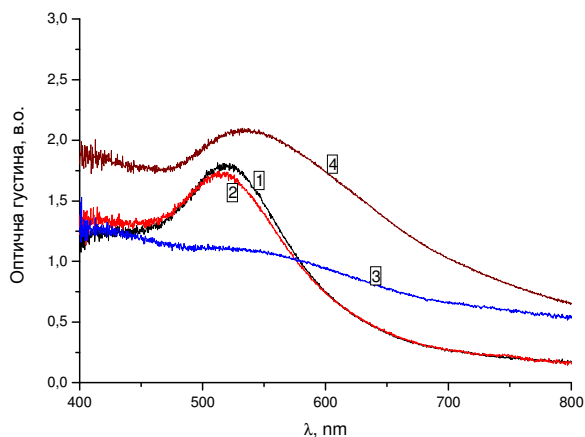


Рис. 2. Еволюція спектрів поглинання нанокристалів Au@SiO_2 протягом здійснення інкапсуляції: 1 – нанокристали Au до інкапсуляції, 2 – Au@SiO_2 після інкапсуляції перед промивкою, 3 – після промивки перед покриванням ODO, 4 – фінальний розчин.

Дослідження спектрів поглинання розчинів наночастинок золота на різних етапах огортання сферами SiO_2 представлено на рис. 2. Як видно з рис. 2, максимум поглинання на спектрах внаслідок наступних стадій інкапсуляції практично не зміщується, що свідчить про збереження розмірних характеристик наночастинок золота. Зменшення інтенсивності максимуму на спектрах поглинання може бути пов'язане із явищем екранування наночастинок оболонкою SiO_2 , а також із втратами нанокристалів золота із робочого розчину протягом процесу очищення. Контроль за розмірами відповідних сфер PbS@SiO_2 та дослідження еволюції відповідних спектрів поглинання показали аналогічні тенденції.

Результати ПЕМ дослідження фінальних розчинів показали, що ефективність інкапсуляції наночастинок золота виявилася надзвичайно низькою ($\leq 1\%$). Активізація поверхні шляхом введення 3МPTMS ($V=5-20$ мкл) одночасно із введенням TEOS в процесі

інкапсуляції перешкождала формуванню наносфер силіцій оксиду на поверхні нанокристалів золота.

В той же час, інкапсуляція квантових точок плумбум сульфідом виявилася ефективною. Рис. 3 ілюструє ПЕМ зображення гібридних наносфер PbS@SiO_2 в різному масштабі.

Середня ефективність інкапсуляції для PbS складала більше 40%. Причому, огортання квантових точок здійснюється поодиначо, тобто всередині сфери візуалізується по одній наночастинці. Середні розміри наносфер PbS@SiO_2 склали 40 ± 5 нм.

Причина такої відмінності в результатах інкапсуляції різних гідрофобних нанокристалів полягає у відмінності механізму обміну лігандами для досліджуваних матеріалів внаслідок різної стабілізації. Нанокристали PbS, стабілізовані олеїною кислотою, значно легше піддаються процесу обміну лігандів, ніж нанокристали золота стабілізовані додекантіолом. Тіюли утворюють міцні зв'язки з центральними нанокристалами, внаслідок чого процес заміни лігандів може відбуватися тільки локально, або частково. Аналогічні проблеми обміну лігандами спостережено для інкапсуляції квантових точок CdTe в роботі [2]. Проте, активізація поверхні, запропонована в [5] як найбільш ефективна для лігандів додекантіолу не виправдала себе.

Висновки

Результати проведених синтезів та досліджень морфології отриманих гібридних наноструктур показали, що силанізація методом реверсної мікроемульсії є ефективною для нанокристалів отриманих так званим мокрим методом. Тобто, для нанокристалів, стабілізованих карбоновими кислотами активізація поверхні та наступна інкапсуляція забезпечує впровадження нанокристалів ядер у сфери силіцій оксиду з утворенням структур типу ядро-оболонка. Натомість, стабілізація тіолами забезпечує сильні зв'язки, внаслідок чого інкапсуляція не виявляється ефективною. Спроби активізації поверхні й можливої заміни лігандів ускладнюються можливим руйнуванням наночастинок. Для більш детальної оцінки можливостей процесу інкапсуляції нанокристалів необхідні системні дослідження, пошук та розробка ефективних методів активізації поверхні частинок залежно від умов попередньої стабілізації.

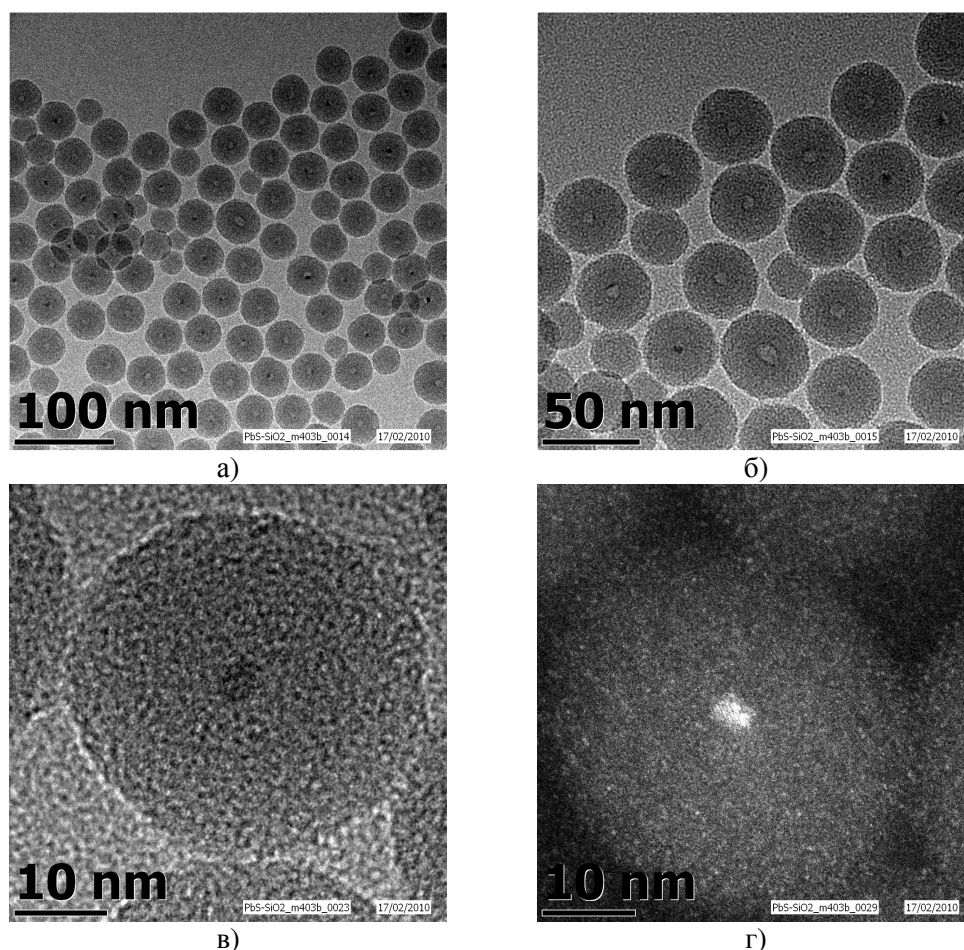


Рис 3. ТЕМ зображення гібридних наносфер PbS@SiO_2 із використанням різного масштабу (а, б, в); ПЕМ знімок в режимі темного поля, що використано для підвищення дифракційного контрасту (г).

Автори висловлюють глибоку подяку професору Інституту напівпровідників та фізики твердого тіла Університету Лінцу (Австрія) Вольфгангу Гайсу за надану можливість для проведення синтезів та здійснення експериментальних досліджень отриманих матеріалів.

Список літератури

1. Jaeyun Kim. Magnetic Fluorescent Delivery Vehicle Using Uniform Mesoporous Silica Spheres Embedded with Monodisperse Magnetic and Semiconductor Nanocrystals / Jaeyun Kim, Ji Eun Lee, Jinwoo Lee, Jung Ho Yu, Byoung Chan Kim, Kwangjin An, Yosun Hwang, Chae-Ho Shin, Je-Geun Park, Jungbae Kim, Taeghwan Hyeon // J. AM. CHEM. SOC. – 2006. – Vol. 128. – P. 688-689.
2. R. Koole. On the Incorporation Mechanism of Hydrophobic Quantum Dots in Silica Spheres by a Reverse Microemulsion Method / Rolf Koole, Matti M. van Schooneveld, Jan Hilhorst, Celso de Mello Donega, Dannis C. 't Hart, Alfons van Blaaderen, Daniel Vanmaekelbergh, Andries Meijerink // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 2503–2512.
3. S. Shen. Targeting mesoporous silica-encapsulated gold nanorods for chemophotothermal therapy with near-infrared radiation / Shun Shen, Hongyan Tang, Xiaotong Zhang, Jinfeng Ren, Zhiqing Pang, Dange Wang, Huile Gao, Yong Qian, Xinguo Jiang, Wuli Yang // Biomaterials. – 2013. – Vol. 34, Issue 12. – P. 3150–3158.
4. Peiwei Yi. Magnetic resonance imaging of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ -labeled human mesenchymal stem cells in mice at 11.7 T / Peiwei Yi, Guangcun Chen, Hailu Zhang, Fei Tian, Bo Tan, Jianwu Dai, Qiangbin Wang, Zongwu Deng // Biomaterials. – 2013. – Vol. 34, Issue 12. – P. 3010-3019.
5. N. Liu. Hybrid Gold/Silica/Nanocrystal-Quantum-Dot Superstructures: Synthesis and Analysis of Semiconductor-Metal Interactions / Nanguo Liu, Bradley S. Prall, and Victor I. Klimov // J. Am. Chem. Soc. – 2006. Vol. 128. – P. 15362-15363.

6. M. Darbandi. Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis / Masih Darbandi, Ralf Thomann, and Thomas Nann // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 5720-5725.
7. S. T. Selvan. Synthesis of Silica-Coated Semiconductor and Magnetic Quantum Dots and Their Use in the Imaging of Live Cells / S. Tamil Selvan, Pranab K. Patra, Chung Yen Ang, and Jackie Y. Ying// *Angewandte Chemie International Edition.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2448-2452.
8. M. Darbandi. Silica Encapsulation of Hydrophobically Ligated PbSe Nanocrystals / Masih Darbandi, Weigang Lu, Jiye Fang, Thomas Nann // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 4371-4375.
9. M.A.Hines, G.D.Schles. Colloidal PbS Nanocrystals with Size Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution // *J. Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15, № 21. – P. 1844-1849.
10. B.L.V. Prasad. Digestive Ripening of Tiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length / B.L.V. Prasad, Savka I. Stoeva, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 7515-20.

Summary

Korovyanko O., Sytnyk M., Kushnir V., Yarema M.

PECULIARITIES OF THE SILICA ENCAPSULATION FOR HYDROPHOBIC GOLD AND LEAD (II) SULFIDE NANOCRYSTALS BY REVERSE MICROEMULSION METHOD

We report the investigation towards the mechanism of silica encapsulation for hydrophobic gold and lead (II) sulfide nanocrystals by reverse microemulsion method. We found that the efficacy of encapsulation is dependent on the ligand type of core nanoparticle. In particular, if strongly-binding dodecanethiol covers the core nanocrystal, the encapsulation of the latter is hindered. However, we show an effective encapsulation for lead (II) sulfide nanocrystals in silicon oxide nanospheres, which is possible due to the oleic acid ligand shell around original PbS nanocrystals.

Keywords: gold nanocrystals, lead (II) sulfide, encapsulation, quantum dots, silica shell, core-shell nanocomposites.

УДК 621.794.4 : 546.47`23

© 2013 Томашик З.Ф.¹, Кравцова А.С.¹, Стратійчук І.Б.¹, Томашик В.М.¹, Галкін С.Н.²

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
03028 м. Київ, пр. Науки, 41, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ru

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
61001, м. Харків, пр. Леніна, 60

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ H_2O_2 – HBr –ОКСАЛАТНА КИСЛОТА ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПОЛІРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІВ НЕЛЕГОВАНОГО ТА ЛЕГОВАНОГО ZnSe

Досліджено процес хімічної взаємодії поверхні кристалів нелегovanого та легovanого алюмінієм і телуrom ZnSe з бромвиділяючими розчинами H_2O_2 – HBr –оксалатна кислота. Вивчено залежності швидкості розчинення напівпровідникових матеріалів від складу травників, їх перемішування і температури, а також їх легування. Побудовано діаграми "склад травника - швидкість травлення" і встановлені концентраційні межі поліруючих розчинів та визначено концентраційні межі поліруючих розчинів. Розроблено і оптимізовано склади поліруючих композицій і режими хіміко-динамічного полірування цих матеріалів. Досліджено стан поверхні кристалів селеніду цинку методом мікро-структурного аналізу після механічної і хімічної обробки.

Ключові слова: кристал, цинк селенід, поверхня, травник, швидкість травлення, хіміко-механічне полірування, хіміко-динамічне полірування.

Вступ

Хімічна обробка поверхні кристалів і плівок напівпровідникових матеріалів є невід'ємною частиною технології виробництва робочих елементів різноманітних напівпровідникових приладів. Для отримання високоякісної полірованої та структурно досконалої і бездефектної поверхні використовують як хіміко-механічне (ХМП), так і хіміко-динамічне (ХДП) полірування. Однак існують технологічні проблеми пошуку оптимальних складів поліруючих травильних композицій для ХМП і ХДП. Хімічне травлення напівпровідників базується на процесах розчинення напівпровідника. Тому знання кінетичних закономірностей, механізму та характеру процесу розчинення напівпровідника є важливою умовою підбору відповідних складів розчинів для полірування.

Кристали ZnSe на даний час – найбільш перспективні матеріали для застосування в сцинтиляційних болометрах при реєстрації подвійного бета-розпаду. Розробку нових ефективних методик хімічної обробки поверхні цих напівпровідників необхідно проводити на базі систематичних і комплексних досліджень процесів хімічного травлення, яким передують процеси механічної обробки кристалів ZnSe . Вибір компонентів травника необхідно здійснювати із загальних хімічних міркувань та з огляду на їх роль у травильних композиціях і взаємодії з поверхнею кристала. З аналізу літературних даних, присвячених

проблемам різних видів обробки напівпровідникових кристалів цинк селеніду (механічного і хімічного полірування, селективного травлення), не виявлено систематичних досліджень закономірностей ХДП та ХМП кристалів нелегovanого і легovanого ZnSe .

Так, автори [1] для хімічного травлення кристалів ZnSe використовували 30 %-ний водний розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($T = 363 \text{ K}$, $t = 1 \text{ хв}$), при цьому на площині (111) спостерігали утворення трикутних ямок травлення. Водні розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з мінеральними кислотами також часто використовують для хімічного травлення напівпровідників. У роботі [2] перед хімічною обробкою кристалів ZnSe проводили механічне шліфування алюмінієвою пастою зернистістю 0,3 мкм, а далі травили їх розчином $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мольному співвідношенні 3 : 7. Оскільки в роботі не наведено технологічних характеристик процесу обробки, це ставить під сумнів застосування його, як ефективного травника. Травильну композицію складу $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 4:6$ використовували [2] для хімічного полірування механічно полірованих кристалів ZnSe з орієнтацією (111) при $T = 369 \text{ K}$ і $t = 1 \text{ хв}$. Потім проводили хімічне травлення в киплячому 25 %-ному розчині NaOH і повторно очищали поверхню травленням у 35 %-ному розчині NaOH .

Авторами [3] розроблено травник складу: 200 г хромової кислоти + 15 г Na_2SO_4 + 50 мл HNO_3 + 900 мл H_2O , проте після травлення в

ньому на поверхні кристалів ZnSe утворюються ямки травлення розміром до 150 мкм. У [4] проводили хімічне полірування кристалів ZnSe водним розчином KMnO_4 H_2SO_4 в еквімолярному співвідношенні 5 : 7 при $T = 315 \text{ K}$, при цьому спостерігали лінійну залежність видаленого шару з поверхні від часу травлення. Обробку проводили в декілька циклів тривалістю від 4 хв до 30 с (в загальному не довше 7–8 хв), швидкості травлення при цьому були в межах від 1 до 8–14 мкм/хв.

Для хімічного полірування ZnSe застосовано [4] лужні травильні композиції, а саме водні розчини 30 %-, 50 %- та 66,6%-ного NaOH, проте дуже високі температури проведення процесу (від 353 до 423 K) і мала ймовірність відтворюваності результатів через недосконалість самого технологічного процесу та відсутність відомостей про умови промивки поверхні ускладнюють їх використання. Застосування аміачного водного розчину з гідроген пероксидом в мольному співвідношенні $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$ до $6 : 1$ наведено в [4], однак, хоча процес хімічного травлення відбувається при $T \approx 293 \text{ K}$, малі швидкості травлення (0,2 мкм/хв) обмежують використання цих травників.

Автори [5] полірували кристали ZnSe розчином HCl при кімнатній температурі. Хімічне травлення сумішшю кислот $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 4$, за даними [2], дозволяє видаляти з поверхні ZnSe порушений шар. Однак після вилучення блискучого кристала з травильного розчину він мутніє і набуває темно-бурого кольору. Хімічне травлення розчином $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1$ дає хороші результати при поліруванні поверхні ZnSe, а швидкість травлення складає 2–3 мкм/хв [1], але процес полірування проводиться при високих температурах, що значно ускладнює використання таких травильних композицій.

Утворення ямок травлення є великим недоліком вищезазначених травильних композицій, оскільки найчастіше для подальшого застосування напівпровідника необхідно досягти максимально гладкої, ідеально полірованої поверхні. Застосування вказаних травників також обмежують великі швидкості травлення, високі температури проведення процесу, складні технологічні операції та відсутність в літературі умов міжопераційних очищень поверхні та фінішних відмивок.

Хімічну модифікацію поверхні напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ часто про-

водять з використанням бромовмісних сумішей [6–11]. Зокрема, для одержання більш досконалої полірованої поверхні кристалів ZnSe використовують бромовмісні травильні композиції, такі як Br_2 в метанолі або етанолі з різною варіацією концентрацій [2, 12–17]. Проте висока токсичність та незручність умов проведення процесу спонукає здійснювати пошук нових, менш токсичних та більш технологічних травильних композицій з низькими швидкостями розчинення поверхні напівпровідників. Альтернативною заміною бромовмісних травників є бромовиділяючі композиції, зокрема, на основі розчинів H_2O_2 –HBr: їх можна використовувати навіть при 291–298 K.

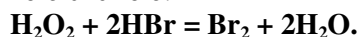
В науково-технічній літературі відсутні дані про використання бромовиділяючих травників для хімічної обробки поверхні кристалів ZnSe, тому метою даної роботи є дослідження закономірностей хімічного травлення кристалів нелегованого та легovanого алюмінієм і телуrom цинк селеніду травильними композиціями H_2O_2 – HBr – оксалатна кислота, вивчення залежностей швидкості розчинення напівпровідників від складу травників, їх перемішування, температури, легування кристалів, визначення концентраційних меж поліруючих розчинів, дослідження морфології поверхні після травлення та оптимізація складів травників і технологічних режимів хіміко-динамічного полірування для застосування їх при виготовленні робочих елементів оптичних приладів.

Методика експерименту

Для досліджень використовували зразки вирошені методом Бріджмена: ZnSe (I) – кристали без термічного відпалу; ZnSe(II) – кристали після термічного відпалу; ZnSe(Al) – кристали, легovanі алюмінієм, після термічного відпалу; ZnSe(Te) – кристали, легovanі телуrom, без термічного відпалу. Їх вирізали з монокристалічних зливків за допомогою струнної різки з алмазним напиленням при змочуванні струни в процесі різки дистильованою водою. В [18] зазначено, що порушений шар в результаті різки алмазним кругом із внутрішньою ріжучою кромкою для ZnSe становить 100–150 мкм, тому необхідно проводити попереднє механічне шліфування. Механічне шліфування зразків ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe(Al), ZnSe(Te) здійснювали з використанням абразивних порошків М 10 та

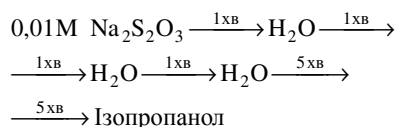
М 5. Шліфувальні суміші готували у вигляді водних суспензій абразивних порошків із водою. Процес проводили на скляному шліфувальнику, почергово обробляючи пластини з обох сторін протягом 1 хв кожним абразивом, після чого їх ретельно промивали теплою водою з додаванням невеликої кількості миючого засобу, потім – декілька разів дистильованою водою та висушували на повітрі. Після механічного шліфування нелегованого і легovanого ZnSe товщина порушеного шару становить близько 10–30 мкм [18] і його можна видалити за допомогою ХМП.

Травильні суміші готували, використовуючи HBr, H₂O₂ і насичений розчин оксалатної кислоти, та витримували їх перед початком травлення упродовж двох годин для повної взаємодії компонентів, що проходить за наступною схемою:



Органічний компонент обрано для контролю швидкості процесу травлення, оскільки при проведенні експериментальних досліджень із сумішшю таких компонентів одержано гарні результати з ХДП кристалів ZnSe.

Для ХМП досліджуваних зразків нами розроблено поліруючий розчин складу (в об. %): 10H₂O₂ : 10 HBr : 80 етиленгліколь (ЕГ), що характеризується високою поліруючою здатністю та невеликими швидкостями травлення ($V \approx 13$ мкм/хв). Процес ХМП пластин проводили протягом 5 хв при $T = 298$ К з використанням скляного полірувальника, обтягнутого батистовою тканиною. Після ХМП зразки промивали 0,01 М водним розчином Na₂S₂O₃, дистильованою водою та ізопропіловим спиртом (ІПС) з використанням ультразвуку (УЗ) при $T = 308$ К за схемою:



Процес ХДП проводили на установці для дослідження кінетики розчинення напівпровідників з використанням методики диска, що обертається. Закріплені у фторопластовому диску на скляних підкладках кристали оберталися в ємності з травником зі швидкістю 86 хв⁻¹ при 298 К впродовж 2 хв. Після кожної операції хімічного травлення

зразки промивали за вказаною вище методикою, після чого висушували на повітрі.

Швидкість розчинення кристала фіксували за зменшенням його товщини до і після травлення за допомогою електронного індикатора TESA DIGICO 400 з точністю $\pm 0,2$ мкм. Мікроструктуру отриманої поверхні кристалів після ХДП досліджували за допомогою універсального контрольного мікроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION із цифровою відеокамерою при збільшенні від 25х до 1600х.

Результати та їх обговорення

При вивченні закономірностей ХДП нелегованих і легваних кристалів ZnSe в розчинах H₂O₂ – HBr встановлено, що найбільш перспективними для створення поліруючих травників з середніми швидкостями зняття матеріалу (12–22 мкм / хв) є розчини, що містять 10–16 об. % H₂O₂ в HBr. Введення розчинника в такий травник сприяє зменшенню концентрації активного компонента в розчині, в результаті чого можна досягти менших значень швидкості полірування і значного покращення полірувальних властивостей.

Для експериментів обрано концентраційний інтервал розчинів, обмежений три кутником ABC, де об'ємне співвідношення компонентів H₂O₂ : HBr : C₂H₂O₄ у вершинах ABC складає відповідно (в об. %): А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80, С – 16 : 84 : 0. З досліджень залежностей швидкості травлення нелегованого та легovanого ZnSe від складу травильних композицій H₂O₂ – HBr – C₂H₂O₄ ($T = 298$ К, $\gamma = 86$ хв⁻¹) побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення” (рис. 1), а також встановлено концентраційні межі поліруючих (область І) та неполіруючих (область ІІ) розчинів.

З рисунка видно, що мінімальні швидкості розчинення напівпровідникових кристалів ZnSe (І), ZnSe (ІІ), ZnSe (АІ) та ZnSe (Те) спостерігаються в травильних розчинах збагачених розчином оксалатної кислоти (кут В трикутника ABC), а максимальні – в композиціях, з максимальним вмістом гідроген пероксиду (кут С). Якщо порівнювати наведені на рис. 1 діаграми, можна помітити, що вони схожі між собою і характеризуються подібним розташуванням ізолій однакових швидкостей травлення, а також розмірами і положенням областей поліруючих розчинів.

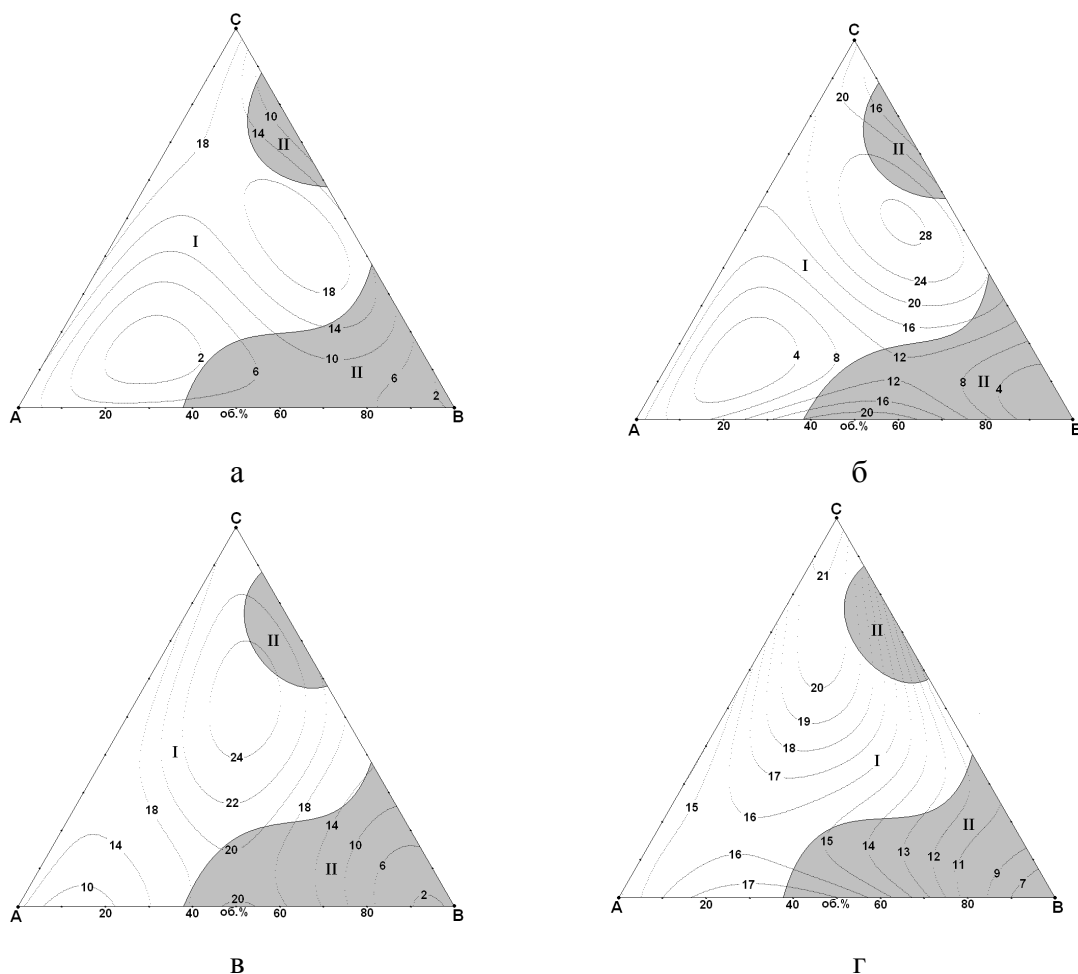


Рис. 1. Концентраційна залежність ($T=293\text{ K}$ та $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) швидкості травлення (мкм/хв):
 (а) – ZnSe (I), (б) – ZnSe (II), (в) – ZnSe (Al), (г) – ZnSe (Te) при об'ємному співвідношенні
 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80, С – 16 : 84 : 0
 (I – область поліруючих і II – неpolіруючих розчинів)

Це свідчить про однотипний механізм взаємодії як нелегованих, так і легованих кристалів цинк селеніду з досліджуваними травильними композиціями. Встановлено, що поліруючі суміші формуються в двох концентраційних інтервалах при співвідношенні компонентів (в об. %): (10–16) H_2O_2 : (38–90) HBr : (0–49) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ – інтервал I, зі швидкостями ХДП в межах 8–21 мкм/хв та (10–12) H_2O_2 : (10–60) HBr : (30–80) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ – інтервал II, при $v_{\text{ХДП}} = 2\text{--}20\text{ мкм/хв}$.

Дослідження залежностей швидкості розчинення (v) від температури і швидкості обертання диска (γ) проводили в поліруючому розчині складу (в об. %): 10 H_2O_2 : 70 HBr : 20 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Графічні залежності швидкостей травлення від швидкості обертання диска, побудовані в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ при $\gamma = 36\text{--}120\text{ хв}^{-1}$ ($T = 298\text{ K}$), та від температури $\ln v \sim 1/T$ в інтервалі $T = 283\text{--}308\text{ K}$ (при $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$), зображені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, а, прямі 1–4 можна екстраполювати в початок координат, що, згідно з [19], свідчить про лімітування процесів взаємодії ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) з досліджуваними розчинами $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ стадіями дифузії. При цьому значення уявної енергії активації (E_a) та логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$), які визначено з результатів дослідження залежності v від температури (рис. 2, б), підтверджують лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями, оскільки для всіх досліджуваних матеріалів значення E_a не перевищують 35 кДж/моль (таблиця 1).

Мікроструктурним аналізом поверхні досліджуваних зразків встановлено, що розчини складу (в об. %): (10–16) H_2O_2 : (38–90) HBr : (0–49) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ найбільш перспективні для формування на їх основі поліруючих травників для ХДП кристалів цинк селеніду

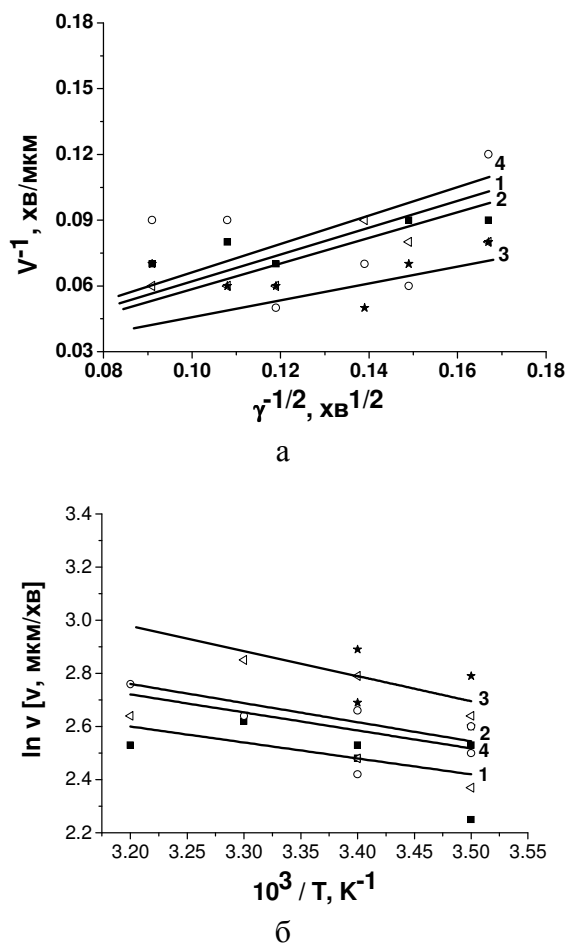


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) поверхні кристалів (1) – ZnSe (I), (2) – ZnSe (II), (3) – ZnSe (Al) и (4) – ZnSe (Te):
 а – від швидкості перемішування травника ($T = 293$ K); б – від температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) в розчині складу (об. %):
 11,5H₂O₂ – 48,5HBr – 40C₂H₂O₄

Таблиця 1

Уявна енергія активації (E_a) і логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) хімічного розчинення ZnSe в розчинах системи H₂O₂–HBr–C₂H₂O₄

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
ZnSe (I)	5 ± 4	4 ± 2
ZnSe (II)	6 ± 6	5 ± 2
ZnSe (Al)	6 ± 4	–
ZnSe (Te)	6 ± 3	5 ± 1

при 298 K. На рис. 3 подано результати електронної мікроскопії кристалів ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al) та ZnSe (Te), які обробили методом ХДП в розчині складу (в об. %) 10 H₂O₂ : 70 HBr : 20 C₂H₂O₄.

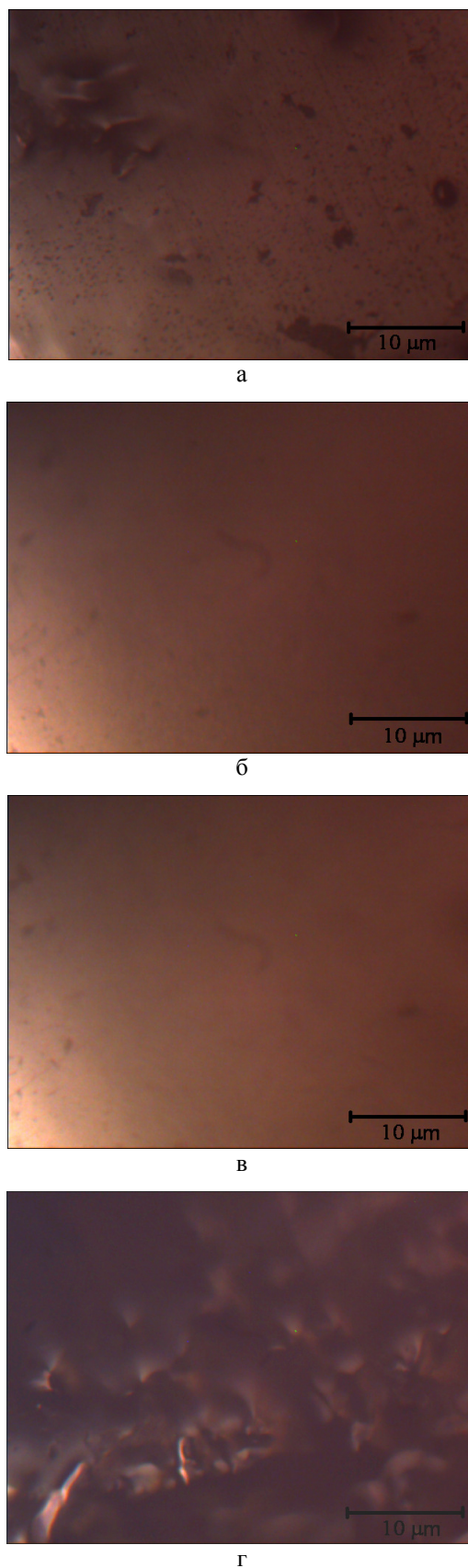


Рис. 3. Морфологія поверхні кристалів: а – ZnSe (I); б – ZnSe (II); в – ZnSe (Al); г – ZnSe (Te) після ХДП розчином складу (в об. %): 10H₂O₂ – 70HBr – 20C₂H₂O₄

Оптимізовано склади поліруючих розчинів і розроблено серію травників на основі сумішей H_2O_2 – HBr – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ для контрольованого видалення тонких шарів з поверхні кристалів цинк селеніду із середніми швидкостями травлення ($v_{\text{ХДП}} = 8\text{--}21$ мкм/хв). Показано, що для хімічного полірування поверхні цих напівпровідників можна використовувати розчини із вмістом компонентів (в об.%): (10–16) H_2O_2 ; (38–90) HBr ; (0–49) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Виявлено, що досліджувані травники стабільні в часі протягом 24 год. Аналіз отриманих експериментальних результатів свідчить про те, що розроблені травники характеризуються високою поліруючою здатністю і можуть бути рекомендовані для хімічного полірування вказаних напівпровідників методом ХДП.

Висновки

Досліджено процес хімічної взаємодії поверхні кристалів нелегованого та легovanого алюмінієм і телуrom ZnSe з бромовиділяючими травниками H_2O_2 – HBr – оксалатна кислота. Визначено, що механізм розчинення даних матеріалів – дифузійний, це підтверджується малими значеннями уявної енергії активації ($E_a \leq 6$ кДж/моль). Показано, що діаграми “склад травника – швидкість травлення” характеризуються подібним розташуванням ізоліній, розмірами і положенням областей поліруючих розчинів, що свідчить про однотипний механізм розчинення, як нелегованих, так і легованих кристалів цинк селеніду. Встановлено, що поліруючі розчини формуються в межах (в об.%): (10–16) H_2O_2 ; (38–90) HBr ; (0–49) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Методом мікроструктурного аналізу підтверджена висока якість поверхні напівпровідникових зразків після проведення процесу ХДП.

Список літератури

1. Etch pit studies of II-VI wide bandgap semiconductor materials ZnSe , ZnCdSe and ZnCdMgSe grown on InP / F. Semendy, N. Bambha, M.C. Tamargo, A. Cavus, L. Zeng // US Army Res. Lab. ADELPHI MD – 1999.
2. Tenne R. Photoelectrochemical etching of ZnSe and nonuniform charge flow in Schottky barriers / R. Tenne, H. Flaisher, R. Triboulet // Phys. Rev. B.: Condens. Matter. – 1984. Vol. 29. – № 10. – P. 5799–5804.
3. Salem J.A. Mechanical characterization of ZnSe windows for use with the flow enclosure accommodating novel investigations in combustion of solids (FEANICS) module / S.A. Jonathan. // National Aeronautics and Space Administration. Glenn Research Center. – 2006.
4. Пат. 5445706 США МКИ³ В 44 С 122, Н 01 L 21306. Wet treatment adapted for mirror etching ZnSe / Okuno Y., Tamura H., Maruyama T. Kanagawa; заявитель и патентообладатель Academy of Science and Technology. – № 896963; Заявлено 11.04.94; Опубл. 29.08.95. – 11 с.
5. Травление CVD-селенида цинка растворами неорганических кислот / Е.М. Гавришук, Е.Ю. Вилкова, О.В. Тимофеев, У.П. Боровских, Е.Л. Тихонова // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43. – № 6. – С. 579–583.
6. Томашик В.Н. Химическое травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Неорган. материалы. – 1993. – Т. 29. – № 5. – С. 717–718.
7. Томашик В.Н. Механическая и химико-механическая обработка полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30. – № 12. – С. 1498–1503.
8. Жидкофазное травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и физико-химические процессы на границе раздела (обзор) / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, А.В. Любченко, А.В. Фомин // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – Вып. 28. – С. 3–15.
9. Томашик В.Н. Селективное травление халькогенидов цинка, кадмия и ртути / В.Н. Томашик // Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 313–317.
10. Томашик В.Н. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33. – № 12. – С. 1451–1455.
11. Томашик З.Ф. Физико-химическое взаимодействие полупроводников типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с жидкими травильными композициями / З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4. – № 4. – С. 336–341.
12. Surface preparation of ZnSe substrates for MBE growth of V-VI light emitters / W.C. Hughes, C. Boney, M.A.L. Johnson,

- J.W. Cook Jr., J.F. Schetzina // J. Cryst. Growth. – Vol. 175/176. – 1997. – P. 546-551.
13. Tenne R. Electrochemical photocapacitance of zincselenide: effect of photoelectrochemical etching / R. Tenne, R. Haak, R. Triboulet // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91. – № 6. – 597-599.
14. Ternary chalcogenide – Based photo-electrochemical cells II. The n -CdZn₂Se₄/aqueous polysulfide system / R. Tenne, Y. Mirovsky, Y. Greenstein, D. Cahen D // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129. – № 7. – P. 1506-1512.
15. Sagar A. Etchants for ZnSe / A. Sagar, W. Lehmann, I.W. Faust // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39. – № 11. – P. 5336-5338.
16. Gautron J. Optical and electro-optical behaviour of polished and etched zinc selenide single crystals / J. Gautron, C. Raisin, P. Lemasson // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 15. – P. 153-161.
17. Sankar N. Growth and characterization of ZnSe and phosphorus-doped ZnSe single crystals / N. Sankar, K. Ramachandran, C. Sanjeeviraja // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 235. – № 1-4. – P. 195-200.
18. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин // М.: Радио и связь. – 1982. – 136 с.
19. Перевошиков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников / В.А. Перевошиков // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5-29.

Summary

Z.F. Tomashyk, A.S. Kravtsova, I.B. Stratiychuk, V.M. Tomashyk, S.M. Galkin

OPTIMIZATION OF ETCHING COMPOSITIONS H₂O₂–HBr–OXALIC ACID TO FORM THE POLISHED SURFACE OF UNDOPED AND DOPED ZnSe CRYSTALS

The process of chemical interaction of undoped and doped aluminum and tellurium ZnSe crystals with bromine emerging solutions H₂O₂–HBr–oxalic acid has been studied. The depending of dissolution rate on the etching compositions, their mixing and temperature have been investigated. The phase diagrams of "etchants compositions – etching rate" have been constructed and the concentration regions of polishing solutions have been defined. The concentration regions of polishing solutions and modes of chemical dynamic polishing of these materials have been developed and optimized. The surface state of zinc selenide crystals after mechanical and chemical treatment has been investigated using microstructure analysis.

Key words: crystal, zinc selenide, surface, etchant, etching rate, chemical-mechanical polishing, chemical-dynamic polishing.

©2013 Лявинець О.С., Чобан А.Ф., Марко Т.Б.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ ЗА НАЯВНОСТІ ХРОМ (III) ОКСИДУ

Досліджено розклад пероксиду бензоїлу у присутності хром (III) оксиду в хлоробензені, диметилформаміді, діоксані та триметилфосфаті. Цей процес відбувається за трьома основними напрямками – гомолітичним, індукованим і нерадикальним розкладом. Відносний вклад кожного напрямку залежить від природи розчинника. Гомолітичний розклад відбувається за реакцією першого, а індукований – за реакцією другого порядку. Розраховані значення відповідних констант швидкості. Показано, що найефективніший ініціатор радикальних процесів – це система складу пероксид бензоїлу – хром (III) оксид – хлоробензен.

Ключові слова: пероксид бензоїлу, гетерогенно-каталітичний розклад, ініціююча здатність, константа швидкості, напрям розкладу.

Органічні пероксиди широко використовуються у різних галузях промисловості та в лабораторній практиці, насамперед як ініціатори радикальних процесів, для одержання високомолекулярних речовин, композитних матеріалів тощо. Таке їхнє застосування пов'язане зі здатністю органічних пероксидів розпадатися на вільні радикали [1–6].

Розклад органічних пероксидів відбувається за трьома основними напрямками [1, 6]:

- 1) гомолітичний або радикальний розклад, який, власне, й обумовлює їх використання як ініціаторів радикальних процесів;
- 2) індукований або ланцюговий розклад, який відбувається під дією раніше утворених вільних радикалів, і спричинює нераціональну витрату як вихідного пероксиду, так і вільних радикалів;
- 3) молекулярний розклад, який призводить до утворення валентно-насичених молекул, минаючи стадію утворення вільних радикалів.

З точки зору ініціювання радикальних процесів останні два шляхи небажані, оскільки знижують ефективність використання ініціатора.

Тому для створення ефективних ініціюючих систем необхідно до мінімуму звести вклад індукованого та молекулярного розщеплення під час розкладу органічних пероксидів. Це досягається шляхом використання розчинників, каталізаторів, підбором певних умов процесу тощо [2–5].

Як ініціатори радикальних процесів досить часто використовуються діацилперок-

сиди, зокрема пероксид бензоїлу, що пов'язане з його доступністю, відносно простим одержанням, зручністю зберігання, а також досить високим виходом вільних радикалів при розкладі [2–5].

У літературі розклад діацилпероксидів досліджено досить докладно. Вивчено вплив природи розчинника, температури, різноманітних добавок, деяких каталізаторів [7–11]. Це дало змогу збільшити частку радикального розкладу і підвищити ефективність ініціювання. Однак високі темпи розвитку галузі полімерних і композитних матеріалів ставлять нові вимоги перед ініціаторами радикальних процесів. Тому пошук ефективних ініціюючих систем продовжується.

У цій роботі вивчено розклад модельного діацилпероксиду – пероксиду бензоїлу (ПБ) за наявності гетерогенного каталізатора – хром (III) оксиду (Cr_2O_3) у деяких розчинниках. Як розчинники використані хлоробензен (ХБ), триметилфосфат (ТМФ), діоксан і диметилформамід (ДМФА). Вибір цих розчинників зумовлений такими міркуваннями. Хлоробензен належить до інертних розчинників, оскільки внаслідок особливостей будови мало впливає на співвідношення між різними шляхами розкладу органічних пероксидів, зокрема діацилпероксидів. Крім того, він використаний як розчинник порівняння.

Решта розчинників належать до класу диполярних апротонних (ДАР). Розчинники цього класу суттєво впливають на розклад діацилпероксидів. Зокрема, у [12] показано, що швидкість бруто- та радикального розкладу пероксиду бензоїлу зростає зі збільшенням основності та поляризованості ДАР.

Вибір Cr_2O_3 як каталізатора досліджуваного процесу зумовлений тим, що у випадку розкладу гідропероксидів, зокрема 2-нонілгідропероксиду [13], він забезпечує високу селективність процесу за кетонами, тому виступає важливою складовою частиною каталітичних систем для створення двостадійних схем окиснення вуглеводнів. До того ж, під час розкладу гідропероксидів цей каталізатор забезпечує досить високу швидкість утворення радикалів [13].

Експериментальна частина

Досліди з гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу проводили у термостатованій комірці з магнітною мішалкою. Щоб запобігти окисненню розчинника киснем повітря, в реакційній комірці створювали інертну атмосферу, продуваючи вуглекислий газ. У комірку вносили каталізатор, необхідні добавки, певний об'єм розчинника і термостатували впродовж 30 хв. Потім додавали визначену кількість пероксиду бензоїлу, момент якого внесення приймали за початок реакції. Контроль за ходом реакції здійснювали йодометричним методом. Кінетичним параметром обрана ефективна константа розкладу пероксиду (k_{ef}), яку розраховували методом напівлогарифмічних анаморфоз. Розчинники очищали згідно з методикою [14]. α -Нафтол очищали перекристалізацією з етанолу. Гетерогенний каталізатор – хром (III) оксид (Cr_2O_3) марки “ч” – прожарювали за 423 - 443 К і просіювали через сито з 1000 отворів на 1 см^2 .

Обговорення результатів

Типова кінетична крива витрати активного Оксигену під час гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу за даних умов подана на рис. 1 (крива 1).

Гетерогенно-каталітичний розклад пероксиду бензоїлу за наявності Cr_2O_3 в усіх розчинниках описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку: $W = k_{\text{ef}}[\text{ПБ}]$.

Значення ефективних констант (k_{ef}) бруто-розкладу ПБ на Cr_2O_3 залежно від природи розчинника наведені в табл. 1. Як видно з цієї табл. 1, швидкість гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу залежить від природи розчинника і зростає в такому ряду:

хлоробензен < ТМФ < ДМФА < діоксан

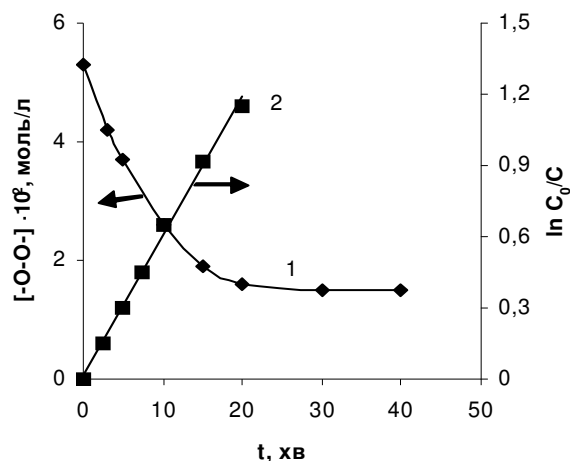


Рис. 1. Кінетична крива витрати активного Оксигену (1) та її напівлогарифмічна анаморфоза (2) гетерогенно-каталітичного розкладу ПБ за наявності Cr_2O_3 .

$T = 368\text{ K}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 5\text{ мг/мл}$, розчинник – ДМФА

Таблиця 1

Значення величин констант бруто- (k_{ef}) та інгібованого ($k_{\text{инг}}$) розкладу пероксиду бензоїлу на Cr_2O_3 залежно від природи розчинника.

$T = 368\text{ K}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 5\text{ мг/мл}$;

$[\alpha\text{-нафтол}] = 5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$; $[\text{ПБ}] = 0,06\text{ моль/л}$

Розчинник	$k_{\text{ef}} \cdot 10^2, \text{ хв}^{-1}$	$k_{\text{инг}} \cdot 10^2, \text{ хв}^{-1}$
хлоробензен	1,40	1,30
ДМФА	4,20	1,70
ТМФ	2,20	1,80
діоксан	9,50	2,80

У табл. 2 наведені основні фізико-хімічні характеристики розчинників: донорне число DN , акцепторне число AN , діелектрична проникність ϵ , відносний параметр полярності Y , поляризованість P [15].

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні характеристики розчинників, використаних для гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу

Розчинник	DN	AN	ϵ	Y	P
Хлоро-бензен	0	0	5,6	0,3770	0,3984
ДМФА	26,6	16,0	36,1	0,4798	0,3413
ТМФ	23,0	16,3	20,6	0,4645	0,3220
Діоксан	14,8	10,8	2,21	0,2232	0,3385

Порівняння величин ефективних констант швидкості гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу з основними фізико-хімічними характеристиками використаних

розчинників показує, що прямі кореляції відсутні. Немає також ніяких кореляцій і для окремо взятих дипольарних апротонних розчинників (табл. 1 і 2).

Результати вивчення концентраційної залежності ефективної константи швидкості гетерогенно-каталітичного розкладу ПБ подані на рис. 2. Як видно з рис. 2, в усіх використаних розчинниках ефективна константа швидкості залежить від концентрації пероксиду. Це свідчить про наявність індукованого розкладу ПБ. У такому випадку кінетика досліджуваного процесу описується рівнянням

$$W = k_o [\text{ПБ}] + k_{\text{ind}} [\text{ПБ}]^n \quad \text{або} \\ k_{\text{ef}} = k_o + k_{\text{ind}} [\text{ПБ}]^{n-1}$$

де k_o – константа швидкості гомолітичного розкладу; k_{ind} – константа швидкості індукованого (ланцюгового) розкладу; n – порядок індукованого розкладу.

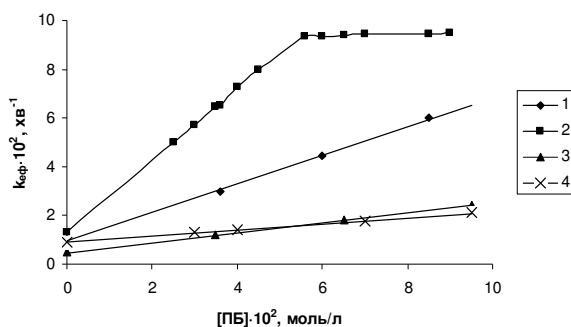


Рис. 2. Залежність ефективної константи швидкості гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу від його початкової концентрації у різних розчинниках. $T = 368 \text{ K}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 5 \text{ мг/мл}$, 1 – ДМФА, 2 – діоксан, 3 – ТМФ, 4 – хлоробензен

Як видно з рис. 2, залежність k_{ef} від концентрації пероксиду має лінійний характер у всіх використаних розчинниках (для діоксану до уваги береться висхідна ділянка залежності 2). Отже, $n-1 = 1$; $n = 2$.

Таким чином, у досліджуваному процесі порядок індукованого розкладу дорівнює 2, незалежно від природи розчинника.

Тому остаточне кінетичне рівняння, яке описує гетерогенно-каталітичний розклад пероксиду бензоїлу у присутності Cr_2O_3 , має вигляд:

$$W = k_o [\text{ПБ}] + k_{\text{ind}} [\text{ПБ}]^2$$

Екстраполяцією поданих на рис. 2 залежностей на нульову концентрацію пероксиду розраховані числові значення констант швидкості гомолітичного розкладу (k_o) (табл. 3), а з

тангенса кута нахилу цих залежностей до осі абсцис – значення констант швидкості індукованого розкладу пероксиду бензоїлу за наявності Cr_2O_3 (табл. 3).

Порівняння констант швидкості k_o і k_{ind} (табл. 3) з основними фізико-хімічними характеристиками розчинників (табл. 2) також не виявило прямих кореляцій.

Швидкість гомолітичного розкладу зростає в ряду розчинників:

ТМФ < хлоробензен $\approx$ ДМФА < діоксан.

Таблиця 3
Кінетичні параметри розкладу ПБ на Cr_2O_3
залежно від природи розчинника
 $T = 368 \text{ K}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 5 \text{ мг/мл}$

Розчинник	$k_o \cdot 10^2, \text{хв}^{-1}$	$k_{\text{ind}} \cdot 10, \text{л/моль хв}$	Порядок індукованого розкладу, n
Хлоробензен	0,90	1,20	2
Діоксан	1,30	14,30	2
ТМФ	0,50	2,10	2
ДМФА	1,00	5,90	2

Швидкість індукованого розкладу змінюється в такому ряду розчинників:

хлоробензен < ТМФ < ДМФА < діоксан.

Отже, найвища швидкість ініціювання під час гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу забезпечується при використанні як розчинника діоксану, проте у цьому розчиннику спостерігається й найвища швидкість індукованого розщеплення.

Для встановлення вкладу кожного напрямку (гомолітичного, індукованого, нерадикального) під час гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу на Cr_2O_3 використано метод інгібіторів (α -нафтол). За однакових умов (концентрація пероксиду, температура, кількість внесеного каталізатора) проведені досліди з інгібітором і без нього. З одержаних у присутності інгібітора кінетичних кривих розраховані константи швидкості інгібованого розкладу, які є фактично сумою констант швидкості гомолітичного і нерадикального розкладів (за наявності інгібітора індукований розклад повністю відсутній, оскільки всі утворені вільні радикали взаємодіють з інгібітором). Величини цих констант наведені у табл. 1.

Порівняння величин констант гомолітичного й інгібованого розкладу пероксиду

бензоїлу на Cr_2O_3 (табл. 1 і 3) вказує на наявність нерадикального (молекулярного або іонного) розщеплення. Відносний вклад кожного із вказаних напрямків розкладу наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Відносний вклад гомолітичного, індукованого та нерадикального напрямків розкладу пероксиду бензоїлу за наявності Cr_2O_3 залежно від природи розчинника

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 5 \text{ мг/мл}$; $[\text{ПБ}] = 0,06 \text{ моль/л}$

Розчинник	Відносний вклад кожного напрямку розкладу, %		
	гомолітичний	індукований	нерадикальний
Хлоробензен	64,0	7,0	29,0
Діоксан	14,0	70,0	16,0
ТМФ	23,0	18,0	59,0
ДМФА	24,0	59,0	17,0

Співвідношення між напрямками розкладу пероксиду бензоїлу в умовах гетерогенного каталізу на Cr_2O_3 залежить від природи розчинника. Найвища частка гомолітичного розкладу спостерігається під час розкладу у хлоробензені. У цьому ж розчиннику найнижча частка індукованого розкладу. Виходячи з цього, систему ПБ – Cr_2O_3 – хлоробензен можна рекомендувати як ефективний ініціатор радикальних реакцій. В інших розчинниках частка гомолітичного розкладу значно менша внаслідок збільшення вкладу процесів індукованого і нерадикального розщеплення (табл. 4). Найвища частка нерадикального розщеплення спостерігається у ТМФ, а індукованого розкладу – у діоксані та ДМФА.

Привертає увагу, що частка радикального розкладу пероксиду бензоїлу за наявності Cr_2O_3 зростає зі збільшенням основності (DN) та полярності розчинників у такому ряду:

діоксан < ТМФ < ДМФА.

Отже, частка гомолітичного розкладу ПБ на Cr_2O_3 у диполярних апротонних розчинниках визначається їх основністю та полярністю. Зі збільшенням основності та полярності розчинника частка гомолітичного розкладу зростає.

Слід також зауважити, виходячи з даних табл. 4, що системи за участю діоксану неефективні як ініціатори радикальних процесів, оскільки частка гомолітичного розкладу в цьому випадку найменша, а високе значення константи швидкості бруто-розпаду (k_{ef}) зумовлене перебігом небажаних процесів індукованого та нерадикального розщеплення.

Для виявлення природи нерадикального розкладу, який може проходити молекулярним або іонним шляхом, вивчена електропровідність систем розчинник – Cr_2O_3 і розчинник – Cr_2O_3 – пероксид бензоїлу. Встановлено, що при додаванні до системи розчинник – каталізатор пероксиду бензоїлу електропровідність реакційної системи практично не змінюється. Отже, нерадикальний розклад пероксиду бензоїлу за наявності Cr_2O_3 відбувається молекулярним шляхом.

За температурною залежністю ефективної константи швидкості гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу в різних розчинниках розрахована енергія активації досліджуваного процесу (табл. 5). З табл. 5 видно, що досліджуваний процес характеризується досить високими значеннями енергії активації.

Таблиця 5

Значення енергії активації процесу гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу залежно від природи розчинника.
 $[\text{ПБ}] = 0,06 \text{ моль/л}$; $[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 5 \text{ мг/мл}$

Розчинник	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
ДМФА	196,6
ТМФ	253,3
Діоксан	311,6
Хлоробензен	158,0

Найнижче значення $E_{\text{акт}}$ спостерігається у хлоробензені, що добре узгоджується з високою швидкістю ініціювання та найвищою часткою гомолітичного розкладу в цьому розчиннику.

У диполярних апротонних розчинниках енергія активації зростає у такому їх ряду:

ДМФА < ТМФ < діоксан.

Порівняння даних табл. 5 і 2 показує, що зміна енергії активації антибатна зміні основності (DN) та полярності розчинників.

Отже, в процесі гетерогенно-каталітичного розкладу пероксиду бензоїлу за наявності Cr_2O_3 вагому роль відіграють процеси специфічної сольватації (каталізатора, перок-

сиду, поверхневого комплексу пероксид – каталізатор) [13; 15; 16].

Висновки

Гетерогенно-каталітичний розклад пероксиду бензоїлу за наявності хром (III) оксиду відбувається за трьома основними напрямками: гомолітичним, індукованим і нерадикальним. Відносний вклад кожного напрямку залежить від природи розчинника. Гомолітичний розклад відбувається за реакцією першого, а індукований – за реакцією другого порядку. Розраховані значення відповідних констант швидкості. Частка гомолітичного розкладу пероксиду бензоїлу зростає зі збільшенням основності та полярності розчинника. Зміна енергії активації досліджуваного процесу антибатна до зміни донорного числа середовища. Найефективніший ініціатор радикальних процесів – це система складу пероксид бензоїлу –хром (III) оксид – хлоробензен.

Список літератури

1. Антоновский В.Л. Физическая химия органических пероксидов / Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2003. – 391 с.
2. Заикина А.В. Исследование полимеризации метилметакрилата, иницированной системой N,N-диметил-N-бензиламин – пероксид бензоила / Заикина А.В., Монаков Ю.Б., Пузин Ю.И. [и др.] // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 3. – С. 86–89.
3. Сигаева Н.Н. Кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии металлоценовых иницирующих систем / Сигаева Н.Н., Юмагулова Р.Х., Насретдинова Р.Н. [и др.] // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 182–187.
4. Monakov Yu.B. New metallocene containing initiating systems for controlled radical polymerization of methyl methacrylate / Monakov Yu.B., Islamova R.M., Puzin Yu.I. // Recent Res. Devel. Applied Polymer Science. 2009. – № 4. – P. 169–178.
5. Опейда И.А. Иницирование радикально-цепных процессов смесями пероксида бензоила и аизоизобутиронитрила. / Опейда И.А., Скачко Ю.И., Куш О.В. // Журнал прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 5. – С. 835–838.
6. Лявинець О.С. Гомолітичні і гетеролітичні реакції органічних пероксидів у над основних середовищах і в умовах гетерогенного каталізу : дис. ... доктора хім. наук : 02.00.04 // Лявинець Олександр Семенович. – Львів, ЛНУ. – 2002. – 377 с.
7. Дутка В.С. Реакции индуцированного распада диацильных пероксидов / Дутка В.С., Панкевич Р.В., Ковальский Я.П. // Укр. хим. журнал. – 1988. Т. 54, № 4. – С. 429–433.
8. Дутка В.С. Термическое разложение диацильных пероксидов в пиридине / Дутка В.С. // Укр. хим. журнал. - 1988. – Т. 54, №16. – С. 1091 – 1094.
9. Дутка В.С. Влияние растворителя на процесс термодеструкции лаурилпероксида / Дутка В.С. // Укр. хим. журнал. – 1987. – Т. 53, № 9. – С. 973–976.
10. Былина Н.С. Исследования в области перекисей ацилов. XI. Термический распад диперекисей на основе некоторых карбоновых кислот / Былина Н.С., Матвеевцева М.С., Ольдекоп Ю. // Журн. орг. химии. – 1975. – Т. 11, №11. – С. 2237–2242.
11. Туровский Н.А. Катализ бензоатами тетраалкиламмония распада пероксида бензоила / Туровский Н.А., Голубицкая Н.А., Ракша Е.В. [и др.] // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2010. – № 2. – С. 219–223.
12. Lyavinets A.S. Thermal Decomposition of Benzoyl Peroxide in Dipolar Aprotic Solvents / Lyavinets A.S. // Russ. J. Phys. Chem. – 1999. – Vol. 73, № 4. – P. 571–575.
13. Лявинець А.С. Гетерогенно-каталітичне розкладання 2-нонілгідропероксида на Cr_2O_3 в деяких розчинниках / Лявинець А.С., Червинський К.А., Галабицький Б.В. // Укр. хим. журнал. – 1990. – Т. 56, № 1. – С. 75–79.
14. Гордон А. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
15. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Райхард К. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
16. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. / Гутман В. – М. : Мир, 1971. – 220 с.

Summary

Lyavynets O.S., Choban A.F., Marco T.B.

AN EFFECT OF SOLVENTS ON THE HETEROGENEOUS CATALYTIC DECOMPOSITION OF BENZOYL PEROXIDE IN THE PRESENCE OF CHROMIUM (III) OXIDE

A heterogeneous catalytic decomposition of benzoyl peroxide on chromium (III) oxide has been investigated in the following solvents: chlorobenzene, dimethylformamide, dioxane and trimethyl phosphate. The process runs through three main directions - homolytic, induced and non-radical waies. The relative contribution of each direction depends on the nature of the solvent. Homolytic decomposition runs by the first-order reaction, and induced - the reaction of the second-order. The effective reaction rate constants have been calculated. The most effective initiator of the radical processes is the system benzoyl peroxide - chromium (III) oxide - chlorobenzene.

Keywords: benzoyl peroxide, heterogeneous catalytic decomposition, initiated capacity, reaction rate constant, decomposition direction.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ З ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯМ АНІОНІВ 1-ГО ТИПУ

Запропоновано нелінійну динамічну модель, що описує осциляції Фрумкінського типу і множинності стаціонарних станів у системах з електровідновленням аніонів 1 типу. Вона являється розширенням і удосконаленням раніше відомих моделей, які знайшли широке використання для опису механізму осцилюючого відновлення аніонів на катоді. Рівняння моделі побудовані на основі апробованих і загальновідомих теорій будови подвійного електричного шару (модель Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема), електрохімічної кінетики та масопереносу.

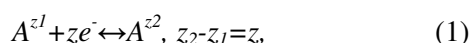
Аналіз здійснено з допомогою математичного апарату теорії нелінійної динаміки. Дослідження моделі проведено для системи з електровідновленням персульфат-іонів на мідному обертовому дисковому електроді. Спостерігається гарне узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментом щодо амплітуди, частоти, форми і діапазону коливань.

Ключові слова: електростатична адсорбція, дифузний шар, осциляції, бифуркація Хопфа, електровідновлення аніонів.

Постановка завдання

Реакція електрохімічного відновлення персульфат-іону зіграла значну роль для розвитку електрохімічної кінетики, яскраво висвітливши проблеми електростатичної взаємодії реагент-електрод, започаткувавши точні чутливі дослідження великої групи процесів електровідновлення аніонів [1-5] в тому числі їх багатогранної поведінки у вигляді множинності стаціонарних станів, осциляцій і детермінованого хаосу [6-19].

Розглядається електрохімічна система, на робочому електроді (катоді) якої здійснюється електрохімічне відновлення аніону A^{z1} згідно схеми:



До цієї схеми відносяться реакції відновлення аніонів першої групи, в яких кінетика суттєво залежить від структури подвійного електричного шару (ПЕШ).

Відзначимо, що електростатична адсорбція і структура ПЕШ суттєво впливають на електрохімічну кінетику за наступних умов: концентрації іонів електроліту досить малі (менші децимолярних); електроактивні частинки являють собою багатозарядні іони. В інших випадках цими ефектами можна знехтувати.

В стаціонарних умовах це зумовлює наявність N- подібної ділянки та (або) області гістерезису на вольт-амперних кривих, що є проявом можливості виникнення в системі монотонної нестійкості та (або) множинності стаціонарних станів [6-7,10,14-15].

В режимі постійної різниці потенціалів з послідовно підключеним зовнішнім опором, як було вперше виявлено в роботах [1,8,9,11], вони можуть бути причиною виникнення осциляцій.

Пізніше в роботі [12] було запропоновано базову загальну модель відновлення персульфат-іону, в якій використовувалися добре відомі електрохімічні рівняння, тому механізм осциляцій міг бути легко зрозумілим. Основна причина такої поведінки – це вплив електростатичного відштовхування аніонів персульфату від негативно зарядженої електродної поверхні на кінетику їх відновлення, що призводить до виникнення області від'ємного диференціального опору на кривій струм-напруга:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{nFA\delta} \left(-nFAk_{red}c \times \exp\left(\frac{(\alpha n - z)F\phi_2}{RT}\right) + \frac{nFAD}{\delta}(\bar{c} - c) \right) \times \exp\left(-\frac{\alpha n F\phi}{RT}\right) \quad (a)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{AC} \left(\frac{E - \phi}{r} + nFAk_{red}c \exp\left(-\frac{\alpha n F\phi}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{(\alpha n - z)F\phi_2}{RT}\right) \right) \quad (б)$$

Перше з наведених виразів - рівняння матеріального балансу по електроактивній частинці $S_2O_8^{2-}$, а друге - видозмінене рівняння балансу заряду на границі електрод-

розчин. Стрибок потенціалу в дифузному шарі розраховувався за рівнянням теорії Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема:

$$q^2 = 2RT\epsilon\epsilon_0 \sum_{i=1}^n c_i \left(\exp\left(-\frac{z_i F \phi_2}{RT}\right) - 1 \right), \quad (B)$$

де t – час (с), q – густина заряду поверхні електрода (Кл/м²), A – площа його поверхні (м²), c і $\bar{c}$ – концентрація персульфат-іонів біля поверхні електрода та в об'ємі розчину (моль/м³), $z=-2$ – його зарядове число, D – коефіцієнт дифузії $S_2O_8^{2-}$ (м²/с), C – ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) в розрахунку на одиницю площі (Ф/м²), δ – товщина дифузійного шару (м), $F=96485$ Кл/моль – стала Фарадея, $R=8,314$ Дж/(моль*К) – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура (К), ϵ – діелектрична проникність розчину, $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ (Ф/м) – універсальна електрична постійна, n – сумарна кількість електронів, що беруть участь у відновленні персульфат-іону, z_i і c_i – зарядове число і об'ємна концентрація i -го іону (моль/м³), k_{red} – константа швидкості електровідновлення персульфату (м/с), α – коефіцієнт переносу цієї реакції, ϕ_2 – стрибок потенціалу в дифузійній частині ПЕШ, E – потенціал електрода, виміряний відносно каломельного стандартного електрода порівняння (В), ϕ – потенціал електрода, виміряний відносно потенціалу нульового заряду (В), який характеризує ПЕШ.

Не дивлячись на простоту, дана модель, як показали розрахунки [12], якісно відповідала експериментальним даним по коливанням на обертовому мідному електроді. Однак кількісного чи навіть напівкількісного узгодження така модель не дала.

Рівняння базової моделі використовувалися і іншими дослідниками, зокрема [14,17], для якісного узгодження з отриманими експериментальними даними з відновлення індію із тіосульфатного комплексу та ін. Це означає що питання удосконалення базової моделі є актуальним.

Крім того, теоретичне пояснення ролі електростатичної адсорбції, зміни структури ПЕШ у виникненні коливної нестійкості стаціонарних станів у електрохімічних системах потребує подальших досліджень. Тому була зроблена спроба створити математичну модель такої системи і проаналізувати її методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу.

Моделювання та розрахунки

Всі рівняння моделі побудовані на основі апробованих і загальновідомих теорій будови подвійного електричного шару (модель Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема), електрохімічної кінетики та масопереносу. Єдине суттєве спрощення моделі стосується наближення нерухомого дифузійного шару постійної товщини та лінеаризації концентраційного профілю в його межах.

Зрозуміло, що питання про повне узгодження з експериментом могло б бути розв'язане використовуючи окрім вищенаведених рівнянь (рівнянь масопереносу, електрохімічної кінетики, рівнянь моделі ГЧШГ, балансу заряду), також гідродинамічних рівнянь для обертового дискового електрода, які б давали змогу знайти конвективний потік електроактивної частинки і врахувати його разом з міграційним та дифузійними потоками в рівнянні матеріального балансу [20-21].

Однак така задача може бути розв'язана тільки чисельними методами і використання подібних моделей на практиці, внаслідок їх математичної складності, зустрічатиме серйозні труднощі.

В цьому контексті важливо відзначити, що метод моделі нерухомого дифузійного шару і лінеаризації концентрацій, який був застосований дослідниками [12,14], як показали розрахунки¹, ще не використав всієї своєї потенційної сили. Зокрема ми вважаємо, що шляхом уточнення базових рівнянь [12], не втрачаючи простоти моделі, можна досягти навіть кількісного узгодження моделі з експериментом.

Розрахунки моделі проводилися різними чисельними методами в системі Mathcad.

Обговорення результатів

Теоретичне порівняння з базовою моделлю [12].

Уточнення базової моделі стосувалися наступного:

- 1). Поправка на міграційну складову в рівнянні балансу маси по електроактивній частинці (див. рівняння (а)).

¹Було здійснено порівняння результатів чисельних розв'язків гідродинамічних рівнянь з результатами наближення нерухомого дифузійного шару постійної товщини [21]. Виявилось, що розходження невелике і складає біля 8 %.

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\sum_{k=1}^m \frac{v_{i,k} j_{F,k}}{n_k F} + \frac{D_i}{\delta} (\bar{c}_i - c_i) - \frac{t_{i,0}}{z_i F} (j - j_c) \right), \quad (2)$$

$$i=1, \dots, n$$

де $j_{F,k}(t)$ – фарадеївський струм k -ї електрохімічної реакції, $v_{i,k}$ – стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в k -му процесі, який взятий зі знаком «+» для продуктів реакції і «-» для вихідних речовин; n_k – кількість електронів, які беруть участь в k -му процесі.

В умовах співрозмірних концентрацій фону і активної речовини міграційний потік суттєво впливає на масоперенос, тому його врахування є важливим уточненням при описуванні масопереносу. Відомо, що вираз

$$\frac{t_{i,0}}{z_i F} j, \text{ який часто застосовують для наближе-$$

ного описування масопереносу, дає завищені або занижені (в залежності від знаку електроактивної частинки і напруженості електричного поля) значення міграції у випадку високих концентраційних градієнтів, внаслідок того, що повну густину струму формує сумарний рух іонів, як під впливом електричного поля, так і внаслідок їх дифузії проти градієнту концентрацій. Вираз $\frac{t_{i,0}}{z_i F} (j - j_c)$ дає

(в наближенні лінійного концентраційного профілю) чисто міграційну компоненту.

2) Поправка на баланс заряду (у моделі [12] закон зміни гальвані-потенціалу або вираз для ємнісного струму: рівняння (б)).

Рівняння балансу заряду

$$\frac{dq}{dt} = j - j_F \quad (3)$$

можна трактувати як закон збереження заряду, який показує, що густина заряду металічної обкладки може змінитися у випадку неспівпадань його потоку (густини струму) від і до її поверхні, тобто повної j і фарадеївської j_F густини струму.

Приріст заряду обкладки є причиною зміни гальвані-потенціалу. Тут можна виділити два випадки:

а) У випадку високих концентрацій електроліту (не менших за децимолярні) дифузним шаром можна знехтувати $\phi_2 \rightarrow 0$ (тому і $\phi_0 = \phi_{02} + \phi_2 \approx \phi_{02}$). Тоді ПЕШ добре моделюється як плоский конденсатор:

$$q = C_{02} \phi_{02}, \quad (4)$$

де C_{02} – ємність щільної частини ПЕШ з одиничною площею поверхні, в Ф/м². Диференціюючи (4) маємо:

$$\frac{d\phi_0}{dt} = \frac{d\phi_{02}}{dt} = \frac{1}{C_{02}} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{C_{02}} (j - j_F), \quad (5)$$

тобто отримуємо рівняння (б).

б) При врахуванні дифузної частини ПЕШ повний гальвані-потенціал (або його аналог потенціал електрода) змінюється за складнішим законом:

- в щільній частині потенціал міняється прямо пропорційно заряду обкладки (див. рівняння (4));

- в дифузній частині стрибок потенціалу в загальному випадку залежить як від заряду обкладки так і від концентрації заряджених частинок згідно рівняння (в), або більш точно:

$$q^2 = \left\{ 2RT\epsilon\epsilon_0 \sum_{i=1}^n c_i (\exp(-z_i f \phi_2(t)) - 1) \right\}, \quad (6)$$

де c_i – концентрації іонів на межі дифузного і дифузійного шарів;

Враховуючи умову електронейтральності маємо:

$$\frac{\partial}{\partial c_1} q^2 = 2q \frac{\partial q}{\partial c_1} = 2RT\epsilon\epsilon_0 \left\{ \frac{(\exp(-z_1 f \phi_2(t)) - 1) - \frac{z_1}{z_2} (\exp(-z_2 f \phi_2(t)) - 1)}{z_2} \right\}.$$

Таким чином, у частковому випадку електровідновлення персульфат-іонів $S_2O_8^{2-}$ ($z_1 = z_2 = -2 \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial c_1} = 0$) зміна у часі стрибка

потенціалу в дифузній частині ϕ_2 визначається тільки зміною заряду обкладки q : $\phi_2 = \phi_2(q)$, або, із тим самим фізичним змістом, але в іншому математичному вигляді: $q = q(\phi_2)$.²

Диференціюючи (6), можна знайти ємність

$$\text{дифузного шару: } \frac{dq}{d\phi_2} = \epsilon\epsilon_0 \left(-\frac{\rho}{q} \right) \Rightarrow$$

Звідки

$$\frac{d\phi_2}{dt} = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \left(-\frac{q}{\rho} \right) \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \left(-\frac{q}{\rho} \right) (j - j_F), \quad (7)$$

а повний гальвані-потенціал мінятиметься за законом:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_0}{dt} &= \frac{d}{dt} (\phi_{02} + \phi_2) = \\ &= \left(\frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \left(-\frac{q}{\rho} \right) \right) (j - j_F) \end{aligned} \quad (8)$$

де $\rho = F \sum_{i=1}^n z_i c_i \exp(-z_i f \phi_2)$ – об'ємна густина заряду в зовнішньому шарі Гельмгольца, яка

²Тут йде мова про незалежність поверхневої густини заряду q від динамічної змінної $c_i(t)$. Від концентрацій як параметрів системи вона звичайно ж залежить (див. рівняння (6)).

при відсутності специфічної адсорбції, завжди має протилежний знак до густини заряду поверхні електрода q (оскільки до поверхні електростатично притягаються протилежно заряджені іони), тому $-\frac{\rho}{q} > 0$.

Таким чином, у випадку розчинів електролітів високої концентрації гальвані-потенціал прямо пропорційний заряду електрода, тому доцільно використовувати рівняння (6) моделі [12,13,14]. Однак, при врахуванні впливу структури ПЕШ та електростатичної адсорбції (електростатичної взаємодії електроактивних частинок з поверхнею електрода) на кінетику, коли стрибок потенціалу в дифузному шарі $\varphi_2 \neq 0$, що відіграє суттєву роль в динаміці системи, більш точними будуть рівняння (7) або (8) (адже сумарна обернена ємність не є постійною величиною $\frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left(-\frac{q}{\rho} \right) \neq const$, а суттєво змінюється в ході еволюції системи).

3). Поправка, що стосується рівняння (в), уточненого у формі (6):

Тут мається на увазі, що розподіл концентрацій іонів (розподіл Больцмана, що кількісно описує електростатичну адсорбцію), який виникає під впливом електростатичної взаємодії іонів з поверхнею електрода, залежить від концентрації іонів на межі дифузійного і дифузного шарів (оскільки електростатичні сили швидко затухають з відстанню). Це є іншим вираженням думки, що швидкість електрохімічного процесу в умовах уповільненого масопереносу визначається концентраціями електроактивних компонентів не в об'ємі розчину, а в зоні реакції.

4). Поправка на механізм (кінетику) реакції електровідновлення. Згідно даних [3-5,17] електровідновлення персульфату двохстадійне. Вираз для сумарного фарадеївського струму двох стадій має однакою форму з фарадеївським струмом одностадійного процесу тільки у випадку виконання умови квазістаціонарності, що передбачає когерентну зміну обох струмів. Проте, для швидких осциляцій ця умова строго не виконується. Відповідно є необхідність врахування кінетичного механізму (триваріантна модель).

Щодо кількісного порівняння з експериментом³, то біваріантна, а особливо триваріантна, моделі дають задовільні кількісні

узгодження з експериментом щодо амплітуди, частоти, форми і діапазону коливань, що показано вперше.

Висновки

Таким чином, побудовано математичну модель, яка вірно описує осциляції «фрумкінського типу» в системах з відновленням аніонів I типу.

Показано, що поведінка таких систем у вигляді осциляцій (та множинності стаціонарних станів), окрім режиму проведення процесу, визначається впливом будови ПЕШ та електростатичної адсорбції на кінетику електродних процесів - відштовхуючої взаємодії електроактивних частинок з зарядженою поверхнею електрода (негативної електростатичної адсорбції). Така ситуація виникає при електровідновленні аніонів на катоді або електроокисненні катіонів на аноді. При зникненні дифузної частини ПЕШ (наприклад, внаслідок підвищення концентрації фонового електроліту) електростатична адсорбція втрачає своє значення і в системі реалізується стійкий стаціонарний стан.

Список літератури

1. A.N. Frumkin. The determination of the value of the charge of the reacting particle and of the constant, a , from the dependence of the rate of electroreduction on the potential and concentration of the solution / A.N. Frumkin, O.A. Petrii, N.V. Nikolaeva-Fedorovich // *Electrochimica Acta* . – 1963. Vol. 8. – P. 177.
2. Р. Р. Назмутдинов. Молекулярный подход к описанию реакции восстановления персульфат-ионов на ртутном электроде / Р. Р. Назмутдинов, Д. В. Глухов, Г. А. Цирлина, О. А. Петрий // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38. – С. 812-824.
3. T. Thomberg. The kinetics of electroreduction of peroxodisulfate ions on single crystal cadmium and bismuth electrodes / T. Thomberg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. Vol. 582 – P. 130.
4. T. Thomberg. Electroreduction of peroxodisulfate anion at a Cd (0001) single-crystal plane electrode / T. Thomberg, E. Lust // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – V. 501 – P. 1.
5. T. Thomberg. Impedance spectroscopy data for anion electroreduction at Bi(111) plane / T. Thomberg, J. Nerut, K. Lust, R. Jäger,

³Результати представлені в роботі [22]

- E. Lust // *Electrochimica Acta* . – 2008. – V. 53. – P. 3337.
6. Ткачук М. М. Критерії та загальні причини виникнення нестійкостей стаціонарних станів, що зумовлюють її множинність та осциляції в електрохімічних системах: дис. канд. хім. наук: 02.00.04 / Ткачук Михайло Михайлович. – Чернівці, 2008. – 121 с.
7. Юзькова В. Д. Вплив різних видів адсорбції на виникнення монотонної та коливної нестійкостей стаціонарних станів у фізико-хімічних системах: дис. канд. хім. наук: 02.00.04 / Юзькова Валентина Дмитрівна. – Чернівці, 2012. – 147 с.
8. Гохштейн А. Я. Автоколебания при восстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ на ртути / А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 132, № 2. – С. 388-391.
9. Гохштейн А. Я. К теории автоколебаний в свободных от пассивации электрохимических системах / А. Я. Гохштейн // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 140, № 5. – С. 1114-1117.
10. V.V. Nechiporuk. Behavior of redox systems with electrostatic adsorption on electrodes in the absence of passivation / V.V. Nechiporuk, V.D. Yuz`kova, M.M. Tkachuk // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – P. 1343.
11. Гохштейн А. Я., Фрумкин А.Н. Исследование автоколебаний в свободных от пассивации системах с помощью твердого электрода // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 144, № 4. – С. 821-824.
12. W. Wolf. Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate / W. Wolf, M. Purgand, J. Ye, M. Eiswirth, K. Doblhofer // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* . – 1992. – V. 96. – P. 1797.
13. M.T.M. Koper. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions / M.T.M. Koper, J.H. Sluyters // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1994. – V. 371. – P. 149.
14. M.T.M. Koper. The modeling of mixed-mode and chaotic oscillations in electrochemical systems / M.T.M. Koper, P. Gaspard // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – V. 96. – P. 7797.
15. R. Jurczakowski. Experimental and theoretical impedance studies of oscillations and bistability in the $Ni(II) - SCN^-$ electroreduction at the streaming mercury electrode / R. Jurczakowski, M. Orlik // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007. – V. 605. – P. 41.
16. Z. Samec. Origin of electrocatalysis in the reduction of peroxodisulfate on gold electrodes / Z. Samec, A.M. Bittner, K. Doblhofer // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1997. – V. 432. – P. 205.
17. L. Treindl. Mechanism of the oscillatory reduction of peroxodisulfate on gold (110) at electrode potentials positive to the point of zero charge / L. Treindl, K. Doblhofer, K. Krischer, Z. Samec // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V. 44. – P. 3963.
18. V.V. Nechiporuk. Systems with Electrocatalytic Surface Reactions: Effect of the Coverage Dependence of the Adsorption and Desorption Rates / V.V. Nechiporuk, M.M. Tkachuk, I.V. Berladin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – V. 42. – P. 45.
19. V.V. Nechiporuk. Stability of stationary states, multiplicity, and oscillations during anodic dissolution of metals in a potentiostatic regime: Effect of the passivating-film formation kinetics / V.V. Nechiporuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuz`kova // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2007. – V. 43. – P. 1047.
20. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литерат., 1959. – 700 с.
21. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
22. Mishchenchuk V.V., Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz`kova V.D. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical system with the electroreduction of anions // *Electrochimica Acta*. – 2013. – DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.089.

Summary

Mishchenchuk V.V., Nechiporuk V.V., Tkachuk M.M., Diychuk V.V., Kostyuk L.S.

MATHEMATICAL MODELING OF NONEQUILIBRIUM BEHAVIOR OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS WITH THE ELECTROREDUCTION OF ANIONS OF TYPE I

A nonlinear dynamical model describing Frumkin-type oscillations and multiplicity of steady states in systems with the electroreduction of anions of type I have been proposed. It is an extension and improvement of previously known models, which have been widely used in a description of oscillation processes during the reduction of anions at the cathode. The model equations are based on the proven and well-known theories of the structure of the electrical double layer (Gouy-Chapman-Stern-Graham model), electrochemical kinetics and mass transfer.

The analysis was performed using the mathematical apparatus of the theory of nonlinear dynamics. The model was studied for the system with the electroreduction of persulfate ions at a copper rotating disc electrode. Good agreement of our theoretical results with experiment is observed for amplitude, frequency, form and range of the oscillations.

© 2013 Мотовиліна Я.М., Баб'юк Д.П.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**КОЛІНЕАРНА КВАНТОВА ДИНАМІКА ТРЬОХАТОМНИХ СИСТЕМ
ЗА УЧАСТЮ АТОМІВ ГІДРОГЕНУ, ХЛОРУ ТА ФТОРУ**

У рамках квантового підходу досліджено колінеарну хімічну динаміку реакцій $H + FCl \rightarrow F + HCl$, $H + ClF \rightarrow Cl + HF$, $F + HCl \rightarrow H + FCl$, $F + ClH \rightarrow Cl + FH$, $Cl + HF \rightarrow H + ClF$, $Cl + FH \rightarrow F + ClH$ для різних значень початкового коливального стану. Розрахунки проводились методом хвильового пакета із застосуванням розщепленого оператора. Ймовірність реакції знайдено із нестационарної хвильової функції шляхом трансформації Фур'є. Побудовано та описано графічні залежності ймовірностей проходження реакцій залежно від енергії зіткнень.

Ключові слова: квантова реакційна динаміка, ймовірність реакції, поверхня потенціальної енергії, неколінеарна система, координати Якобі.

Вступ

Перша неемпірична поверхня потенціальної енергії (ППЕ) для реакції $F + HCl \rightarrow Cl + HF$ одержана Сайосом [1]. Ця ППЕ побудована на 3400 неемпіричних точках і обчислюється з використанням необмеженого методу спроектованого спіну в другому і четвертому порядках теорії збурень Моллер-Плессета. Було встановлено, що названа реакція має висоту бар'єра 4,0 ккал/моль. На цій ППЕ квазі-класичним методом [2] розраховано реакційну динаміку й залежність ймовірності цієї реакції від енергії [3]. Після цього Дескевичем створено глобальну, повномірну, неемпіричну ППЕ [4]. Вона розраховувалась методом мультиреференсної конфігураційної взаємодії з поправкою Девідсона екстраполяцією повного базисного набору aug-ccpVnZ ($n = 2, 3, 4$). ППЕ виявляє значний мультиреференсний характер в області перехідного стану, який має місце при 3,8 ккал/моль по відношенню до реагентів $F + HCl$. Він характеризується істотним згином під кутом $123,5^\circ$ для перехідного стану $F-H-Cl$.

Перша теоретична ймовірність реакції з використанням цієї ППЕ була розрахована Хайесом квазі-класичним методом та квантовим стаціонарним методом у гіперсферичних координатах [5]. Обчислена ймовірність реакції значною мірою залежала від початкового обертового стану молекули HCl і відображала суттєве підвищення ймовірності при обертовому збудженні молекули. Використовуючи цю ж ППЕ, Сан [6] розрахував методом хвильового пакета залежність коливально-обертового збудження реагентів на реакційність $F + HCl/DCl$ при нульовому загальному моменті імпульсу. Він виявив, що

для реакцій $F + HCl$ і $F + DCl$, обертальні збудження гідрохлориду значно підвищують імовірність реакції. Лише зовсім недавно розрахунки методом дійсного хвильового пакета для реакції $F + HCl$ на тій же ППЕ були проведені ДеФазіо та Петрогло [7]. Основною метою цих розрахунків, здійснених у координатах Якобі для реагентів, було обчислити загальну ймовірність реакції в залежності від енергії зіткнення. Виявлено, що обертальне збудження HCl збільшує ймовірність реакції, що добре узгоджується з попередніми результатами. Встановлено, що повна ймовірність реакції для початкового стану HCl ($v = 0, j = 0$) була ідентична до результатів Сана [6].

На даний момент часу детальним дослідженням підлягала лише реакція $F + HCl \rightarrow Cl + HF$. Неколінеарна динаміка цієї реакції описана Булутом [8] на основі ППЕ розрахованої Дескевичем у 2006 році [4]. Тому метою роботи було дослідження колінеарної квантової динаміки реакцій $F + ClH \rightarrow Cl + FH$, $Cl + HF \rightarrow F + HCl$ та $Cl + FH \rightarrow F + ClH$, $H + FCl \rightarrow Cl + HF$ та $H + FCl \rightarrow F + HCl$.

Постановка задачі

ППЕ, що використовувалась для розрахунків, була завантажена в електронному вигляді із сайту розробників [9] у форматі фортран. Її для зручності застосування та зменшення часу комп'ютерних розрахунків було переведено в координати Якобі. Досліджувана система має вигляд атом – двоатомна молекула. В такому разі повинно бути всього дві координати Якобі, для яких уведено позначення $\vec{r}$ та $\vec{R}$. Вектор $\vec{r}$

з'єднує атоми В і С у молекулі, як показано на рис.1.



Рис.1. Схема координат Якобі $\vec{r}$, $\vec{R}$ у випадку трьохатомної системи.

Вектор $\vec{R}$ з'єднує атом А із центром мас молекули ВС.

Робочим рівнянням для проведення розрахунків було нестационарне рівняння Шредінгера типу

$$i \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(R, r, t) \quad (1)$$

з простим за виглядом гамільтоніаном

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{U}(R, r) = \hat{T} + \hat{U}(R, r), \quad (2)$$

В даному виразі $\hat{T}$ є позначенням оператора кінетичної енергії

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}, \quad (3)$$

де $\mu_R = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$ і $\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$ – приведені маси.

Рівняння (1) розв'язувалося методом розщепленого оператора [10]. Суть його полягає в розкладі оператора $\exp(-i\hat{H}\delta)$

$$\begin{aligned} \exp(-i\hat{H}\delta) &= \exp(-i(\hat{T} + \hat{U})\delta) \approx \\ &\approx \exp(-i\hat{T}\delta) \exp(-i\hat{U}\delta), \end{aligned} \quad (4)$$

де δ крок за часом. Просторову область, в якій рухатиметься хвильовий пакет, розбивають сіткою. Щоб зменшити цей простір, на границях сітки розташовується абсорбційний потенціал для поглинання відбитих від стінок сітки частин хвильового пакета [11]. Якщо абсорбційний потенціал не вводити, то частина хвильового пакет, що відбивається і повертається в зону досліджень буде спотворювати результат. В роботі використано абсорбційний потенціал у вигляді [12]

$$V_{abs}(x) = -i \frac{V_a}{1 + \exp(-\sigma(x - x_a))}, \quad (5)$$

де x_a визначає положення напівхвилі потенціалу; V_a – глибина потенціалу; σ задає стрімкість спадання $V_{abs}(x)$.

У початковий момент часу атом і молекула розташовані на відстані, де між ними не проявляються сили взаємодії. Тому поступальний і коливальний рухи системи незалежні, а відповідно хвильова функція, що

описує стан системи, буде добутком поступальної і коливальної складових

$$\begin{aligned} \psi(R, r, 0) &= (2\beta/\pi)^{0.25} \exp(-iwnR) \times \\ &\times \exp(-\beta(R - R_c)^2) \phi_{v_0}(r), \end{aligned} \quad (6)$$

де β – параметр, обернено пропорційний ширині пакета; wn – хвильове число, що задає середню швидкість руху; R_c – положення максимуму пакета. Власні коливальні функції $\phi_{v_0}(r)$ молекули, що відповідають коливальному квантовому числу v_0 , отримувалися діагоналізацією гамільтоніана в певному базисі.

Розв'язуючи в такий спосіб нестационарне рівняння Шредінгера (1) – (3) з початковою умовою (6), одержується нестационарна хвильова функція, з якої добувають імовірність реакції шляхом трансформації Фур'є [12]. Для цього необхідно лише значення $\psi(R, r, t)$, де r_l – довільна точка в області продуктів.

Розрахункова частина

Для реакцій $H + ClF$ і $H + FCl$ розміри сітки склали $N_R \times N_r = 380 \times 160$, при цьому $\Delta R = 0.0425$, $\Delta r = 0.0409$, $wn = 10$, $\beta = 9$, $r_l = 6$, початкова точка хвильового пакета $R_c = 16$, що зумовлено протяжними Ван-дер-Ваальсовими впадинами, які закінчуються при $R = 14.5$. Інтегрування проводилось протягом 1000 ат. од. часу із кроком 10. Для решти реакцій просторова сітка повинна бути більш щільною, а тому розмірність складала $N_R \times N_r = 350 \times 250$, з $\Delta R = 0.0287$, $\Delta r = 0.0261$. Для них параметри пакета були $wn = 40$, $\beta = 60$, $R_c = 11$. Інтегрування проводилося протягом 500 ат. од. часу із кроком 20. Показання ймовірності реакції знімалися при значенні $r_l = 4$. Параметр σ в абсорбційному потенціалі для всіх реакцій дорівнював $\sigma = 7.0$.

Обговорення результатів

На основі вище викладених даних було розраховано квантову динаміку реакцій $H + FCl \rightarrow F + HCl$, $H + ClF \rightarrow Cl + HF$, $F + ClH \rightarrow Cl + FH$, $F + HCl \rightarrow H + FCl$, $Cl + HF \rightarrow H + ClF$, $Cl + FH \rightarrow F + ClH$ та побудовано для них графіки залежності ймовірності від повної енергії системи. На рис. 2-7 зображено одержані залежності для різних початкових коливальних станів різних систем.

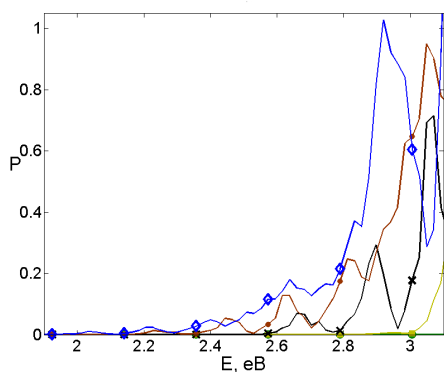


Рис. 2. Імовірності реакції $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ для різних коливальних початкових станів молекули FH : — $v_0 = 0$; Δ — $v_0 = 1$; $\square$ — $v_0 = 2$; + — $v_0 = 3$; $\bullet$ — $v_0 = 4$; $\diamond$ — $v_0 = 5$

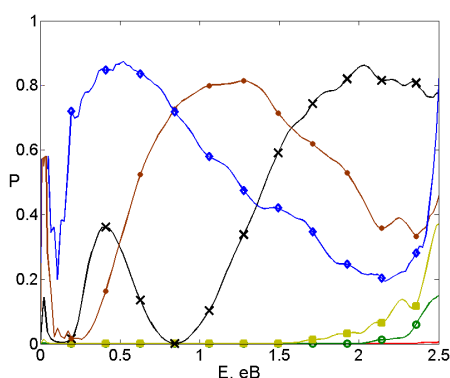


Рис. 3. Імовірності реакції $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$ для різних коливальних початкових станів молекули HF : — $v_0 = 0$; Δ — $v_0 = 1$; $\square$ — $v_0 = 2$; + — $v_0 = 3$; $\bullet$ — $v_0 = 4$; $\diamond$ — $v_0 = 5$

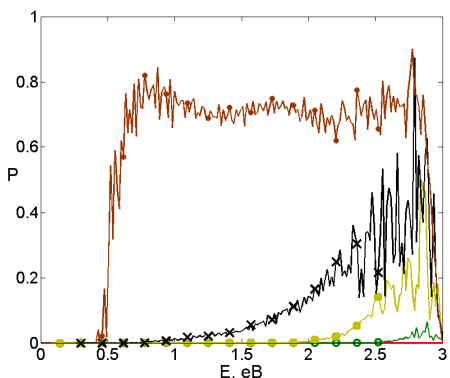


Рис. 4. Імовірності реакції $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$ для різних коливальних початкових станів молекули HCl : — $v_0 = 0$; Δ — $v_0 = 1$; $\square$ — $v_0 = 2$; + — $v_0 = 3$; $\bullet$ — $v_0 = 4$; $\diamond$ — $v_0 = 5$

Характер залежності ймовірності реакції від енергії зростаючий. Набувши максимального значення, ймовірність починає спадати, незважаючи на зростання енергії. Чим вище значення початкового коливального рівня, тим вищих значень досягає значення ймовірності, що пов'язано зі збільшенням коливальної енергії молекули.

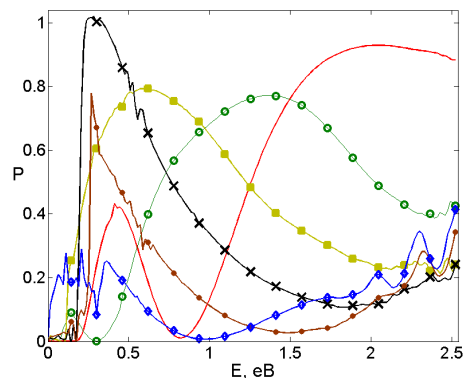


Рис. 5. Імовірності реакції $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{FCl}$ для різних коливальних початкових станів молекули HCl : — $v_0 = 0$; Δ — $v_0 = 1$; $\square$ — $v_0 = 2$; + — $v_0 = 3$; $\bullet$ — $v_0 = 4$; $\diamond$ — $v_0 = 5$

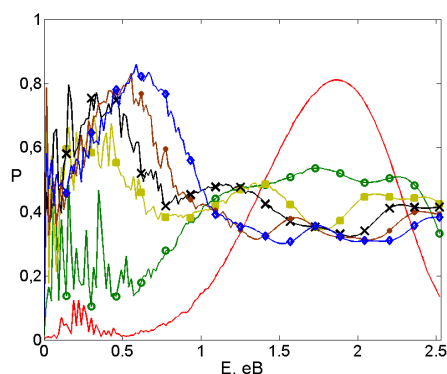


Рис. 6. Імовірності реакції $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$ для різних коливальних початкових станів молекули FCl : — $v_0 = 0$; Δ — $v_0 = 1$; $\square$ — $v_0 = 2$; + — $v_0 = 3$; $\bullet$ — $v_0 = 4$; $\diamond$ — $v_0 = 5$

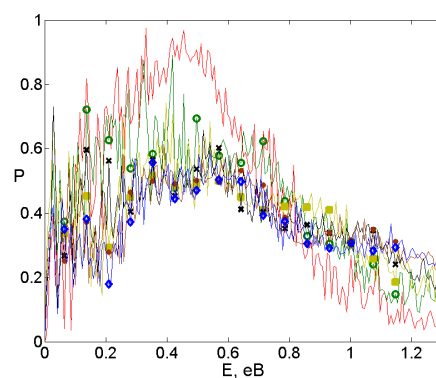


Рис. 7. Імовірності реакції $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ для різних коливальних початкових станів молекули FCl : — $v_0 = 0$; Δ — $v_0 = 1$; $\square$ — $v_0 = 2$; + — $v_0 = 3$; $\bullet$ — $v_0 = 4$; $\diamond$ — $v_0 = 5$

Для реакцій $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ і $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$ має місце високий потенціальний бар'єр (3,61 eV та 2,04 eV відповідно), тому для них ненульова ймовірність реалізується лише при високих значеннях v_0 , починаючи з чотирьох. Характер залежності ймовірності реакцій від енергії зростаючий.

У реакціях $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$ спостерігається істотний динамічний резонанс, що зумовлено відносною стійкістю перехідних станів HFCl і HClF . Цей резонанс відображається в істотній осцилюючій поведінці ймовірності реакції при зміні енергії. Крім того, при його наявності доводиться значно збільшити час інтегрування, оскільки хвильовий пакет довго знаходиться в області перехідного стану. Для реакції $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$ має місце різкий стрибок імовірності реакції в області кінетичної енергії 0,5 еВ для $\nu_0=4$ і 0,25 еВ для $\nu_0=5$. Для реакції $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ ріст імовірності реакції починається лише зі значення кінетичної енергії 2,1 еВ для $\nu_0=5$ та 2,5 еВ для $\nu_0=4$.

Висновки

Уперше розраховано квантову колінеарну динаміку реакцій $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$, $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$, $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ на основі ППЕ [4].

Характер залежності ймовірності реакції від енергії, як правило, зростаючий. Чим вище значення початкового коливального рівня, тим вищих значень досягає ймовірність реакції. Кожна з реакцій має свої особливості, що пов'язано з топологією ППЕ для кожної системи та з динамікою реакції.

Наступним етапом роботи буде розрахунок квантової динаміки неколінеарних систем аналогічних до наведених вище.

Література

1. An analytical potential energy surface of the HClF ($2A'$) system based on abinitio calculations. Variational transition state theory study of the $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{Cl} + \text{HF}$ and $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ reactions and their deuterium isotope variants / R. Sayós, J. Hernando, J. Hijazo, Miguel González // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 947-956.
2. Quasiclassical trajectory study of the $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{Cl} + \text{HF}$ and $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ reactions and their deuterium isotope variants on a new ($2A'$) ab initio potential energy surface / R. Sayos, J. Hernando, R. Francia, M. Gonzalez // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 523-533.
3. Time-dependent quantum wave packet studies of the $\text{F} + \text{HCl}$ and $\text{F} + \text{DCI}$ reactions / B. Y. Tang, B. H. Yang, K. L. Han, R. Q. Zhang, J. Z. Zhang // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 10105.
4. Multireference configuration interaction calculations for the $\text{F}(2P) + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}(2P)$ reaction: A correlation scaled ground state ($12A'$) potential energy surface / M. P. Deskevich, M. Y. Hayes, K. Takahashi, R. T. Skodje, D. J. Nesbitt, // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 224303.
5. A Simple Picture for the Rotational Enhancement of the Rate for the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$ Reaction: A Dynamical Study Using a New ab initio Potential Energy Surface / M. Y. Hayes, M. P. Deskevich, D. J. Nesbitt, K. Takahashi, R. T. Skodje // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 436-444.
6. Sun Z. Time-dependent Quantum Wave Packet Study of $\text{F} + \text{HCl}$ and $\text{F} + \text{DCI}$ Reactions / Z. Sun, S. Y. Lee, D. Zhang // *Chin. J. Chem. Phys.* 2007. V. 20. P. 365.
7. Defazio P. Rotational, Steric, and Coriolis Effects on the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$ Reaction on the $12A'$ Ground-State Surface / P. Defazio, C. Petrongolo // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 4208.
8. Niyazi Bulut. Accurate quantum wave packet calculations for the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ reaction on the ground $12A'$ potential energy surface // Niyazi Bulut, Jacek Klos, Millard H. Alexander // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136 P. 104304.
9. See EPAPS Document No. E-JCPSA6-124-305616 for a complete listing of the functional form and least squares coefficients for the PES. This document can be reached via a direct link in the online article's HTMS reference section or via the EPAPS homepage <http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>.
10. Kossloff R. Time-dependent quantum mechanical methods for molecule dynamics / R. Kosloff // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 2087 – 2100.
11. Neuhauser D. The time-dependent Schrodinger equation: Application of absorbing boundary conditions / D. Neuhauser, M. Baer // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – P. 4351 – 4355.
12. Баб'юк Д. П. Квантово-динамическое изучение коллинеарного реакционного рассеяния в реакции обмена $\text{H} + \text{ClH}' \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'$ / Д. П. Баб'юк, В. В. Нечипорук // *Вісник Харківського національного університету.* – 2010. – № 895. *Хімія. Вип.* 18(41). – С. 9 – 15.

Summary

Motovylyna Y. N, Babyuk D.P.

COLLINEAR QUANTUM DYNAMICS OF TRIATOMIC SYSTEMS INVOLVING HYDROGEN, CHLORINE AND FLUORINE

Quantum collinear chemical dynamics of reactions $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{FCl}$, $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$, $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$, $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ was studied for different initial vibrational states. The calculations were carried out by the wave packet propagation using the split operator method. The reaction probability was obtained from time-dependent wave function by Fourier transformation. The graphs of the reaction probabilities as a function of the collision energy are plotted and described.

© 2013 Свириденко В.Г.¹, Хаданович А.В.², Суховсєв В.В.¹

¹ УО «Гомельський державний університет імені Франциска Скорини»

² Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ФЕРУМУ З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ПРИ АНАЛІЗІ БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

При аналізі ґрунтів, рослин та природних вод на вміст двовалентних іонів металів заважають іони Fe^{3+} , які співосаджують їх, впливаючи на достовірність визначення макрокількостей елементів. Розроблена методика дозволяє маскувати Fe^{3+} лимонною кислотою з утворенням розчинної комплексної сполуки. Встановлено склад комплексу цитратів феруму при різних значеннях рН і визначена його стійкість.

Ключові слова: Ферум, лимонна кислота, комплексоутворення, стійкість, ліганди, купрум, цинк, кадмій, рослини, ґрунти, води.

Ферум належить до елементів, біологічні функції яких вивчені найбільш повно. Входячи до складу великої кількості ферментних систем, Ферум бере участь у складних біохімічних процесах, виконуючи в організмі багатогранну роль. Він є складовою частиною гемоглобіну, що здійснює транспорт кисню, входить до складу дихальних ферментів – каталази, пероксидази, цитохрому, які сприяють переміщенню електронів у дихальному ланцюгу, а також є складовою частиною коензимів, що беруть участь у переносі гідрогенових комплексів і переміщенні електронів у мітохондріях [1].

Ферум міститься у великих кількостях у біологічних системах, зокрема, у ґрунті, і по ланцюгу живлення потрапляє в живі організми. Він є гарним комплексоутворювачем, тому що здатний утворювати хелатні сполуки з різними органічними лігандами. Кількісні дані про вміст феруму не дають повної інформації про його метаболізм в організмі, тому необхідне вивчення реакцій цього елементу з різними компонентами для встановлення хімічного складу утворюваних сполук [2-4].

Живі організми знаходяться в постійній динамічній рівновазі з навколишнім середовищем. Різноманітні форми впливу на середовище порушують збалансованість між окремими її компонентами та погіршують їх нормальне функціонування. Промислові викиди хімічних сполук в атмосферу (у тому числі йонів важких металів, таких як Ферум, Цинк, Купрум, Кадмій, Плюмбум тощо), призводить до включення їх у біогеохімічний кругообіг і є найважливішим антропогенним чинником, який спричиняє руйнування екосистем.

Питання впливу важких металів на фізіологічні процеси у рослинних і тваринних організмах викликає певний інтерес. Накопичено великий теоретичний і практичний матеріал з вивчення елементного складу рослин; виявлено закономірності між поглинанням, накопиченням важких металів і продукуванням ними біологічно активних речовин.

При підготовці до визначення слідових кількостей (10^{-4} і 10^{-6} моль/л) двовалентних іонів біометалів у природних об'єктах (ґрунтах, рослинах, природних водах) однією з аналітичних проблем є їх співосадження Ферум (III) гідроксидом, який випадає в осад. Маскування Феруму проводять аскорбіною кислотою, аскорбатами, лимонною кислотою, цитратами та фторидами. При проведенні масових аналізів компоненти, використувані для маскування, вимагають щойно виготовлених розчинів. Дослідження показали, що для аналізу природних розчинів найбільш зручним реагентом для маскування Феруму є лимонна кислота. Для одержання достовірних результатів визначення катіонів купруму, кадмію, плюмбуму в природних об'єктах використано комплекс інструментальних методів аналізу (фотоколориметричний, вольтамперометричний, атомно-адсорбційний, спектрометрія).

Метою цього дослідження було вивчення процесу комплексоутворення Fe^{3+} з лимонною кислотою та кількісне визначення двозарядних катіонів біометалів у природних об'єктах.

Експериментальна частина

Об'єктом дослідження були зразки дерново-підзолистих піщаних і супіщаних ґрунтів Гомельського району та рослини, що

ростуть на них, а саме: нагідки лікарські – *Calendula officinalis* L.; череда трироздільна – *Bidens tripartita* L.; хамоміла лікарська – *Chamomilla recutita* (L.) Rauschert; грицики звичайні – *Capsella bursa-pastoris* L.; природні води (р. Уть Гомельського району).

Ґрунтові та рослинні витяги, а також природну воду обробляли розчином 0,1 м НСІ. Потім вводили лимонну кислоту, доводили до відповідних значень рН, додаючи 0,1 М розчин амоніаку. При рН 7,4 утворювалися відповідні гідроксиди.

Визначення концентрацій йонів металів проводили на полярографі ПУ–1 із застосуванням ртутного крапельного електрода (у трапецієдальному режимі розгортки), період капання ртуті 3,2 с, швидкість розгортки – 4 мВ/с, амплітуда – 8 мВ. Потенціали на полярограмах віднесено до потенціалу донної ртуті, полярографування проведено в інтервалі потенціалів від 0 до 1,3 В. Як індиферентний електроліт використано розчин 0,1 М хлоридної кислоти з додаванням водного розчину амоніаку при різних значеннях рН. Іони плюмбуму визначали на фоні 0,1 М розчину хлоридної кислоти при рН 1. Одержані результати вольтамперометричного визначення йонів купруму, плюмбуму, кадмію підтверджено їх кількісним визначенням методом атомно-адсорбційної спектроскопії. Вивчення процесів комплексоутворення проводилося фотометричним методом при рН = 3,6 і 7,4 в такому порядку:

- утворення цитратного комплексу феруму (III) у водному розчині;
- утворення цитратного комплексу феруму (III) при різних рН.

У системі Fe (III) – лимонна кислота – H₂O утворився один комплекс, склад якого визначали методом ізомоларних серій (метод Остромисленського–Жоба). На основі цих визначень розраховували величину константи утворення комплексу.

Метод ізомоларних серій використовували за такою схемою: готували розчини зі змінним відношенням концентрації металу – комплексоутворювача до концентрації ліганду (C_M/C_L) при C_M + C_L = const. При дослідженні комплексів слабких кислот необхідно підтримувати рН на постійному рівні.

Техніка експерименту зводилася ось до чого: у мірних колбах на 50 мл змішували 0,001М розчини лимонної кислоти і ферум (III) нітрату в таких молярних співвідношеннях:

$$\frac{M_{Fe^{3+}}}{M_{Fe^{3+}} + M_{цитрат-іон}} =$$

$$= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9,$$

де $M_{Fe^{3+}}$ – кількість грам-молів ферум (III) нітрату в 50 мл суміші,

$M_{цитрат-іон}$ – кількість грам-молів лимонної кислоти в 50 мл суміші.

Сума $M_{Fe^{3+}}$ та $M_{цитрат-іон}$ у зазначеній ізомоларній серії розчинів залишалася постійною.

Спектр поглинання розчинів знімали в області від 340 до 600 нм. За отриманими даними будували графік залежності оптичної щільності розчину від його концентрації. За положенням максимуму на кривій робили висновок про склад комплексу, що утворюється.

Визначення константи утворення комплексу за методом ізомоларних серій проводилося з використанням будь-яких двох точок кривої: оптична густина – склад розчину. У системі мала місце реакція $M + L = ML$, для якої:

$$\beta = \frac{C'_K}{(C'_L - C'_K)(C'_M - C'_K)} = \frac{C''_K}{(C''_L - C''_K)(C''_M - C''_K)},$$

де C_K, C_L, C_M – загальні концентрації комплексу, адендів (ліганду), металу в першому (C') і другому (C'') розчинах.

У разі, нехтування поглинанням комплексів у розчині, C_K = D/E_K, звідки після відповідних перетворень знаходили E_K:

$$E_K = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{D' D''^2 - D'' D'^2}{D''(x' - x'^2) + D'(x''^2 - x''')}}.$$

Знаючи E_K та C_K, знаходили константу утворення комплексу (β). При розведенні розчину, склад якого відповідав складу утворюваного комплексу, розчинником у «р» разів; ступінь дисоціації комплексу змінювався відповідно до рівняння Бабка [5]:

$$\frac{D_1 - pD_p}{D_1} = \alpha_1(\sqrt{p-1}),$$

де D₁ – оптична густина вихідного розчину;

D_p – оптична густина у «р» разів розведеного розчину;

α₁ – ступінь дисоціації комплексу у вихідному розчині.

Визначивши величину α₁, обчислювали величину β відповідно з рівнянням

$$\beta = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1^2 \cdot C_M}.$$

При утворенні в розчині комплексу M_mL_n ця формула мала вигляд:

$$\beta = \frac{(1 - \alpha) \cdot C_M}{m \cdot (\alpha \cdot C_M)^m \cdot \left(\frac{n}{m} \cdot \alpha_1 \cdot C_M\right)^n}.$$

Визначення стійкості цитратного комплексу Феруму проводили за методом послідовного розведення (метод Бабка). Готували серію розчинів зі співвідношенням концентрацій $C_{Fe}:C_{цитрат-іон} = 1:1$, але різними значеннями $C_{Fe}:C_{цитрат-іон}$. Для цього в колбах на 100 мл змішували 0,001 М розчини ферум(III) нітрату і лимонної кислоти в таких співвідношеннях:

Кількість 0,001 М розчину $Fe(NO_3)_3$, мл	Кількість 0,001 М лимонної кислоти, мл
10	10
15	15
20	20
25	25
30	30
35	35
40	40
45	45

Розчини доводили до поділки дистильованою водою. При дослідженні впливу рН розчину на процес комплексоутворення використовували водний розчин при різних рН. Оптичну густину отриманих розчинів вимірювали при довжині хвилі, що відповідає смугі поглинання на спектрі.

При визначенні випадкової складової похибки методики кількісного визначення досліджуваних катіонів на стадії усунення дії іонів Fe^{3+} були проведені дослідження вольтамперометричним методом (табл. 1, 2).

Відносна похибка при введенні 2 мл 0,05 М лимонної кислоти не перевищувала стандартне відхилення і складала в середньому $\pm 0,10$. Експериментальні дані, що одержані при дослідженні процесів комплексоутворення Fe^{3+} з лимонною кислотою, дозволили врахувати особливості підготовки природних зразків до аналізів на вміст мікрокількостей окремих елементів (табл. 3).

Таблиця 1

Результати визначення вмісту іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} у розчинах у присутності лимонної кислоти (концентрація Fe^{3+} складає 10^{-2} моль/л) ($n = 4$, $p = 0,95$)

Концентрація лимонної кислоти, моль/л	Катіон, що визначено		
	Купрум, моль/л	Цинк, моль/л	Кадмій, моль/л
0,025	$1,12 \cdot 10^{-3+}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$
0,050	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$
0,075	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$
0,10	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 2

Результати визначення вмісту іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} у розчинах у присутності 0,5 моль/л лимонної кислоти (0,1 М хлоридно-амоніачний фон) ($n = 5$, $p = 0,95$)

Катіон, що визначено	Введено іонів феруму, моль/л			
	$3,68 \cdot 10^{-2}$, моль/л		$6,12 \cdot 10^{-2}$, моль/л	
	введено	знайдено	введено	знайдено
Купрум 10^{-3}	1,68	$1,70 \pm 0,10$	2,32	$2,34 \pm 0,12$
Цинк 10^{-4}	3,12	$3,15 \pm 0,10$	4,08	$4,10 \pm 0,20$
Кадмій 10^{-4}	1,12	$1,10 \pm 0,08$	3,08	$3,10 \pm 0,15$

Таблиця 3

Вміст іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} у природних об'єктах, мг/кг

Природні об'єкти	Визначувані елементи		
	Купрум	Цинк	Кадмій
рослини: нагідки лікарські;	2,2	10,3	0,12
череда трироздільна;	1,8	11,2	0,21
хамоміла лікарська;	2,5	12,0	0,26
грицики звичайні	2,0	11,8	0,06
грунти: дерново-підзолисті (рухомі форми) піщані;	4,22	3,3	0,09
супіщані	1,1	2,5	0,06
природні води: поверхневі;	2,41	45,3	0,15
стічні	2,38	35,6	0,14

Для розуміння поведінки іонів металів у розчинах, необхідно знати природу та стійкість комплексів, що утворюються при взаємодії цих іонів з розчинником і можливими лігандами. Фактори, що визначають переважну схильність іона до сполучення із зазначеним аніоном та регулюючі величини координаційного числа, зводяться до зарядів, радіусів і поляризаційної характеристики взаємодії компонентів.

Іони Fe^{3+} утворюють характерні й стійкі комплекси з найрізноманітнішими молекулами, при цьому утворюються амоніакати, амінати, гідрати, естероати, подвійні солі, внутрішні комплексні солі тощо. Сіль тривалентного Феруму і триосновної лимонної кислоти ($K_1 = 7 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-7}$) – добре розчинна у воді. Утворений цитрат дуже малодисоційований ($K = 1 \cdot 10^{-12}$), тому Fe^{3+} міцно зв'язується лимонною кислотою. При використанні як розчинника дистильованої води, лимонна кислота вступала у взаємодію з іонами Феруму при малій кількості останнього ($0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), при цьому концентрація комплексної сполуки мала найменше значення ($5,97 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Зі зростанням концентрації тривалентного Феруму, а отже, і зі зниженням вмісту ліганду, кількість Ферум(III) цитрату збільшувалася і досягала максимуму в розчині з однаковою концентрацією металу - комплексоутворювача і ліганду ($5,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). При подальшому збільшенні вмісту Феруму в розчині попередня залежність не зберігалася: концентрація Ферум(III) цитрату падала, що пов'язано з недостатнім вмістом ліганду – лимонної кислоти (табл. 4).

Одержані результати добре узгоджувалися з літературними даними [6]. Так, у присутності надлишку одного з компонентів (а саме, йона металу - комплексоутворювача) комплекс був досить міцний, і рівновага реакції зміщувалася вправо. У міру наближення

складу розчину до складу комплексу надлишок одного з компонентів М або L знижувався, відношення кількостей М і L наближалася до стехіометричного. При подальшому збільшенні концентрації ліганду співвідношення М і L відхилялося від стехіометричного і починалася дисоціація комплексу.

Таким чином, у момент, коли оптична щільність розчину набувала максимального значення, утворювалася комплексна сполука, склад якої відповідав співвідношенню стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції. У зв'язку з тим, що це співвідношення складало 1:1, ми припустили, що склад комплексу відповідав загальній формулі $[\text{ML}]$.

При дослідженні комплексоутворення в системі ферум(III) – лимонна кислота при $\text{pH}=7,4$ Ферум активно вступав у реакцію взаємодії з лимонною кислотою, засвідчували дані про концентрацію комплексу в розчині й константи стійкості комплексів. Процес комплексоутворення відбувався як при надлишку лимонної кислоти, так і при надлишку металу - комплексоутворювача. Обчислене значення константи стійкості ($K_{\text{ст.}} = 2,58 \cdot 10^6$) перевищувало теоретичне ($_{\text{т}}K_{\text{ст.}} = 2,00 \cdot 10^6$), що вказувало на більшу міцність цитратного комплексу в лужному середовищі. У цих умовах утворювався стійкий комплекс, нездатний до дисоціації, а отже, цим методом не можна було встановити його склад.

Вивчення процесу комплексоутворення в кислому середовищі показало, що за цих умов утворювався цитратний комплекс феруму (III), концентрація якого при вмісті феруму $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л і ліганду $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л становила $1,83 \cdot 10^{-6}$. Потім його концентрація збільшувалася до $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, у цій точці комплексоутворення відбувалося згідно з рівнянням реакції взаємодії тривалентного феруму з лимонною кислотою з урахуванням

Таблиця 4

Утворення цитратного комплексу при різних значеннях pH розчину

Концентрація Fe^{3+} , моль/л 10^{-4}	Концентрація лимонної кислоти, моль/л 10^{-4}	Дистильована вода		(pH > 7)		(pH < 7)	
		Концентрація комплексу, моль/л 10^{-6}	$K_{\text{ст.}}, 10^6$	Концентрація комплексу, моль/л 10^{-6}	$K_{\text{ст.}}, 10^6$	Концентрація комплексу, моль/л 10^{-6}	$K_{\text{ст.}}, 10^4$
0,5	4,5	0,59	2,08	1,46	2,60	1,83	1,12
1,0	4,0	1,06	1,54	4,51	2,56	2,92	1,21
1,5	3,5	2,59	1,79	4,58	2,67	3,67	1,21
2,0	3,0	2,96	1,92	5,61	2,63	5,74	1,13
2,5	2,5	5,00	1,98	5,80	2,50	6,43	1,14

стехіометричних коефіцієнтів. Комплекс Ферум (III) дисоціював в умовах подальшого збільшення концентрації Феруму і зменшення концентрації ліганду. Обчислення значення константи стійкості цитратного комплексу становило $1,15 \cdot 10^4$. Константа стійкості цього ж комплексу в нейтральному середовищі була $1,90 \cdot 10^6$, у лужному – $2,58 \cdot 10^6$, що вказувало на утворення в кислому середовищі найменш міцної сполуки. При $pH = 3,6$ концентрація комплексу мала найбільше значення – $1,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Стійкість цитратного комплексу в розчинах вивчалася шляхом аналізу ступеня дисоціації і константи стійкості комплексів [7].

При концентрації феруму $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л у розчині з дистильованою водою ступінь дисоціації комплексного йона склав 0,339 (33,9%), константа стійкості – $1,28 \cdot 10^5$. При концентрації металу-комплексоутворювача $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ступінь дисоціації становив 0,766 (76,6 %), а константа стійкості – $1,60 \cdot 10^4$. У точці максимального розведення початковий розчин розбавили у 5 разів – α прагнула до 1 і мала значення 0,900 (90,0 %), а константа стійкості комплексного йона продовжувала зменшуватися: $K_{ст.} = 1,23 \cdot 10^4$ (табл. 5).

У міру розбавлення розчину тривалентного феруму і лимонної кислоти дистильованою водою значення ступеня дисоціації збільшувалися, а константи стійкості зменшувалися, а отже, стійкість і міцність цитратного комплексу зменшувалася. У сильно розбавленому розчині практично 90 % комплексних іонів було дисоційовано і знаходилося у вигляді катіона Fe^{3+} та аніона $[(OOC)(CH_2)C(OH)(COOH)(CH_2)(COO)]^{2-}$, і тільки 10 % комплексних іонів зберігалася в розчині й мало константу стійкості $1,23 \cdot 10^4$.

При використанні для розбавлення комплексу водного розчину з $pH = 7,4$, ступінь дисоціації комплексу з концентрацією феруму $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л становив 0,010 (1,0 %), а константа стійкості – $2,56 \cdot 10^6$. З розведенням розчину ступінь дисоціації збільшувався й досягав 0,030 (3,0 %) у точці максимального розведення розчину, константа стійкості знижувалася і становила $1,23 \cdot 10^5$. Отже, у системі: Fe^{3+} – лимонна кислота міцність комплексного йона також зменшувалася в міру розбавлення розчину.

При використанні як розчинника відповідного розчину з $pH = 3,6$ ступінь дисоціації комплексного йона збільшувався від 0,700 (70,0 %) при концентрації феруму $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,910 (91,0 %) при концентрації $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Значення констант стійкості знижувалося від $1,15 \cdot 10^4$ до $2,20 \cdot 10^3$. Таким чином, у міру розбавлення розчину, стійкість і міцність комплексу феруму(III) зменшувалася.

Ступінь дисоціації комплексу в розчині з дистильованою водою змінювався від 33,9 до 90,0 %, а в розчині з $pH 4,4$ – від 1,0 до 3,0 %, з $pH 3,6$ – від 70,0 до 91,0 %. Значення констант стійкості було вище в розчині ($1,28 \cdot 10^5$ – $1,23 \cdot 10^4$ – для дистильованої води; $2,56 \cdot 10^6$ – $1,23 \cdot 10^5$ – для $pH 7,4$; $1,15 \cdot 10^4$ – $2,20 \cdot 10^3$ – для $pH 3,6$), що свідчило про утворення в лужному середовищі більш міцного комплексу феруму(III) з малим значенням ступеня дисоціації.

Розчин при $pH 7,4$ характеризувався підвищеним вмістом гідроксо-груп, які, на відміну від лимонної кислоти, були лігандами сильного поля, тому в складі цитратного комплексу відбувалося поступове заміщення йонів лимонної кислоти на гідроксо-групи. Однак добуток розчинності, що дорівнює

Таблиця 5

Залежність констант стійкості ферум(III) цитратного комплексу від розбавлення розчину

Концентрація Fe^{3+} , моль/л 10^{-4}	Розбавлення розчину	Дистильована вода		(pH=7,4)		(pH=3,6)	
		Ступінь дисоціації	$K_{ст.}$	Ступінь дисоціації	$K_{ст.}$	Ступінь дисоціації	$K_{ст.}$
5,0	-	-	-	-	-	-	-
4,5	1,11	0,34	$1,28 \cdot 10^5$	0,01	$2,56 \cdot 10^6$	0,70	$1,15 \cdot 10^4$
4,0	1,25	0,64	$2,24 \cdot 10^4$	0,01	$2,00 \cdot 10^6$	0,71	$1,13 \cdot 10^4$
3,5	1,43	0,70	$1,75 \cdot 10^4$	0,01	$1,61 \cdot 10^6$	0,76	$1,10 \cdot 10^4$
3,0	1,67	0,73	$1,69 \cdot 10^4$	0,02	$1,45 \cdot 10^6$	0,79	$1,05 \cdot 10^4$
2,5	2,00	0,77	$1,60 \cdot 10^4$	0,02	$1,83 \cdot 10^5$	0,80	$6,41 \cdot 10^3$
2,0	2,50	0,81	$1,52 \cdot 10^4$	0,02	$1,70 \cdot 10^5$	0,81	$4,00 \cdot 10^3$
1,5	3,33	0,84	$1,49 \cdot 10^4$	0,03	$1,67 \cdot 10^5$	0,90	$2,57 \cdot 10^3$
1,0	5,00	0,90	$1,23 \cdot 10^4$	0,03	$1,23 \cdot 10^5$	0,91	$2,20 \cdot 10^3$

10^{-17} , не було досягнуто й тому осад ферум(III) гідроксиду не випадав. Утворювався новий комплекс, у внутрішню сферу якого входили групи OH^- . Константа стійкості такого комплексу набагато вища, ніж у цитратного комплексу.

Наявність у розчині з рН 3,6 іона гідроксонію призводила до руйнування цитратного комплексу, тому спочатку утворений комплекс з високим значенням ступеня дисоціації руйнувався і в розчині переважали катіони Fe^{3+} та аніони лимонної кислоти $[(\text{OOC})(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2)(\text{COO})]^{2-}$.

Висновки

Результати проведених досліджень показали, що процес комплексоутворення Fe^{3+} з лимонною кислотою в дистильованій воді відрізняється від реакцій у розчинах з рН 7,4 і з рН 3,6. Змінюється склад комплексу, його стійкість, а в разі розчину з рН 7,4 – відбувається заміна цитратних лігандів на ліганди гідроксокомплексів.

Нами визначено такий склад комплексів: у лужному середовищі – $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, у нейтральному – $[\text{Fe}(\text{OOC})(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2)(\text{COO})]^+$, а

у кислому –



Одержані експериментальні дані використані при підготовці природних об'єктів до визначення мікрокількостей двовалентних катіонів.

Список літератури

1. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека./ Войнар А. – М.: Наука, 1985. – 208 с.
2. Химия комплексных соединений./ Желиговская Н.Н., Черняев И.И. – М.: Высшая школа, 1966. – 388 с.
3. Электрохимическая активация / Бахир В.Н. – М.: Наука, 1992. – 175 с.
4. Комплексообразование в растворах./ Шлефер Г.А. – Л.: Химия, 1964. – 438 с.
5. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах./ Бабко А.К. – М.: Высшая школа, 1955. – 255 с.
6. Исследование комплексообразования новейшими методами./ Бек М., Надьпал Ч. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
7. Химия координационных соединений./ Костромина Н.А., Кумак В.Н., Скорик Н.А. – М.: Высшая школа, 1990. – 432 с.

Summary

Sviridenko V. G., Khadanovich A. V., Sukhoveev V.V.

COMPLEXATION OF FERRUM WITH CITRIC ACID IN THE ANALYSIS OF BIOLOGICAL OBJECTS

During the analysis of soil, plants and natural waters on the content of the two-valent ions of metals interfere with ions of ferrum (III), which sludge their influencing on the accuracy of determination of microquantities of elements. Our research has shown that citric acid of different strength is the most practical reagent in masking off ferrum (III), which was proved while analyzing natural objects. In our research the structure of the complex of ferrum with citric acid with different values pH and its stability was defined.

Key words: ferrum, citric acid, chelation, stability, ligands, cuprum, zinc, cadmium, plants, soil, water.

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН

Вивчається вплив застосування найбільш поширених та доступних методів очищення гумусових речовин від домішок, зокрема глинистих мінералів. Методом інфрачервоної спектроскопії вивчено якість очищення розчину гумусових речовин застосуванням центрифугування, відстоювання та іонного обміну. Встановлено, що центрифугування на швидкості 8000 обертів на хвилину очищує розчин гумусових речовин від кварцу та зменшує вміст глинистих мінералів. Центрифугування та відстоювання в основному очищує розчин гумусових речовин від глинистих мінералів, однак у розчині залишаються групи, де присутні сульфати та оксиди алюмінію і кремнію. Центрифугування та пропускання розчину через іонообмінні смоли очищає гумусові речовини від глинистих мінералів, сульфатів, оксидів алюмінію та кремнію.

Ключові слова: гумусові речовини, глинисті мінерали, інфрачервона спектроскопія.

При вивченні складу та властивостей гумусових речовин суглинистого ґрунту перед дослідниками постає складне питання очищення гумусових препаратів від домішок глинистих мінералів. Глинисті мінерали мають досить малі розміри та сильні адсорбційні властивості, що зумовлює утворення досить стійких органо-мінеральних колоїдних систем. В наукових публікаціях зустрічається опис різних методів очищення гумусових речовин від домішок глинистих мінералів. Зокрема, рекомендують використовувати відстоювання суспензій, центрифугування, коагуляцію мінеральних колоїдів, діаліз та електродіаліз, сорбційне та електросорбційне виділення на різних сорбентах, іонообмінні смоли та ін. [1–10]. Зазвичай науковці на свій розсуд змінюють умови проведення таких операцій та часто комбінують їх. Як правило, це призводить до отримання гумусових препаратів, що відрізняються вмістом домішок [11]. В результаті подальшого дослідження властивостей таких препаратів порівняння їх утруднюється через вплив, який можуть справляти домішки.

Метою даної роботи було вивчення впливу застосування найбільш поширених та доступних методів очистки гумусових речовин від домішок, зокрема глинистих мінералів, з застосуванням інфрачервоної (далі – ІЧ) спектроскопії для їх виявлення. ІЧ - спектроскопія була вибрана з огляду на те, що цей метод досить добре вивчено, він успішно застосовується для виявлення вмісту глинистих мінералів у ґрунтах та різних функціональних груп у гумусових препаратах.

Методика експерименту

Гумусові речовини були екстраговані розчином 0,1н NaOH з чорнозему опідзоленого важкосуглинкового після його декальцинації сульфатною кислотою за загальноприйнятою методикою [10] без застосування коагулянтів та без розділення на гумінові та фульватні кислоти. Досліджувалися три варіанти очищення гумусових речовин. Варіант перший полягав у центрифугуванні суспензії гумусових речовин при 8000 обертах на хвилину протягом 10 хв. Варіант другий включав центрифугування при 8000 обертах на хвилину протягом 10 хв. із наступним відстоюванням суспензії впродовж місяця в герметичному посуді. Варіант третій включав центрифугування при 8000 обертах на хвилину протягом 10 хв. із подальшим пропусканням розчину послідовно через катіоніт КУ-2 та аніоніт АВ-17-8. Після вказаних операцій очищення розчин гумусових речовин висушувався за температури 55 °С, а отриманий сухий препарат досліджувався на фур'є – ІЧ - спектрометрі "ALPHA" виробництва фірми "Bruker". Для виявлення глинистих мінералів, які можуть бути присутні як домішки в гумусових речовинах, на ІЧ - спектрометрі досліджено також зразок ґрунту чорнозему опідзоленого.

Результати досліджень та їх обговорення

При ІЧ - спектроскопії ґрунту, який використовувався для екстрагування гумусових речовин, було отримано спектр з характеристичними смугами поглинання, які можна віднести до певних мінеральних компонентів (рис. 1). Шляхом порівняння отриманих спектрів з літературними даними в

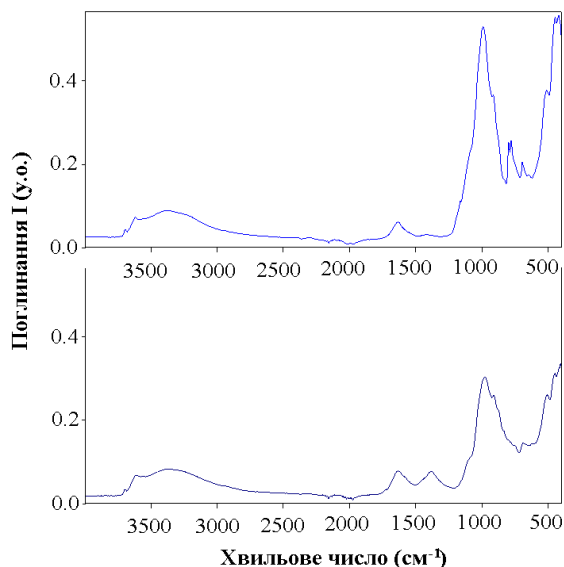


Рис. 1. ІЧ - спектри ґрунту (верхній) і гумусових речовин варіанта 1 (нижній)

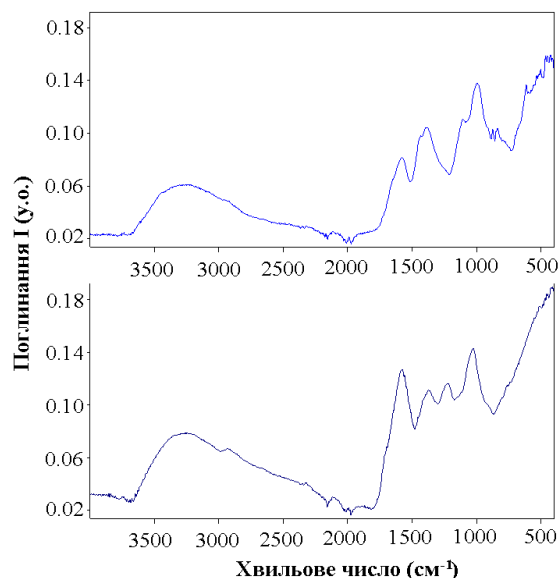


Рис. 2. ІЧ - спектри гумусових речовин варіанта 2 (верхній) і варіанта 3 (нижній)

ґрунті можна ідентифікувати наявність кварцу та глинистих мінералів. Зокрема, монтморилонітів – широка смуга $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ з максимумом на 3400 см^{-1} та максимум 1635 см^{-1} (пов'язаних з ОН - групами молекул води, присутніми на міжпластових ділянках монтморилоніту) [12–14]. Ідентифіковано каоолініт за максимумами 3695 , 3620 та 908 см^{-1} [15]. Наявні карбонати – 1425 см^{-1} . Кварц визначено за триплетом 795 , 775 (Si-O симетричних валентних коливань) і 695 см^{-1} [12; 16]. До кварцу ще відносять частоту 455 см^{-1} (Si-O асиметричні коливання) [15]. Виявлено польові шпати – 410 , 990 і 646 см^{-1} [16].

У гумусових речовинах варіанта 1, очищеного тільки центрифугуванням, в порівнянні зі спектром ґрунту, відсутні смуги поглинання з максимумами 410 , 990 і 646 см^{-1} , які відносять до кварцу. Однак спостерігаються смуги з максимумами, які відносять до монтморилоніту, каоолініту та польових шпатів, хоча меншої інтенсивності. Також з'являється смуга з максимумом на 1385 см^{-1} , яку відносять до симетричних коливань груп —CH_3 [17]. Це варто пов'язувати зі значно більшою концентрацією органічної речовини в гумусових речовинах у порівнянні з ґрунтом.

На спектрах гумусових речовин варіантів 2 та 3 відсутні характеристичні смуги, які відносять до каоолініту та монтморилоніту (рис. 2). Спектри варіантів 2 та 3 загалом подібні. На спектрах обох варіантів є широка

інтенсивна смуга на відрізку $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, яку слід віднести до коливань груп —OH зв'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками; є максимуми при 1580 та 1385 см^{-1} , зазвичай смуги поглинання з максимумами $1590\text{--}1580$ і $1400\text{--}1390\text{ см}^{-1}$ відносять до коливань —COO^- груп, при цьому зазначається, що в межах смуг поглинання $1625\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ знаходяться вібрації —C=C— груп амідів I та гігроскопічної води; на обох спектрах є слабе плече при 1540 см^{-1} , що відносять до амідів II; є полісахариди $1045\text{--}990\text{ см}^{-1}$ [18–24].

Однак існують і відмінності за смугами поглинання між варіантами 2 та 3. На спектрі варіанта 2 присутнє плече при 1436 см^{-1} . Зазвичай максимуми $1430\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ відносять до карбонатів, хоча деякі науковці відносять такі максимуми до коливань групи C–O ефірів та карбоксильних груп [25]. Також існує максимум при 1112 см^{-1} , який відносять до Si–O–C зв'язків і максимум 873 см^{-1} , який відносять до зв'язків —Si–O–Si— [26], та присутнє плече при 914 см^{-1} , яке відносять до коливань груп Al–Al–OH [25]. Максимум 615 см^{-1} варто віднести до сульфатів [1; 27]. Присутній максимум при 531 см^{-1} , який відносять до Al–O–Si групи, та максимум 467 см^{-1} групи Si–O–Si [28]. Спектр варіанта 2 містить ряд смуг, зокрема 838 см^{-1} , віднесення яких до певних функціональних груп проблематичне через відсутність відповідних даних у наукових джерелах.

На спектрі варіанта 3 з'явився максимум 1223 см^{-1} , деякі науковці відносять максимуми

в гумусових речовинах на проміжку 1260–1200 cm^{-1} до амідів III або до групи C–O–C ароматичних ефірів [17; 25]. Virізняється смуга з максимумами при 2924–2922 і 2855 cm^{-1} , що відносять до коливань аліфатичних C–H зв'язків, і з'являється слабе плече при 1700 cm^{-1} . Схожі спектри на проміжку 1690–1716 cm^{-1} науковці відносять до коливань C=O зв'язків [18; 25]. Розрізняється слабе плече на 1506 cm^{-1} , схожі максимуми на 1510–1500 cm^{-1} слабкої інтенсивності відносять до коливань –C=C– груп ароматичних сполук. У цілому спектр варіанта 3 на відріжку 400–950 cm^{-1} більш вирівняний порівняно з відповідним спектром варіанта 2.

Висновок

Центрифугування на швидкості 8000 обертів на хвилину протягом 10 хвилин очищує розчин гумусових речовин інтенсивна смуга на відріжку 3300–3500 cm^{-1} , яку слід віднести до коливань груп –OH зв'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками; є максимуми при 1580 та 1385 cm^{-1} , зазвичай смуги поглинання з максимумами 1590–1580 і 1400–1390 cm^{-1} відносять до коливань –COO[–] груп, при цьому зазначається, що в межах смуг поглинання 1625–1600 cm^{-1} знаходяться вібрації –C=C– груп амідів I та гігроскопічної від кварцу та зменшує вміст глинистих мінералів. Центрифугування впродовж 10 хвилин і відстоювання протягом місяця, в основному, очищує розчин гумусових речовин від глинистих мінералів, однак у розчині залишаються групи Al–O–Si, Si–O–Si, Al–Al–OH та сульфати. Центрифугування та пропускання розчину через катіоніт і аніоніт очищує гумусові речовини від глинистих мінералів, сульфатів, оксидів алюмінію та кремнію.

Список літератури

- Коваленко А. Н. Получение и характеристика гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами : [дипломная работа] / Коваленко А. Н. – М., 2004. – 73 с.
- Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidja plain soils (Algeria) / A. Badis [et al.] // Afr. J. Microbiol. Res. – 2009. – Vol. 3(13). – P. 997–1007.
- Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions / Jie Chena [et al.] // Chemosphere. – 2002. – № 48. – P. 59–68.
- Пат. (RU) 2430075 МПК C05F11/00. Способ получения гуминовых кислот / Вялых Е. А., Иларионов С. А.; патентообладатель: ГОУ ПГНИУ. – Заявка: 2010105598/21, 18.02.2010.
- Абрамов Е. Г. Электросорбционное ведение гумусовых веществ / Абрамов Е. Г., Беззубов А. А. // Хим. и техн. воды. – 2007. – Т. 29. – № 3. – С. 226–237.
- Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопротилтриметоксисилана / Л.А. Карпук [и др.] // Вестн. Мос. ун-та. сер. 2. химия. – 2008. – Т. 49. – №6. – С. 395–402.
- Ненахов Д.В. Электромембранная очистка и кислотно-основные свойства гуминовых кислот чернозема выщелоченного / Д.В. Ненахов, В.В. Котов, К.Е. Стекольников // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – Вып. 2. – С. 301–307.
- Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56–63.
- Пат. (RU) № 2413564 МПК B01D15/08. Способ очистки и фракционирования гуминовых кислот и гуминоподобных веществ / Сухих А. С., Гуров Е. А., Кузнецов П. В.; патентообладатель: ГОУ ВПО КемГМа. – Заявка: 2009119797/05, 25.05.2009
- Орлов Д.С. Практикум по биохимии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, Н.Л. Ерошичева. – М. : Изд. Моск. ун-та, 1969. – 159 с.
- Жилин Д. М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II) : дис. канд. химич. наук / Д. М. Жилин. – М., 1998. – 191 с.
- Estimation of the firing temperature of arachaelocigical pottery excavated from Thiruverkadu, Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopy / R.Ravisankar [et al.] // Arch. Phys. Res. – 2011. – Vol. 2 (4). – P. 108–114.
- Clarence Karr. Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals / Clarence Karr. – New-York : Academic Press, 1975. – P. 375.
- Attenuated total reflection as an in situ infrared spectroscopic method for mineral

- identification/ T. D. Glotch [et al.]// 38th LPSC XXXVIII, March 12–16, 2007 in Texas. – League City : LPI Contribution, 2007. – № 1338. – P.1731.
15. Determination of firing temperature of some ancient potteries of Tamil Nadu, India by FT-IR Spectroscopic technique / R. Ravisankar [et al.] // Ind. J. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 9 (3). – P. 1016–1019.
16. FTIR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India/ S. Sivakumar [et al.] // Ind. J. Adv. Chem. Sci. – 2012. – № 1. – P. 40–46.
17. Gerasimowicz W. V. Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR Spectroscopic-Studies of Humic Acids / W. V. Gerasimowicz, D. M. Byler // Soil Sci. – 1985. – Vol. 139(3). – P. 270–283.
18. Pospíšilová Ľubica. Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Originated in Soils and Lignite / Ľubica Pospíšilová and Naděžda Fasurová // Soil&Water Res. – 2009. – № 4. – P. 168–175.
19. Hyun-Shang Shin. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid / Hyun-Shang Shin, Jean Marc Monsallier, Gregory R. Choppin // Talanta. – 1999. – Vol. 50 (3). – P. 641–647.
20. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge / Amir, S. [et al.] // Int. Biodet. Biodegrad. – 2005. – Vol. 55 (4). – P. 239–246.
21. Almendros G. Spectroscopic characteristics of derivatized humic acids from peat in relation to soil properties and plant growth/ G. Almendros [et al.] //Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. Edited by N. Senesi and T.M. Miano. – 1994. – P. 213–218.
22. Preparation and characterization of humic acid cross-linked with organic bridging groups/ Tatjana Schneckenburger [et al.] // Organic Geoch. – 2012. – № 47. – P. 132–138.
23. Biotechnology of humified materials obtained from vermicomposts for sustainable agroecological purposes / Andrés Calderín García [et al.] // Afr. J. Biotechnol. – 2013. – Vol. 12(7). – P. 625–634.
24. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy /Martha González Pérez [et al.] // Geoderma. – 2004. – № 118. – P. 181–190.
25. Characterization of Brazilian peat samples by applying a multi-method approach / F. Girardelloa [et al.] // Spectroscopy Letters. – 2013. – Vol. 46 (3). – P. 201–210.
26. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве / Е.Н. Офицеров [и др.] //Изв. Самарского научн. центра РАН. – 2011. – т. 13. – №4(2) – С. 550–557.
27. E. Smidt. The Application of FT-IR Spectroscopy in Waste Management / E. Smidt, K. Böhm and M. Schwanninger / Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies. Edited by Prof. G. Nikolic. – 2011. – P. 405–430.
28. Hanan ElHaes, Osama Osman and Ihab M. Elkashef. Molecular Spectroscopic investigation of Ismaillia Canal Sediment (Egypt) / Abdel Aziz Mahmoud [et al.] // J. Appl. Sci. Res. – 2012. – Vol. 8(8). – P. 4045–4050.

Summary

Svitovyy V.M.

COMPARATIVE DESCRIPTION OF METHODS OF CLEANING OF THE HUMUS MATTERS

The purpose of this work was a study of influence of application of the most widespread and accessible methods of cleaning of humus matters from the admixtures of clay minerals. Small enough sizes and strong adsorption properties have clay minerals, which predetermine education durable organo-mineral colloid systems. Before researchers there is a task of cleaning of humus preparations from the admixtures of clay minerals. Scientists change the conditions of leadthrough of such operations. As a rule, it provides the receiving humus preparations that are notable for the content of admixtures. The subsequent research of such preparations becomes complicated by the influence of admixtures. FTIR spectroscopy is successfully used for the detection of content of clay minerals in soils and different functional groups in humus preparations. Three variants of cleaning of humus matters were probed. The quality of humus matters solution purification, applying methods of centrifugation, retention and ionic interchanging is well characterized by FTIR spectroscopy method. Experience has shown that centrifugation at a speed of 8000 rounds per minute purge the solution of humus matters from quarts and diminishes the content of clay

minerals. Centrifugation and retention mainly purge the solution of humus matters from clay minerals. However, there are still some groups of Al–O–Si, Si–O–Si, Al–Al–OH and sulfates in the solution. Centrifugation and the use of the amberlite resins give the opportunity to purge the humus matters from clay minerals, sulfates, oxides of aluminum and silicon.

Key words: humus matters, clay minerals, FTIR spectroscopy.

© 2013 Симчак Р. В., Барановський В. С., Тулайдан Г. М., Гришук Б. Д.

Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка, Тернопіль

ТЕТРАФЛУОРОБОРАТ 4-(ФЕНІЛАЗО)ФЕНІЛДІАЗОНІУ В РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

Тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію досліджений як арилюючий реагент у реакції купрокаталітичного тіоціанатоарилування ненасичених сполук. Встановлені основні закономірності даної реакції, синтезовані продукти тіоціанатоарилування амідів, нітрилів, естерів акрилової і метакрилової кислот та стирену, що містять азобензеновий фрагмент.

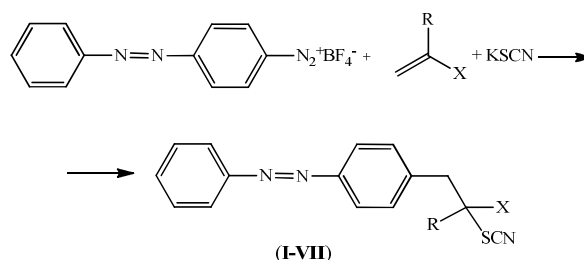
Ключові слова: *n*-аміноазобензен, тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію, тіоціанатоарилування, похідні акрилової та метакрилової кислот.

Похідні азобензену широко використовуються для одержання барвників, полімерів, лікарських засобів, матеріалів для оптики і електроніки та в інших галузях науки і техніки [1, 2]. Одним з найбільш важливих у синтетичному плані реагентів є *n*-аміноазобензен (аніліновий жовтий), який легко діазотується з утворенням солей *n*-(фенілазо)фенілдіазонію [3]. Дані солі, зокрема хлориди, часто використовуються як проміжні продукти в синтезі промислових азобарвників [4, 5], крім цього, в умовах реакцій нуклеофільного заміщення діазогрупи, на їх основі одержують заміщені азобензени [6, 7].

З огляду на структуру та реакційну здатність солей діазонію на основі *n*-аміноазобензену становить значний інтерес їх використання як арилюючих реагентів в реакціях Месрвейна та аніонарилювання [8], оскільки введення азобензенового фрагменту в молекули ненасичених сполук суттєво розширює синтетичні можливості цих реакцій.

Нами досліджено взаємодію тетрафлуороборату 4-(фенілазо)фенілдіазонію з похідними акрилової і метакрилової кислот та стиреном в умовах реакції тіоціанатоарилування. Встановлено, що реакція супроводжується елімінуванням азоту діазогрупи та утворенням виключно продуктів тіоціанатоарилування за місцем розриву кратного карбон-карбонового зв'язку ненасиченої сполуки (схема 1).

Тіоціанатоарилування відбувається у водно-ацетоновому (1:2-2.5) середовищі при –20–15°C в присутності каталізатора – купрум (II) тетрафлуороборату. Оптимальне співвідношення реагентів – тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію : ненасичена сполука : калій роданід : каталізатор –



R = H (I, III, VII); CH₃ (II, IV-VI);
X = CONH₂ (I, II); CN (III, IV); COO–*n*-C₄H₉ (V);
COO–*n*-C₁₂H₂₃ (VI); Ph (VII).

Схема 1

1 : 1 : 1.05 : 0.11. Виходи продуктів тіоціанатоарилування складають 40-65% і є вищими у випадку амідів, нітрилів та стирену. Дещо нижчі виходи спостерігаються у випадку бутилового та додецилового естерів метакрилової кислоти, що ймовірно зв'язано з наявністю в їх структурі алкільних радикалів, які хоч і не впливають на ступінь активації кратного C=C-зв'язку, але знижують розчинність даних сполук у реакційному середовищі. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (I-VII) подані в табл. 1.

Тіоціанатоарилування досліджених ненасичених сполук також супроводжується утворенням суміші 4-тіо- та 4-ізотіоціанатоазобензенів (до 30%), що є продуктами конкуруючої реакції Гаттермана-Зандмейєра.

Проведення реакції в ацетоновому середовищі і підвищення температури стимулює конкуруючі процеси – азосполучення та утворення тіо(ізотіо)ціанатоазобензенів. Аналогічний вплив спостерігається при зміні порядку додавання реагентів у реакційну суміш. У випадку введення роданіду калію останнім компонентом процес дедіазоніювання відбувається дуже інтенсивно, що

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу сполук (I-VII)

№	Вихід, %	Т.пл., °C *	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
			N	S		N	S
I	58	168-170	17.96	10.21	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ OS	18.05	10.33
II	65	173-174	17.13	9.80	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS	17.27	9.88
III	51	127-129	19.24	10.88	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ S	19.16	10.97
IV	62	90-92	18.18	10.51	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ S	18.29	10.47
V	46	63-64	10.92	8.35	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	11.01	8.41
VI	40	76-79	8.59	6.55	C ₂₉ H ₃₉ N ₃ O ₂ S	8.51	6.49
VII	60	108-109	12.29	9.41	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ S	12.23	9.34

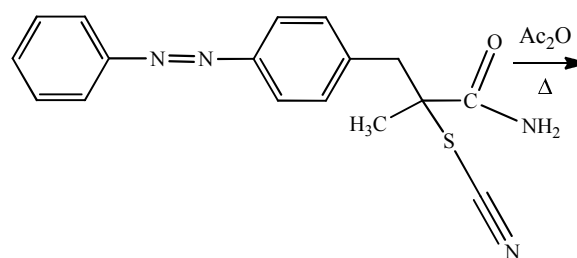
Примітка. * Речовини перекристалізовані з метанолу.

суттєво знижує виходи цільових продуктів тіоціанатоарилування у зв'язку з посиленням побічних процесів – утворення 4-тіо- та 4-ізо-тіоціанатоазобензенів та смолоутворення. Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах сполук (I-VII) спостерігаються характеристичні смуги поглинання тіоціанатної групи (2164-2148 см⁻¹) та смуги валентних коливань $\nu_{N=N}$ азобензенового фрагменту (1408-1396 см⁻¹), що свідчить про його *транс*-конфігурацію [9].

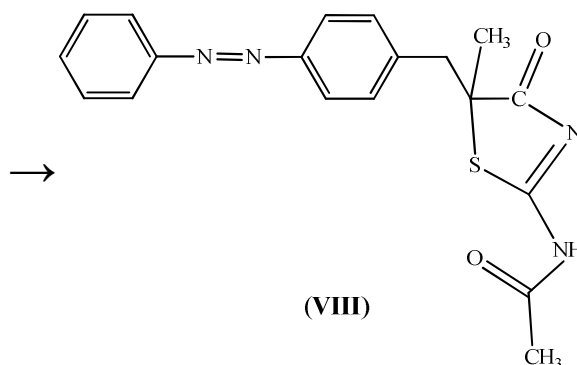
ЯМР ¹H спектри тіоціанатів (I-VII) містять сигнали протонів азобензенового фрагменту у вигляді триплету та двох дублетів в ділянці 7.9-7.4 м.ч. та протонів метиленових груп, зв'язаних з цим фрагментом, які у випадку похідних акрилової кислоти і стирену утворюють два дублети дублетів (3.6-3.4, 3.5-3.2 м.ч.), а для метакрилатів проявляються двома дублетами або дублетом дублетів в ділянці (3.6-3.2 м.ч.). Протони метинових груп, зв'язані з тіоціанатною групою сполук (I, III і VII) проявляються триплетами (5.2-4.3 м.ч.), а протони метильних груп метакрилового фрагменту сполук (II, IV, V і VI) – синглетами (1.9-1.7 м.ч.).

Раніше нами встановлено, що 2-тіоціанато-3-арилпропанаміди при нагріванні в оцтовому ангідриді циклізуються з утворенням 5-арилзаміщених похідних тiazол-4-ону [10-12]. Даний підхід нами реалізований на прикладі 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропіонаміду (II), гетероциклізацією якого одержано N-(5-метил-4-оксо-5-(4-(фенілдіазеніл)бензил)-4,5-дигідротiazол-2-іл)ацетамід (VIII) (схема 2).

В ІЧ спектрах, при переході від тіоціанатоаміду (II) до ацетамідотiazолону (VIII), зникають характеристичні смуги вбирання тіоціанатної (2152 см⁻¹) та амідної



(II)



(VIII)

Схема 2

(3364 см⁻¹) груп, що засвідчує безпосередню участь цих груп у формуванні тiazольного циклу. Натомість, замість однієї смуги карбонільної групи (1668 см⁻¹), характерної для сполуки (II), проявляються дві смуги з максимумами при 1732 і 1696 см⁻¹, що є ознакою наявності у структурі сполуки (VIII) двох карбонільних груп у складі різних фрагментів. При цьому смуга валентних коливань азогрупи (1412 см⁻¹) зберігається.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у вазеліновій олії або у KBr на спектрофотометрі SPECORD M80. Спектри ЯМР ¹H зняті в DMSO-d₆ на приладі Varian Mercury, робоча частота 400 МГц, зовнішній стандарт –

ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюенти: толуен-ацетон, 3:1; гексан-толуен-ацетон, 2:1:2.

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-пропанамід (I)

До 1.5 г (0.021 моль) акриламиду, 0.8 г (0.0023 моль) гексагідрату купрум (II) тетрафлуороборату і 2.2 г (0.022 моль) калій роданіду в 100 мл водно-ацетонової (1:2) суміші додавали протягом 1 год. 6.3 г (0.021 моль) тетрафлуороборату 4-(фенілазо)фенілдіазонію. Азот виділявся при $-17 \div -15^{\circ}\text{C}$ впродовж 1.5 год. Після завершення виділення азоту реакційну суміш екстрагували 50 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним кальцій хлоридом. Після упарювання етеру впродовж 24 год. спостерігалась кристалізація залишку. Одержану тверду фазу розчиняли в 5 мл карбон тетрахлориду і з даного розчину при упарюванні CCl_4 виділили 0.9 г (18%) суміші 4-тіо- та 4-ізотіоціанатоазобензену. Нерозчинний в CCl_4 залишок перекристалізовували з метанолу і одержали 3.8 г (58%) сполуки (I) у вигляді кристалів оранжевого кольору з температурою плавлення $168-170^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3368 (NH_2), 2156 (SCN), 1672 ($\text{C}=\text{O}$), 1400 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.78 с, 7.54 с (2H, NH_2); 7.92 т, 7.60 д, 7.51 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 4.33 т (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.39 дд, 3.21 дд (2H, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$).

Сполуки (II-VII) одержували аналогічно.

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанамід (II)

Вихід 65 %, т. пл. $173-174^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3364 (NH_2), 2152 (SCN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1404 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 8.22 с, 7.98 с (2H, NH_2); 7.88 т, 7.60 д, 7.47 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 3.56 д, 3.24 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.88 с (3H, CH_3).

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-пропанонітрил (III)

Вихід 51 %, т. пл. $127-129^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (CN), 2148 (SCN), 1400 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.90 т, 7.59 дд (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 5.03 т (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.55 дд, 3.37 дд (2H, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$).

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанонітрил (IV)

Вихід 62 %, т. пл. $90-92^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2232 (CN), 2152 (SCN), 1404 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.88 т, 7.61 дд

(9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 3.62 д, 3.48 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.90 с (3H, CH_3).

Бутиловий естер 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанової кислоти (V)

Вихід 46 %, т. пл. $63-64^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2156 (SCN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1420 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.89 т, 7.61 д, 7.44 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 4.20 т (2H, OCH_2); 3.41 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.73 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCN})$); 1.60 дд (2H, OCH_2CH_2); 1.33 дд (2H, CH_2CH_3); 0.88 т (3H, CH_2CH_3).

Додeciловий естер 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанової кислоти (VI)

Вихід 40 %, т. пл. $76-79^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2160 (SCN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1412 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.92 т, 7.65 д, 7.50 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 4.08 т (2H, OCH_2); 3.33 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.88 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCN})$); 1.57 дд (2H, OCH_2CH_2); 1.31-1.09 дд (18H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 0.83 т (3H, CH_2CH_3).

1-Феніл-2-(4-(2-феніл-2-тіоціанато-етил)феніл)діазен (VII)

Вихід 60 %, т. пл. $108-109^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2164 (SCN), 1396 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.89-7.30 м (14H, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 5.18 т (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.60 дд, 3.51 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$).

N-(5-метил-4-оксо-5-(4-(фенілдіазеніл)-бензил)-4,5-дигідротіазол-2-іл)ацетамід (VIII)

1.4 г (0.0043 моль) 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанаміду (II) розчиняли в 10 мл оцтового ангідриду, розчин кип'ятили зі зворотнім холодильником впродовж 6 год. Реакційну суміш упарювали при зниженому тиску до об'єму 5 мл, після чого охолоджували. Спостерігалось утворення безбарвних кристалів, після перекристалізації яких з метанолу одержали 1.3 г (82%) сполуки (VIII) з т. пл. $110-113^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 1732, 1696 ($\text{C}=\text{O}$), 1408 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 12.48 с (1H, NH); 7.87 д, 7.79 д, 7.59 дд, 7.39 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 3.21 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 2.11 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$); 1.58 с (3H, CH_3). Знайдено, %: N 15.16; S 8.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: N 15.29; S 8.75.

Висновки

Встановлено, що тетрафлуороборат діазонію на основі *n*-аміноазобензену є новим ефективним арилюючим реагентом в реакції аніонарилювання. Показано, що взаємодія

тетрафлуороборату 4-(фенілазо)фенілдіазонію з похідними акрилової і метакрилової кислот та стиреном у присутності роданідів проходить в каталітичних умовах з утворенням продуктів тиоціанатоарилування. Конкуруючим процесу є утворення 4-тіо- та 4-ізотіоціанатоазобензенів. На прикладі тиоціанатоамідів розкрита можливість одержання на їх основі похідних 2-амінотіазол-4-ону, що містять азобензеновий фрагмент.

Список літератури

1. Azobenzenes – synthesis and carbohydrate applications / Fl. Hamona, F. Djedaini-Pilardb, F. Barbot [et al] // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – P. 10105–10123.
2. Merino E. Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials / E. Merino // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 3835–3853.
3. Saunders K. H. Aromatic Diazo Compounds : 3-rd Ed. / K. H. Saunders, R. L. M. Allen. – London: Hodder Arnold, 1985. – 899 p.
4. Новый справочник химика и технолога. Т. 12. Общие сведения. Строение вещества / под ред. Москвина А. В./ СПб.: АНО НПО "Профессионал". – 2006. – 1464 с.
5. A photoswitchable methylene-spaced fluorinated aryl azobenzene monolayer grafted on silicon / M. Min, G. Sook Bang, H. Lee [et al] // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5232–5234.
6. Starkey E. B. Diazonium Borofluorides. II. Their Use in the Preparation of Nitro Compounds / E. B. Starkey // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – V. 59, N.8. – P. 1479, 1480.
7. Dermer O. C. Radical Substitution In Aromatic Nuclei / O. C. Dermer, M. T. Edmison // *Chem. Rev.* – 1957. – V. 57, N.1. – P. 77–122.
8. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеofilів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // *Журнал орг. та фарм. хімії*. – 2008. – Т. 6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
9. Synthesis, Growth and Characterization of 4-Benzeneazoaniline Single Crystal / T. Kishore Kumar, S. Janarthanan, S. Pandi [et al.] // *J. of Minerals, Materials Characterization and Engineering*. – 2010. – V. 9, N.11. – P. 961–972.
10. Барановський В. С. Синтез і гетероциклізація продуктів тиоціанатоарилування метакриламида / В. С. Барановський, Р. В. Симчак, Б. Д. Гришук // *Журн. общ. химии*. – 2009. – Т. 79, Вып. 2. – С. 280–284.
11. Гришук Б. Д. Синтез 5-арилзамещенных ацетильных и аминопроизводных тиазол-4-она гетероциклізацією продуктів тиоціанатоарилування акриламида / Б. Д. Гришук, В. С. Барановський // *Журн. общ. химии*. – 2011. – Т. 81, №9. – С. 1559–1562.
12. Гришук Б. Д. Синтез, антибактериальные и противогрибковые свойства 2-тиоцианато-(2-метил)-3-арилпропионамидов и 2-амино-5-бензил-(5-метил)тиазол-4-онов / Б. Д. Гришук, В. С. Барановський, С. И. Климнюк // *Хим.-фарм. журн.* – 2011. – Т. 45, №9. – С. 18–21.

Summary

Symchak R. V., Baranovskyy V. S., Tulaydan G. M., Grishchuk B. D.

4-(PHENYLAZO)PHENYLDIAZONIUM TETRAFLUOROBORATE IN THIOCYANATOARYLATION REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

4-(Phenylazo)phenyldiazonium tetrafluoroborate was investigated as a arylating reagent in copper-catalyst thiocyanatoarylation reaction of unsaturated compounds. The main regularities of the reaction were studied and the thiocyanatoarylation products of amides, nitriles, esters of acrylic and methacrylic acid and styrene containing azobenzene fragment were synthesized.

Keywords: *p*-aminoazobenzene, 4-(phenylazo)phenyldiazonium tetrafluoroborate, thiocyanatoarylation, acrylic and methacrylic acid derivatives.

© 2013 Ташук К.Г., Братенко М.К., Черноус В.О.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці

СИНТЕЗ І БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ ТІОСЕМІКАРБАЗОНІВ ПІРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГІДІВ

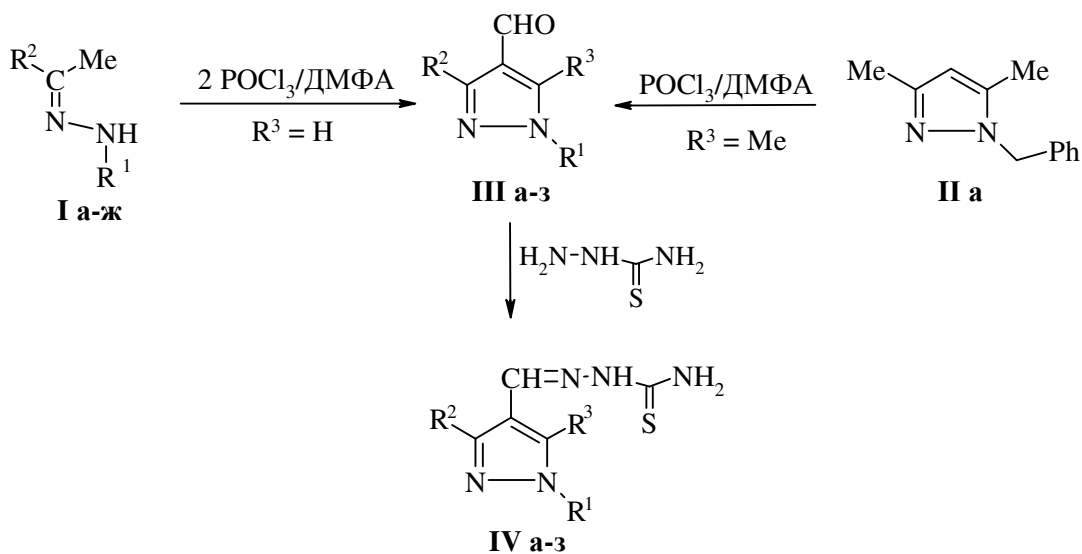
При взаємодії семікарбазонів та гідразонів метилкетонів з реагентом Вільсмейєра-Хаака синтезовано нові типи 1,3,5-заміщених піразол-4-карбальдегідів, конденсація яких з тіосемікарбазидом приводить до утворення тіосемікарбазонів з помірною бактерицидною активністю.

Ключові слова: 4-формілпіразоли, тіосемікарбазони, бактерицидна активність.

4-Карбофункціоналізовані похідні піразолу належать до класу гетероциклічних нітрогеновмісних сполук з широким спектром біологічної дії [1]. Серед них знайдено речовини з гербіцидною [2, 3], гіпоглікемічною [4], протизапальною [5, 6], мембраностабілізуючою [7] активністю. Особливу зацікавленість викликають системи з $\text{CH}=\text{N}$ зв'язком у положенні 4 піразольного циклу. Зокрема, в ряду тіосемікарбазонів та азинів 1-ціанетил-3-арилпіразол-4-карбальдегідів виявлено ряд сполук [8, 9] з вираженою антимікробною та протигрибковою дією. Встановлено, що бактерицидна дія досліджуваних сполук суттєво залежить від типу замісника в азиновому фрагменті. Разом з тим, вплив замісників у піразольному циклі на біологічну активність таких систем практично не досліджувався.

З метою вивчення залежності бактерицидної дії тіосемікарбазонів 4-формілпіразо-

лів від характеру замісників у положенні 1, 3 та 5 піразольного циклу нами синтезовано серію сполук (IV а-з). Вихідні 1,3,5-тризаміщені 4-формілпіразоли отримані за удосконаленим методом, розробленим Братенком М.К. та співробітниками [10], який полягає у формілюванні гідразонів або семікарбазонів метилкетонів подвійною кількістю реагента Вільсмейєра-Хаака з наступним замиканням піразольного циклу та одночасним введенням формільної групи в положення 4 ядра. Сполука (III є) отримана безпосереднім формілюванням 1-бензил-3,5-диметилпіразолу комплексом $\text{POCl}_3/\text{ДМФА}$ у розчині диметилформаміду (ДМФА). Конденсацією альдегідів (III а-з) з тіосемікарбазидом при 2-х годинному кип'ятінні в етанолі у присутності каталітичних кількостей оцтової кислоти з виходом 88-94% отримано відповідні тіосемікарбазони (IV а-з).



I, R^1 , H , R^2 = Me (а); R^2 = 4-MeC₆H₄ (б); R^2 = 2-тієніл (в); R^1 = Me, R^2 = 3-піридил (г); R^2 = 4-піридил (д); R^1 = Bn, R^2 = *i*-Pr (е); R^1 = Ph, R^2 = *i*-Pr, (є); R^1 = 4-ClC₆H₄, R^2 = *i*-Pr, (ж).
III, **IV**, R^1 , R^3 = H, R^2 = Me (а); R^2 = 4-CH₃C₆H₄ (б); R^2 = 2-тієніл (в); R^1 = Me, R^3 = H, R^2 = 3-піридил (г); R^2 = 4-піридил (д); R^1 = Bn, R^2 = *i*-Pr, R^3 = H (е); R^1 = Bn, R^2 , R^3 = Me (є); R^1 = Ph, R^2 = *i*-Pr, R^3 = H (ж); R^1 = 4-ClC₆H₄, R^2 = Me, R^3 = H (з).

Альдегіди (**III а-з**) - білі або світло-жовті кристалічні низькоплавкі речовини, добре розчинні у етанолі, оцтовій кислоті та інших полярних органічних розчинниках. Їх склад підтверджено результатами кількісного елементного аналізу, а будова - даними ІЧ- та ЯМР¹H-спектрів. В ІЧ-спектрах сполук (**III а-з**) спостерігаються характеристичні смуги поглинання груп C=O та N-H (для сполук **III а-в**) в області 1710-1715 та 3245-3250 см⁻¹ відповідно. У спектрах ЯМР¹H присутні сигнали протону альдегідної групи (8.99-9.10 м.ч.) та протону в положенні 5 піразольного циклу (8.10-8.21 м.ч.).

Тіосемікарбазони (**IV а-з**) – жовті кристалічні речовини з високими температурами топлення, погано розчинні у воді та більшості органічних розчинників. Їх склад і структура узгоджуються з результатами вимірів ІЧ та хромато-мас спектрів. Зокрема ІЧ спектри характеризуються смугами поглинання груп C=N (1660-1670 см⁻¹) і N-H (3260-3350 см⁻¹).

Експериментальна хімічна частина

ІЧ спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР¹H в DMSO-d₆ виміряні на спектрометрі Bruker Avance DRX-500 (500.13 і 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт – TMS.

1-Н(Алкіл, арил)-3-алкіл(арил)піразол-4-карбальдегіди (III а-з). До 20мл сухого ДМФА при перемішуванні і охолодженні (0-5°C) прикапували 3,1г (0,02 моль) POCl₃. Після завершення процедури, при цій же температурі до реакційної суміші порціями додавали 3,1г (0,01 моль) відповідного семікарбазону (**I а-г**), гідазону (**I д-з**), або піразолу (**II а**). Через 20 хв. суміш нагрівали до 60°C і перемішували 2 год. (у випадку сполуки (**II а**) нагрівання продовжували 6 годин). Після завершення нагрівання реакційну суміш виливали у 100мл холодної води, нейтралізували содою, твердий продукт відфільтровували, сушили і кристалізували із етанолу. У випадку сполуки (**III е**) олієподібний продукт після нейтралізації екстрагувати метиленхлоридом, сушили і переганяли у вакуумі.

3-Метил-1Н-піразол-4-карбальдегід (III а). Вихід 67 %, т.пл. 117-118°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1715 (C=O), 3250 (NH). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,73 с (3H, CH₃), 8,04 с (1H, H⁵), 9,05с (1H, CHO), 13,3 с (1H, NH). Знайдено, %: C 54.59; H 5.40; N 25.39. C₅H₆N₂O. Вирахувано, %: C 54.54; H 5.49; N 25.44.

3-(4-Метилфеніл)-1Н-піразол-4-карбальдегід (III б). Вихід 75 %, т.пл. 125-126°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1710 (C=O), 3245 (NH). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,36 с (3H, CH₃), 7,58-7,90м (4H_{аром.}), 8,15 с (1H, H⁵), 9,01с (1H, CHO), 13,8 с (1H, NH). Знайдено, %: C 70.83; H 5.37; N 15.09. C₁₁H₁₀N₂O. Вирахувано, %: C 70.95; H 5.41; N 15.04.

3-(Тієніл-2)-1Н-піразол-4-карбальдегід (III в). Вихід 71 %, т.пл. 123-124°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1715 (C=O), 3245 (NH). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 7,61-8,14м (3H_{тієніл.}), 8,10 с (1H, H⁵), 9,04с (1H, CHO), 13,2 с (1H, NH). Знайдено, %: C 53.85; H 3.41; N 15.78. C₈H₆N₂OS. Вирахувано, %: C 53.92; H 3.39; N 15.72.

1-Метил-3-(піридил-3)-1Н-піразол-4-карбальдегід (III г). Вихід 68 %, т.пл. 80-81°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1715 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 3,66с (3H, CH₃) 7,43-8,33м (3H_{піридил.}), 7,95с (1H_{піридил.}), 8,18с (1H, H⁵), 9,10с (1H, CHO). Знайдено, %: C 64.21; H 4.88; N 22.38. C₁₀H₉N₃O. Вирахувано, %: C 64.16; H 4.85; N 22.45.

1-Метил-3-(піридил-4)-1Н-піразол-4-карбальдегід (III д). Вихід 61 %, т.пл. 138-139°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1715 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 3,65с (3H, CH₃) 7,49-8,56м (4H_{піридил.}), 8,20с (1H, H⁵), 9,09с (1H, CHO). Знайдено, %: C 64.20; H 4.84; N 22.39. C₁₀H₉N₃O. Вирахувано, %: C 64.16; H 4.85; N 22.45.

1-Бензил-3-ізопропіл-1Н-піразол-4-карбальдегід (III е). Вихід 76 %, олієподібна речовина, т.кип. 172-174°C/5мм.рт.ст. ІЧ спектр, см⁻¹: 1710 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,26с (6H, CH₃), 3,64-3,74м (1H, CH), 5,15с (2H, CH₂), 6,99-7,52м (5H_{аром.}), 8,21с (1H, H⁵), 9,02с (1H, CHO). Знайдено, %: C 73.59; H 7.10; N 12.19. C₁₄H₁₆N₂O. Вирахувано, %: C 73.66; H 7.06; N 12.27.

1-Бензил-3,5-диметил-1Н-піразол-4-карбальдегід (III є). Вихід 81 %, т.пл. 78-79°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1710 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,52с (3H, CH₃), 2,56с (3H, CH₃), 5,10с (2H, CH₂), 6,99-7,52м (5H_{аром.}), 8,99с (1H, CHO). Знайдено, %: C 72.81; H 6.61; N 13.01. C₁₃H₁₄N₂O. Вирахувано, %: C 72.87; H 6.59; N 13.07.

1-Феніл-3-ізопропіл-1Н-піразол-4-карбальдегід (III ж). Вихід 76 %, т.пл. 121-122°C. ІЧ спектр, см⁻¹: 1715 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,27с (6H, CH₃), 3,62-3,72м (1H, CH), 6,91-7,50м (5H_{аром.}), 8,20с (1H, H⁵), 9,03с (1H, CHO). Знайдено, %: C 72.80; H

6.62; N 13.12. $C_{13}H_{14}N_2O$. Вираховано, %: C 72.87; H 6.59; N 13.07.

1-(4-Хлорофеніл)-3-метил-1Н-піразол-4-карбальдегід (III з). Вихід 77 %, т.пл. 119-120°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1715 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.28с (3H, CH_3), 6.95-7.52м (4H_{аром.}), 8.21с (1H, H⁵), 9.03с (1H, CHO). Знайдено, %: C 59.80; H 4.14; N 12.65. $C_{11}H_9ClN_2O$. Вираховано, %: C 59.88; H 4.11; N 12.70.

Тіосемікарбазони 1-Н-(Алкіл,арил)-3-алкіл(арил)піразол-4-карбальдегідів (IV а-з). До розчину (0,005 моль) відповідного альдегіду (II а-є) у 5мл 70% оцтової кислоти додавали 0,47г (0,0052 моль) тіосемікарбазону. Отриману суміш кип'ятили 2 год. Осад, що утворився після охолодження, фільтрували, промивали водою, сушили на повітрі.

Тіосемікарбазон 3-метил-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV а). Вихід 88 %, т.пл. 237-238°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1665 (C=N), 3250-3325 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 167.

Тіосемікарбазон 3-(4-метилфеніл)-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV б). Вихід 94%, т.пл. >250°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1660 (C=N), 3250-3320 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 243.

Тіосемікарбазон 3-(тієніл-2)-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV в). Вихід 92%, т.пл. 247-248°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=N), 3255-3320 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 235.

Тіосемікарбазон 1-метил-3-(піридил-3)-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV г). Вихід 90%, т.пл. 228-229°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=N), 3255-3325 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 260.

Тіосемікарбазон 1-метил-3-(піридил-4)-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV д). Вихід 89%, т.пл. 207-208°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1660 (C=N), 3255-3320 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 260.

Тіосемікарбазон 1-бензил-3-ізопропіл-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV е). Вихід 90%, т.пл. 179-180°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1665 (C=N), 3250-3325 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 301.

Тіосемікарбазон 1-бензил-3,5-диметил-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV є). Вихід 92%, т.пл. 249-250°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=N), 3250-3320 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 287.

Тіосемікарбазон 1-феніл-3-ізопропіл-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV ж). Вихід 90%,

т.пл. 206-207°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=N), 3250-3325 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 287.

Тіосемікарбазон 1-(4-хлорофеніл)-3-метил-1Н-піразол-4-карбальдегіду (IV з). Вихід 89%, т.пл. 219-220°C. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1660 (C=N), 3250-3320 (NH). Масс-спектр $[M+1]^+$ 294.

Експериментальна біологічна частина

Протимікробну та протигрибкову активність синтезованих сполук оцінювали за мінімальними бактериостатичною (МБсК), бактерицидною (МБцК), фунгістатичною (МФсК) та фунгіцидною (МФцК) концентраціями відповідно по відношенню до еталонних штамів *S.aureus* 209, *E.coli* 055, *B.subtilis* 6633, *B.anthracaides* 297, *C.albicans* за методом [11].

Мінімальну бактериостатичну концентрацію визначали методом серійних подвійних розведень у рідкому оптимальному живильному середовищі. Бактерицидну концентрацію встановлювали шляхом висіву бактериологічною петлею із пробірок, де був відсутній видимий ріст відповідного мікроорганізму, на сектори чашки Петрі з оптимальним твердим живильним середовищем.

Результати досліджень показали, що сполуки (IV а-з), в діапазоні концентрацій 1-10 ммоль/л, мають широкий спектр протимікробної та протигрибкової дії. Встановлено, що на величину антимікробної активності в більшій мірі впливає характер замісника в положенні 1 піразольного циклу ніж у положенні 3. Зокрема для сполук (IV а-в), незаміщених в положенні 1 піразольного циклу, мінімальна бактериостатична концентрація становить 1.25-2.50 ммоль/л. Такі ж результати отримані і для сполуки (IV з) з 4-хлорофенільним замісником. У випадку інших замісників протимікробна активність зменшується у 2-5 разів. Характерно, що протигрибкова активність досліджуваних сполук у 1,5-2 рази менша ніж бактерицидна.

Висновки

1. Розроблено препаративні методи синтезу нових тіосемікарбазонів 1,3,4-тризаміщених піразол-4-карбальдегідів.
2. Отримані результати біологічних досліджень свідчать про перспективність пошуку в ряду синтезованих сполук нових бактерицидних та протигрибкових препаратів.

Таблиця 1

Результати вивчення бактерицидної активності синтезованих сполук (IV а-з)

№ сполуки	Тест-культури мікроорганізмів									
	S.aureus 209		E.coli 055		B.subtilis 6633		B.anthracaides 297		C.albicans	
	Концентрація препаратів (в ммоль/л)									
	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МФсК	МФцК
IVа	1.25	2.5	1.25	2.5	2.5	5.0	5.0	>10	5.0	>10
IVб	1.25	2.5	2.5	5.0	2.5	5.0	5.0	>10	5.0	>10
IVв	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	5.0	5.0	>10	5.0	>10
IVг	2.5	5.0	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10
IVд	1.25	2.5	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10
IVе	2.5	5.0	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10
IVє	2.5	5.0	2.5	5.0	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10
IVж	2.5	5.0	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10	5.0	>10
IVз	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	5.0	5.0	>10	5.0	>10
Фурацилін	0.625	1.25	0.625	1.25	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	2.5

Список літератури

- Vovk M.V., Bratenko M.K., Chornous V.A. 4-Functionally substituted pyrazoles. – Chernivtsi: Prut, 2008. – 286p.
- Pat. 24589. Japan. Preparation of pyrazole derivatives as herbicides / K.Marimoto, T.Ogura, T.Nagooka, H. (15.08.1996) // C.A. – 1996. – Vol.125. – 247809x.
- Pat. 4230481. USA. Pyrazole derivatives useful a herbicidal component / R.Nishijama, Kimura, T.Haga et al. (28.10.1980) // РЖХим. – 1981. – 130349П.
- Synthesis and hypoglycemic evaluation of substituted pyrazole-4-carboxylic acids / B.Cottineau, P.Toto, Ch.Marot et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. – №12. – P.2105-2108.
- Pat. 200498590 USA. Preparation of 4-brom-5-(2-chlorobenzoylamino)-1H-pyrazole -3-carboxylic acid [1-(aminocarbonyl) ethyl]-amide derivatives and related compounds as bradikinin B1-receptor antagonists for the treatment of inflammatory diseases / J.S.Tung, A.W.Garofalo, M.A.Pfeiss et al. (18.10.2004) // C.A. – 2004. – Vol.141. – 424184t.
- Desing and synthesis of some substituted 1H-pyrazolilthiazolo[4,5-d]pyrimidines as antiinflammatory and antimicrobial agents / A.A.Bekhit, H.T.Y.Fahmy, S.A.F.Rostom, A.M.Baraka // Eur. J. Med. Chem. – 2003. – Vol.38, №1. – P.27-36.
- Synthesis, membrane stabilizing and bactericidal activity of quaternary salts of N, N-dimethyl-N-(pyrazol-4-yl)methylamines / V.O. Chornous, O.I. Panimarchuk, M.K. Bratenko, I.P. Burdenyuk, F. Meschyshen, M.V. Vovk // J. Org. Pharm. Chem. 2007. – Vol. 5, № 3 (19). - P. 16-21.
- Synthesis, antimicrobial and antifungal activity of hydrazones and azines 1-phenyl-3-R-4-formylpyrazoles / M.K. Bratenko, M.V. Vovk, I.I. Sydoruk // Pharm. Journal. - 1999. - № 1. - P. 68-71.
- Fanghaly A.A., Bekhit A.A., Park J.Y. Design and synthesis of some oxadiazolyl, thiadiazolyl, thiazolidinyl and thiazolyl derivatives of 1H-pyrazoles as antiinflammatory antimicrobial agents // Arch. Pharm. – 2000. – Bd.333, №2-3. – P.53-57.
- Bratenko MK, Chernyuk I.N., Vovk M.V. 4-Functionally substituted 3-heterylpyrazoles. I. 3-Hetero-4-formylpyrazoles. // J. Org. chem. – 1997. – Vol. 33, №.9. – P.1368-1370.
- Pershyhyn G.N. Methods of experimental chemoterapii. – M., 1959. – P. 109-111.

Summary

Taschuk K.G., Bratenko M.K., Chornous V.O.

SYNTHESIS AND BACTERICIDAL ACTIVITY THIOSEMICARBAZONES PYRAZOLE-4-CARBALDEHYDES

New thiosemicarbazones pyrazole-4-carbaldehydes have been synthesized by the condensation of pyrazole-4-carbaldehydes with thiosemicarbazide. Has been investigated antimicrobic and antifungal activity the obtained substances.

УДК: 544.6

© 2013 Ткач В.В.¹, Ал. М. да Роша²

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

² Федеральний університет штату Мінас-Жерайс, Бразилія

МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС АНОДНОГО ПЕРЕОКИСНЕННЯ ПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК У СИЛЬНОКИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

У даній роботі представлено та проаналізовано в рамках лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу математичну модель процесу гальваностатичного переокиснення провідних полімерів. Показано, що за осциляторну поведінку у даній системі відповідальною є автокаталітичне утворення протонів. Також було отримано умови стійкості стаціонарних станів, а також появи монотонної нестійкості.

Ключові слова: Провідні полімери, анодне переокиснення, електрохімічні осциляції, стійкість стаціонарних станів, біфуркаційний аналіз.

Провідні полімери є одним із класів сполук, властивості якого найбільш інтенсивно вивчаються протягом останніх чотирьох декад [1-11]. Оскільки вони здатні поєднувати властивості пластмас (гнучкість, відносну легкість та корозійну стійкість) із металічною провідністю, вони мають широкий спектр застосування.

Однак електроди на основі провідних полімерів не можуть бути використаними за високих потенціалів, оскільки за даних умов розпочинається їх незворотня електрохімічна деградація, відома також як «переокиснення». Вона призводить до появи в складі полімеру оксигеновмісних груп, руйнування спряженої системи та втрати нею здатності проводити електричний струм. Проте, незважаючи на це, переокиснені провідні полімери, через появу в них нових властивостей (можливості реакції за оксигеновмісними групами, комплексоутворення тощо) можуть бути використаними у побудові сенсорів та біосенсорів [9-11].

«Політіофеновим парадоксом» є явище конкуренції між електрополімеризацією та переокисненням отриманого провідного полімеру [2,3] і воно проявляється у схожості інфрачервоних спектрів електросинтезованих та переокиснених політіофенів. Воно пояснюється нестійкістю провідного полімеру в умовах власного синтезу. Саме через це і не використовується кополімеризація піролу із тіофеном [1,2] і для такої мети використовують (2-2')-бітіофен.

У сильнокиислому (рН<4) середовищі поведінка у цій системі стає складнішою, оскільки реакція переокиснення полімеру є рН-залежною (і її механізм описано у [4-6]),

оскільки протони атакують ланцюг у процесі переокиснення. Протони утворюються у процесі переокиснення як побічний продукт, і їхня участь у реакції відповідає схемі «Протони + ПП → ППП + більше протонів». Водневий показник розчину знижується у процесі реакції, і після утворення протони атакують оксигеновмісні функціональні групи та вже розбиту спряжену систему, а також кватернізують (для випадку поліпіролу) атом нітрогену, який в процесі реакції стає піридиновим.

При гальваностатичному переокисненні графітової поверхні, властивості якої подібні до провідних полімерів, спостерігалася осциляторна поведінка. [7] Також спостерігалися осциляції струму за умов «політіофенового парадоксу» для розчинних політіофенів [8]. Також за умов гальваностатичного переокиснення може спостерігатися монотонна нестійкість, неможлива для даного процесу у потенціостатичному режимі [12,13].

Для того, щоби визначити загальні умови стійкості стаціонарного стану, причини появи осциляторної та монотонної нестійкостей зокрема та найімовірніший механізм перебігу процесу загалом, необхідно побудувати математичну модель, яка б адекватно описувала процеси у даній системі та проаналізувати її за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу.

Система та її модель

Для математичного опису гальваностатичного переокиснення провідного полімеру вводимо три змінні:

Θ_d - ступінь заповнення переокисненого провідного полімеру;

h - концентрація протонів у при поверхневому шарі;

q - густина заряду аноду.

Основні припущення. З метою спрощення математичного опису ми припускаємо, що:

- розчин у посудині піддано інтенсивному перемішуванню (і отже можна знехтувати конвекційним потоком);
- фоновий електроліт у надлишку, а отже можна знехтувати міграційним потоком;
- розподіл концентрації протонів у приповерхневому шарі є лінійним, а його товщина – сталою та рівною δ ;
- на початку реакції нормальний провідний полімер займає всю поверхню електроду
- порядок усіх реакцій, в яких беруть участь протони, дорівнює одиниці

Переокиснений полімер. Утворюється внаслідок переокиснення провідного полімеру і змінює свій хімічний склад внаслідок реакції із протонами. Отже, балансове рівняння для переокисненого полімеру виглядатиме як:

$$\frac{d\Theta_d}{dt} = G_{\max}^{-1} (v_1 - v_2) \equiv F_1 \quad (1)$$

де v_1 – швидкість переокиснення полімеру, v_2 – швидкість реакції переокисненого полімеру із протонами, $G_{\max}$ – його максимальна поверхнева концентрація

Протони. Потрапляють до приповерхневого шару, дифундуючи із товщі розчину. Їхня концентрація зростає у процесі переокиснення (рН-залежного). Їхня концентрація спадає під час реакції із переокисненим провідним полімером і, з огляду на вищезазначене, запишемо балансове рівняння

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_i - h) + v_1 - v_2 \right) \equiv F_2, \quad (2)$$

де h_i – концентрація протонів у товщі розчину, D – коефіцієнт їх дифузії.

Швидкості електрохімічного переокиснення провідного полімеру та реакції переокисненого полімеру із протонами можна записати як:

$$v_1 = k_1 (1 - \Theta_d) h \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right); \quad v_2 = k_2 \Theta_d h,$$

де k_1 та k_2 – константи відповідних реакцій, z – кількість переданих електронів у процесі переокиснення, $F = N_A \cdot e$ – число Фарадея, R – універсальна газова стала, T –

абсолютна температура у системі, ϕ_0 – стрибок потенціалу в системі відносно потенціалу нульового заряду.

Заряд електроду. Електричний струм подається до електроду ззовні і витрачається на проведення реакції переокиснення. Балансове рівняння для заряду електроду буде виглядати як:

$$\frac{dq}{dt} = i - i_F \equiv F_3 \quad (3)$$

де i_F – фарадеївський струм.

Для гальваностатичного режиму

$$i = i_0; i_F = i_{an} - i_{cat} = zFv_1$$

Результати та обговорення

Розглянемо систему диференціальних рівнянь (1-3) з допомогою лінійної теорії стійкості. Функціональна матриця Якобі, елементи якої обчислені для стаціонарного стану, виглядає наступним чином:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

де

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial \Theta_d} = -\frac{h}{G_{\max}} \left(k_1 \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) + k_2 \right); \\ a_{12} &= \frac{\partial F_1}{\partial \Theta_d} = \frac{1}{G_{\max}} \left(k_1 (1 - \Theta_d) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) - k_2 \Theta_d \right); \\ a_{13} &= \frac{\partial F_1}{\partial q} = \frac{h}{G_{\max}} \left(k_1 (1 - \Theta_d) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} \right); \\ a_{21} &= \frac{\partial F_2}{\partial \Theta_d} = -\frac{2h}{\delta} \left(k_1 \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) + k_2 \right); \\ a_{22} &= \frac{\partial F_2}{\partial \Theta_d} = \frac{2}{\delta} \left(k_1 (1 - \Theta_d) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) - k_2 \Theta_d - \frac{D}{\delta} \right); \\ a_{23} &= \frac{\partial F_2}{\partial q} = \frac{2}{\delta} \left(zF k_1 (1 - \Theta_d) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} \right); \\ a_{31} &= \frac{\partial F_3}{\partial \Theta_d} = -zF \left(k_1 \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) \right); \\ a_{32} &= \frac{\partial F_3}{\partial \Theta_d} = -zF \left(k_1 (1 - \Theta_d) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) \right); \\ a_{33} &= \frac{\partial F_3}{\partial q} = -zF \left(k_1 (1 - \Theta_d) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \phi_0 \right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} \right) \end{aligned}$$

Стійкість стаціонарних станів. Для визначення стійкості стаціонарних станів у даній системі скористаємося критерієм Рауса-Гурвіца. Характеристичне рівняння для системи (1-3) може бути описаним як:

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0,$$

де

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$\Gamma = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

За критерієм Рауса-Гурвіца, стаціонарний стан є стійким у разі позитивності мінорів, що відповідають елементам головної діагоналі матриці Гурвіца,

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix}$$

які представлені наступним чином

$$\Delta_1 = A, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ \Gamma & B \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix}$$

З огляду на те, що $\Delta_3 = \Gamma \Delta_2$, умову можна сформулювати як $\Gamma > 0$. Для того, щоб надати якобіану компактної форми та уникнути громіздких виразів, введемо нові змінні

$$k_1 \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) + k_2 = g,$$

$$k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) - k_2 \theta_d = f;$$

$$k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} = s$$

$$k_2 \theta_d = e$$

Матриця набуде вигляду:

$$\begin{pmatrix} -\frac{hg}{G_{\max}} & \frac{f}{G_{\max}} & \frac{s}{G_{\max}} \\ \frac{2g}{\delta} & \frac{2}{\delta}(f - \frac{D}{\delta}) & \frac{2s}{\delta} \\ zF(g - k_2) & -zF(f - e) & -zFs \end{pmatrix}$$

а її детермінант:

$$\frac{2zF}{\delta G_{\max}} \begin{vmatrix} -hg & f & s \\ g & f - \kappa & s \\ g - k_2 & f - e & -s \end{vmatrix},$$

де $\kappa = D/\delta$. Розв'язавши нерівність $\Gamma < 0$, отримуємо умову стійкості стаціонарних станів

$$2f(h+1) + \kappa < \kappa(h+1) + e.$$

Отже, дана умова показує, що стійкість стаціонарних станів підтримується збільшенням швидкості реакції переокисненого провідного полімеру із протоном (e) та зменшенням швидкості реакції переокиснення (f). Інші параметри системи впливають на стійкість стаціонарних станів у рівній мірі.

Монотонна нестійкість, умова появи якої у даній системі (умова здійснення якої $\Gamma = 0$) відповідає біфуркації сідло-вузол, відбудеться за умови рівності впливів переокиснення та реакції переокисненого полімеру із протоном

$$2f(h+1) + \kappa = \kappa(h+1) + e$$

Або

$$2f(h+1) = \kappa h + e$$

Осциляторна нестійкість. Для тривіантних систем умова біфуркації Хопфа відповідає умові появи у характеристичного рівняння одного дійсного та двох комплексно-спряжених коренів:

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0$$

з додатковою умовою $B > 0$. Це реалізується, якщо головна діагональ якобіану буде містити позитивні елементи. Елемент

$$\frac{2}{\delta}(f - \kappa) > 0$$

визначає осциляторну поведінку, спричинену самовизначеним утворенням протону в даній системі. Така сама причина осциляцій (і єдина) можлива і для потенціостатичного переокиснення провідного полімеру

Висновки

1. Стійкість стаціонарних станів підтримується зростанням швидкості реакції переокисненого провідного полімеру із протоном та зменшенням швидкості реакції переокиснення. Рівність їхніх впливів на стійкість стаціонарних станів призводить за певних умов до появи монотонної нестійкості
2. Як і у випадку потенціостатичного переокиснення провідних полімерів, осциляторна поведінка може бути спричинена

тільки і виключно автокаталітичним утворенням протонів.

3. Часова дисипативна структура у даній системі підтримується дифузією протонів та реакцією їх із переокисненим полімером.

Список літератури

1. Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. – Thes. Deg. M.Sc. Chem. – 1987.
2. Krische B. The polythiophene paradox/ B.Krische, M.Zagorska// Synth. Met. – 1989. – V. 28. – P. 263 – 268.
3. V.M. Nalwa. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices . –V.8, Conducting polymers. – Wiley & Sons Ltd. – 1997.
4. R.Ansari. Polypyrrole conducting electroactive polymers: Synthesis and stability studies// E-J. Chem. – 2006. – Vol. 3, №4. – P. 186 – 201.
5. M.S.Ba-Shammakh. Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection. – Thes. Deg. M.Sc. King Fahd Univ. – 2002.
6. K.R. Lemos Castagno. Eletropolimerização de pirrol sobre a liga de alumínio 1100. – Tés. D. Sc. UFRGS. – Porto Alegre. – 2007.
7. Beck. F. Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids/ F.Beck, J.Jiang, H.Krohn // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 389. – P. 161 – 165.
8. Aoki. K. Competition between polymerization and dissolution of polythiophene films / K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen. // Russ. J. Electrochem. – 2004. – N. 3. – P. 319 – 324.
9. Ersöz A. Potentiometric Behavior of Electrodes Based on Overoxidized Polypyrrole Films/ A. Ersöz, V. Gavalas, L. Bachas // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – V. 372. – P. 386 – 390.
10. Zane.D. An impedimetric glucose biosensor, based on overoxidized polypyrrole thin film/ D. Zane', G. B. Appetecchi, C. Bianchini *et.al.*// Electroan. – 2011. – V. 23, № 5. – P. 1134 – 1141.
11. Otero T.F. Polypyrrole: Diffusion coefficients and degradation by overoxidation/ T.F.Otero, M. Márquez, I.J. Suárez. //J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 15429 – 15433.
12. Tkach. V. A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos polímeros condutores no meio muito ácido / V. Tkach V. Nechyporuk V., P. Yagodynets' // Orbital Elec J. Chem. – 2012. – V. 4, № 1. – P. 39 – 44.
13. Tkach V.V. La investigación matemática de la sobreoxidación electroquímica de polipirrol en el modo potenciostático en el medio fuertemente ácido / V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets' // XXVI Congreso Peruano de Química Mariano Eduardo de Rivero y Ustáriz. – 17 al 19 de Octubre de 2012, Arequipa, Perú, P. 134.

Summary

V.V. Tkach¹, Al.M. da Rocha²

¹Chernivtsi National University, Ukraine

²Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE ANODIC OVEROXIDATION OF CONDUCTING POLYMERS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS IN STRONG ACID MEDIA IN GALVANOSTATIC MODE.

In this work, the mathematical model was built and analyzed in terms of linear stability theory and bifurcation analysis for the galvanostatic overoxidation of conducting polymers. It has been shown that the oscillatory behavior in this system is caused by the protons' autocatalytic formation. The steady-states' stability conditions and monotonic instability conditions have been derived either.

Keywords: Conducting polymers, anodic overoxidation, electrochemical oscillations, steady-states' stability, bifurcation analysis.

УДК 542.61 : 546.47/49'24

© 2013 Гвоздієвський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹, Томашик В.М.², Томашик З.Ф.², Гриців В.І.¹¹Житомирський державний університет імені Івана Франка²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України**ХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ І $Cd_{1-x}Hg_xTe$ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ HNO_3 –HI–ТАРТРАТНА КИСЛОТА**

Досліджено процеси хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в водних розчинах HNO_3 –HI–тартратна кислота. Визначено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації окиснювача та органічного розчинника і кінетичні особливості процесу. Встановлено, що швидкість розчинення твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в досліджуваних травильних сумішах сповільнюється із збільшенням вмісту окислювача і тартратної кислоти. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, поверхня, хімічне травлення, полірування.

Постановка завдання

Кадмій телурид та тверді розчини $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ широко використовуються в напівпровідниковій електроніці. Широкозонні напівпровідникові кристали твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ є перспективним матеріалом для виготовлення детекторів X- і γ -випромінювання, а основним матеріалом при створенні ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоелементні лінійки і матриці, є тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$ [1]. Однак, незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного (ХМП), так і для хіміко-динамічного полірування (ХДП) з контрольованими швидкостями травлення. Саме тому виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які проходять на границі розділу вказаних напівпровідників з різними активними середовищами з метою створення нових травильних композицій та режимів обробки поверхні напівпровідникових матеріалів типу $A^{IV}B^{VI}$.

Авторами роботи [2] досліджено механізм розчинення кадмій телуриду і твердих розчинів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ та $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ в йод-метанольних травниках. Встановлено, що при використанні розчинів з концентрацією 9-15 мас. % I_2 в CH_3OH поверхня стає полірованою, а розчинення лімітується дифузійними стадіями. Із збільшенням концентрації йоду в суміші швидкість розчинення збільшується від 4,5 до 14 мкм/хв. Схожі

результати отримано і при обробці поверхні розчинами I_2 –диметилформамід [3].

Попередні експерименти та аналіз складу травильних композицій показали перспективність використання потрійних систем на основі галогенідних кислот для різних обробок поверхні CdTe, $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ [4-6]. Нами встановлено, що йодвиділяючі розчини на основі водних розчинів системи HNO_3 – HI володіють добрими поліруючими властивостями і характеризуються низькими швидкостями травлення.

Метою даної роботи є встановлення кінетики фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з йодвиділяючими водними розчинами HNO_3 – HI – тартратна кислота, визначення концентраційних меж травильних композицій за їх дією на поверхню напівпровідника та швидкості розчинення вказаних матеріалів, розробка і оптимізація складів поліруючих травильних композицій і створення методик та режимів обробки досліджуваних напівпровідників розробленими травниками з метою отримання високоякісної полірованої поверхні кристалів.

Методологічна частина

Для проведення експериментальних досліджень використовували монокристалічні неорієнтовані зразки нелегованого CdTe n-типу провідності, вирощеного методом Бріджмена, а також тверді розчини $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Площа монокристалічних пластин складала $\approx 0,5$ см², а товщина – 1,5-2 мм. Після механічного полірування пластини приклеювали

піцеїном неробочою стороною на кварцові підкладки. Перед дослідженням з поверхні напівпровідників видаляли порушення при різці, шліфуванні і ХМП шар товщиною 100-150 мкм в травнику того ж складу, в якому проводили подальше розчинення в установці для ХДП, що дозволяє проводити процес розчинення у відтворюваних гідродинамічних умовах. Одночасно розчиняли 3-4 зразки. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали із залежностей швидкості травлення від температури ($T = 283-303 \text{ K}$) та від швидкості обертання диску ($22-122 \text{ хв}^{-1}$). Для приготування травильних сумішей використовували 54 %-ну йодидну, 70%-ну нітратну та 20%-ну тартратну кислоту ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), всі реактиви марки "х.ч". Протравлені пластини промивали спочатку в 0,5 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного видалення йоду з поверхні, а потім декілька разів у дистильованій воді і висушували на повітрі.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$, причому розходження у вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5 %.

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після травлення використовували універсальний контрольний мікроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$ та механічний контактний метод визначення шорсткості поверхні за допомогою профілографа ДЕКАТ 3030 AUTO II.

Під час приготування йодидіруючих розчинів їх витримували приблизно 2 год. для повного встановлення хімічної рівноваги взаємодії між компонентами суміші.

Обговорення результатів

За результатами попередніх досліджень було вибрано концентраційні інтервали розчинів, в яких травильні композиції $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ є гомогенними, а швидкості травлення монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ не падали до нульових значень.

Вивчення взаємодії напівпровідникових матеріалів з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ проводили в концентраційному інтервалі із співвідношенням компонентів (в об. %): (2-10) HNO_3 : (38-98) HI : (0-60) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при $T = 297 \text{ K}$ та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 1).

Концентраційні залежності швидкості травлення CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$

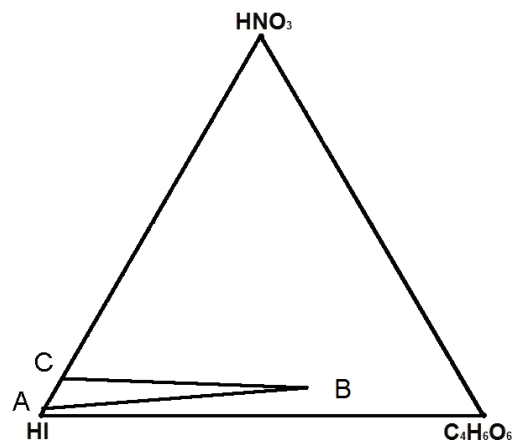


Рис. 1. Досліджувані концентраційні інтервали водних розчинів $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{розчинник}$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0.

побудовано з використанням математичного планування на симплексах: при цьому було виявлено області розчинів з поліруючими (область І), неполіруючими (область ІІІ) та селективними (область ІІ) властивостями по відношенню до досліджуваних напівпровідників.

Швидкість розчинення зразків у вказаних розчинах змінюється від 7 до 21 мкм/хв. Максимальні значення швидкості травлення спостерігаються в сумішах з найбільшим вмістом HI – біля кута А концентраційного трикутника (рис. 2). Перевищення в травильної композиції вмісту HNO_3 понад 9 об. % призводить до утворення поверхні типу "лимонная корка". Введення в травильну композицію органічного компоненту (тартратна кислота) сповільнює швидкість взаємодії досліджуваних матеріалів, а при вмісті $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ понад 45 об. % – до пасивування поверхні, що супроводжується утворенням сірого нальоту.

Суміші складу (в об. %) (2-8) HNO_3 : (52-98) HI : (0-45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ володіють поліруючими властивостями для твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ та CdTe, а швидкість полірування при цьому сягає 9-21 мкм/хв. Процес ХДП проводили при температурі 297 К та швидкості обертання диску 82 хв^{-1} , після чого для нейтралізації активних компонентів травильної суміші пластини обробляли 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю дистильованої води.

В усіх досліджуваних композиціях $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ спостерігається залеж-

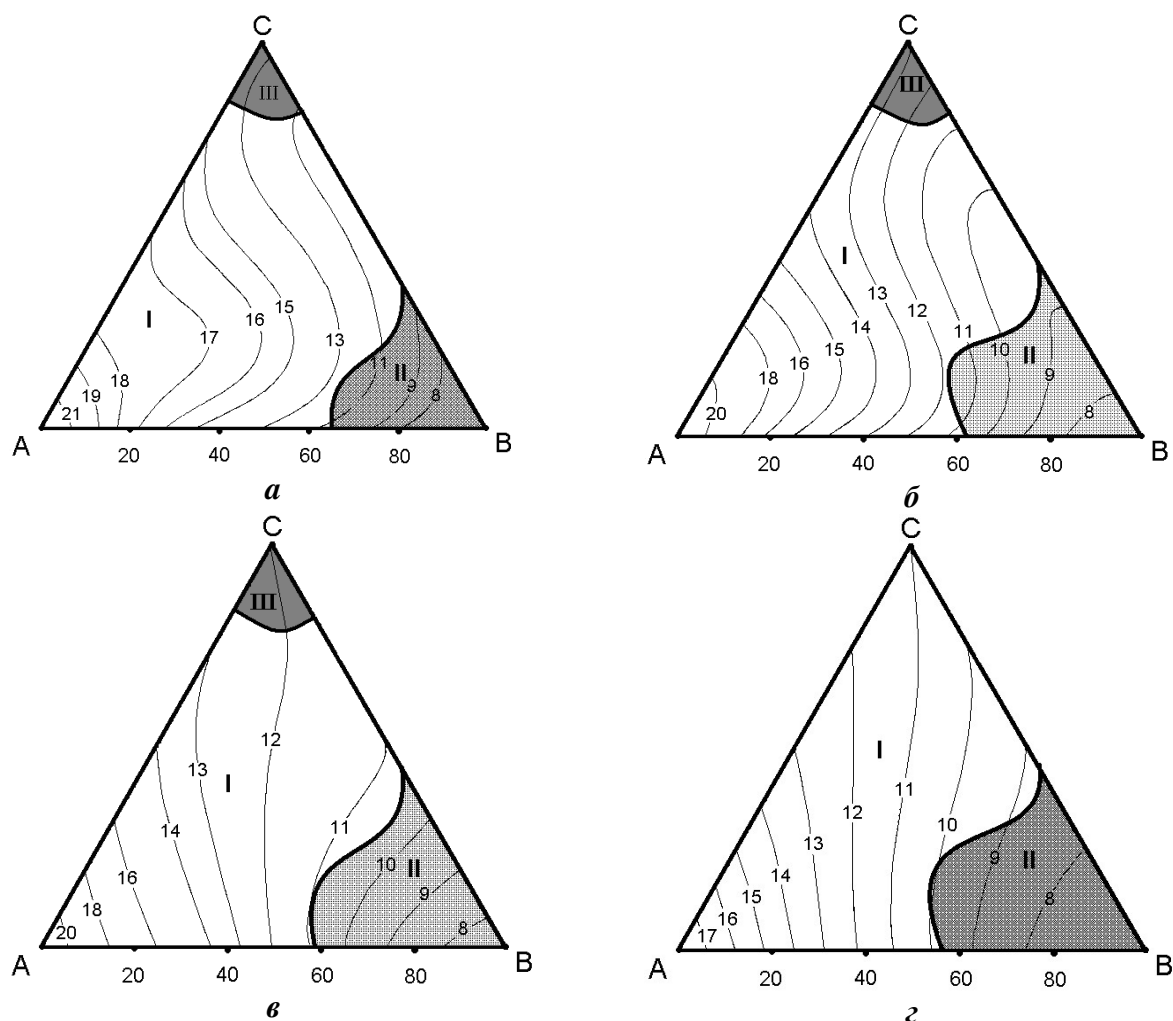


Рис. 2. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (в), $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (г) ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні ($\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 1 : 69 : 30; С – 5 : 95 : 0.

ність якості обробленої поверхні від вмісту CdTe в складі твердого розчину, причому його збільшення призводить до покращення якості поверхні напівпровідникового матеріалу.

На рис. 3, а представлено залежності швидкості розчинення CdTe, $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ від швидкості обертання диска в поліруючому розчині з вмістом (в об.%) $2 \text{ HNO}_3 + 68 \text{ HI} + 30 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при $293 \pm 0,5 \text{ K}$. Видно, що розчинення монокристалу $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ в досліджуваному травнику проходить за змішаним механізмом, оскільки відповідна пряма відтинає відрізок на осі ординат. Така залежність виникає внаслідок можливої часткової пасивації за рахунок утворення оксигеновмісних сполук на поверхні напівпровідника, що потребує додаткової затрати енергії для їх розчинення і, в свою чергу, призводить до додаткових енергетичних затрат. Всі ж інші напів-

провідникові сполуки поліруються за дифузійним механізмом, оскільки відповідні лінії прямують в початок координат.

Температурна залежність швидкості розчинення вказаних напівпровідників, побудована в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 3, б), дала можливість з використанням рівняння Арреніуса розрахувати значення уявної енергії активації процесу (E_a), (табл. 1), яка підтвердила висновки про лімітуючі стадії процесу полірування.

За отриманими експериментальними результатами визначено склади травильних композицій, що мають поліруючі властивості по відношенню до поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, при цьому шорсткість полірованої поверхні складає $R_z \leq 50 \text{ нм}$. Розроблено методику хімічної обробки поверхні напівпровідників, яка включає очистку органічними розчинниками, процес травлення

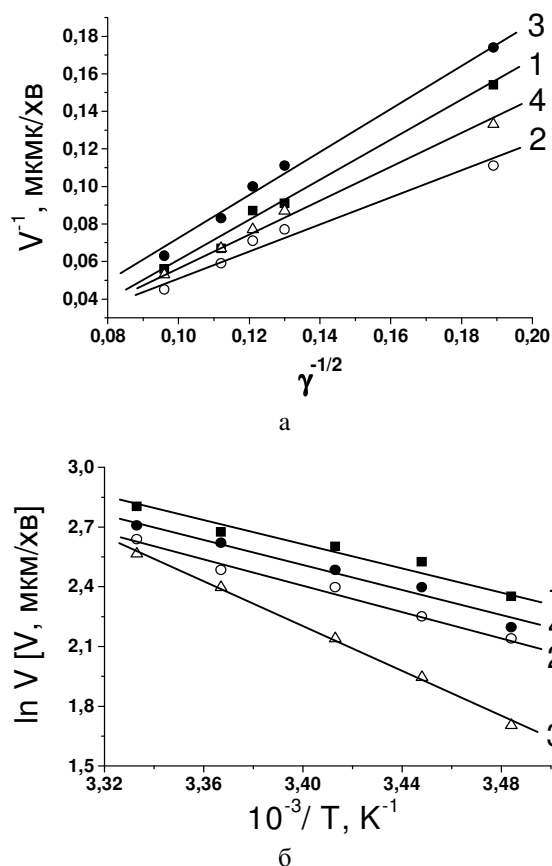


Рис. 3 Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (4) від швидкості перемішування ($T = 293 \text{ K}$) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (в об.%) $2\% \text{ HNO}_3 + 68\% \text{ HI} + 30\% \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Таблиця 1
Значення уявної енергії активації напівпровідників при поліруванні в розчині (в об.%) $2\% \text{ HNO}_3 + 68\% \text{ HI} + 30\% \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	E_a , кДж/моль
CdTe	22,7
$\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$	26,6
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$	47,1
$\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$	26,9

та фінішну промивку в розчинах, що розчиняють залишки травильних сумішей. Встановлено, що для отримання якісної полірованої поверхні CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ методом ХДП можна використовувати розчини системи $\text{HNO}_3\text{--HI--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ з вмістом компонентів (в об. %) (2-8) HNO_3 : (52-98) HI : (0-45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, а процес проводити в інтервалі температур 295-298 K при швидкості обертання диску 82 хв^{-1} . Після хімічної обробки пластини необхідно промивати в 0,5 M водному розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та в дистильованій воді.

Висновки.

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено механізм розчинення CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ у водних розчинах розчинів системи $\text{HNO}_3\text{--HI--тарtrat}$ на кислота. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) та визначено лімітуючі стадії процесу розчинення вказаних напівпровідників. Встановлено, що для хіміко-динамічного полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ можна використовувати розчини з високим вмістом HI, а полірування напівпровідників лімітується дифузійними та змішаними процесами.

Список літератури

1. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1451-1455.
2. Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н. // Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4, № 2. – С. 159-161.
3. Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. Особенности растворения CdTe и твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в травильных смесях системы $\text{I}_2\text{--диметилформамид}$ // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 10. – С. 1750-1754.
4. Білевич Є.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Даниленко С.Г. Хімічне травлення монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{--HCl--винна кислота}$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 267-272.
5. Томашик З.Ф., С.Г. Даниленко, П. Сифферт и др. Химическое растворение монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ выращенных методом Бриджмена, в растворах системы $\text{HNO}_3\text{--HCl--лимонная кислота}$ // Оптоэлектроника и полупров. техника. – 2000. – Вып. 35. – С.57-62.
6. Томашик З.Ф., Білевич Е.О., Томашик В.Н. Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)--винная кислота}$ // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2001. – Т. 3, № 3. – С. 237-241.

Summary

Gvozdiyevskiy Y.Y., Denysyuk R.O., Tomashyk V.M., Tomashyk Z.F., Grytsiv V.I.

CHEMICAL POLISHING OF CdTe AND $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ AND $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ SOLID SOLUTIONS BY THE HNO_3 –HI–TARTARIC ACID AQUEOUS SOLUTIONS

The chemical dissolution of the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ solid solutions single crystals in the HNO_3 – HI – tartaric acid aqueous solutions has been investigated. The etching rate dependences of the mentioned above materials from the iodine and organic content in the compositions and the kinetic peculiarities of the chemical dissolution have been determined. It was established that the dissolution rate of the semiconductor solid solutions in the HNO_3 – HI – tartaric acid etchant compositions decreases with the increasing of oxidizer and tartaric acid. Using experimental data, the compositions of polishing solutions and the conditions of chemical-dynamic polishing of the CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ surfaces have been optimized.

Key words: semiconductor, solid solution, single crystal, etchant, surface, chemical etching, polishing.

ПРИРОДНІ МІНЕРАЛЬНІ СОРБЕНТИ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

Розглянуто шляхи і перспективи використання природних алюмосилікатів у харчових технологіях. Дана характеристика структурним та фізико-хімічним властивостям шаруватих і каркасних алюмосилікатів. Зроблено висновок про технологічну та економічну доцільність використання природних алюмосилікатів як адсорбентів на стадіях освітлення соків, виноматеріалів, сиропів, дезодорації олії, а також у технологіях водопідготовки та водоочищення. Досліджено фізико-хімічні властивості особливого виду алюмосилікатів – базальтових туфів і показана можливість їх використання як поліфункціональних сорбентів.

Ключові слова: алюмосилікати, адсорбція, мінеральні адсорбенти, бентонітові глини, базальтовий туф, сапоніти, цеоліти.

Вступ

Аналіз сучасних світових тенденцій щодо інтенсифікації харчових технологій та підвищення якості й безпечності харчових продуктів засвідчує зростаюче використання природних алюмосилікатів як сорбентів на різних стадіях виробництва. Поклади найбільш вживаних мінеральних сорбентів (цеоліти, бентонітові глини, глауконіти, сапоніти) в надрах України складають сотні мільйонів тонн [1]. Більшість мінеральних сорбентів володіють ефективними адсорбційними і фільтраційними властивостями. Деякі з них наприклад цеоліти мають високу селективність, хімічну та термічну стійкість, що вигідно відрізняє їх від органічних іонообмінних смол. Крім цього, природні мінеральні сорбенти значно дешевші порівняно із синтетичними, вони піддаються регенерації, а відпрацьовані сорбенти можуть знайти застосування в інших галузях.

Адсорбція на поверхні твердих тіл є основою багатьох фізико-хімічних процесів, які використовуються у харчових технологіях [2]. Традиційно, найбільш технологічно використовуваним адсорбентом у виробництві харчових продуктів є активоване вугілля. Однак адсорбційна обробка активованим вугіллям, наприклад виноградного соку [3], змінює низку важливих фізико-хімічних показників виноматеріалів. При цьому зменшується вміст титрованих і летких кислот, знижується концентрація ароматичних речовин та Феруму, але підвищується рН вина і зростає вміст кальцію. Зазначені проблемні фактори усуваються при використанні природних мінеральних сорбентів.

Відомо [4], що природні мінеральні сорбенти мають досить велику питому поверхню,

яка досягає до 300 м²/г. Разом з мікропорами (ефективний радіус дорівнює 1,8–1,9 нм), в них розвинена система пор перехідних розмірів (ефективний радіус – 100–200 нм). Розмірна градація пористості природних мінеральних сорбентів (мікрони й частки мікронів) забезпечує можливість адсорбції як дрібних, так і крупних органічних молекул та колоїдних утворень. Крім цього, природні мінеральні сорбенти є високотехнологічними в плані хімічного, термічного і хіміко-термічного модифікування [5], що дозволяє не тільки змінювати їх властивості в широких межах, але й створювати композиційні адсорбційні матеріали з наперед заданими властивостями. Використання згаданих вітчизняних природних мінералів економічно доцільне. Природні адсорбенти в десятки разів дешевші за синтетичні, тому навіть одноразове їх використання рентабельне. Найбільш широке промислове застосування мають дві групи природних мінеральних сорбентів – бентонітові глини і цеоліти [6].

Природні бентоніти – один з видів природних дисперсних сорбентів, які після хімічного модифікування застосовують у багатьох виробничих процесах, зокрема в харчових технологіях [7]. Бентоніти – природні алюмосилікати, які складаються в основному із смектитових мінералів. У групу смектитів об'єднують кілька мінералів: монтморилоніт, палигорськіт, глауконіт, сапоніт, гідроліт та інші, менш поширені.

У табл. 1 подано усереднений хімічний склад та основні фізико-хімічні властивості базових мінералів бентонітових глин Черкаського родовища [8].

Таблиця 1

Хімічний склад (% мас.) і поверхневі властивості основних мінералів бентонітових глин

Компоненти і властивості	Палигорськіт	Глауконіт	Гідрослюда	Сапоніт	Монтморилоніт
SiO ₂	52,9	48,8	54,1	46,3	51,9
Al ₂ O ₃	10,5	8,5	13,4	12,5	18,6
Fe ₂ O ₃	7,9	18,9	8,3	17,0	7,2
TiO ₂	-	0,7	0,5	1,9	0,5
MgO	7,2	3,8	8,5	14,8	1,5
CaO	0,3	2,0	0,8	2,4	1,7
Na ₂ O	0,4	0,3	0,4	3,6	0,1
K ₂ O	0,4	6,1	6,3	0,7	0,1
S*, м ² /г	302	120	170	106	410
d, г/см ³	2,7	3,1	3,2	2,8	2,8
A, мг-екв/100 г	23,5	29,0	27,2	57,0	67,3

S* – питома поверхня мінералів, визначена за адсорбцією водяної пари; A – іонообмінна ємність.

Аналіз даних табл. 1 показує, що найбільш розвинену питому поверхню і, відповідно, вищі значення сорбційної та іонообмінної ємності мають монтморилоніт і палигорськіт. При цьому простежується також певна кореляція між вмістом SiO₂ у мінералах та їх поверхневими властивостями. Це підтверджує зроблений авторами [9] висновок про те, що адсорбційні та каталітичні властивості природних алюмосилікатів, в основному, формуються за рахунок активних центрів, до складу яких входять поверхневі атоми Силіцію.

Монтморилоніт належить до типу глин, кристалічна ґратка яких може розширюватися на 0,3–1,2 нм. Цим пояснюється його здатність до набухання (1 г мінералу поглинає 10 г води), що спричиняє втрати соку-напівфабрикату та збільшення об'єму густих осадів при адсорбційному освітленні соку.

Палигорськіт являє собою групу шарувато-стрічкових мінералів, які мають тривимірну структуру, що усуває їх здатність до набухання. Палигорськіт характеризується високою поглинальною здатністю, яка зумовлена цеолітними каналами розмірами 0,37x0,64 і 0,56x1,10 нм. Структуруючись, канали утворюють вторинні пори різної форми, які досягають у довжину 200–400 нм із середнім діаметром 0,27 нм.

Про адсорбційні властивості глин та їх використання для освітлення вин повідомлялось ще в 60-ті роки минулого сторіччя [10]. Наразі ряд провідних зарубіжних фірм та вітчизняні виробники випускають промислові препарати бентонітів для виноробної промисловості. За результатами досліджень

Молдавського НДІ харчової промисловості [11], максимально допустима доза бентоніту для адсорбційної обробки вин становить 2 г/л, для соків – 5 г/л.

У сільському господарстві бентонітові глини застосовуються для поліпшення структури ґрунтів, при виготовленні добрив та як кормові добавки для тварин [12]. Розширюється і зростає роль використання бентонітових глин у галузі охорони навколишнього середовища. Так [13], активована бентонітова глина Черкаського родовища була використана для дезактивації зовнішніх і внутрішніх поверхонь будівель, що були радіоактивно забруднені в результаті аварії на Чорнобильській АЕС. Бентонітові глини можуть також застосовуватись при консервації токсичних промислових відходів шляхом створення навколо них адсорбційно-буферних зон.

У надрах України виявлено більше 100 родовищ бентонітових глин з сумарним запасом біля 200 млн. тонн. Родовища лужноземельних бентонітів промислово розробляють у Черкаській (Дашуківське), Закарпатській (Горбське), Хмельницькій (Пижевське і Жабинське) областях та в Кримській АО (Курцівське) [14]. Окрім зазначених сфер, бентонітові глини знаходять застосування як каталізatori в хімічній і нафтопереробній галузях, пластифікатори – при виробництві вогнетривких матеріалів [15]. Суттєвою перевагою бентонітових сорбентів є їх екологічність, оскільки вони не містять токсичних елементів і не викликають вторинного додаткового забруднення довкілля.

Широко використовуються бентонітові глини у медицині та фармації [16]. Як

біоактивні наповнювачі вони входять до складу таблеток, мазей, спреїв, зубних паст. Французька компанія „Beaufour Ipsen Int.” уже більше 40 років випускає лікарський препарат „Смекта” на основі бентонітової глини. В Україні зареєстрований функціональний харчовий продукт „Смектаktiv”, який рекомендовано для ентеродетоксикації організму після отруєння. Базовим компонентом цього препарату є бентонітова глина Кудринського родовища [17]. У 1997 р. Інститутом харчування РАМН, на основі бентонітової глини, був розроблений і зареєстрований препарат „Литовит” як біологічно-активна добавка до їжі. Сьогодні препарати серії „Литовит”, як біологічні харчові добавки, сертифіковані в ряді країн, в тому числі і в Україні (санітарно-гігієнічний сертифікат № 5.08.07/4489 від 2000 р.). Усереднений хімічний склад бентонітових глин у перерахунку на оксиди наведений у табл. 2.

Таблиця 2
Хімічний склад бентонітових глин (мас. частка, %)

SiO ₂	59,9
Al ₂ O ₃	14,8
Fe ₂ O ₃	7,0
MgO	2,3
CaO	1,7
TiO ₂	0,8
Na ₂ O	0,4
K ₂ O	0,2
SO ₃	0,2
MnO	0,1
P ₂ O ₅	0,1
H ₂ D	8,4

Дослідження фізико-хімічних показників зразків бентонітових глин, які використовуються у харчовій промисловості, подано в праці [18]. Встановлено, що натрієві бентоніти, які характеризуються високим поверхневим зарядом, доцільно використовувати для адсорбційної обробки виноматеріалів з підвищеним вмістом білкових речовин (білі столові вина), а кальцієві бентоніти – для червоних та міцних виноматеріалів. Показано, що деякі із технологічних показників глин виходять за межі нормативних документів. Зокрема, показнику лужності відповідали тільки 14 % від досліджуваних зразків.

Велике практичне значення процеси адсорбції мають у виробництві цукру. Якість білого кристалічного цукру, зокрема його хімічна чистота та забарвленість, залежать від

того, наскільки якісно проведені операції сорбційного очищення цукрових соків і сиропів.

Дослідження процесів адсорбції речовин із цукрових розчинів та підбір ефективних сорбентів актуальне, оскільки забарвленість цукру, який виробляється в Україні, досить висока і не відповідає нормам Міжнародних стандартів якості. Ця проблема ще більше загострилася після вступу України до СОТ. За вимогами до споживчого цукру, які діють у країнах ЄС, кристалічний цукор першої категорії (екстра) повинен мати кольоровість не більше 22,5 одиниць ICUMSA, масову частку золи не більше 0,011 %; цукор другої категорії – кольоровість не більше 45 одиниць ICUMSA, масову частку золи не більше 0,027 % [19].

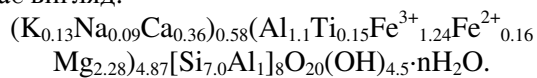
Дослідження [20], проведені в Національному університеті харчових технологій, показали, що серед глауконіту, палигорськіту і карбонату кальцію найкращі адсорбційні властивості щодо барвних речовин цукрового виробництва має палигорськіт. За рівних умов гранична адсорбція барвних речовин становить, мг/г: для палигорськіту – 0,15, для глауконіту – 0,08 і для карбонату кальцію – 0,07. Вища адсорбційна здатність палигорськіту, на думку авторів, визначається наявністю цеолітних каналів у структурі мінералу. На відміну від палигорськіту, глауконіт має тільки зовнішню адсорбційну поверхню, а його пористість зумовлена лише щілинами між контактуючими частинками мінералу.

Незалежно від виду сорбенту, підвищення температури понад 60 °С зменшує ступінь видалення барвних речовин, що свідчить про фізичний характер адсорбції, який описується рівняннями ізотерми Ленгмюра. У даному випадку адсорбційна рівновага в системах „мінеральний сорбент – барвна речовина” встановлюється через 20 хв контакту. Були визначені оптимальні кількості мінеральних сорбентів, які дорівнюють 3,0–3,5 % до маси цукрового сиропу. Ефективність видалення барвних речовин із напівпродуктів цукрового виробництва зменшується в ряду: палигорськіт > глауконіт модифікований > карбонат кальцію > глауконіт природний [20].

Проблемним питанням харчових виробництв є якість технологічної води [21]. Аналіз сучасних тенденцій показує, що один з найбільш простих та економічних способів поліпшення якості й безпечності води, яка використовується у харчовій промисловості, –

це використання природних мінеральних сорбентів у процесах водопідготовки. Одним із таких сорбентів є природний мінерал Черкаського родовища – палигорськіт (ДОСТ 30233-95). Під час дослідження адсорбційної активності палигорськіту в процесі очищення води [20], експериментально було доведено, що цей мінерал не вносить в очищувану воду жодних токсичних речовин, патогенних бактерій та вірусів, не надає воді сторонніх запахів і присмаків. Палигорськіт з успіхом може бути використаний для очищення відпрацьованої води. Так, на заводах шампанських вин після використання питної води в пляшкомиїних машинах утворюється значна кількість слабо забруднених стічних вод, які зливають у міські каналізаційні мережі. У результаті адсорбційного очищення промивних стічних вод палигорськітом [22] було встановлено, що загальна твердість очищеної води знизилася з 6,7 до 4,3 мг-екв./дм³, а кількість сухого залишку зменшилася на 5 %. Мікробіологічний аналіз очищеної палигорськітом стічної води показав, що загальна кількість мікроорганізмів зменшилася майже у 2 рази і не перевищувала 50 од./см³. На підставі отриманих результатів для очищення мийних вод автори пропонують оптимальну концентрацію палигорськіту, яка дорівнює 2 % мас.

Хмельницька область – єдиний в Європі регіон, де розвідані родовища сапонітових глин складають цілу геологічну провінцію [23]. Потужність продуктивного шару 10–40 м, потужність розкривних порід 5–20 м. За результатами хімічного і рентгенографічного аналізів, кристалохімічна формула сапоніту має вигляд:



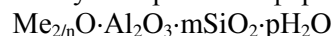
В УкрНДІ землеробства вивчені підтверджена висока ефективність сапоніту як сорбента- меліоранта [24] при вирощуванні екологічно чистої сільсько-господарської продукції на піщаних дерново-підзолистих ґрунтах. У польових дослідах було встановлено, що врожай кукурудзи, вівса та озимої пшениці підвищувався на 12–45 %. Позитивний ефект дії сапоніту стійко зберігається протягом п'яти років, тоді як внесення такої ж норми гною зберігає свою дію всього один сезон. Сапоніт знаходить застосування як природна мінеральна добавка до корму сільсько-господарських тварин і птиці. Так, досліди в умовах промислової

відгодівлі свиней комбікормами з добавкою природного сапоніту (15 г сапоніту на 1 кормову одиницю) показали додатковий приріст живої маси тварин на 76 г (29,3 %). Кримським УкрНДІ птахівництва встановлено, що заміна 4–6 % комбікорму сапонітом збільшує живу масу курчат бройлерів на 5 %, підвищує збереженість птиці і знижує витрати корму. Проведені дослідження засвідчили відсутність будь-якого токсичного впливу сапоніту на тварин і птахів, а біоактивні мікро- і ультрамікроелементи, що містяться у мінералі, добре засвоюються організмами, сприяють підвищенню рівня гемоглобіну в крові, активують процеси засвоєння фосфору та азоту й поліпшують споживчу якість м'яса.

На території Закарпаття знаходяться одні з найбільших у світі родовища цеолітів із вмістом клиноптилоліту 75–80 %. Практичний і науковий інтерес до закарпатських цеолітів зумовлений такими його властивостями [25]:

- кристалічною будовою з однорідною (регулярною) мікропористою структурою;
- мікропористістю структури, яка може змінюватися у межах від 0,3 до 0,9 нм залежно від хімічного складу цеоліту;
- порівняно високою термостабільністю (до 700–800 °C) і значною кислотостійкістю;
- широкими можливостями модифікації фізико-хімічних властивостей.

Цеоліти є алюмосилікатами з тетраедричним структурним каркасом, що включає порожнини, зайняті великими катіонами і молекулами води, які характеризуються достатньою свободою руху. Цей фактор і зумовлює високу іонообмінну активність цеолітів. Узагальнений хімічний склад цеолітових мінералів може бути виражений формулою



де n – валентність металу; m – відношення SiO₂/Al₂O₃; p – кількість молекул води.

Вивчення властивостей цеолітів показало, що в межах одного типу кристалічних алюмосилікатів їх термостабільність і кислотостійкість зростає зі збільшенням співвідношення Si/Al.

З кількох десятків відомих цеолітових мінералів тільки шість вирізняються великими запасами і необхідними для практичного використання властивостями. Це клиноптилоліт, морденіт, еріоніт, шабазит, анальцит, філіпсит [26], хімічні формули яких та деякі фізико-хімічні характеристики наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Цеолітові мінерали промислового значення

Мінерал	Хімічна формула	Si/Al	Другорядні катіони	Поруваність, %	Іонообмінна ємність, мг-екв/г
Кліноптилоліт	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4,75	Ca, Mg, K	34	2,54
Морденіт	$\text{Na}_{18}(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4,58	Ca, Mg, K	28	2,29
Еріоніт	$(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4,5}(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3,30	Mg, NH_4	35	3,12
Шабазит	$\text{Ca}_2(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	3,50	Mg, Sr, Ba	47	3,81
Анальцим	$\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2,30	K	18	4,54
Філіпсит	$(\text{K}, \text{Na})_{10}(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,75	Ca, Ba, Sr, Mg	31	3,87

Показано [27], що шляхом хіміко-термічного модифікування можна, в широких межах, змінювати характер молекулярно-ситової структури цеолітових мінералів і створювати на їх основі сорбенти для поглинання високомолекулярних речовин, які є відходами харчових виробництв.

Усереднений хімічний склад кліноптилоліту Сокирицького родовища, в перерахунок на оксиди, наведений у табл. 4.

Таблиця 4
Хімічний склад кліноптилоліту (% мас.)

SiO ₂	70,21
Al ₂ O ₃	12,27
CaO+MgO	10,60
K ₂ O	3,05
Na ₂ O	1,77
Fe ₂ O ₃	1,20
FeO	0,55
TiO ₂	0,14
SO ₃	0,10
MnO	0,07
P ₂ O ₅	0,03

Окрім макрокомпонентів, кліноптилоліт за результатами рентгенофлуорисцентного аналізу, містить мікроелементи (г/т): Mn – 242; Zr – 235; Ba – 232; Rb – 110; Ce – 52; Zn – 45; Y – 22; Nb – 22; Ga – 20.

Базальтові туфи – група мінералів вулканічного походження, які знаходяться у літифікованому стані. Виділяють вапняні і кремнієві туфи. Туфи завдяки своїм унікальним властивостям [28] зумовили зацікавленість до їх застосування в різних галузях людської діяльності. У залежності від мінерального складу та відповідної їх обробки застосовують у будівництві, в промисловості будівельних матеріалів, у сільському госпо-

дарстві як добавки до кормів та добрива. Туфи, як сорбенти, використовуються для очищення стічних вод і вилучення радіонуклідів [29] з відходів атомної промисловості.

До складу цеолітовмісних базальтових туфів родовища „Полицьке-2” Володимирецького району Рівненської області входять: цеоліти (кліноптилоліт, морденіт) 35–40 %, монтморилоніт 30–40 %, польові шпати 10–15 %, кремнезем – 5 %, гематит 3–5 %. Туфи даного родовища являють собою висококремністі мінерали (Si/Al = 5,2–5,3) із підвищеним вмістом Феруму, що забезпечує їм червоно-бурий колір.

Результати, проведеного нами, хімічного аналізу базальтового туфу цього родовища, подані в табл. 5.

Таблиця 5
Хімічний склад базальтових туфів родовища „Полицьке-2” (% мас.)

SiO ₂	60,5
Al ₂ O ₃	8,5
Fe ₂ O ₃	12,3
MgO	2,9
CaO	2,3
TiO ₂	2,2
Na ₂ O	3,0
K ₂ O	4,8
SO ₃	0,1
MnO	0,1
P ₂ O ₅	0,2
НІД	1,0

Мікрозондовим аналізом (метод ISP-MS) у базальтових туфах виявлено такі мікроелементи в кількостях (г/т): Ba – 276,8; V – 197,0; Rb – 109,7; Sr – 93,6; Zn – 47,0; Ce – 32,2; Ni – 28,0; Co – 23,2; Ga – 23,0; La – 22,1;

Y – 20,4; Nd – 18,4; Cu – 15,0 і ще 19 елементів, вміст яких менше 10 г/т. За результатами атомно-абсорбційного аналізу [30] у базальтових туфах відсутні токсичні сполуки таких елементів, як Гідрардіум, Кадмій, Арсен, Плюмбум і Хром. Загальний гамма-фон природного туфу не перевищує 10 мікрорентгенів на годину.

Питома густина базальтового туфу 1950 – 2080 кг/м³: насипна маса подрібненого туфу (d=1 – 2 мм) 1080 кг/м³, твердість за шкалою Моса 3,0, що не потребує значних енергозатрат при його механічному подрібненні й розмелювання.

Відомо, що термічна обробка природних мінералів суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, що в кінцевому результаті відображається на їх адсорбційних та каталітичних властивостях [31]. Враховуючи вищесказане, нами було досліджено вплив температури прожарювання на втрату маси і питому поверхню зразків базальтового туфу (табл. 7).

Таблиця 6

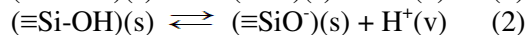
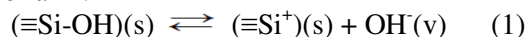
Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на питому поверхню та коефіцієнт втрати маси гранул базальтового туфу

Температура, °C	Питома поверхня, м ² /г	Коефіцієнт втрати маси, %
105	7,25	2,12
250	7,81	2,48
400	7,65	2,62
500	7,58	3,05
750	4,54	3,45
850	3,47	3,58
1000	1,82	3,62

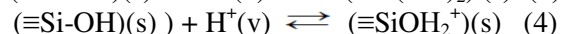
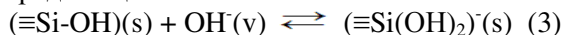
Як видно з отриманих даних (табл. 6), з підвищенням температури в інтервалі 105–1000 °C коефіцієнт втрати маси зростає. При цьому його величина змінюється в межах від 2,12 до 3,62 %. Така незначна втрата маси, найімовірніше, зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води. Отже, можна констатувати, що досліджуваний базальтовий туф, – досить стійкий, у термічному відношенні мінерал який практично не містить хімічних сполук, здатних розкладатися в інтервалі температур 105–1000 °C.

Деяке підвищення питомої поверхні, в інтервалі температур 105–500 °C (табл. 6), імовірно, зумовлене виділенням кристалізаційної води і збільшенням мікропористості гранул базальтового туфу. Зниження питомої поверхні при t>500 °C може бути пов'язане з процесами агломерації. Спеціальними дослідженнями встановлено, що при температурах вище 750 °C спостерігається спікання дисперсного туфу, яке при температурах 1050–1100 °C супроводжується його розтопленням.

Відомо [32], що фактором, який визначає сорбційні та іонообмінні властивості природних алюмосилікатів, є ступінь дисоціації поверхневих гідроксильних груп оксидів. Дисоціація може відбуватися за двома схемами:



Заряджені активні центри на поверхні алюмосилікатів можуть також утворюватися в результаті сорбції іонів H⁺ та OH⁻ із водного середовища:



Потенціометричні дослідження водних суспензій базальтового туфу виявили [33], що термічна обробка дисперсних зразків туфу призводить до підвищення величини додатного суспензійного ефекту. Цей експериментальний факт свідчить про формування на поверхні туфу негативно заряджених адсорбційних центрів, яке може бути пов'язане з дисоціацією поверхневих OH-груп базальтового туфу за схемою (2), а також з адсорбцією іонів OH⁻ на поверхні дисперсної фази згідно зі схемою (3).

Термообробка природних алюмосилікатів [34] в „м'яких” умовах (200 – 500 °C) активує їх сорбційні та каталітичні властивості. Активуючий вплив термічної обробки за цих умов пов'язують, як правило, з процесами поетапного виділення конституційної води і з підвищенням питомої поверхні. Наявність поверхневих і структурних гідроксильних груп є характерною ознакою для природних алюмосилікатів. Гідроксильний шар руйнується за десорбційним механізмом, у результаті чого вивільняються „старі” та утворюються нові активні центри. Під час контакту з водним середовищем зразків, які піддавалися попередній термічній обробці, в результаті гідролізу на їх поверхні зростає концентрація структурних комплексів =Al–OH та =Fe–OH, атоми гідрогену яких здатні

заміщуватися катіонами за механізмом іонного обміну.

З метою вибору ефективних сорбентів для харчових технологій їх тестують на модельних адсорбційних системах за участю органічних барвників з молярною масою 400–500 г/моль. Так, у [35] на підставі результатів дослідження адсорбції чотирьох барвників (кислотний бордо, кислотний ясно-червоний, кислотний яскраво-червоний, кислотний 2С) визначено умови нових схем адсорбційного очищення дифузійного соку в цукровому виробництві. Враховуючи результати цих праць, нами були проведені експерименти по визначенню адсорбційної активності природного і хімічно модифікованого базальтового туфу по відношенню до синтетичних органічних барвників. Досліди проводили в статичному режимі адсорбції, за кімнатної температури і при співвідношенні адсорбент – розчин барвника 1:100.

Результати дослідження адсорбційних властивостей зразків базальтового туфу подано на рис.1.

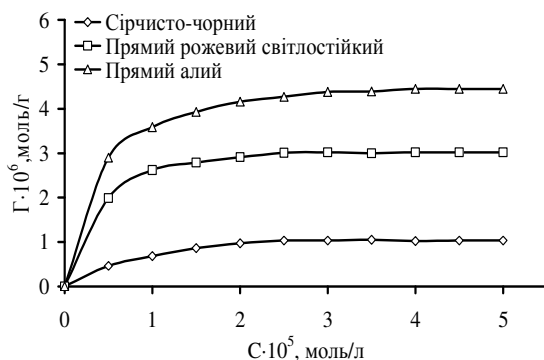


Рис. 1. Ізотерми адсорбції барвників на природній формі базальтового туфу ($\tau = 12$ год)

Аналіз одержаних результатів (рис.1, табл.7.) показує, що величина адсорбції досліджуваних барвників залежить як від природи барвника, так і від способу попередньої обробки базальтового туфу. При цьому виявляється характерна закономірність – незалежно від способу обробки базальтового туфу криві $\Gamma = f(C_0)$ мають вигляд кривих із насиченням (рис. 1). Дана обставина вказує на те, що адсорбція досліджуваних барвників має мономолекулярний характер.

З одержаних ізотерм адсорбції нами були визначені значення граничних величин адсорбції (Γ_{∞}), які наведені в табл. 7.

Другою характерною особливістю адсорбції досліджуваних барвників є той

експериментально встановлений факт, що незалежно від способу кислотної обробки мінералу, величини адсорбції зменшуються в ряду: прямий червоний > прямий рожевий світлостійкий > сірчисто-чорний.

Водночас, якщо розглядати адсорбцію кожного окремо взятого барвника, то виявляється така закономірність: обробка туфу в розчинах хлоридної та нітратної кислот дещо зменшує величину адсорбції, а обробка в розчинах сульфатної та фосфатної кислот призводить до збільшення величини адсорбції. Виявлені закономірності адсорбції можна пояснити, взявши до уваги результати дослідження хімічного складу зразків базальтового туфу після кислотної обробки. Як було встановлено [36], обробка базальтового туфу в розчині фосфатної кислоти характеризується найменшим вимиванням Ca, Mg, Al і Fe із досліджуваних зразків, що зумовлене утворенням нерозчинних сполук. На нашу думку, підвищена адсорбційна ємність базальтового туфу, модифікованого фосфатною кислотою, може бути пов'язана з утворенням нерозчинних фосфатів вище вказаних металів.

Таблиця 7
Гранична адсорбція барвників на зразках базальтового туфу

Спосіб обробки	Гранична адсорбція барвника, ммоль/г		
	Прямий червоний	Прямий рожевий	Сірчисто чорний
2 М H_2SO_4	4,6	3,2	1,2
2М HCl	4,5	3,1	0,8
2М HNO_3	4,4	3,2	0,8
2 М H_3PO_4	5,2	3,7	1,3
Природна форма мінералу	4,5	3,2	1,0

Деяке зменшення величини адсорбції для зразків, які були модифіковані хлоридною та нітратною кислотами, найімовірніше, може бути зумовлене вимиванням із поверхні базальтового туфу адсорбційно активних компонентів, наприклад оксидів алюмінію та феруму.

Одержані результати свідчать про те, що кислотне модифікування є специфічною

обробкою по відношенню до базальтового туфу, яка дозволяє управляти його адсорбційними властивостями. Такі кислоти, як фосфатна та сульфатна, активують адсорбційну здатність базальтового туфу, а обробка в розчинах хлоридної та нітратної кислот, навпаки, призводить до зменшення величини адсорбції досліджуваних барвників.

Отже, базальтовий туф, як особливий вид природної алюмосилікатної сировини, може слугувати потенційним матеріалом для створення поліфункціональних сорбентів з прогнозованими властивостями, що знайдуть застосування у харчовій промисловості.

Список літератури

1. Проскурко А.И. Минеральные ресурсы Украины – Л. : Вища школа, 1989. – 238 с.
2. Домарецький В. А., Остапчук М.В., Українець А.І. Технологія харчових продуктів: підручник. – К. : НУХТ, 2003. – 572 с.
3. Білько М.В., Добоній І.В. Дослідження впливу активованого вугілля на якість виноматеріалів для ароматизованих напоїв // Харчова промисловість. – 2010. – №9. – С.55–57.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К. : Наук. думка, 1981. – 302 с.
5. Арипов Е.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: Фан, 1970. – 254 с.
6. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. – М.: Недра, 1990. – 208 с.
7. Бентонитовые глины Чехословакии и Украины. – К.: Наук. думка, 1965. – 203 с.
8. Овчаренко Ф. Д., Кириченко Н. Г., Островская А. Д. Черкасское месторождение бентонитовых и палигорскитовых глин. – К. : Наук. думка, 1996. – 124 с.
9. Пайкина Л.А., Клюкина Н.Г., Гаврикова А.Е. Излучение химических свойств поверхности некоторых природных кремнеземов // Журн. приклад. химии. – 1970. – Т. 34. – №12. – С. 2507–2509.
10. Гваселиани В.П. Осветление вина бентонитовыми глинами. – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 120 с.
11. Кордиваренко Н.А. Природные синеральные сорбенты Молдавии. – Кишинева: Штиинца, 1989. – 186 с.
12. Садретдинов А.К. Бентониты в кормлении свиней // Зоотехния. – 2004. – № 4. – С. 7 – 9.
13. Колябіна І.Л., Субботін А.Г., Деревська К.І. Мінеральні сорбенти для захисного шару приповерхневих сховищ радіоактивних відходів. – К. : Логос, 2011. – 208 с.
14. Андреева О. Бентонитові глини України: запаси, потреби, використання // Вісн. КНУ ім. Т. Шевченка : Геологія, 2006. – №36. – С.39–43.
15. Петров В.П. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве. – М.: Недра, 1987. – 198 с.
16. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. – К.: Наук. думка, 1969. – 227 с.
17. Аблаева Л.А. Новые направления использования бентонитовых глин Крыма. – Симферополь : Доля, 2001. – 80 с.
18. Чурсина О.А. Физико-химическая и технологическая оценка бентонитов, используемых в виноделии // Виноградовство и виноделие. Сб. науч. трудов. – 2010. – Т.40. – С. 95–98.
19. Димань Т.М., Мазур Т. Г. Безпека продовольчої сировини і харчових продуктів. – К.: Академія, 2011. – 520 с.
20. Лукіянчик О.П., Купчик М.П., Манк В.В. Використання природних сорбентів для кальцинації очищеного соку // Цукор України. – 2001. – №1/2. – С.28–30
21. Запольський А. К. Екологізація харчових виробництв. – К. : Вища школа, 2005. – 428 с.
22. Ткачук Н., Мельник Л., Марценюк О., Суходол В. Очищення мийної води палигорскітом // Харчова і переробна промисловість. – 2008. – №7. – С.21–24.
23. Грицык В. Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения // Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР, Киев, 1987. – С. 38–41.
24. Кулик М.Ф., Засуха Т.В., Луцюк М.Б. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині. – Вінниця : Рогальська, 2012. – 362 с.
25. Овчаренко Ф.Д., Щербатюк Н.С., Тарасевич Ю.И., Супричов В.А. Сорбційні властивості Закарпатського кліноптилоліту // Доп. АН УРСР. – 1974. Серія Б. – №11. – С.1026–1029.
26. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Т., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Наука, 1987. – 176 с.

27. Мальований М.С., Одноріг З.С., Гузькова І.О. Модифікація природних цеолітів та перспективи їх використання // Хім. пром.-ть України – 1999. – №5. – С.10–12.
28. Голяр Н.Г. Туфи: використання в галузях економіки. – Рівне, 2002. – 30 с.
29. Гоба В.Е., Ставицкий С.С., Петренко Т.П., Ставицкий В.В. Эффективность различных сорбирующих материалов для извлечения радионуклидов из загрязненной воды // Хим. и технол. воды. – 2005. – Т. 25, №6. – С.574–584.
30. Волощук А.Г., Волощук К.О., Пастушенко Є.П., Юрійчук М.В. Шляхи використання базальтових туфів. Дослідження сорбційних властивостей. // Хімічна промисловість України. 2008. – №5(88). – С.19–23.
31. Цимбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу // Наук. вісник Чернівецького університету: Хімія. – 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
32. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Химия поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1992. – 304 с.
33. Цимбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу // Укр. хім. журн. – 2009. – Т.75, №12. – С.85–90.
34. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наук. думка, 1990. – 310 с.
35. Ліпієць А.А., Малишев В.О. Використання природних цеолітів типу кліноптололіт для декальцинації очищеного соку перед випарною установкою // Наук. праці нац. ун-ту харч. технологій. – 2009. – № 28. – С.41–43.
36. Ракитская Т.А., Киосе Т.А, Волощук А.Г. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия (II) и меди (II) кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82. – №2. – С.210–215.

Summary

Woloschuk A., Kobasa I. Bogdanyuk M., Petrova H.

NATURAL MINERAL SORBENTS IN FOOD TECHNOLOGY

The ways and perspectives of utilization of natural aluminosilicates in food technologies was examined. The characteristic of structural and physico-chemical properties of layered and framework aluminosilicates was done. It was drawn a conclusion about economic and technological expediency of utilization of natural aluminosilicates in the capacity of adsorbents on such stages: lighting juices, wines, syrups, deodorization oil, as well as in water treatment and water purification technologies. The physico-chemical properties of a special type aluminosilicates - basaltic tuffs and the possibility of their use as multifunctional sorbents.

Keywords: aluminosilicates, adsorption, mineral adsorbents, clay, basalt tuff, saponite, zeolites.

Відокремлений підрозділ Національного університету біоресурсів і природокористування України
«Бережанський агротехнічний інститут»
вул. 47501, Академічна, 20, м. Бережани, Тернопільська область, e-mail: glovyn@mail.ru

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦИНКУ З ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРИРОДНИХ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Експериментально досліджено процес адсорбції іонів цинку з стічних вод природними мінеральними сорбентами в статичних умовах. Встановлена залежність між кількістю адсорбенту та залишковою концентрацією іонів цинку в стоках. Вивчені ізотерми адсорбції, отримані та проаналізовані константи в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха, за значеннями яких можна прогнозувати адсорбційні властивості місцевих глин стосовно поглинання та утримання в своїй структурі іонів цинку.

Ключові слова: сорбційне очищення води, глинисті сорбенти, іони цинку.

Вступ

Зростання антропогенного пресингу в міських екосистемах супроводжується техногенним забрудненням навколишнього середовища, негативний вплив якого відбивається на якості джерел водопостачання та здоров'ї людей. На сьогодні основними чинниками антропогенної деградації міських екосистем є автотранспорт та об'єкти паливно-енергетичного комплексу.

Забруднення довкілля сполуками важких металів призводить до виникнення широкого спектру екологічних проблем. Сполуки металів, в першу чергу водо- і жиророзчинні, є високо токсичними речовинами, акумуляція яких в довкіллі призводить до порушення екологічної рівноваги і негативно впливає на умови життя людей [1-3]. Значна частина забруднень стічних вод припадає на сполуки цинку, які широко використовуються у машинобудуванні у вигляді сплавів та захисних покриттях. Враховуючи хімічну активність цинку він швидко реагує і швидко потрапляє у довкілля у вигляді оксиду та солей. Сполуки цинку довгий час не відносили до високотоксичних, але у роботі [4] була висунута гіпотеза про можливу ініціюючу роль цинку в розвитку злаякісної трансформації клітини на рівні ДНК. Вважається, що надлишок сполук цинку в організмі може провокувати утворення злаякісних новоутворень. Таким чином питання ефективного очищення як стічних вод, так і забруднених природних перед їх застосуванням у побуті або виробництві є одним із важливих і складних соціальних і технологічних завдань.

Природне очищення води пов'язане із вирівнюванням у ній сольового балансу в процесі проходження води через наземні та підземні горизонти мінералів, що мають значну адсорбційну ємність щодо іонів важких металів (глини, алюмосилікати, цеоліти тощо). Такий механізм працював та забезпечував рівновагу між геосферами планети протягом усього їхнього існування. Відповідно, його розумне використання повинно лягти в основу найсучасніших технологій очищення водних ресурсів [5, 6]. Додавання глинистих мінералів-адсорбентів у процесі очищення стічних та забруднених природних вод на стадії відстоювання не тільки дозволить позбавитись небезпечних антропогенних забруднюючих домішок шляхом адсорбції без хімічних реактивів, а й покращити структуру та мінералізацію води [7].

Найбільш поширеним, але не ефективним методом очищення стічних вод від іонів важких металів є реагентний, який полягає у обробці вапняною суспензією. На даний час все більше застосування знаходять адсорбційні технології. Як сорбенти використовують речовини природного і штучного походження: силікагель, активоване вугілля, глинисті породи, цеоліти. Застосування таких сорбентів обумовлено їхньою достатньо високою сорбційною ємністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю [8,9]. Метою роботи було дослідження адсорбції іонів цинку на глинистих мінералах Бережанщини для встановлення ефективності використання природних місцевих глинистих мінералів у технологіях очищення стоків.

Методика експерименту

Як об'єкти дослідження використовували глини, хімічний склад яких становив:

- зразок № 1 (родовище с. Гутисько Бережанського району) (%): SiO_2 – 63,22; Al_2O_3 – 18,24; Fe_2O_3 – 7,0; TiO_2 – 1,27; CaO – 2,67; MgO – 0,82; в.п.п. – 7,65;
- зразок № 2 (родовище с. Підвисоке Бережанського району) (%): SiO_2 – 75,39; Al_2O_3 – 7,34; Fe_2O_3 – 1,95; CaO , MgO – 4,90; в.п.п. – 5,60

Процес адсорбції досліджували в умовах ідеального перемішування при сталій температурі. Для вивчення процесів адсорбції використовували розчин приготовлений з цинк сульфату (ГОСТ 8723-82) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у розведеннях, що відповідало вмісту іонів Zn^{2+} відповідно (моль-екв/л): від 0,5 до 0,05. Наважки адсорбентів масою 3 г перемішували з 30 мл розчину протягом 10 хвилин. Визначення вмісту цинк іонів проводили за однакових температурних умов (20 °С) методом комплексонометричного титрування. Показник адсорбції (мг/г) розраховували за формулою (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot m_{\text{еквZn}^{2+}} \cdot 1000}{m_{\text{адсорбента}}}, \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація адсорбату в моль-екв/л, C – рівноважна концентрація адсорбату в моль-екв/л, V – об'єм розчину адсорбату в л; $m_{\text{еквZn}^{2+}}$ – маса еквівалентна Zn ; m – маса адсорбенту в г, A – показник адсорбції, мг/г.

Результати й обговорення

Одержані результати наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Порівняльна характеристика показників адсорбції іонів Zn^{2+} на адсорбентах

Зразок 1		Зразок 2	
$C_{\text{рівноважна}} (\text{Zn}^{2+}),$ моль/л	Показник адсорбції $A, \text{мг/г}$	$C_{\text{рівноважна}} (\text{Zn}^{2+}),$ моль/л	Показник адсорбції $A, \text{мг/г}$
0,34	13,80	0,41	11,13
0,23	13,08	0,23	11,45
0,09	4,09	0,10	3,27
0,05	3,25	0,06	2,20
0,04	3,27	0,04	1,64

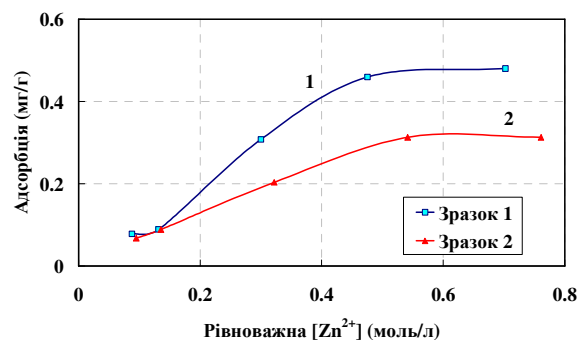


Рис. 1. Ізотерми адсорбції іонів цинку на глинистих адсорбентах

З метою визначення механізму проходження процесів адсорбції проводили розрахунки за рівняннями Фрейндліха (2) та Ленгмюра (3).

Для опису експериментальних даних застосовували рівняння ізотерми Фрейндліха (2):

$$A = \beta c^{1/n}, \quad (2)$$

де β і $1/n$ – відповідні емпіричні коефіцієнти.

Для їх знаходження будували ізотерми адсорбції Zn^{2+} на різних зразках глин в логарифмічній залежності $\lg A - (\lg C)$ (рис.2). При логарифмуванні рівняння Фрейндліха маємо рівняння прямої лінії (3):

$$\lg A = \lg \beta + 1/n \lg C, \quad (3)$$

де A і C відповідно показник адсорбції (мкмоль/г) і рівноважна концентрація адсорбату в розчині (ммоль/л).

Крім рівняння Фрейндліха, хід експериментальної ізотерми при різних значеннях рівноважних концентрацій розчиненої речовини достовірно описує рівняння Ленгмюра. (4)

$$A = A_{\text{макс}} \frac{C}{K + C} \quad (4)$$

Для знаходження коефіцієнтів у рівнянні Ленгмюра будували графік лінійної залежності $1/A - 1/C$ (5):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{макс}}} + \frac{1}{K \cdot A_{\text{макс}}} \cdot \frac{1}{C} \quad (5)$$

де $A_{\text{макс}}$, K – константи в рівнянні ізотерми, A і C відповідно показник адсорбції (мг/г) і рівноважна концентрація іонів цинку в розчині (г/л).

Для кожної ізотерми додавали лінію тренда, знаходили кореляційний коефіцієнт апроксимації R^2 .

Таблиця 2.
Аналіз констант в рівняннях Ленгмюра та
Фрейндліха

Адсор- бент	В координатах Фрейндліха			
	рівняння	1/n	β	R ²
Зразок 1	$A = \beta c^{1/n}$	0,73	0,04	0,95
Зразок 2		0,89	0,004	0,93
Адсор- бент	В координатах Ленгмюра			
	рівняння	K	A _{макс} , мг/г	R ²
Зразок 1	$A = A_{\text{макс}} \frac{C}{K + C}$	6·10 ⁻⁵	25	0,9
Зразок 2		1·10 ⁻⁴	20	0,9

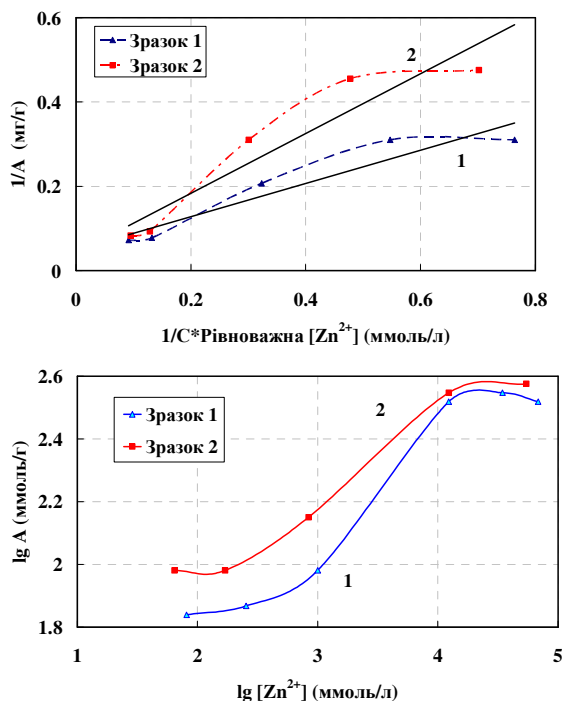


Рис. 2. Ізотерми адсорбції іонів цинку Zn²⁺ на
глинистих адсорбентах в координатах Фрейндліха
(верху) та Ленгмюра (внизу)

Аналіз одержаних результатів доводить, що процес адсорбції глинистими матеріалами іонів Zn²⁺ в різних діапазонах значень концентрації відбувається за різними механізмами. Це пов'язано зі складом глинистих мінералів. Як видно з рис. 1 показник адсорбції на зразку 1 має дещо вищі показники для всіх значень рівноважних концентрацій іонів цинку в розчинах. Це пов'язано із мінералогічною складовою даного мінералу. Попередніми дослідженнями було встановлено, що до складу зразку 1 входять в більший

мірі, ніж у зразку 2, мінерали смектитової групи (монтморилоніт) [9]. Присутність в адсорбенті саме таких складових забезпечує більш високі адсорбційні якості глини. Тому і ізотерма адсорбції іонів на даному адсорбенті розташована дещо вище. Крім зазначених мінералів, у глинах зустрічаються й інші складові, що практично не беруть участі у процесах адсорбції. У певній мірі у мінералах присутні також обмінні іони феруму, магнію, кальцію. Як видно з Рис 1, при збільшенні концентрації солі сульфату цинку у розчині (більше 0,3 моль-екв/л) спостерігається зменшення адсорбційної здатності. Показник адсорбції зменшується як на зразку 1, так і на зразку 2. Причиною такого явища, ймовірно, є процес вимивання зі складу глини у фільтрат іонів двохвалентних металів (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺). Наявність таких іонів може заважати титрометричному визначенню іонів цинку в розчині. Таке припущення вимагає подальших досліджень із застосуванням методик визначення кількісних показників адсорбції виключно для іонів цинку. Отже зменшення показника адсорбції на глинах різної природи при збільшенні концентрації солі є наслідком процесу руйнації мінеральної складової глини внаслідок процесів гідролізу.

З даних Рис.2 та таблиці 2 видно, що одержанні експериментальні залежності при різних значеннях концентрації іонів цинку описуються достовірно як рівнянням Ленгмюра так і рівнянням Фрейндліха. Про це свідчать коефіцієнти кореляції R². В ряді робіт, присвячених дослідженню адсорбційних властивостей природних мінералів, показано що доцільно застосовувати саме рівняння Фрейндліха [10]. Це пов'язано з тим що рівняння Фрейндліха враховує енергетичну неоднорідність активних центрів. Мірою енергетичної неоднорідності поверхні є коефіцієнт 1/n: чим ближче значення даного коефіцієнта до одиниці, тим більш однорідною є поверхня. Енергетичну неоднорідність поверхні глинистих мінералів здатні забезпечувати іонообмінні центри. До таких центрів відносяться місця розірваних кремне- або алюмоокисневих зв'язків, що локалізовані на бокових гранях мінералів, та розташовані на поверхнях обмінні катіони. Аналіз коефіцієнтів 1/n в рівнянні Фрейндліха (табл. 2) дає можливість говорити про неоднорідність поверхонь як у зразку № 1, так і у зразку №2. Однак неоднорідність сорбенту 1 більша. Це приводить до незначного покращення його

адсорбційних властивостей за рахунок енергетичної неоднорідності поверхні. Даний факт підтверджується як на простих ізотермах (рис.1) де крива ізотерми для зразку 2 займає нижче положення порівняно із зразком 1, так і на ізотермах у координатах Фрейндліха і обернених Ленгмюра ($1/A - 1/C$).

Коефіцієнт K у рівнянні Ленгмюра є величиною, що характеризує глибину протікання процесу через відношення констант швидкості реакції адсорбції $k_{адс}$ та десорбції $k_{дес}$:

$$K = \frac{k_{адс}}{k_{дес}}.$$

У нашому випадку зниження

показника K для адсорбенту 1 вказує швидке встановлення рівноваги адсорбції вже при незначних концентраціях іонів цинку у розчині.

Сорбційну ємність глинистих порід (ємність моношару) у діапазоні досліджуваних концентрацій іонів цинку у розчинах визначали на основі коефіцієнту $A_{\max}$ у рівнянні Ленгмюра. Її значення достатньо близькі для зразків 1 і 2, і становили відповідно 25 та 20 мг/г. Зразок 1 має дещо більші показники ємності моношару на фоні його більшої адсорбційної здатності. Це підтверджує, що процес адсорбції іонів відбувається за участю смектитових мінералів, для яких властива адсорбція не тільки поверхневими шарами.

Висновки

У роботі досліджено адсорбцію іонів цинку на зразках глин різної мінеральної складової. Показано, що на процеси адсорбції іонів цинку на глинистих сорбентах у певній мірі впливає мінеральна складова зразків глин; при наявності у складі смектитових мінералів процес адсорбції іонів цинку дещо покращується. При збільшенні концентрації солі у вихідному розчині відбувається процес руйнації глинистих мінералів і, як наслідок, вимивання у розчин катіонів інших металів зі складу глин. Критична концентрація солі, при якій починається руйнування структури мінералу, складає 0,3 моль-екв/л.

Список літератури

1. Sanitary-chemical analysis of environment pollution agents: Reference. – Moscow.: Khimiya – 1989. – 368 p.
2. Linnik P. N. Heavy metals in the surface waters of Ukraine: content and migration ways. // J. Hydrobiology. – 1999. – v. 35, №1. – p. 22-41.
3. I. Obukhov. Biogeochemistry of heavy metals in urban areas. // Soil science. – 1988. – №5. – p. 78-81.
4. Шульгин В.Ф., Коников О.В. Чирва, В.Я. Симонов, Ю.А., Дворкин А.А. Координационные соединения нитрата цинка с гидразидами арилоксикарбоновых кислот // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т.36, вып.4. – С. 960-963.
5. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – К. : Ліра, 2000. – 552 с.
6. Яновська Е.С., Затовський Е.С., Слободяник М.С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 50– 54.
7. Петрусь Р., Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів. // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 2 (55). – С. 20– 22.
8. Большаніна С.Б., Дудченко В.Д. Аналіз екологічного стану поверхневих вод Сумської області // Вісник Сумського нац. агр. ун-ту, Серія «Механ. автом. вироб. процесів». -2004. -вип. 11. -С. 116-119.
9. Захарко Я.М., Дудченко В.Д., Большаніна С.Б. Аналіз мікроструктури глинистих мінералів Сумської області // Вісник нац. ун-ту Львівська політехніка. -2008. -№ 609. -С.239-242.
10. Samkaram Unni K., Philip S. Heavy metal uptake and accumulation by *Thypha angustifolia* from wetlands around thermal power station // Int. J. Ecol. Environ. Sci. – 1990. – 16, № 2/3. – P. 133144.

Summary

Glovyn N.M.

REMOVAL OF ZINC IONS FROM THE WATER USING AN ADSORPTION BY NATURAL CLAY MINERALS

The processes of adsorption purification of sewage from zinc (II) ions are investigated. The process of zinc ions adsorption from sewage by natural mineral sorbents in static conditions is experimentally investigated. The dependence between the adsorbent quantity and residual concentration of zinc ions in sewage is determined. Isotherms of adsorption are studied, the constants in the equations of Langmuir and Freundlich are received and analyzed, by means of which the adsorption qualities of local clays concerning soaking up and restraining in their structure zinc ions can be predicted.

Key words: sorptional purification of water, clay sorbents, zinc ions.

© 2013 Лукашова Н.І., Лукашов С.М.

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
вул.Кропив'янського, 2, 16602, м. Ніжин, Україна

ВИЗНАЧНИЙ УКРАЇНСЬКИЙ УЧЕНИЙ-ХІМІК І ТАЛАНОВИТИЙ ПЕДАГОГ (ДО 100-РІЧЧЯ А.В.ДОМБРОВСЬКОГО)

Ніжинська вища школа, як знаний в Україні і за її межами осередок освіти, дала світові таких видатних людей як Микола Гоголь, Євген Гребінка, Леонід Глібов, Олександр Афанасьєв-Чужбинський, Віктор Забіла, Аполлон Мокрицький, Володимир Резанов, Юрій Збанацький, Євген Гуцало та ін.

В її стінах виховано багато поколінь учителів, яким притаманні високий професіоналізм, атмосфера творчості, гуманістичний пафос і патріотизм.

Це стало можливим тому, що впродовж більш ніж 200-літньої історії славу Ніжинської вищої школи примножували відомі вчені-педагоги, які у різні часи працювали у вузі і зробили величезний внесок у розвиток національної і загальнолюдської культури.

Серед таких яскравих постатей слід назвати й видатного українського хіміка, доктора хімічних наук, професора А.В.Домбровського, який 16 років (1976 – 1992 рр.) своєї наукової і педагогічної діяльності віддав кафедрі хімії нашого вузу, 15 з яких був її завідувачем.

Чи випадково Андрій Володимирович прийшов, на перший погляд, у провінційний вуз після багаторічної роботи (1949 – 1976 рр.) у знаному Чернівецькому університеті, де займав посади декана хімічного факультету, завідувача наукової лабораторії при кафедрі органічної хімії, справжньої наукової «Школи Домбровського», добре відомої не лише в Україні, але й за її межами. Вважаємо цю подію не випадковою, а навіть знаковою, як в житті Андрія Володимировича, так і в житті Ніжинської вищої школи.

Своєрідна духовна аура Гоголівського вузу, яка формувалася впродовж більш ніж 200-річної історії, усталені традиції подвигництва на освітянській ниві та відданості професійному обов'язку були досить близькі А.В.Домбровському як людині всебічно-освіченій, з надзвичайно високим духовним і творчим потенціалом. Запрошення працювати у Ніжині він сприйняв не як своєрідне «заслання» у провінційний вуз, а як

закономірну сходинку свого плідного життя, цікаве й відповідальне місце роботи з унікальними можливостями для реалізації ще не повною мірою розкритих граней його талановитої особистості вченого-педагога, у чому глибоко переконує ніжинський період його життя. Гоголівський вуз, багато здобув з появою в його викладацькому колективі професора А.В.Домбровського. Ніжинська вища школа завжди щиро приймала людей талановитих, відданих справі і тим самим примножувала свою славну історію. Духовна аура вузу і особистісна аура А.В.Домбровського відповідали одна одній повною мірою. Тому він, з притаманним йому молодечим запалом, поринув у роботу завідувача кафедрою хімії тепер уже педагогічного інституту, пізнаючи і враховуючи особливості його діяльності, вміло вирощуючи в його стінах паростки класичного університету, статус якого сьогодні має Ніжинська вища школа.

Ми, його колеги, переконувались неодноразово в життєздатності відомої істини про те, що не місце прикрашає людину, а навпаки, людина своїми справами творить диво, там, де вона працює.

Поява у нашому вузі Андрія Володимировича викликала у нас, на той час у своїй більшості молодих викладачів, незвичайне захоплення й велике здивування. З одного боку, нам важко було уявити, що кафедрі хімії педагогічного вузу очолив учений такої величини: з 1946 по 1976 рік ним було опубліковано 206 наукових праць, запатентовано 5 винаходів, створені добре відомі хімікам-органікам усього світу реагенти Домбровського – вінілфосфонієві солі, які знайшли широке застосування у синтезі гетероциклічних сполук; підготовлено 15 кандидатів наук, виховано 3 доктори наук. З другого боку, нас вразила простота великого вченого і педагога, його глибока повага до усталених традицій нашої кафедри, її фундаторів і, зокрема, до свого попередника, доцента О.М.Барама, який впродовж 18 років очолював кафедру і практично сформував її кадровий склад з молодих викладачів,

більшість із яких були випускниками Ніжинської вищої школи. Саме з цим колективом і почав працювати А.В.Домбровський. Нас здивувало і те, що Андрій Володимирович «поселився» на кафедрі у невеликій скромній кімнаті, яка упродовж 16 років поєднувала у собі функції його кабінету і кафедри хімії. Він заборонив міняти старі меблі на нові, більш сучасні. Вважав, що вони потрібні не для прикраси кабінету чи забезпечення його іміджу. Головне, щоб був робочий стіл, на якому стояла його друкарська машинка, з якою він практично не розлучався, та місце для книжок, світ яких його постійно оточував. Цілком поринутий у творчу роботу, яка приносила йому незбагненне щастя і життєву насолоду... таким ми пам'ятаємо Андрія Володимировича у ніжинській період його життя. Двері його кабінету були відкритими для викладачів і студентів улюбий час робочого дня, який розпочинався для Андрія Володимировича з 8-ої години ранку і завершувався о 19-й годині вечора з маленькою перервою на обід і коротким відпочинком. Він із задоволенням спілкувався, давав поради, консультації з багатьох питань. Особливо радів студентам, які тягнулися до хімії, наукових досліджень. Друга половина його робочого дня присвячувалась їм. Нас вразило, що Андрій Володимирович працював не лише зі студентами-відмінниками. Він завжди радів коли у лабораторію органічної хімії експериментувати приходили і студенти з середніми навчальними можливостями, обираючи курсові та дипломні роботи з хімії, радів їх інтересу до цієї загадкової науки, який часто був зумовлений цікавою постаттю викладача.

Розпочався новий період в житті нашої кафедри, що супроводжувався її подальшим розвитком як у традиційних, так і принципово нових напрямках, наповнений переконливим прикладом діяльності визначного ученого-хіміка, великого педагога, талановитої особистості, яка очолила наш колектив. Період, овіяний його мудрістю, толерантністю, увагою до студентів, викладачів, співробітників, усіх хто його оточував. Нам, його колегам, студентам – майбутнім учителям хімії було у кого вчитись працездатності, цілеспрямованості, професійній досконалості. Навколо Андрія Володимировича завжди панувала людяна і творча атмосфера. Він уважно вислуховував співрозмовника, прагнуч

завжди сприйняти його наукові погляди, творчо розвинути їх і підтримати.

На кафедрі створюються оптимальні умови для професійного і наукового зростання, насамперед, молодих викладачів. У період з 1977 по 1983 рік четверо з них успішно захищають кандидатські дисертації, здобувши наукові ступені, а пізніше і наукові звання доцентів. Науковий потенціал кафедри хімії якісно зростає і головне, закладаються значні резерви у цьому плані і на майбутнє. Він на десятки років уперед визначив обличчя нашої кафедри, факультету. Не випадково за час його діяльності викристалізувався й активно почав розвиватися напрям наукових досліджень, пов'язаних з органічною хімією, а її викладання набуло нових якостей і звучання.

А.В.Домбровський, який завжди привертав увагу багатогранністю своїх наукових інтересів, був палким прихильником активної співпраці вузівської науки з наукою академічною, що знайшло своє втілення у подальший розвиток кафедри, її наукової діяльності. Ці традиції успішно впроваджуються в життя і сьогодні. Особливе тісне наукове співробітництво встановлюється з Інститутом органічної хімії НАН України, а згодом і з Інститутом біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України. Зважаючи на його незаперечний науковий авторитет А.В.Домбровського, глибоку обізнаність з проблемами хімічної науки, у 1990 році його було обрано членом Спеціалізованої вченої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій при Інституті органічної хімії АН України.

Напрямок досліджень в галузі органічної хімії стає на кафедрі найбільш перспективним. Накопичується досвід залучення кращих студентів до експериментальних досліджень та виконання ними дипломних робіт. Щорічно вони починають вступати до аспірантури науково-дослідних інститутів Києва, Москви. Особливо тісне наукове співробітництво встановлюється з Інститутом біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України. На кафедрі діють дві наукові лабораторії, одна з них – сумісна з ІБОНХ НАНУ. Активно виконуються дослідження в галузі органічної і біоорганічної хімії. Результатом цих досліджень виявився, починаючи з 1987 року, захист 4-х кандидатських дисертацій, а пізніше й однієї докторської дисертації. Сьогодні ті, хто в студентській аудиторії слухали свого часу лекції А.В.Домбровського,

здобувши наукову кваліфікацію, поповнюють викладацький і керівний склад нашого факультету та його кафедр.

Плідними стають зв'язки з навчальними закладами України, особливо з тими, де хімічні кафедри очолюють учні Андрія Володимировича. З 1986 по 1990 рік кафедра хімії стала осередком проведення Республіканської хімічної олімпіади «Студент і науково-технічний прогрес», журі якої очолював професор А.В.Домбровський. Проблема розвитку хімічних здібностей обдарованої учнівської та студентської молоді завжди цікавила його, тому багато років на базі кафедри проводилися також міські, районні і обласні учнівські олімпіади з хімії. На своїх зустрічах з учнями, у спілкуванні зі студентами – майбутніми вчителями хімії Андрій Володимирович наголошував на тому, що «хімік повинен мати розумну голову і вправні руки». Ця його ідея, яка характеризує хімію як теоретично-експериментальну науку, реалізувалась ним через лекційні демонстрації дослідів, виконання лабораторних практикумів, науково-дослідну роботу студентів тощо. Вона і сьогодні втілюється у професійну підготовку майбутніх вчителів, наповнює педагогічну діяльність випускників нашого вузу, особливо тих, кого навчав А.В.Домбровський.

Визначились й інші важливі напрями в роботі кафедри, які започаткував А.В.Домбровський. Певною мірою вони були запозичені з досвіду роботи класичних університетів і активно впроваджувались у навчально-виховний процес педагогічного вузу. І коли наш навчальний заклад здобув високий статус педуніверситету, а кафедра хімії здобула IV рівень акредитації, то ці важливі події відбулись завдяки наробкам фундаторів нашої кафедри, серед яких чільне місце посідає і А.В.Домбровський. Зокрема, започатковані і плідно розвиваються в діяльності кафедри такі напрями роботи:

- традиційним на факультеті стало обрання студентами тем курсових робіт з хімії і їх виконання впродовж II- IV курсів; це дає змогу студентам ґрунтовно розвивати один з обраних наукових напрямів протягом трьох років, а при одержанні вагомих результатів переходити на подальших курсах до виконання дипломних і магістерських робіт. Щорічно кращі випускники-дипломники і магістри поповнюють викладацький склад кафедр факультету, вступають до аспірантури

провідних науково-дослідних інститутів НАН України;

- протягом багатьох років на кафедрі функціонує науково-методичний семінар викладачів і студентів, де обговорюються актуальні наукові і методичні проблеми, результати наукових пошуків і наробок викладачів і студентів. Науково-методична робота набула конкретності, оперативності, дійовості, оскільки під її впливом постійно вдосконалюється навчально-виховний процес з хімічних дисциплін, впроваджуються результати наукових досліджень, нові технології навчання студентів тощо;

- на кафедрі започаткована і постійно оновлюється низка спецкурсів, які дозволяють поглиблювати й розширювати науково-теоретичні основи професійної підготовки майбутніх фахівців.

Висока наукова компетенція дозволила Андрію Володимировичу, як ученому, очолити принципово нові напрями в галузі хімії елементо-органічних сполук, зокрема в галузі хімії фероцену. У Ніжинському вузі його наукова робота набуває систематизуючого характеру. Завдяки багаторічному досвіду науковця, енциклопедичній обізнаності з світовою науковою літературою, постійному спілкуванню з науковими бібліотеками Москви та Києва, А.В.Домбровський створює і видає монографію «1,4-Диоксан» [1], у провідних наукових журналах друкує цілий ряд досить вагомих оглядових статей різної проблематики. Деякі з них за своїм обсягом та ґрунтовністю інформації наближаються до монографічних видань.

У стінах Ніжинської вищої школи активізувалась і стала першорядною науково-методична діяльність великого вченого, спрямована на узагальнення свого педагогічного досвіду щодо викладання органічної хімії у педагогічному вузі та середній загально-освітній школі. Відомо, що багато видатних хіміків були й її викладачами. Саме вони здійснили визначальний вплив на розвиток методики навчання хімії у вищій та середній школі. Андрія Володимировича Домбровського по-справжньому слід вважати вченим-педагогом, Учителем Учителів. Насамперед, це його блискуча лекторська майстерність у викладанні органічної хімії. Здається і сьогодні, що він ще не повернувся з відпустки... Ось з'явиться його впевнена, струнка, не зважаючи на вік постать, залунає бадьорий голос, полинуть повні чарівності

лекції, які поведуть студентів у цікавий світ органічної хімії.

Прагнучи допомогти студентам у засвоєнні курсу органічної хімії разом з викладачами нашої кафедри та своїми учнями, що працюють в інших вузах, він створює ряд методичних посібників і рекомендацій, які стосувались вивчення найважливіших питань органічної хімії. Він розуміє гостру потребу в сучасному підручнику з органічної хімії для підготовки майбутніх учителів хімії. Ми були свідками напруженої роботи Андрія Володимировича над розробкою такого підручника. У співавторстві зі своїм учнем В.М.Найданом – професором, завідувачем кафедри хімії Черкаського державного педагогічного інституту – він створив унікальний підручник «Органічна хімія» для студентів природничих та природничо-географічних факультетів педвузів [2], який було видано у 1992 році. Слід відзначити високий науково-теоретичний рівень цієї навчальної книги, проблемний виклад матеріалу, що так важливо для формування творчої особистості майбутнього вчителя хімії, логічне і послідовне розкриття визначальних парадигм курсу органічної хімії. Водночас він готував рукопис книги «Демонстраційні досліди до лекційного курсу з органічної хімії» - роботу, яку не встиг завершити.

Андрій Володимирович Домбровський не міг не бути причетним і до створення першого покоління національних шкільних підручників з хімії, тобто до вирішення важливої проблеми, що виникла у зв'язку із здобуттям Україною незалежності. За замовленням Міністерства освіти України у співавторстві зі своїми колегами, доцентами кафедри хімії Н.І.Лукашовою та С.М.Лукашовим він розробляє рукопис пробного підручника «Органічна хімія» для 10 класу загально-освітньої школи, виданого у 1995 році [3]. Пізніше ця книга була перекладена на російську мову [4], а також польську, угорську та румунську мови [7, 8, 9] для шкіл Західної України, які здійснюють навчання на цих мовах. Це було своєрідне повернення великого вченого і педагога у Західний регіон нашої держави, з яким була пов'язана лєвова частка життя, наукової і педагогічної діяльності А.В.Домбровського. У 1998 році ця навчальна книга вийшла у статусі підручника [5, 6] і широко використовується як альтернативний підручник у шкільній практиці

навчання хімії в загальноосвітніх навчальних закладах України.

Його педагогічні ідеї, які він залишив у спадок багатьох поколінь, здійснили значний вплив на розвиток методики навчання хімії у вищій та середній школі в Україні та за її межами.

За своє життя А.В.Домбровський написав понад 275 статей та книг, і ніколи ні авторитет віку, ні авторитет посади не підміняли авторитет наукової компетентності цієї людини.

Андрій Володимирович запам'ятався нам як людина всебічної освіченості й високої духовної культури. Музично обдарований, він мав прекрасний голос, активно підтримував багаті музичні традиції нашого вузу, приймав участь у концертах, на рівних конкуруючи з викладачами музично-педагогічного факультету. Адже його високий виконавчий майстерності класичних музичних творів позаздрили б і відомі оперні співаки. Глибока любов до музики допомагала Андрію Володимировичу кожного разу представляти і свої лекції як своєрідну «хімічну пісню»: вони були філігранно досконалі за змістом і формою, яскраві й емоційно забарвлені, естетично завершені, дивували енциклопедичною освіченістю лектора.

Тільки людина високої громадянської мужності, пройшовши через такі складні й важкі події, як колективізація, голодомор, Велика Вітчизняна війна, роки культу, могла зберегти свої переконання, залишитися чесною перед людьми і своєю совістю, і так багато зробити для розвитку вітчизняної науки та освіти. До останніх днів свого яскравого життя не припиняв він свою плідну працю. І зійшов зі сходинок у найвідповідальніший, і в той же час завершений момент – прийнявши у студентів випускного курсу державний екзамен з хімії. Пішов за межу вічності 18 червня 1992 року, коли Ніжин і Гоголівський вуз вже купався у молодій зелені дерев, кущів, квітників. Він так любив наше інститутське містечко і після роботи під час прогулянок насолоджувався цим зеленим раєм, тишиною і спокоєм...

Це надихало його на творчість, давало насагу і сили, щоб наступного дня продовжувати сіяти розумне, добре, вічне.

Минуло 20 років, як пішов від нас Андрій Володимирович, рідна нам людина, надзвичайно щира, доброзичлива, ввічлива, винайково високої внутрішньої і зовнішньої

культури, енергійна, талановита, цілеспрямована, до останнього подиху віддана своїй улюбленій справі. Його могила зі скромним обеліском, адже він не любив помпезності, залишається для нашої кафедри святим місцем, яке живить нашу пам'ять про видатного вченого, талановитого педагога і прекрасну людину.

Наукова і педагогічна спадщина А.В.Домбровського ще довго збагачуватиме нас, його колег і учнів, студентів і вчителів хімії, даватиме невичерпну наснагу для власної творчості і зростання.

Список літератури

1. Домбровський А.В. 1,4-Діоксан: [монографія] / А.В.Домбровський. – К.: Наукова думка, 1984.
2. Домбровський А.В. Органічна хімія: [навчальний посібник для студентів природничих та природничо-географічних факультетів педагогічних інститутів] / А.В.Домбровський, В.М.Найдан. – К.: Вища школа, 1992. – 503 с.
3. Домбровський А.В. Хімія 10: Органічна хімія : [пробн. підручник для 10 кл. серед. шкіл] / А.В.Домбровський, Н.І.Лукашова, С.М.Лукашов. – К.: Освіта, 1995. – 144 с.
4. Домбровский А.В. Химия 10: Органическая химия: [пробный учебник для 10 класса средней школы] / А.В.Домбровский, Н.И.Лукашова, С.М.Лукашов ; пер. с укр. – К. : Освіта, 1995. – 161 с.
5. Домбровский А. В. Хімія 10–11: Органічна хімія : [підруч. для 10–11 кл. серед. загальноосвіт. шк.] / А.В.Домбровський, Н.І.Лукашова, С.М.Лукашов. – К.: Освіта, 1998. – 192 с.
6. Домбровский А.В. Органическая химия : [учебник для 10–11 классов средней общеобразовательной школы] / А.В.Домбровский, Н.И.Лукашова, С.М.Лукашов; пер. с укр. – К. : Освіта, 1998. – 207 с.
7. Dombrowski A.V., Lukasova N.I., Lukasov S.M. Chimia 10: Chimia organica: Manual experimental pentru cl. a 10-a scol. cu limba de pred. rom. din Ucraina. – Lviv : Svit. 1997. – 172 p.
8. Dombrowszkij A.V., Lukasova N.I., Lukasov S.M. Kemia 10: Szerves kemia: Kiserleti tankonyv a kozepisk. 10. oszt. szamara – L. : Szvit Kiado, 1997. – 144 o.
9. Dombrowski A., Lukaszowa N., Lukaszow S. Chemia: Chemia organiczna: Podrecz. probny dla kl. 10 szk. sredn. – Lviv : Svit. 1997. – 144 s.