

ISSN 2223-1722

НАУКОВИЙ ВІСНИК

ЧЕРНІВЕЦЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

РІК ЗАСНУВАННЯ 1996

Випуск 683

Хімія

Збірник наукових праць

Чернівці
Чернівецький національний університет
2014

УДК 54
ББК 24
ISSN 2223-1722

Науковий вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць. – Вип. 683.: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2014. – 117 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, 2014

ЗМІСТ

Правила оформлення статей	5
Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Дука В.В.	7
Вплив природи іона металу на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду	
Борук С.Д.	15
Вплив природи дисперсійного середовища на інтенсивність міжчастинкової взаємодії у концентрованих дисперсних системах синтетичного алмазного порошку	
Борук С.Д., Водянка В.Р., Тевтуль Я.Ю., Вінклер І.А.	20
Напрями зменшення антропогенного навантаження на довкілля під час травлення металевих конструкцій	
Чобан А.Ф., Гривул І.І., Филипів М.В., Лявинець О.С.	27
Вплив диполарних негідроксильних розчинників на окиснення диметилсульфоксиду гідроген пероксидом за наявності Літій гідроксиду	
Федорчук А., Фочук П., Щербак Л.	32
Кристалографічні особливості розчинення та розподілу атомів Індію в монокристалах на основі CdTe чи Cd _{1-x} Zn _x Te	
Федоров А.О., Борук С.Д., Буркут В.І.	38
Дослідження комплексоутворення Мо(VI) органічними лігандами кінетичним методом	
Грігель В.А., Гончарук Д.О., Буркут В.І., Тинкевич О.О., Халавка Ю.Б.	42
Залежність сенсорних властивостей наночастинок срібла від їхньої форми	
Грозав А.М.	48
Синтез, протимікробна та протигрибкова активність (1,3-тіазол-2-іл)гідразонів 4-хлоро-1 <i>H</i> -імідазол-5-карбальдегідів	
Гусяк Н.Б.	53
Гетероструктури TiO ₂ з поліметиновими барвниками: спектральні й електрохімічні характеристики та фотокаталітична активність в реакції окиснення Калій йодиду	
Клевчук О.Г., Мережко Н.В., Борук С.Д.	60
Регулювання властивостями ультрадисперсних систем аеросилу, тальку та карбону	
Кобаса І.М., Одосій Л.І.	67
Фотокаталіз нанокompозитами Bi ₂ S ₃ /CdS реакції окиснення йодид іонів	
Никонюк Є.С., Фочук П.М., Захарук З.І., Ковалець М.О., Панчук О.Е.	71
Асоціативна дифузія домішки срібла в р-CdTe при низьких температурах	
Панасенко Н.В., Братенко М.К., Вовк М.В.	75
Синтез 2-(піразол-4-іл)-2,3-дигідро-4 <i>H</i> -1,3-бензотіазин-4-онів	

Тевтуль Я.Ю.	78
«Зелена» електрохімія – можливості і перспективи	
Воробець М. М.	85
Вплив компонентів розчину для фінішної хімічної обробки на величину електродного потенціалу Si-пластин	
Чорноус В.О., Мельник О.Я., Куцик Р.В., Вовк М.В.	90
Синтез і протимікробна активність нових 3-(імідазол-5-іл)-1-арил-2-пропен-1-онів і отриманих на їх основі 1 <i>n</i> -піразолінів	
Кобаса І.М., Цимбалюк В.В., Панімарчук О.І.	97
Зв'язок між фотокаталітичними, каталітичними, магнітними і електричними властивостями системи TiO ₂ -WO ₃	
Коров'янка О.О., Наконечний І.Й., Щербак Л.П., Фочук П.М.	102
Виявлення впливу термодинамічних умов відпалу на дислокаційну структуру кристалів CdTe селективним травленням	
Світовий В.М., Жиляк І.Д.	110
Дослідження вмісту важких металів у чорноземі опідзоленому та пшениці озимій методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES)	

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 – А4 (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:
$$RH + O_2 \rightarrow R^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \text{Tab} \quad (1)$$
- 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).

ВПЛИВ ПРИРОДИ ІОНА МЕТАЛУ 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.

Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів - досить ефективні інгібітори радикально-ланцюгових процесів [1-3]. Як основний метод оцінки їх антиоксидантних властивостей використана реакція розкладу гідропероксиду кумену. Таким методом досліджені антиоксидантні властивості деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, стрептоциду і власне тіосемікарбазонів як лігандів [4-7].

Проте одержані результати неповні та характеризують антиоксидантні властивості досліджених речовин тільки у реакціях розкладу гідропероксидів і виродженого розгалуження ланцюгів, тобто на стадії розвиненого процесу окиснення органічних речовин. Тому необхідно провести подібні дослідженнями з використанням інших методів і порівняти їх з результатами розкладу гідропероксидів у присутності ймовірних антиоксидантів. Для цього використаний волюмометричний метод [8].

Еталонними ініціаторами для проведення випробувань і визначення швидкостей реакцій служили при окисненні кумену динітрил азоізомаляної кислоти (2,2-азо-біс-ізобутиронітрил, АІБН).

Швидкість окиснення кумену, ініційованого АІБН, описується рівнянням:

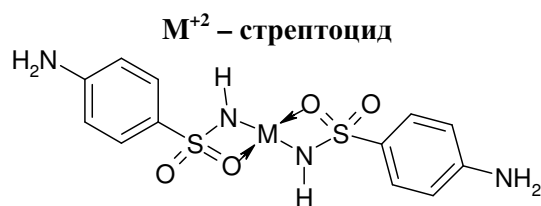
$$W_{ок} = (k_2 / \sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i}$$

де [RH] – концентрація кумену; $W_i = k_i [АІБН]$ – швидкість ініціювання. Величину k_i розраховують за даними [9].

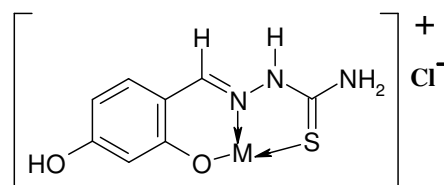
Експериментально визначивши швидкість поглинання кисню, за допомогою наведеного рівняння розраховують співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгу (величину $k_2 / \sqrt{k_6}$), яка і є кількісною характеристикою антиоксидантної активності.

Ініційоване АІБН окиснення кумену проводили у суміші з диметилформамідом (ДМФА) ($V_{кумен}:V_{ДМФА}=1:1$). Необхідність використання змішаної системи кумен – ДМФА обумовлена тим, що металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду у вуглеводнях не розчиняються.

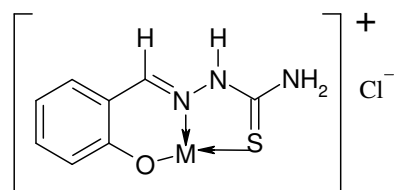
Використані такі металоорганічні комплекси:



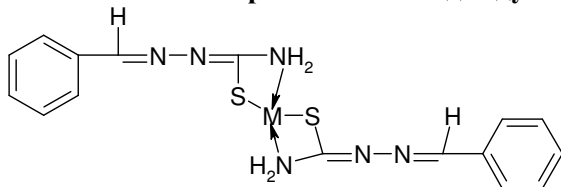
M^{+2} – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду



M²⁺ – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду



M²⁺ – тіосемікарбазон бензальдегіду



M²⁺ = Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺.

Типова кінетична крива поглинання кисню в умовах ініційованого окиснення кумену має прямолінійний характер (рис. 1).

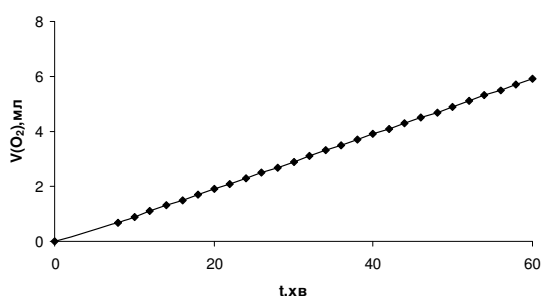


Рис. 1. Кінетична крива поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену у присутності комплексу Cu²⁺-стрептоцид [Cu²⁺-стрептоцид]=1,0 · 10⁻² моль/л. T = 363 К, [АІБН] = 2 · 10⁻² моль/л, V_{кумол} = V_{ДМФА} = 7,5 мл

Швидкість поглинання кисню знаходили за тангенсом кута нахилу експериментальної прямої залежності об'єму поглиненого кисню від часу (рис. 1).

Нами досліджено ініційоване АІБН окиснення кумену у суміші з ДМФА у присутності металоорганічних комплексів Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ та Ni²⁺ зі стрептоцидом, з тіосемікарбазонами бензальдегіду, саліцилового альдегіду та 2,4-дигідроксибензальдегіду. На основі одержаних експериментальних даних розрахована швидкість поглинання кисню і швидкість окиснення. Результати наведені на рис. 2 – 5.

Як видно з рис. 2 – 5, характер зміни швидкості поглинання кисню, тобто швидкості окиснення кумену, для всіх використаних комплексів схожий. Зі збільшенням концентрації комплексів швидкість погли-

нання кисню спочатку зменшується, а далі практично не змінюється. Концентрацію металоорганічних комплексів змінювали у межах (1÷15) · 10⁻³ моль/л.

Такий характер зміни швидкості поглинання кисню від концентрації комплексу типовий для інгібіторів вільно – радикальних реакцій [10].

Одержані кінетичні прямі можна умовно поділити на два періоди: період суттєвого зниження швидкості окиснення при збільшенні концентрації комплексу, і період, коли швидкість поглинання кисню мало залежить від концентрації добавки.

Характер зміни швидкості окиснення кумену в обох періодах залежить як від природи металу, так і від природи ліганду.

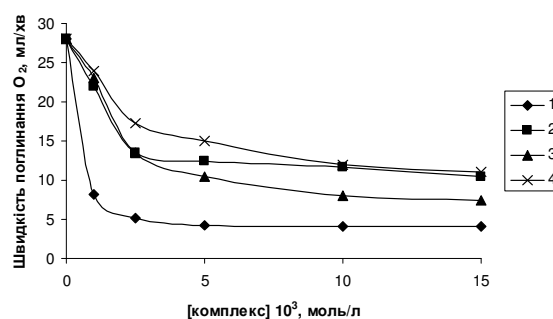


Рис. 2. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену у розчині ДМФА від концентрації стрептоцидових комплексів перехідних металів T = 363 К, [АІБН] = 2 · 10⁻² моль/л, V_{кумол} = V_{ДМФА} = 7,5 мл 1 – Cd²⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Mn²⁺, 4 – Ni²⁺

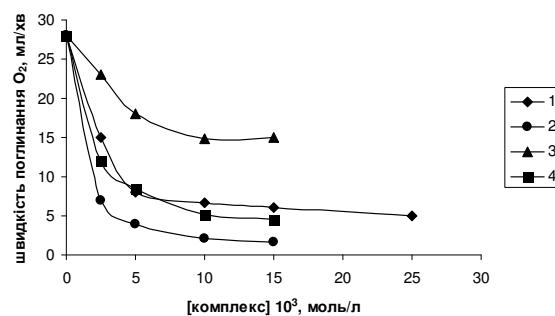


Рис. 3. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену концентрації комплексів перехідних металів з тіосемікарбазоном бензальдегіду T = 363 К, [АІБН] = 2 · 10⁻² моль/л, V_{кумол} = V_{ДМФА} = 7,5 мл 1 – Cd²⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Mn²⁺, 4 – Ni²⁺

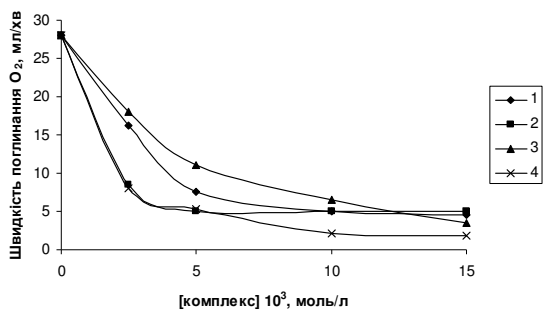


Рис. 4. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену від концентрації комплексів перехідних металів з тіосемікарбазоном саліцилового альдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$,
 $V_{\text{кумол}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$
 1 – Cd^{2+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Mn^{2+} , 4 – Ni^{2+}

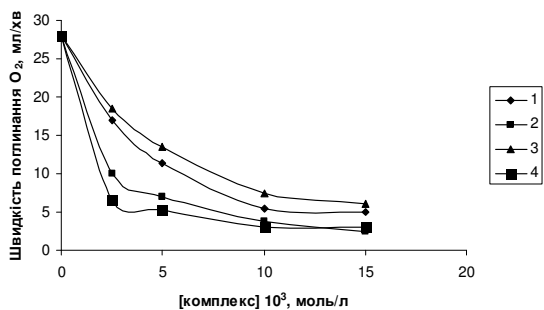


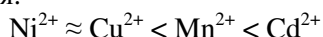
Рис. 5. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену від концентрації комплексів перехідних металів з тіосемікарбазоном 2,4-дигідроксибензальдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$,
 $V_{\text{кумол}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$
 1 – Cd^{2+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Mn^{2+} , 4 – Ni^{2+}

У випадку використання стрептоцидових комплексів сповільнююча дія введених добавок у початковому періоді збільшується у такому ряду:



Отже, антиоксидантні властивості найбільше виражені у сполуки Cd^{2+} -стрептоцид.

У стаціонарному періоді цей ряд дещо змінюється:



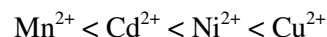
Однак найвищою сповільнюючою дією володіє комплекс Cd^{2+} -стрептоцид.

Зауважимо, що мінімальна концентрація комплексу, за якої швидкість окиснення вже не змінюється, також залежить від природи металу (рис. 2). При використанні Cd^{2+} -стрептоцид і Cu^{2+} -стрептоцид комплексів швидкість окиснення кумену зменшується при збільшенні їх концентрації до $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Подальше підвищення концентрації добавки вже не впливає на швидкість

процесу. У випадку Ni^{2+} і Mn^{2+} -комплексів подібне спостерігається за концентрації добавок $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ (рис. 2).

При використанні комплексів метал-тіосемікарбазон бензальдегіду характер зміни антиоксидантної активності в обох періодах процесу залишається незмінним (рис. 3).

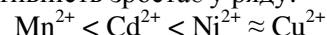
Сповільнююча дія комплексів на основі тіосемікарбазону бензальдегіду зростає у ряду:



Найвищою антиоксидантною активністю володіє комплекс Cu^{2+} -тіосемікарбазон бензальдегіду.

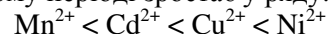
У цьому випадку настання стаціонарного періоду для всіх добавок відбувається за однакової концентрації металокомплексу ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) (рис. 4).

У випадку використання комплексів з тіосемікарбазоном саліцилового альдегіду (рис. 5) вплив природи металу проявляється тільки у початковому періоді. Антиоксидантна активність зростає у ряду:

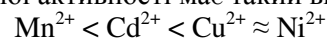


У стаціонарному періоді сповільнююча дія всіх комплексів, за винятком Ni^{2+} -тіосемікарбазона саліцилового альдегіду, майже однакова. Зауважимо, що концентрація комплексу, починаючи з якої швидкість окиснення стає незмінною, залежить від природи металу: $\text{Cu}^{2+} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $\text{Cd}^{2+} - 10 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $\text{Ni}^{2+} - 10 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $\text{Mn}^{2+} - 15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Тобто, чим вища сповільнююча дія комплексу, тим за нижчої його концентрації настає стаціонарний період.

При використанні комплексів на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду (рис. 5) характер зміни антиоксидантної активності в обох періодах залишається майже незмінним, але дещо інакший, ніж у випадку комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду і саліцилового альдегіду. Антиоксидантна активність комплексів перехідних металів на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду у початковому періоді зростає у ряду:



Для стаціонарного періоду ряд антиоксидантної активності має такий вигляд:



Стаціонарний період процесу спостерігається при концентрації комплексів $\geq 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

Отже, при використанні металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів

бензальдегіду, саліцилового альдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду характер зміни їх антиоксидантної активності залишається практично незмінним, незалежно від природи ліганду, а сама сповільнююча дія залежить від природи центрального іона в комплексі.

Антиоксидантну здатність використаних комплексів ми порівняли з електронною будовою центрального іона. Виявлена така закономірність. При використанні стрептоцидових комплексів максимальну активність проявляють комплекси, центральний іон яких має заповнений ($Cd^{2+}-3d^{10}$), або напівзаповнений ($Mn^{2+}-3d^5$) d-підрівень попереднього електронного рівня. Мінімальною сповільнюючою дією володіють комплекси, центральний іон яких має незавершений d-підрівень ($Ni^{2+}-3d^8$, $Cu^{2+}-3d^9$). У випадку використання металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазону ароматичних альдегідів вказана вище залежність змінюється на протилежну. Максимальну активність проявляють комплекси, в яких центральний іон має незавершений d-підрівень попереднього електронного рівня.

Далі проведено порівняння результатів досліджень з ініційованого АІБН окиснення кумену у присутності вказаних металокомплексів з результатами досліджень, отриманих при розкладі гідропероксиду кумену (ГПК) у присутності таких же добавок [1-5]. Результати наведені на рис. 6 - 9.

Зауважимо, що на відміну від ініційованого окиснення кумену, де всі мідні комплекси проявляють антиоксидантні властивості, при розкладі ГПК останні - досить ефективні каталізатори даного процесу [1,2,4]. У випадку використання комплексу Cu^{2+} -стрептоцид кінетика розкладу ГПК описується кінетичним рівнянням [11]:

$$W = k_0[ГПК] + k[ГПК] \cdot [Cu^{2+}\text{-стрептоцид}]^{0,5}$$

При використанні мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду, саліцилового альдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду - кінетичне рівняння має вигляд [11]:

$$W = k_0[ГПК] + k[ГПК] \cdot [Cu^{2+}\text{-тіосемікарбазон альдегіду}]$$

Такий різний характер дії мідних комплексів зумовлений, на нашу думку, тим, що на початкових стадіях ініційованого окиснення гідропероксид кумену відсутній. У системі присутні вільні радикали, утворені з ініціатора, і радикали R^\bullet і RO_2^\bullet , утворені з кумену. З цими радикалами взаємодіють мідні

комплекси. При розкладі гідро пероксиду, крім реакції з вільними радикалами, можлива взаємодія мідних комплексів з молекулами ГПК, що призводить до прискорення його розкладу. Можливо, це і є причиною того, що у різних процесах одні й ті ж добавки володіють різними властивостями.

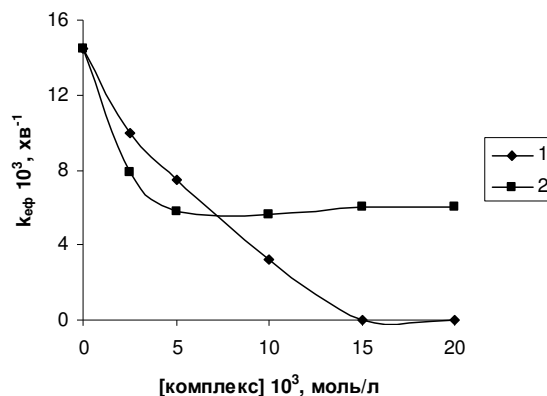


Рис. 6. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал-стрептоцид. T=363K, [ГПК]=0,10 моль/л, розчинник - ДМФА
1 - Cd²⁺, 2 - Mn²⁺

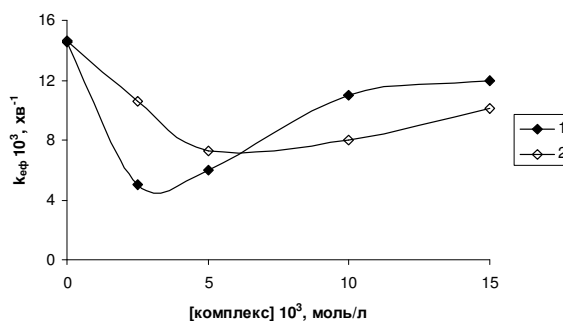


Рис. 7. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал-тіосемікарбазон бензальдегіду; T = 363 K, [ГПК] = 0,12 моль/л
1 - Cd²⁺, 2 - Mn²⁺

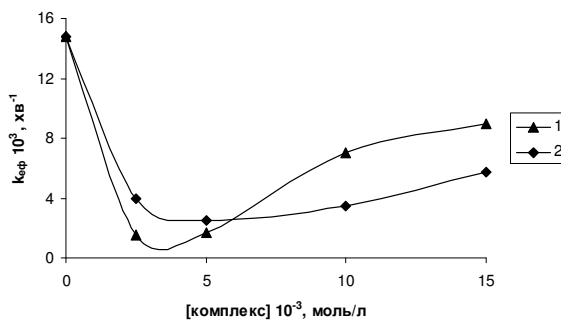


Рис. 8. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал-тіосемікарбазон саліцилового альдегіду
T = 363 K, [ГПК] = 0,12 моль/л
1 - Cd²⁺, 2 - Mn²⁺

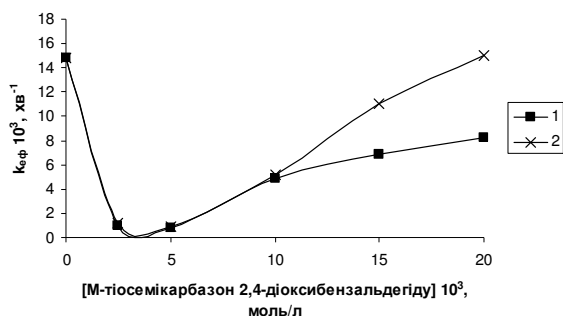


Рис. 9. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал–тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[ГПК] = 0,12 \text{ моль/л}$
 1 – Cd^{2+} , 2 – Mn^{2+}

На рис. 6 наведена залежність ефективності константи розкладу ГПК від концентрацій Cd^{2+} - і Mn^{2+} - комплексів на основі стрептоциду.

Наведені залежності мають характер обернених кривих насичення. Це вказує на те, що використанні комплекси не здатні до суттєвого прискорення розкладу ГПК, і можна порівнювати одержані результати для всього концентраційного інтервалу.

Для металоорганічних комплексів на основі стрептоциду при ініційованому окисненні кумену у всьому інтервалі концентрацій антиоксидантна здатність кадмієвого комплексу завжди вища, ніж манганового (рис. 2). При розкладі ГПК відповідність з волюмометричним методом спостерігається тільки при концентраціях комплексів, вищих за $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 6). При нижчих концентраціях сповільнююча дія манганового комплексу вища, ніж кадмієвого (рис. 6, розклад ГПК). Отже, при використанні стрептоцидових комплексів спостерігається лише часткова кореляція між результатами досліджень волюмометричним методом і розкладу ГПК.

Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів при підвищенні їх концентрації у процесі розкладу ГПК спочатку знижують $k_{\text{эф}}$, а потім має місце зростання величини ефективної константи за рахунок каталізу розкладу гідропероксиду (рис. 7 – 9). Тому для порівняння використаємо початкові ділянки кривих, поданих на рис. 7 – 9.

При порівнянні результатів, поданих на рис. 3 і рис. 7, рис. 4 і рис. 8, видно, що має

місце повна відповідність між результатами ініційованого окиснення кумену і розкладу ГПК у присутності металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду і саліцилового альдегіду. За результатами обидвох методів антиоксидантна активність комплексів Cd^{2+} , вище, ніж комплексів Mn^{2+} .

У випадку використання металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду також має місце кореляція результатів, одержаних різними методами. У реакції розкладу ГПК антиоксидантна активність комплексів кадмію і мангану однакова (рис. 9). Для ініційованого окиснення кумену антиоксидантна здатність комплексів Mn^{2+} і Cd^{2+} досить близька, хоча для Cd^{2+} -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду вона дещо вища, ніж для відповідного комплексу Mn^{2+} (рис. 5).

Отже, використання ініційованого окиснення кумену і розкладу ГПК для визначення антиоксидантної здатності комплексів на основі стрептоциду та тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів дає близькі результати. Зокрема, для Cd^{2+} і Mn^{2+} комплексів спостерігається практично повна кореляція антиоксидантної активності.

Далі за допомогою рівняння:
 $W_{\text{ок}} = (k_2 / \sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i}$ розрахована величина $k_2 / \sqrt{k_6}$ для всіх використаних комплексів. Результати наведені в таблиці.

Одержана величина $k_2 / \sqrt{k_6}$ дозволяє кількісно оцінити і порівняти антиоксидантну здатність досліджених комплексів.

Як видно з таблиці, найвищою антиоксидантною здатністю володіють такі комплекси: Cu^{2+} -тіосемікарбазон бензальдегіду, Ni^{2+} -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду, Ni^{2+} -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду, Cu^{2+} -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду, Cd^{2+} -стрептоцид.

Можна зробити висновок, що іон металу сам бере участь у реакції обриву ланцюгу або внаслідок відмінності в електронній будові по-різному впливає на реакційну здатність функціональних груп (іміно-, аміно-, гідроксильної), які взаємодіють з вільними радикалами. Для конкретніших висновків необхідні додаткові дослідження.

Таблиця

Значення величини $k_2/\sqrt{k_6}$ залежно від природи іона металу в металоорганічному комплексі в ініційованому окисненні кумену.

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

№ п/п	Назва комплексу	Швидкість поглинання кисню, мл/хв	Швидкість окиснення, $10^2 \text{ моль/л}\cdot\text{хв}$	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^7$
1	Cd ²⁺ –стрептоцид	4,15	1,24	1,04
2	Cu ²⁺ –стрептоцид	11,7	3,48	2,94
3	Mn ²⁺ –стрептоцид	8	2,38	2,01
4	Ni ²⁺ –стрептоцид	12	3,57	3,01
5	Cd ²⁺ –тіосемікарбазон бензальдегіду	6,7	1,99	1,68
6	Cu ²⁺ –тіосемікарбазон бензальдегіду	2,1	0,63	0,53
7	Mn ²⁺ –тіосемікарбазон бензальдегіду	14,8	4,40	3,72
8	Ni ²⁺ –тіосемікарбазон бензальдегіду	5,2	1,55	1,31
9	Cd ²⁺ –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5	1,49	1,26
10	Cu ²⁺ –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5	1,49	1,26
11	Mn ²⁺ –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	6,5	1,93	1,63
12	Ni ²⁺ –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,1	0,63	0,53
13	Cd ²⁺ –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	5,5	1,64	1,38
14	Cu ²⁺ –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	3,8	1,13	0,95
15	Mn ²⁺ –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	7,5	2,23	1,88
16	Ni ²⁺ –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	3,1	0,92	0,78
17	AIBN	28	8,33	7,03

Експериментальна частина

Досліди проводили в термостатованій комірці з магнітною мішалкою при 363 К. У під'єднану до манометричної установки комірку вносили наважку ініціатора АІВН, 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-азобіс-ізобутиронітрил, який очищали перекристалізацією. Кумен і диметилформамід очищали за методикою [12]. Металоорганічні комплекси

одержували й доводили їх тотожність за методиками, описаними у [13, 14].

Висновки

1. Дослідженням ініційованого АІВН окиснення кумену у сімшії з диметилформамідом у присутності металоорганічних комплексів на основі стрептоциду і тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів встановлено, що останні проявляють антиоксидантні властивості. Розраховано співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгу $k_2/\sqrt{k_6}$.
2. Антиоксидантна здатність металоорганічних комплексів залежить від природи

центрального іона. У випадку стрептоцидових комплексів максимальною сповільнюючою дією володіють сполуки Cd^{2+} , а серед комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів – сполуки Cu^{2+} і Ni^{2+} .

3. Порівняння експериментальних даних з антиоксидантної активності металоорганічних комплексів, отриманих волюмометричним методом і при вивченні кінетики розкладу гідропероксиду кумену показало повну відповідність отриманих результатів.

Список літератури

1. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену в присутності металоорганічних комплексів перехідних металів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів/Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С.//Наук. вісник Черн. ун-та. – 2006. – Вип. 307. – С. 70 – 74.
2. Андрійчук Ю.М. Дослідження тіосемікарбазонів 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.
3. 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.
4. 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.
5. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів/ Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мосіндз В.О.//Наук. вісник Черн. ун-та. – 2008. – Вип. 422. – С. 6 – 10.
6. Андрійчук Ю.М. Тіосемікарбазони 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.
7. Лявинець О.С. Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів –інгібітори розкладу гідропероксиду кумену / Лявинець О.С., Андрійчук Ю.М.//Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 27–30.
8. Антоновський В.Л. Физическая химия органических пероксидов / Антоновський В.Л., Хурсан С.Л. – Москва.: Академкнига, 2003. – 391с.
9. 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.
10. Ковтун Г.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений / Ковтун Г.А., Плужников В.А. – Киев: Наукова думка, 1995. – 296 с.
11. Андрійчук Ю.М. Вплив природи ліганда на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду/Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мерендел Д.Ю.//Наук. вісник ЧНУ– 2013. – Вип. 658. – С. 7–16.
12. Гордон А. Спутник химика./ Гордон А., Форд Р. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
13. 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.
14. 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., Duka V.V.

INFLUENCE OF METAL ION 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+} and Ni^{2+} complexes with thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptosid have been investigated in initiated oxidation of cumene by volumetric method. The rate of oxygen absorption in initiated cumene oxidation was determined. The ratio of constants 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 decomposition of hydroperoxide of cumene in the presence of these additives. Correlation of results obtained by different methods is founded.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ІНТЕНСИВНІСТЬ МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У КОНЦЕНТРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗНОГО ПОРОШКУ

Досліджено вплив природи дисперсійного середовища (вода, органічні полярні й неполярні) на інтенсивність процесів міжчастинкової взаємодії в концентрованих дисперсних системах синтетичного алмазного порошку. За зміни дисперсійного середовища від води до органічних середовищ в системах, відбувається зменшення енергії взаємодії між частинками, що призводить до збільшення їх седиментаційної і агрегативної стійкості.

Результати досліджень рекомендовано враховувати під час здійснення низки технологічних процесів із використанням концентрованих дисперсних систем.

Ключові слова: дисперсійне середовище, інтенсивність міжчастинкової взаємодії, реологічні константи, синтетичний алмазний порошок.

Вступ

Перспективний напрям застосування вторинних енергоносіїв – створення на їх основі рідкого, усередненого за складом суспензійного палива. Дисперсійне середовище композиційного вуглецевого палива складається із рідких продуктів піролізу полімерних відходів та нафтошламів, які є відходами і їх склад не регламентується. Це зумовлює наявність у суміші широкого спектру органічних сполук, як полярних так і неполярних. Основні характеристики дисперсних систем (в'язкість, седиментаційна стійкість) визначаються властивостями структури, яка в них реалізується, тобто безпосередньо залежать від характеристик дисперсійного середовища [1-3]. Вугільні суспензії – складні фізико-хімічні системи, властивості яких визначаються рядом факторів – природою дисперсійного середовища, станом поверхні і природою частинок дисперсної фази. Це зумовлює необхідність проведення досліджень на модельних системах. Зручний об'єкт для модельних досліджень – суспензії синтетичного алмазного порошку, поверхня частинок якого має мозаїчний характер, як і частинок вугільної складової [4–6].

Методика експерименту

Об'єктом дослідження обрані гідросуспензії синтетичного алмазного порошку. Досліджували взаємодію фракцій із середніми радіусами частинок 12 мкм (дрібні частинки) і 28 мкм (великі частинки). Гранулометричний склад подано на рис. 1. Об'ємна частка дисперсної фази (ϕ) дорівнювала 0,059 і 0,086. У полідисперсних системах співвідношення

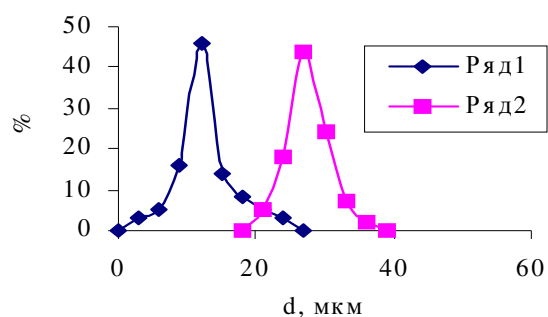


Рис. 1. Гранулометричний склад дисперсій СА порошку: 1 – дрібна фракція (Д); 2 – крупна фракція (К);

великої та дрібної фракції задавалося 1:1 ($\phi = 0,059$) і 1:2 ($\phi = 0,086$). Досліджували процеси міжчастинкової взаємодії у різних дисперсійних середовищах: *полярних* – вода, метанол, етанол, пропаном, ізопропанол, бутанол, пентаном; *неполярних* – бензол, толуол.

Розмір частинок дисперсної фази – один із головних факторів, які визначають агрегативну і седиментаційну стійкість дисперсної системи, а також їх зміну в залежності від природи дисперсійного середовища. Виділення монофракцій та їх гранулометричний склад визначали шляхом проведення седиментаційного аналізу. Седиментаційний аналіз, урахувавши густину дисперсної фази, проводили в 3 % розчині гліцерину.

Інтенсивність міжчастинкової взаємодії в концентрованих системах визначали за зміною їх реологічних властивостей. В якості критерію інтенсивності контактних взаємодій в концентрованих системах застосовували

добуток коефіцієнтів $m\beta$, які входять до рівняння Ейнштейна [7,8]:

$$\eta = \eta_0 e^{\alpha\phi}, \text{ де}$$

η - в'язкість дисперсної системи;

η_0 - в'язкість дисперсійного середовища;

α - параметр, який характеризує взаємодію частинок між собою та середовищем;

ϕ - об'ємна частка дисперсної фази.

Параметр α характеризує взаємодію часток дисперсної фази між собою і дисперсійним середовищем і залежить від швидкості зрушення й від співвідношення швидкостей зрушення γ . Показано, що можна характеризувати систему залежністю параметра α від співвідношення швидкостей зрушення, оскільки в цьому випадку цей параметр буде пов'язаний функціональною залежністю з безрозмірною величиною γ . Коефіцієнти, що входять в цю залежність, характеризують зв'язок параметра α не з певною фізичною величиною, а зі зміною зовнішньої дії на систему. Ця залежність описується рівнянням [7]:

$$\gamma = D/D_{\max}; \alpha = \beta(\gamma)^{-m},$$

де m і β константи для конкретного експерименту, значення яких визначається природою часток дисперсної фази, сумарною енергією їх взаємодії між собою і середовищем. Обидві константи характеризують один і той же процес, пов'язаний з міжчастинковими взаємодіями, а їх добуток характеризує інтенсивність цієї взаємодії.

Результати й обговорення

Інтенсивність взаємодії частинок в системі, віднесена до одиниці об'ємної частки дисперсної фази зменшується в міру збільшення концентрації твердого (рис. 2–4). Ця залежність спостерігається як для монодисперсних, так і полідисперсних систем. Цей ефект свідчить про те, що у процесах структуроутворення в дисперсних системах лише певна частка частинок дисперсної фази розташовуються у вузлах структури. Інші розміщуються в комірках між вузлами і безпосередньої участі в структуроутворенні не приймають. Тобто в дисперсній системі встановлюється динамічна рівновага між частинками, що знаходяться у каркасі структури та «вільними» частинками, які розташовані у міжструктурному просторі:

Дисперсні частинки (структурний вузол)

↔ Дисперсні частинки (між структурний простір).

Частинки, що знаходяться у міжструктурному просторі також приймають участь у процесах міжчастинкової взаємодії, забезпечуючи фіксовану відстань між вузлами, але визначаючи роль відіграють частинки, що утворили у дисперсній системі просторову сітку. Цей ефект можна використати для пояснення причин стійкості дисперсних систем різної природи лише у певному, строго визначеному діапазоні концентрацій дисперсної фази. Наприклад водовугільні системи мають велику стійкість при концентрації дисперсної фази $59 \div 61$ % (мас). За менших концентрацій системи мають меншу в'язкість, але швидко і незворотно розшаровуються. Для більших концентрацій у системі експоненціально збільшується в'язкість, втрачаючи стійкість до зовнішніх впливів. Імовірно після досягнення вказаної концентрації існує достатня кількість частинок щоб повністю заповнити «вузли» структури. Подальше їх збільшення не призводить до утворення нових координаційних зв'язків. Розташовуючись у міжструктурному просторі такі частинки збільшують навантаження на структуру.

Інтенсивність міжчастинкової взаємодії під час зменшення розмірів частинок збільшується, що зумовлено як збільшенням концентрації частинок в одиниці об'єму, так і зменшенням маси частинок, що полегшує процес їх фіксацію у вузлах просторової структури, що реалізується в дисперсній системі.

В полідисперсних системах інтенсивність міжчастинкової взаємодії більше ніж у монодисперсних. Цей ефект обумовлений досягненням більш щільної упаковки в структурах, що реалізуються в полідисперсних системах.

Наявність в системі частинок різного розміру призводить до зміни інтенсивності міжчастинкових взаємодій, що дозволяє шляхом регулювання гранулометричного складу твердої фази цілеспрямовано змінювати властивості концентрованих суспензій.

При переході від води до органічних полярних середовищ (метанол – етанол – пропанол – ізопропанол – бутанол – пентанол) (рис. 2,3,4) відбувається зменшення інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах. Виявлено різкий стрибок значень реологічних коефіцієнтів при переході «вода – спирти» (більше ніж на 10 %) з поступовою стабілізацією їх значень. В ряду спиртів чисельне значення добутку реологічних коефіцієнтів на кожен додаткову метильну групу у радикалі значен-

ня зменшується на 2,5÷3 %. З нашої точки зору зменшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії при переході вода – спирт зумовлено більшою змочуваністю поверхні частинок синтетичного алмазнопорошку спиртами. Гідрофобні ділянки поверхні частинок у воді ускладнюють утворення суцільної сольватної оболонки, що збільшує імовірність ефективного зіткнення частинок дисперсної фази з утворенням седиментаційно нестійких агрегатів частинок. У органічних дисперсійних середовищах утворюється більш стійка структура, елементи якої надійно фіксуються на відстанях, яка запобігає їх взаємодії та

наступної агрегації. Відстань між частинками підтримується за рахунок сольватних оболонок, які утворюються на їх поверхні; міжчастинна взаємодія, головним чином, зумовлена дією молекулярної складової розклинюючого тиску. У таких системах більш дрібнодисперсні частинки імовірніше за все фіксуються у просторі між крупними частинками, запобігаючи безпосередньому контакту між ними. Разом з тим їх наявність збільшує стійкість самої системи за рахунок досягнення більш щільного пакування частинок.

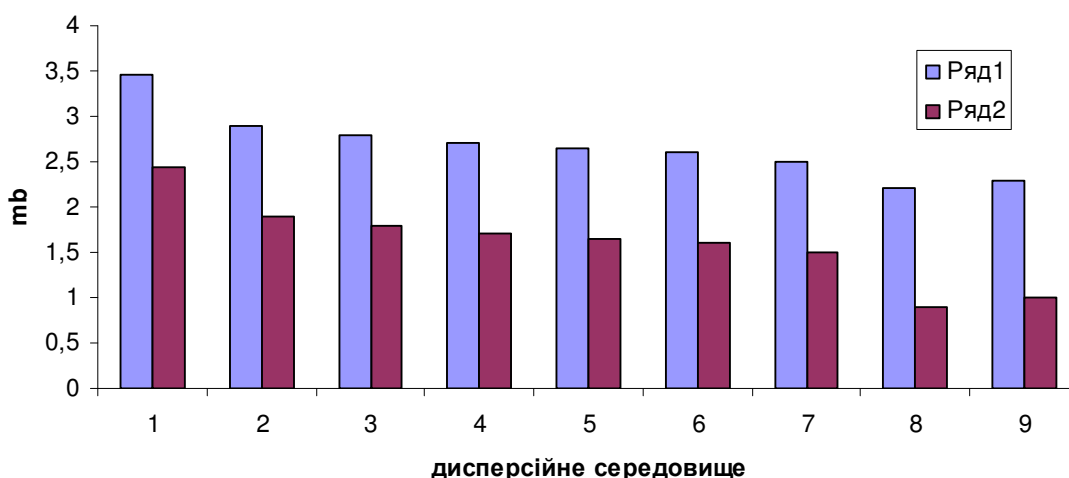


Рис. 2. Залежність добутку реологічних коефіцієнтів $m\beta$ суспензій синтетичного алмазного порошку, що містять крупну фракцію (СА(К)) з об'ємною часткою дисперсної фази $\varphi = 0,059$ (1) та $\varphi = 0,086$ (2) на основі: 1 – вода, 2 – метанол, 3 – етанол, 4 – пропанол, 5 – ізопропанол, 6 – бутанол, 7 – пентанол, 8 – бензин, 9 – толуен.

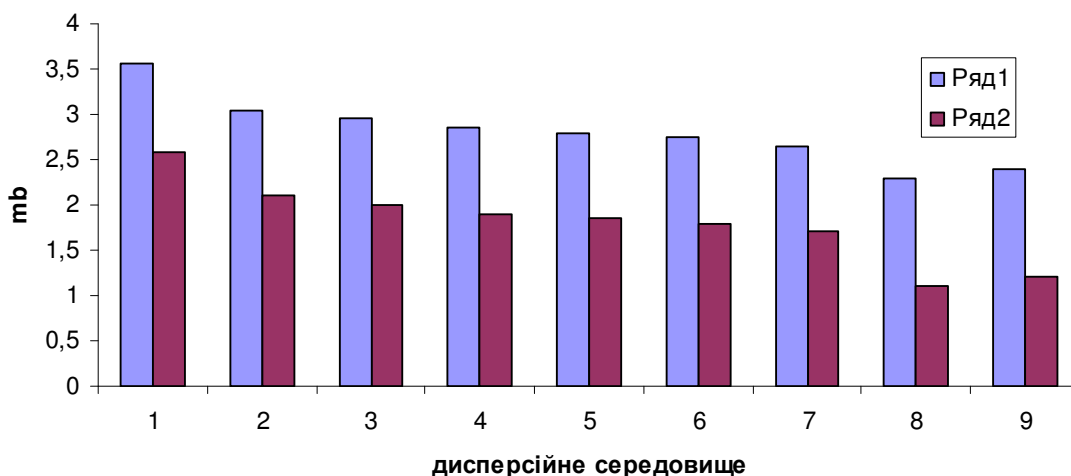


Рис. 3. Залежність добутку реологічних коефіцієнтів $m\beta$ суспензій синтетичного алмазного порошку, що містять дрібну фракцію (СА(Д)) з об'ємною часткою дисперсної фази $\varphi = 0,059$ (1) та $\varphi = 0,086$ (2) на основі: 1 – вода, 2 – метанол, 3 – етанол, 4 – пропанол, 5 – ізопропанол, 6 – бутанол, 7 – пентанол, 8 – бензин, 9 – толуен.

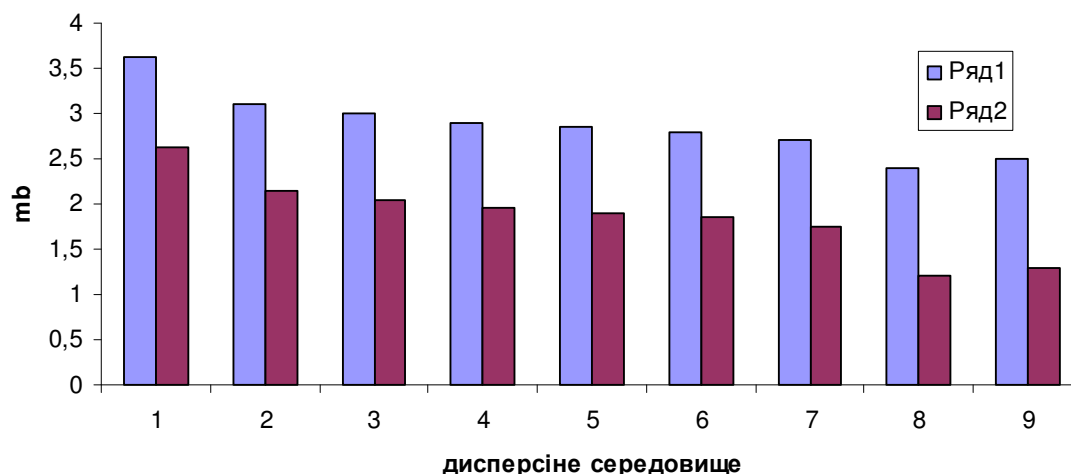


Рис. 3. Залежність добутку реологічних коефіцієнтів $m\beta$ суспензій синтетичного алмазного порошку, що містять суміш крупної і дрібної фракцій (СА(К+Д)) з об'ємною часткою дисперсної фази $\varphi = 0,059$ (1) та $\varphi = 0,086$ (2) на основі: 1 – вода, 2 – метанол, 3 – етанол, 4 – пропанол, 5 – ізопропанол, 6 – бутанол, 7 – пентанол, 8 – бензин, 9 – толуен.

У органічних неполярних середовищах (бензен, толуен) порівнянно із спиртами (рис. 2,3,4) відбувається подальше зменшення інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах, що є наслідком утворення на поверхні частинок суцільної сольватної оболонки за рахунок більшої змочуваності поверхні частинок. Відстань між частинками збільшується, енергія їх взаємодії відповідно зменшується. Разом з тим в таких системах значно зменшується електростатична складова розклинюючого тиску. Стійкість дисперсних систем визначається, головним чином, адсорбційною складовою. Фіксація більш дрібнодисперсних частинок також відбувається у просторі між крупними частинками, запобігаючи безпосередньому контакту між ними. Разом з тим їх наявність збільшує стійкість самої системи за рахунок досягнення більш щільного пакування частинок.

Отже, можна стверджувати, що в дисперсних системах, частинки дисперсної фази яких мають мозаїчну або гідрофобну поверхню, при переході від води до органічних дисперсійних середовищ (як полярних так і не полярних) відбувається зменшення енергії взаємодії між частинками, що призводить до збільшення їх седиментаційної і агрегативної стійкості.

Висновки

В концентрованих дисперсних системах синтетичного алмазного порошку питома

інтенсивність міжчастинкової взаємодії зменшується під час збільшення вмісту дисперсної фази. Це зумовлене процесами конкуренції між частинками під час утворення координаційних зв'язків між елементами структури дисперсної системи. Полідисперсні системи характеризуються, порівняно з монодисперсними, більшою інтенсивністю міжчастинкової взаємодії та стійкістю, що зумовлено досягненням більш щільного пакування частинок дисперсної фази. Інтенсивність міжчастинкової взаємодії у органічних полярних середовищах суттєво менша (більше ніж на 10 %), ніж у водному середовищі. У гомологічному ряду спиртів чисельне значення добутку реологічних коефіцієнтів на кожну додаткову метильну групу у радикалі зменшується на $2,5 \pm 3\%$. Інтенсивність міжчастинкової взаємодії у органічних неполярних середовищах мінімальна, що зумовлено утворенням на поверхні частинок суцільної сольватної оболонки за рахунок більшої змочуваності поверхні частинок синтетичного алмазного порошку.

Список літератури

1. Коллоидно-химические основы наноауки / Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг. – К.: Академперіодика. – 2005. – 466 с.
2. Дерягин Б.В. Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.К. Чураев // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34., №2. – С.151-158.
3. Дерягин П.В. Поверхностные силы /

- Дерягин П.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. – М.: Наука, 1986. – 240 с.
4. 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.
 5. Решетняк А.А. Эффективность развития топливноэнергетического комплекса Украины. – К: Наукова думка, 1991. – 124 с.
 6. Гамера А.В. Взаимодействие частиц различной дисперсности в гидросуспензиях синтетического алмазного порошка /А.В. Гамера, С.Д. Борук, А.С. Макаров, В.А. Завгородний // Сверхтвердые материалы – № 2. – 1999 – С.59–62.
 7. Слипенюк Т.С. Флокуляция глинисто-солевых суспензий / Т.С. Слипенюк, В.И. Ватаманюк, В.П. Руди, С.Д. Борук // Журн. прикладной химии – № 2 – –1989 – С. 410 – 413.
 8. Слипенюк Т.С. Влияние ПЭО и ПАА на процессы флокуляции в глинистой суспензии / Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, И.Н. Скрипский // УХЖ. – № 3 – 1991. – С. 264-268.

Summary

Boruk S. D.

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

INFLUENCE OF THE DISPERSE MEDIUM NATURE ON INTENSITY OF INTERPARTICLE INTERACTION IN HIGHLY CONCENTRATED SYSTEMS CONTAINING THE SYNTHETIC DIAMOND POWDER

An influence of different disperse medium types (water, organic polar and non-polar solvents) on intensity of interparticle interactions in the highly concentrated synthetic diamond systems has been investigated. For the changes of environment from water to the organic environments, there is reduction to energy of cooperation between particles, that results in the increase of them aggregative and sedimentation firmness.

Results of this investigation can be put into practice through various technologies where the highly concentrated disperse systems are used.

Key words: disperse medium, interparticle interaction intensity, rheological constants, synthetic diamond powder

© Борук С.Д., Водянка В.Р., Тевтуль Я.Ю., Вінклер І.А., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

НАПРЯМИ ЗМЕНШЕННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ПІД ЧАС ТРАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Проведені дослідження дозволяють науково обґрунтовано проводити подальший пошук ефективних інгібіторів розчинення металу в агресивних середовищах з метою зменшення техногенного забруднення на об'єкти довкілля. Показано, що здатність запропонованих інгібіторів утворювати комплексні сполуки з продуктами травлення металів дозволяє провести більш повне баромембранне очищення відпрацьованих розчинів від іонів важких металів (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

Ключові слова: екологічна безпека, корозія, вуглецеві сталі, мідь, латуні, травильні розчини, інгібітори, стічні води.

Вступ

Гальванічна індустрія є постійним і ефективним джерелом забруднення всієї сфери проживання людини – атмосфери, ґрунтів, природних вод. Вирішення екологічних питань в гальванічному виробництві направлено на охорону навколишнього середовища від дії різних агресивних речовин у вигляді газоподібних, рідких і твердих відходів, що утворюються під час роботи травильних і гальванічних ванн. Під час реалізації гальванічних процесів (у тому числі і травильних) забруднення шкідливими речовинами і шляхи їх попадання в навколишнє середовище різноманітні. Всі компоненти, що викидаються чи скидаються стають складовими, і причому агресивними частинами атмосфери та гідросфери [1, 2, 3, 4].

Антропогенне навантаження на природне середовище, що продукується гальванічними та травильними цехами на території України, підраховується сотнями тисяч тонн шкідливих речовин. Забруднюючи навколишнє природне середовище, травильні цехи наносять відчутні втрати іншим галузям народного господарства [1].

Сучасне гальванічне виробництво використовує значні кількості кольорових металів, солей, лугів, кислот і особливо багато чистої води. Реалізація традиційної технології травлення 1 м^2 поверхні металу супроводжується виносом робочих розчинів в промивні води, в залежності від ступеня складності деталей, в кількостях від 0,2 до 0,5 л. Це означає, що під час технологічної обробки 1 м^2 металічних покриттів в промивні води попадає біля $10\div 30$ г міді, заліза, нікелю тощо. Тоді як гранично-допустима концентрація цих металів в промивних водах складає від 0,006 до $0,015\text{ г/дм}^3$.

Сучасне традиційне гальванічне виробництво у всьому світі займає по екологічній небезпеці друге місце після експлуатації автомобілів [5].

В Україні, не дивлячись на деяке скорочення масштабів промислового виробництва, в зв'язку з утворенням великої кількості малих, кооперативних та приватних підприємств і товариств з обмеженою відповідальністю, що займаються металообробкою і використовують при цьому гальванічну технологію, ризик збільшення забруднення довкілля важкими металами та іншими шкідливими речовинами не зменшився.

На всіх підприємствах, де здійснюється технологічна обробка поверхні деталей зі сталей, міді та їх сплавів утворюються відпрацьовані розчини і промивні води, які містять сполуки Феруму та Купруму. Наприклад, сполуки Феруму у питній воді змінюють її органолептичні показники й, часто, роблять непридатною для споживання. Гранично-допустима концентрація іонів Fe^{3+} у водах водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористування дорівнює $0,5\text{ мг/л}$.

Вирішення екологічних проблем сучасних травильних цехів на нашу думку полягає у:

1) розробці високоефективних, екологічно безпечних та економічно вигідних розчинів травлення поверхні металів;

2) вдосконаленні методів очищення відпрацьованих розчинів; при цьому в міру можливості потрібно зменшувати ступінь скидання іонів важких металів в гідросферу та викидання газозабруднюючих речовин в атмосферу.

Щоб досягнути цієї мети для дослідження було обрано в якості інгібіторів органічні

сполуки, які містять в складі своєї молекули Нітроген- і Сульфур атоми. Відомо, що речовини, які містять у своєму складі такі атоми, повинні володіти хорошими адсорбуючими властивостями. Обрані речовини нетоксичні, дешеві та доступні.

У попередніх роботах [6-8] нами вивчено шляхи зменшення антропогенного навантаження на довкілля під час травлення поверхонь матеріалів металевих конструкцій.

А саме, приділено увагу використанню органічних інгібіторів, як одному з ефективних, універсальних і економічно доцільних способів зменшення розчинення поверхні металу в кислих середовищах. Досліджено вплив на екологічні та технологічні характеристики процесів травлення будови молекул інгібіторів з тіо-, або аміно функціональними групами. Вплив обраних речовин на характеристики проведення процесу технологічної обробки поверхні металу контролювали за двома групами показників: екологічні характеристики – питомі викиди нітроген оксидів у атмосферу; концентрація іонів металів у відпрацьованих розчинах; питомі об'єми відпрацьованих розчинів; швидкість розчинення металу; технологічні – якість обробки поверхні; втрата маси зразком; швидкість розчинення металу.

Було досліджено композицію речовин для обробки поверхні вуглецевих сталей, що містить два інгібітори: інгібітори 1-ої групи – бензолсульфокислота, сульфосаліцилова та сульфанілова кислоти; інгібітори 2-ої групи – тіосемікарбазид, ацетилсечовина, піримідон, сечовина, N-п-етоксіфенілсечовина.

Та здобуто позитивні результати на основі яких нами рекомендовано розчини для травлення поверхні вуглецевих сталей марки СТ 10 і СТ 3 таких складів:

Розчин №1 складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$)	– 200;
Нітратна кислота ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$)	– 120;
Сульфосаліцилова кислота	– 10;
Ацетилсечовина	– 2,0;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

Розчин №2 складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$)	– 200;
Нітратна кислота ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$)	– 120;
Сульфосаліцилова кислота	– 10;
Тіосемікарбазид	– 0,2;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

Поряд з цим, нами було вивчено здатність ряду похідних тіоамідів сповільнювати швидкість розчинення міді та її сплавів у базовому розчині травлення та полірування. Проведення науково-експериментальних досліджень та обґрунтування отриманих результатів дозволило зробити висновок, що найкращими інгібіторними і блискоутворюючими добавками є фенілтіосемікарбазид і тіосемікарбазид за концентрації 0,15 г/дм³.

Враховуючи експлуатаційні характеристики фенілтіосемікарбазиду та тіосемікарбазиду для полірування міді та її сплавів рекомендовано розчин такого складу:

Розчин №3 складу (г/дм³):

Фосфатна кислота ($\rho=1,834 \text{ г/см}^3$)	– 275;
Оцтова кислота ($\rho=1,049 \text{ г/см}^3$)	– 125;
Нітратна кислота ($\rho=1,340 \text{ г/см}^3$)	– 100;
Тіосемікарбазид	– 0,15;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

Проведені дослідження дозволили запропонувати склад розчинів впровадження яких для проведення технологічної обробки поверхні металів, дозволяє значно зменшити об'єми відпрацьованих розчинів. Разом з тим, концентрація забруднювачів (механічних домішок, сполук металів, аніонів кислот та інших) залишається незмінною.

Відомо, що забруднення довкілля сполуками важких металів і газозабруднюючими речовинами створює широкий спектр екологічних проблем. Це високотоксичні речовини, акумуляція яких в навколишньому середовищі призводить до порушення екологічної рівноваги і негативно впливає на умови проживання людей. Значна частина таких забруднень відбувається внаслідок діяльності машинобудівної промисловості.

Тому, нормування якості навколишнього середовища повинне здійснюватися з метою встановлення граничних норм впливу антропогенної діяльності, що гарантуватиме екологічну безпеку населення, збереження генофонду, забезпечуватиме раціональне використання і відновлення природних ресурсів в умовах інтенсивної господарської діяльності.

На підставі цього в нашій роботі було розроблено низку напрямків щодо скорочення викиду та скиду забруднюючих речовин у навколишнє природне середовище під час травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів.

Оскільки негативний вплив забруднювачів повітря на живі організми безпосередньо залежить не від обсягів викиду речовин в атмосферу, а від концентрацій, що утворюються в приземному шарі повітря, яким дихають люди, нами проведено обчислення концентрацій NO_x , що досягаються в приземному шарі повітря та визначено ширину санітарно-захисної зони травильних цехів під час використання класичних і рекомендованих нами технологій. Для цього використана сертифікована комп'ютерна програма Еол-Плюс.

З використанням цієї програми було виконано розрахунок концентрацій розсіювання нітроген оксидів в атмосферному повітрі, що утворюються внаслідок розсіювання під час травлення поверхні міді і її сплавів, вуглецевих сталей Ст10 і Ст3.

Із розсіювальних карт встановлено, що:

1) традиційна технологія травлення (склад розчинів №1 та №2) поверхні вуглецевих сталей зумовлює концентрацію нітроген оксидів на межі СЗЗ 0,26 ГДК. Із застосуванням пропонованих нами технологій №1 та №2 концентрація цього забруднювача на межі СЗЗ знижується відповідно до 0,0098 та 0,0082 ГДК.

2) традиційна технологія травлення (склад розчину №3) поверхні міді і її сплавів зумовлює концентрацію нітроген оксидів на межі СЗЗ 0,39 ГДК. Із застосуванням пропонованої нами технології №3 концентрація цього забруднювача на межі СЗЗ знижується до 0,17 ГДК.

Отже, впровадження рекомендованих технологій дозволяє поліпшити екологічну безпеку атмосферного повітря, що відповідно призведе до поліпшення стану здоров'я людей та життєвої діяльності екосистем.

Процеси очищення відпрацьованих розчинів та стічних вод, які утворюються після їх змішування з іншими стоками не дозволяють повністю вилучити забруднювачі. Як правило очищення проводять до відповідності концентрації за основними забруднювачами в стоках до вимог санітарних норм [9] та скидають у водойми. Найбільша проблема – очищення води від іонів важких металів, що зумовлює необхідність підвищення ефективності процесу.

Враховуючи, що відпрацьовані розчини після очищення від сполук іонів важких металів скидаються в навколишнє середовище необхідно було розробити шляхи більш

повного очищення стічних вод, що призведе до значного скорочення скиду забруднюючих речовин.

Зроблено допущення: якщо іони Купруму та Феруму здатні утворювати комплексні сполуки з тіосемікарбазидом, то це явище можна ефективно використовувати під час очищення стічних вод методами ультрафільтрації та нанофільтрації.

Нами встановлено, що іони досліджуваних металів утворюють з тіосемікарбазидом комплексні сполуки. Цей висновок зроблено на підставі виявленого батохромного зміщення максимумів смуг поглинання розчинів, що містять іони Fe^{3+} або Cu^{2+} і тіосемікарбазид у порівнянні з розчином тіосемікарбазиду (рис. 1, рис. 2).

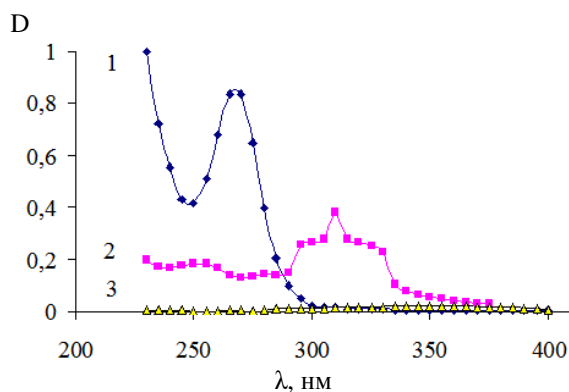


Рис. 1. Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів комплексу (FeCl_3 і тіосемікарбазид), тіосемікарбазиду, солі FeCl_3
1 – комплекс (FeCl_3 і тіосемікарбазид);
2 – тіосемікарбазид; 3 – сіль FeCl_3

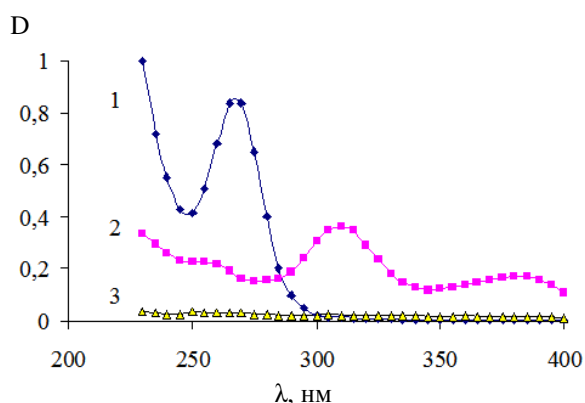


Рис. 2. Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів комплексу (CuSO_4 і тіосемікарбазиду), тіосемікарбазиду, солі CuSO_4 .
1 – комплекс (CuSO_4 і тіосемікарбазиду);
2 – тіосемікарбазид; 3 – сіль CuSO_4

З'ясовано, що комплексні сполуки Феруму та Купруму з тіосемікарбазидом утворюються за таких стехіометричних співвідношень – 1:3 та 1:2 відповідно.

Визначено константи нестійкості комплексних сполук феруму та купруму: $[\text{Fe}(\text{Tsk})_3]$: $K_n=2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cu}(\text{Tsk})_2]$: $K_n=3 \cdot 10^{-5}$.

Для визначення складу комплексів між іонами Fe^{3+} чи Cu^{2+} та тіосемікарбазидом, що утворюються, та їх константи нестійкості застосовували фізико-хімічний аналіз ізомольярних серій. Готували системи, в яких сума концентрацій реагуючих компонентів у серії сумішей зберігається сталою, а співвідношення між ними змінюється. Про склад комплексів, що утворюються, робили висновки за зміною забарвлення серії розчинів зі сталою сумарною концентрації реагуючих речовин та різними їх молярними співвідношеннями.

Константу нестійкості (K_n) визначали за формулою:

$$K_n = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

де C – концентрація утвореного комплексу, моль/кг, α – ступінь дисоціації.

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис.}}}{n_{\text{заг.}}}$$

де $n_{\text{дис.}}$ – число формульних одиниць електроліту, які розпалися на іони; $n_{\text{заг.}}$ – загальне число формульних одиниць електроліту.

Отримані результати свідчать про стійкість утворених комплексних сполук.

Встановлено, що зв'язування цих іонів в комплекси спрощує процес їх вилучення баромембранними методами з відпрацьованих розчинів травлення вуглецевих сталей та полірування міді і її сплавів, що позитивно впливає на довкілля.

На підставі таких суджень, нами проведено ряд науково-експериментальних досліджень щодо очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі марки Ст10 і міді та її сплавів реагентно-посиленою ультрафільтрацією та нанофільтрацією у присутності тіосемікарбазиду – методом, що за останні роки привертає все більшу увагу.

Вміст комплексоутворювача – 10 мг/дм³. За цієї концентрації досягається найкращий ефект очищення. За менших концентрацій ступінь вилучення металів знижується. Подальше збільшення концентрації позитивних результатів не дає.

Під час ультрафільтраційних досліджень встановлено, що коефіцієнти затримування іонів Феруму(III) та Купруму(II) близькі і сягають 98 %, а залежність питомої продуктивності (I_V) мембрани докорінно відрізняється. Для купрумвмісних імітацій значення I_V практично не змінюється і дорівнює $\sim 0,18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, а для ферумвмісних імітацій спостерігається різке зменшення значень питомої продуктивності (рис. 3).

Аналіз кінетичних закономірностей дозволив висловити припущення, що ферумвмісні імітати закупорюють пори мембрани під час ультрафільтрації за рахунок проникнення в них іонів Феруму, що робить цей процес неекономічним. Враховуючи цю обставину для очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі Ст10 та Ст3 вибрано нанофільтрацію.

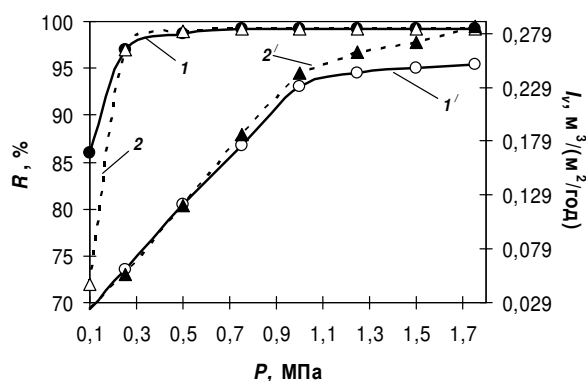


Рис. 3. Залежність коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності від величини робочого тиску:

- 1 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+} ;
- 1' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+} ;
- 2 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Cu^{2+} ;
- 2' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Cu^{2+} .

Встановлено, що під час нанофільтрування купрумвмісного імітату, як і у випадку ультрафільтраційного очищення, питома продуктивність мембрани ОПМН–П залишається майже постійною і коливається в межах $0,0608 \pm 0,0610 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Проте у випадку ферумвмісного імітату цей показник у залежності від ступеня відбору пермеату Q_n/Q_3 зменшується, але не так різко. Отже, процес нанофільтрування може бути реалізований.

Проведені дослідження дозволяють говорити, що після грубого очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів з міді та її сплавів, а також вуглецевих сталей, вони можуть бути доочищені від іонів Cu^{2+} ультрафільтрацією і нанофільтрацією, а від іонів Fe^{3+} – тільки нанофільтрацією.

Після фільтрації концентровані залишки можна утилізувати. Утворені комплексні сполуки стійкі тільки в кислому середовищі і при нейтралізації розчинів руйнуються. Це підтверджується відсутністю максимумів на спектрах смуг поглинання, характерних для тіосемікарбазидних комплексів феруму ($\text{pH} = 5,5 \div 6,5$) і купруму ($\text{pH} = 6,5 \div 7,5$).

З нашої точки зору екологічно доцільним, враховуючи pH очищених розчинів, є повторне застосування води в технологічному процесі. Крім зменшення скидів відпрацьованих розчинів це дозволить економити кислоти, необхідні для виготовлення робочих розчинів.

У Західній Україні значні площі ґрунтового покриву слабо забезпечені мікроелементом мідь і тому виділені з відпрацьованих розчинів продукти можна пропонувати для використання в якості джерела мікроелементів. Утворені відходи можна використовувати як сировину для виробництва отрутохімікатів, або мікродобрив в сільському господарстві.

У роботі проаналізовано можливе зменшення утворення забруднювачів води за рахунок застосування запропонованих нами технологій травлення поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів на прикладі інформації про утворення забруднюючих речовин на

виробництві ТДНТП «Промінь», де функціонує травильне устаткування (табл. 1).

Згідно таблиці 1., зроблено висновок, що баромембранні технології забезпечують зниження концентрації забруднювачів у відпрацьованих рідинах відносно існуючої технології на виробництві ТДНТП «Промінь» на: $\text{Fe}^{3+} - 0,093 \text{ г/дм}^3$; $\text{NO}_3^- - 15 \text{ г/дм}^3$; $\text{PO}_4^{3-} - 0,23 \text{ г/дм}^3$; $\text{Cl}^- - 40 \text{ г/дм}^3$. Отже, застосування запропонованих нами технологій травлення вуглецевих сталей, міді і її сплавів на виробництві ТДНТП «Промінь» може забезпечити зниження скидів забруднюючих речовин згідно таблиці 4 на: $\text{Fe}^{3+} - 0,00045 \text{ т/рік}$, $\text{NO}_3^- - 0,966 \text{ т/рік}$, $\text{PO}_4^{3-} - 0,015 \text{ т/рік}$, $\text{Cl}^- - 2,574 \text{ т/рік}$.

На основі проведених наукових досліджень було запропоновано схеми удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів (рис. 4).

Висновки

Запропоновано ряд заходів для попередження техногенного забруднення об'єктів довкілля продуктами травлення металевих поверхонь, що призвело до значного скорочення питомих об'ємів стічних вод і викидів нітроген оксидів у довкілля.

Встановлено, що питомі викиди нітроген оксидів у атмосферу скорочуються в 10 разів (від 0,0082 до 0,00048 мг/м^3 під час травлення вуглецевих сталей та до 0,088 мг/м^3 під час полірування міді і її сплавів) і не перевищують норм ГДК робочої зони.

Визначено стехіометричний склад та стійкість комплексних сполук іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} з тіосемікарбазидом.

Таблиця 1

Концентрації забруднюючих речовин у очищених стічних водах ТДНТП «Промінь» до і після впровадження баромембранних технологій

Показники складу стічних вод	Концентрації забруднюючих речовин в очищених стічних водах на ТДНТП «Промінь», г/дм^3	Скиди, перераховані в т/рік на ТДНТП «Промінь»	Концентрації забруднюючих речовин в очищених стічних водах запропонованих нами технологій	Скиди, перераховані в т/рік (оціночні) при використанні запропонованих нами технологій на ТДНТП «Промінь», г/дм^3
Залізо (заг.)	0,1	0,0064	0,007	0,00045
Іони Купруму	Не визначали	Не визначали	від 0,007 до 0,07	Не визначали
Нітрати	40	2,574	25	1,608
Фосфати	3,12	0,201	2,89	0,186
Хлориди	300	19,304	260	16,730

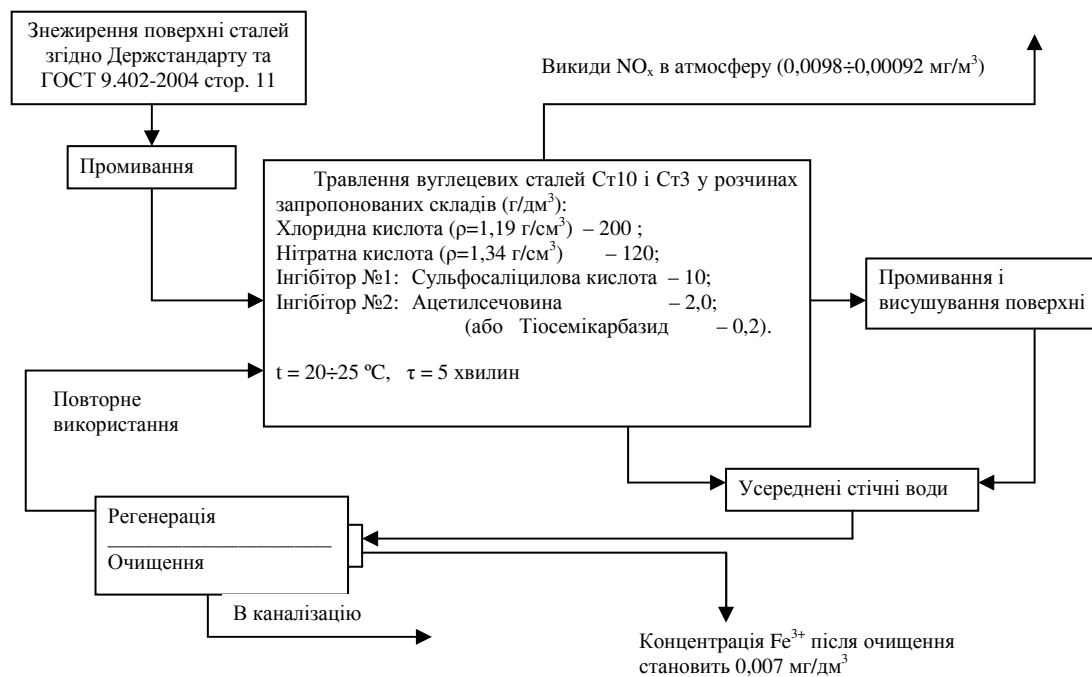


Рис. 4. Схема удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей

Показано, що зв'язування цих іонів в комплекси спрощує процес їх вилучення з відпрацьованих розчинів травлення вуглецевих сталей та полірування міді і її сплавів, що позитивно впливає на довкілля. Об'єми стічних вод скорочуються від 3-х до 4-х разів.

На підставі отриманих результатів очищені рідини рекомендовано використовувати повторно у технологічному процесі або скидати у міську каналізаційну систему, а утворені осади внаслідок очищення застосовувати у сільському господарстві в якості інсектицидів.

Список літератури

1. Стратегія використання ресурсів питних підземних вод для водопостачання: С. 83 у 2 т. / за ред. Е.А. Ставицького, Г.І. Рудька, Є.О. Яковлева. – Чернівці: Букрек, 2011. – Т.2. – 500 с.
2. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников // Л.: Химия, 1986. – 144 с.
3. Антропов Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко – К.: Техніка, 1981. – С. 17–48.
4. Ильин В.И. Применение баромембранной технологии для очистки и подготовки природных и сточных вод / В. И. Ильин // Сантехника. – 2003. – №2. – С. 10–12.
5. Новиков Ю. В. Экология, окружающая среда и человек / Новиков Ю. В. – М.: Химия, 1998. – 398 с.
6. Патент на корисну модель №23381. Склад для травлення вуглецевих сталей / А.С. Макаров, В.Р. Водянка, С.Д. Борук [і ін.] / Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.05.2007 р.
7. Патент на винахід №88247. Склад для травлення вуглецевих сталей / А.С. Макаров, С.Д. Борук, В.Р. Водянка [і ін.] / Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи 25.09.2009 р.
8. Патент на винахід №88248. Склад для полірування виробів із міді і її сплавів / А.С. Макаров, С.Д. Борук, В.Р. Водянка [і ін.] / Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи 25.09.2009 р.
9. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест” утверждены приказами Министерства здравоохранения Украины от 09.07.1997 года № 201 и № 8 от 10.01.1997 года.

Summary

Boruk S. D., Vodyanka V. R., Tevtul Ya. Yu., Winkler I. A.

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University

MITIGATION OF ANTHROPOGENIC PRESSURE ON THE ENVIRONMENT CAUSED BY ETCHING OF METALS

Results of this investigation can be used to perform further search of effective corrosion inhibitors to be used in aggressive media in order to reduce anthropogenic pollution of the environment. It is shown that the inhibitors can form complex compounds with the metals etching products that enables better baromembrane cleaning of the waste solutions containing some heavy metals ions (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

Key words: environmental safety, corrosion, carbonic steel, copper, brass, etching solutions, inhibitors, wastewater.

© Чобан А.Ф., Гривул І.І., Филипів М.В., Лявинець О.С., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВПЛИВ ДИПОЛЯРНИХ НЕГІДРОКСИЛЬНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ОКИСНЕННЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДОМ ЗА НАЯВНОСТІ ЛІТІЙ ГІДРОКСИДУ

Досліджена кінетика окиснення диметилсульфоксиду гідроген пероксидом у присутності літій гідроксиду у триметилфосфаті й ацетонітрилі. Показано, що в обох розчинниках процес перебігає через проміжне утворення літій гідропероксиду, який викликає окиснення диметилсульфоксиду до метилсульфонілметану. Основність і полярність розчинника – вирішальні фактори у забезпеченні швидкого перебігу процесу окиснення диметилсульфоксиду гідроген пероксидом за наявності LiOH.

Ключові слова: диметилсульфоксид, метилсульфонілметан, окиснення, гідроген пероксид, літій гідроксид, дипольярні негідроксильні розчинники, триметилфосфат, ацетонітрил, основність, полярність, електропровідність, початкова швидкість.

Нині диметилсульфоксид (ДМСО) широко застосовується у хімії, медицині, біології, ветеринарії та фармації. Насамперед це пов'язано з його унікальною властивістю розчиняти безліч мінеральних та органічних сполук. Окрім того, ДМСО здатний швидко переносити розчинену лікарську речовину у кров після нанесення на шкіру [1 – 3].

Паралельно з цим ДМСО проявляє високу реакційну здатність. Так, останнім часом його все частіше розглядають як «короля» антиоксидантів, що пов'язано з інактивацією вільних радикалів у живих організмах і, як наслідок, зупинкою окиснення ліпідів. Крім того, добре відома здатність ДМСО до окиснення з утворенням метилсульфонілметану (МСМ). Останній, будучи джерелом органічної сірки, знайшов широке використання як біологічно активна добавка (БАД) та ліки. З'ясовано, що МСМ підвищує еластичність м'язів, сухожилів і зв'язок, чим, зрештою, призводить до покращення стану суглобів, а відтак став «революційним» засобом лікування артрозу й артриту [2]. Окрім того, МСМ використовується для лікування риніту, печії, запалення, різних вид алергії тощо.

Відтак виникає питання щодо шляхів отримання МСМ. Для окиснення ДМСО до МСМ можна використовувати різні окисники: калій та натрій біхромат та перманганат, озон, гідроген пероксид, органічні пероксиди та гідропероксиди [4 – 13].

Диметилсульфоксид окиснюється до МСМ і в надосновних середовищах [14 – 18]. При цьому як окисники можуть бути використані гідроген пероксид, гідропероксид

кумену та пероксид бензоїлу. Приклад такого надосновного середовища – композиція складу МОН – дипольярний негідроксильний розчинник (де М – К, Na). Як розчинники для створення надосновних середовищ використано сильно полярні та високоосновні гексаметилфосфортриамід (ГМФА), диметилформамід (ДМФА) та ДМСО. Виявлено, що у таких середовищах вище згадані пероксидні окисники виявляють високу реакційну здатність, що пов'язано з реалізацією гетеролітичного механізму процесу окиснення, в якому суттєво зростає роль сольватаційних ефектів [14, 17].

Водночас показано, що за наявності менш активного літій гідроксиду також можливе окиснення ДМСО гідроген пероксидом в основних середовищах [19]. Як розчинник для такого окиснення використано ГМФА.

З метою з'ясування ролі дипольярних негідроксильних розчинників у такому окиснювальному процесі використано ацетонітрил (АН) і триметилфосфат (ТМФ). Вказані розчинники – індивідуальні рідини з високими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon > 15$) та дипольних моментів ($\mu > 8,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м або 2,5 Д). Їх ефективність як донорів електронних пар, завдяки чому забезпечується утворення надосновних середовищ, кількісно оцінюється донорними числами (DN) [20]. Основні фізико-хімічні характеристики обраних розчинників наведені у табл. 1.

У рамках представленої роботи вивчено кінетичні закономірності процесу окиснення в АН та ТМФ і проведено їх порівняння з даними, отриманими в ГМФА.

Таблиця 1

Деякі фізико-хімічні характеристики використаних дипольярних негідроксильних розчинників

Розчинник	DN	ϵ	μ, D
ГМФА	38,8	30,0	5,26
ТМФ	23	20,6	4,60
АН	14,1	36,4	3,56

Експериментальна частина

Досліди проводили у термостатованій комірці з магнітною мішалкою за 293 К. Літій гідроксид ретельно розтирали у ступці в атмосфері аргону. Ацетонітрил та триметилфосфат очищали за методиками [21]. У комірку вносили наважку LiOH, розраховану кількість ДМСО та 10 мл розчинника. Реакційну суміш термостатували упродовж 30 хв, після чого вносили необхідний об'єм гідроген пероксиду. Момент його внесення приймали за початок реакції. Витрату активного Оксигену у реакційному середовищі контролювали йодометричним методом. Як кінетичний параметр процесу обрано початкову швидкість витрати активного Оксигену (W_0), яку визначали методом графічного диференціювання.

Паралельно визначали питому електропровідність досліджуваних систем, яку вимірювали за допомогою моста змінного струму Р-577 та нуль-індикатора Ф-582.

Контроль за вмістом ДМСО і МСМ проводили методом газорідної хроматографії на хроматографі «Хром – 5» з полу-іонізаційним детектором. Використана скляна колонка довжиною 3 м та внутрішнім діаметром $3 \cdot 10^{-3}$ м, заповнена фазою Cromaton – N Super (0.16 - 0.22 мм), обробленою 5%-им спиртовим розчином SE-30. Температура випарювача 473 К, швидкість програмування 12 К/хв. Газ-носії – аргон, витрата на вході 40 мл/хв. Об'єм проби – 1 мкл.

Результати та обговорення

Без літій гідроксиду в триметилфосфаті та ацетонітрилі за $T=293$ К окиснення ДМСО до МСМ гідроген пероксидом не відбувається. В разі внесення літій гідроксиду у реакційне середовище складу ДМСО – H_2O_2 – розчинник спостерігається витрата активного Оксигену та накопичення МСМ. Зіставлення результатів йодометричного та хроматографічного аналізу дає можливість розглядати початкову швидкість витрати активного Оксигену (W_0) як кінетичний параметр процесу.

Залежності початкової швидкості процесу окиснення ДМСО гідроген пероксидом від кількості внесеного літій гідроксиду зображені на рис. 1 (в АН – крива 1, в ТМФ – крива 2). Як видно, обидві залежності описуються кривими насичення, а їх висхідні ділянки мають лінійний характер, що свідчить про перший порядок досліджуваного процесу за LiOH в обох розчинниках.

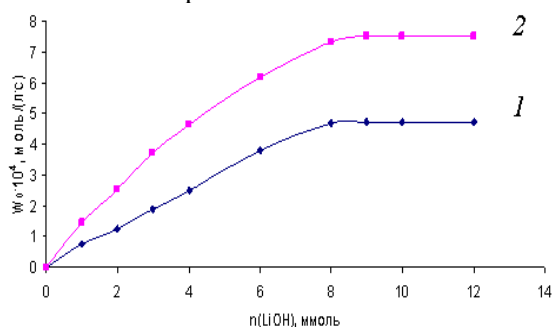


Рис. 1. Залежності початкової швидкості витрати активного Оксигену від кількості доданого LiOH. $T=293$ К. $[H_2O_2]_0 = [ДМСО]_0 = 0,40$ моль/л, $V(Sol) = 10$ мл. Sol: 1 – АН, 2 – ТМФ.

Залежності початкової швидкості витрати активного Оксигену від початкової концентрації гідроген пероксиду наведені на рис. 2 (в АН – крива 1, у ТМФ – крива 2). Отримані залежності також мають лінійний характер на висхідній ділянці. Отже, порядок процесу за гідроген пероксидом також перший. Із тангенсу кута нахилу висхідної ділянки (рис. 2) визначено ефективні константи швидкості. У середовищі АН – $k' = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, а в ТМФ – $1,51 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Для визначення порядку реакції за ДМСО вивчено залежність початкової швидкості процесу від його концентрації. Виявлено, що в обох розчинниках порядок реакції за диметилсульфоксидом практично не залежить від його концентрації. Це вказує, що на початковій стадії порядок реакції за ДМСО дорівнює нулю.

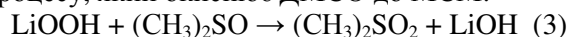
Загалом процес окиснення ДМСО гідроген пероксидом в АН і ТМФ – реакція другого порядку, яка описується таким кінетичним рівнянням:

$$W_0 = k_1 [H_2O_2] [LiOH]. \quad (1)$$

Лімітуюча стадія процесу – утворення солі літій гідроген пероксиду:



Сіль LiOOH – це проміжний продукт процесу, який окиснює ДМСО до МСМ:



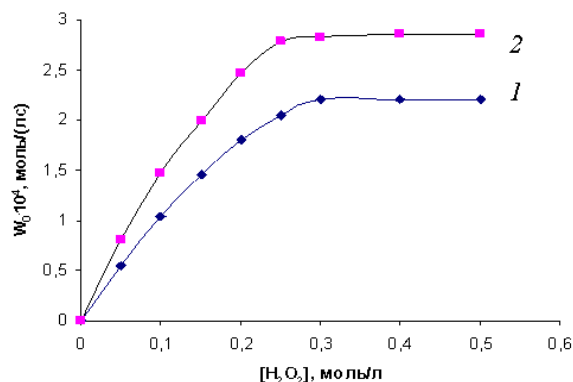


Рис. 2. Залежності початкової швидкості витрати активного Оксигену від початкової концентрації гідроген пероксиду. $T=293\text{ K}$.
 $v(\text{LiOH})=0.5\text{ ммоль}$, $[\text{ДМСО}]_0=0,40\text{ моль/л}$,
 $V(\text{Sol})=10\text{ мл}$. Sol: 1 –АН, 2 –ТМФ

Таким чином, в обох використаних розчинниках кінетичні закономірності окиснення ДМСО гідроген пероксидом за наявності LiOH однакові. Однак триметилфосфат забезпечує більші швидкості окиснення. Цей факт можна пояснити тим, що ТМФ – сильніша льюїсівська основа, ніж ацетонітрил, на що вказують значення їх донорних чисел [17]. Таке міркування доповнюють дані щодо використання ГМФА у досліджуваному процесі (рис. 3).

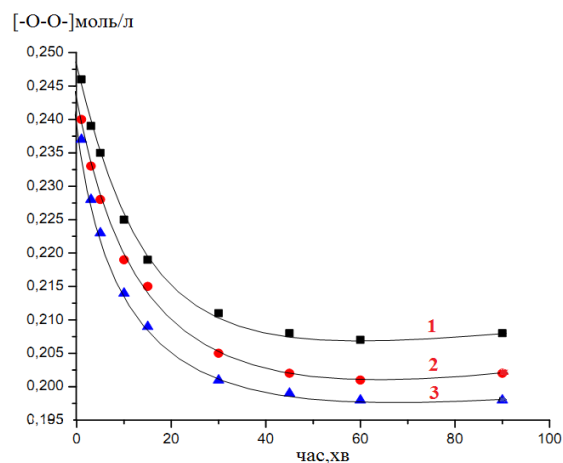
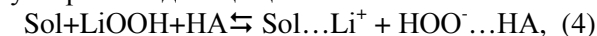


Рис. 3. Кінетичні криві витрати активного Оксигену у реакційному середовищі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{LiOH} - \text{ДМСО} - \text{Sol}$ за $T=293\text{ K}$.
 Sol: 1 – АН; 2 – ТМФ; 3 – ГМФА.
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,25\text{ моль/л}$, $[\text{ДМСО}]_0=0,4\text{ моль/л}$,
 $n(\text{LiOH})=1\text{ ммоль}$.

Як видно з рис. 3, у випадку використання ГМФА, який характеризується одним з найвищих донорних чисел, швидкість окиснення ДМСО гідроген пероксидом, порівняно з ТМФ та АН, найбільша.

Результати кінетичних досліджень процесу окиснення ДМСО у згаданих розчинниках порівняно з кондуктометричними.

На рис. 4 наведено кінетичну криву зміни питомої електропровідності системи ТМФ – LiOH – ДМСО – H_2O_2 . Спочатку питома електропровідність системи ТМФ – LiOH незначна, що пов'язано з відсутністю специфічних сольватантів аніонів (ділянка 1). Під час введення диметилсульфоксиду в систему ТМФ – LiOH питома електропровідність зростає, але не суттєво (ділянка 2). Цілковито ймовірно, що це зумовлено дещо кращими сольватаційними властивостями ДМСО щодо аніонів, ніж ТМФ [20]. Однак при введенні H_2O_2 у реакційне середовище питома електропровідність зростає удвічі. Очевидно, на цій стадії відбувається утворення і дисоціація солі:



де Sol – $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$,

HA – протондонорна добавка (H_2O_2 або H_2O).

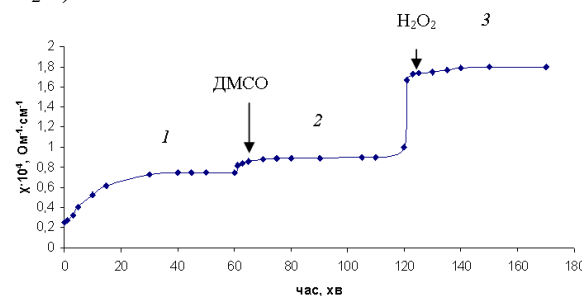


Рис. 4. Кінетична крива зміни питомої електропровідності системи ТМФ – LiOH – ДМСО – H_2O_2 .
 $n(\text{LiOH})=0.5\text{ ммоль}$; $V(\text{H}_2\text{O}_2)=0,2\text{ мл}$;
 $[\text{ДМСО}]_0=0,40\text{ моль/л}$; $V(\text{ТМФ})=10\text{ мл}$.
 Ділянка 1: ТМФ+LiOH;
 ділянка 2: ТМФ+LiOH+ДМСО;
 ділянка 3: ТМФ+LiOH+ДМСО+ H_2O_2

Варто зауважити, що електропровідність такої системи на ділянці 3 співмірна з електропровідністю систем складу ДМФА – KOH – ДМСО – H_2O_2 [18] і ГМФА(ДМФА) – LiOH – ДМСО – H_2O_2 [19]. Зокрема, максимальне значення питомої електропровідності реакційного середовища складу ГМФА – LiOH – ДМСО – H_2O_2 дорівнює $2,8 \cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На рис. 5 наведені аналогічні кондуктометричні дослідження в разі окиснення ДМСО системою LiOH – H_2O_2 в АН.

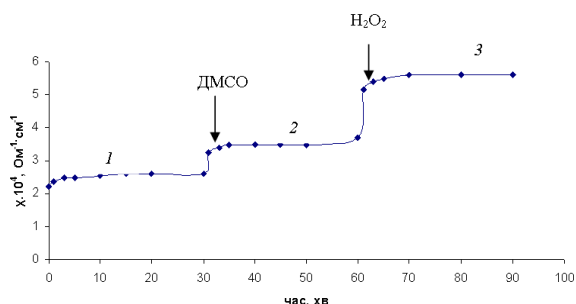
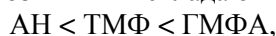


Рис.5. Кінетична крива зміни питомої електропровідності системи АН– LiOH – ДМСО – H₂O₂.
 $n(\text{LiOH}) = 0.5$ ммоль; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.40$ моль/л;
 $[\text{ДМСО}]_0 = 0,40$ моль/л; $V(\text{АН}) = 10$ мл.
 Ділянка 1: АН+LiOH;
 ділянка 2: АН+LiOH+ДМСО;
 ділянка 3: АН+LiOH+ДМСО+ H₂O₂

Порівняння даних кондуктометричного методу показує, що як в АН, так і в ТМФ, закономірності зміни питомої електропровідності досліджуваних систем подібні. Але у випадку використання АН значення χ вищі на всіх ділянках. На наш погляд, це пов'язано з вищою діелектричною проникністю АН (табл. 1). Окрім того, ймовірна вища рухливість іонів, сольватованих меншими молекулами АН (порівняно із ГМФА та ТМФ). Водночас швидкість окиснення ДМСО у цьому розчиннику найнижча.

Щоб оцінити вплив цих розчинників на перебіг процесу окиснення ДМСО гідроген пероксидом за наявності літій гідроксиду, варто відштовхнутися від факту, що лімітуюча стадія в усіх трьох розчинниках однакова – це солеутворення. Цей процес відбувається на твердій поверхні літій гідроксиду. З однієї сторони, чим основніший розчинник, тим сильніша активація літій гідроксиду. З іншого боку, стадія солеутворення перебігатиме тим швидше, чим ефективніше відбуватиметься підведення молекул гідроген пероксиду до твердої поверхні основи. Ймовірно, що така взаємодія буде тим ефективнішою, чим більший дипольний момент молекул розчинника. Серед проаналізованих розчинників найбільші значення дипольних моментів і донорного числа у ГМФА, а найменші – в АН. Саме у ГМФА та ТМФ окиснення ДМСО гідроген пероксидом за наявності літій гідроксиду відбувається швидше, ніж в АН. Загалом за збільшенням швидкості окиснення ДМСО розглянуті розчинники складають ряд:



який корелює зі значеннями їхніх донорних чисел і дипольних моментів.

Таким чином, вплив дипольярних негідроксильних розчинників на перебіг процесу окиснення ДМСО гідроген пероксидом за наявності літій гідроксиду пов'язаний із накопиченням у реакційному середовищі літійової солі гідроген пероксиду, яка слугує окисником диметилсульфоксиду. Цьому процесу сприяють, насамперед, розчинники з високими донорними числами та дипольними моментами.

Висновки

1. Дослідження кінетичних закономірностей окиснення диметилсульфоксиду гідроген пероксидом за наявності літій гідроксиду у дипольярних негідроксильних розчинниках показали, що лімітуюча стадія процесу – утворення солі LiOOH.
2. Кількісні відмінності у впливі триметилфосфату, ацетонітрилу та ГМФА на процес окиснення ДМСО гідроген пероксидом за наявності літій гідроксиду пов'язані зі ступенем активації реагентів розчинниками: під дією сильніших льюїсівських основ та полярніших розчинників окиснення відбувається швидше.

Список літератури

1. Кукушкин Ю.Н. Диметилсульфоксид – важнейший апротонный растворитель. / Ю.Н. Кукушкин // Соросовский образоват. журн. – 2001. - № 6. – С. 26 – 31.
2. Dimethyl sulfoxide (DMSO) and methylsulfonylmethane (MSM) formulations to treat osteoarthritis. / C. Cozean. // Pat US 20120207827.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.2. / М.Д. Машковский – М.: «Изд-во Новая волна», 2001. – 540 с.
4. Lee Y. Kinetics and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process / Y. Lee, C. Lee, J. Yoon // Water Res. – 2004. – № 10. – P. 2579 – 2588.
5. Method for making dimethyl sulfone from dimethyl sulfoxide and hydrogen peroxide / J. Charles // Patent № 6552231 – PatentGenius, 2003.
6. Yoshibo O. Kinetics of the oxidation of dimethyl suloxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstates / O. Yoshibo and T. Kazushige // Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59. – P. 718 – 722.
7. Pandurengan T. Kinetics and Mechanism of

- Oxidation of Dimethyl Sulfoxide by Peroxomonosulfate / T. Pandurengan, P. Maruthamuthu // Chem. Soc. Jpn. – 1981. – № 54. – P. 3551 – 3555.
8. Способ получения диметилсульфона / Ш. Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибив // Патент РФ № 2377235 С2 от 28.11.2007.
 9. Бартон Д. Общая органическая химия. Т.5 / Д. Бартон, У. Оллис – М. : Химия, 1983. – С. 58.
 10. Химический энциклопедический словарь / И.Л. Кнунянц – М. : Сов. Энциклопедия, 1983. – 729 с.
 11. Оаэ С. Химия органических соединений серы / С. Оаэ – М. : Мир, 1975. – С. 223 – 278.
 12. Дутка В.С. Влияние реакционной среды на скорость окисления сульфоксидов перекислотами / В.С. Дутка // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 4. – С. 960 – 963.
 13. Дутка В.С. Кинетика окисления сульфоксидов пероксикислотами / В.С. Дутка, Р.В. Панкевич, Ю.В. Деркач // Укр. хим. журн. – 1997. – Т. 63, № 1. – С. 51 – 54.
 14. Лявинець А.С. Кинетические закономерности и механизм взаимодействия гидропероксида кумола со сверхоснованием диметилсульфоксид-щелочь / А.С. Лявинець, А.Ф. Чобан, К.А.Червинский // Журн. физич. химии. – 1993. – Т. 67, № 7. – С. 1364 – 1368.
 15. Чобан А.Ф. Особливості окислення диметилсульфоксиду гідропероксидом кумолу в умовах надосновності / А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець // Укр. хім. журн. – 1997. – Т. 63, № 2. – С. 117 – 122.
 16. Лявинець А.С. Кинетика и механизм окисления диметилсульфоксида пероксидом бензоила в сверхосновных средах / А.С. Лявинець, Н.Т. Марущак // Журн. общ. химии. – 2004. – Т.74, №6. – С.959 – 964.
 17. Чобан А.Ф. Окисление диметилсульфоксида пероксидом водорода в присутствии КОН / А.Ф. Чобан, И.Р. Юрчук, А.С. Лявинець // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 11. – С. 1838 – 1842.
 18. Чобан А.Ф. Влияние природы основания на окисление диметилсульфоксида пероксидом водорода в сверхосновных средах / А.Ф. Чобан, И.Р. Юрчук, А.С. Лявинець // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 251 – 255.
 19. Чобан А.Ф. Окиснення диметилсульфоксиду гідроген пероксидом у присутності літій гідроксиду / А.Ф. Чобан, І.Р. Юрчук, О.С. Лявинець // Наук. вісник ЧНУ. Вип. 526.: Хімія. – Чернівці, 2010. – С. 49 – 54.
 20. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт – М. : Мир, 1991. – 763 с.
 21. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон А., Р. Форд – М. : Мир, 1976. – 541 с.

Summary

Choban A.F., Grivul I.I., Filipiv M.V., Lyavinets O.S.

THE INFLUENCE OF DIPOLAR NON-HYDROXELIC SOLVENTS ON DIMETHYL SULPHOXIDE OXIDATION BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF LITHIUM HYDROXIDE

The kinetics of oxidation of dimethyl sulphoxide by hydrogen peroxide in the presence of lithium hydroxide in trimethyl phosphate and acetonitrile has been investigated. It has been shown that the process runs through the intermediate formation of lithium hydroperoxide, which causes oxidation of dimethyl sulphoxide to methyl sulfonyl methane. It has been established that the basicity and polarity are crucial factors in the rapid course of oxidation of DMSO in the presence of hydrogen peroxide and LiOH.

Key words: dimethyl sulphoxide, methyl sulfonyl methane, oxidation, hydrogen peroxide, lithium hydroxide, dipolar non-hydroxelic solvents, trimethyl phosphate, acetonitrile, basicity, polarity conductivity, initial rate.

© Федорчук А.¹, Фочук П.², Щербак Л.², 2014¹Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна**КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ТА РОЗПОДІЛУ АТОМІВ ІНДІЮ В МОНОКРИСТАЛАХ НА ОСНОВІ CdTe ЧИ Cd_{1-x}Zn_xTe**

У роботі розглянуто кристалохімічні аспекти впровадження домішки індію у монокристали CdTe і Cd_{1-x}Zn_xTe з точки зору теорії найближчого координаційного оточення найменш електронегативних атомів. Показано, що у випадку легування гетеровалентними атомами процес гомогенізації отриманих матеріалів може складатися з декількох паралельних процесів, що мають хімічну та динамічну складові. Геометричну складову процесів включення слід розглядати як намагання включених атомів займати оточення, характерне для них в аналогічних телуридах. Прогнозується, що атоми індію будуть займати порожнини з більш підходящими віддалями до атомів оточення, але іншим координаційним числом сусідніх лігандів у кристалах.

Ключові слова: кадмій телурид, легування, індій, кристалохімія, координаційне оточення.

1. Вступ

Елементи III групи Індій та Галій часто використовуються для одержання напівпровідникових матеріалів на основі Кадмій телуриду CdTe і Cd_{1-x}Zn_xTe електронного типу провідності. Для глибокого розуміння багатьох явищ, які відбуваються при легуванні CdTe, наприклад, процесів вирощування з розплавів чи легування шляхом дифузійного впровадження в ґратку, їх електричні та оптичні властивості, формування досконалої поверхні хімічним травленням тощо, необхідно детально знати кристалохімічну структуру цього матеріалу та можливі положення, що займають «чужі» атоми в матриці цього напівпровідника. Це дозволить прогнозувати вибір потрібної легуючої домішки під конкретні технологічні задачі, оцінювати межі розчинності та майбутні параметри кристалів.

Відомо, що індій, маючи 3 електрони на зовнішній оболонці, в ґратці CdTe займає положення атомів Cd, утворюючи розчин заміщення. Хоча в поодиноких роботах і зустрічаються намагання пояснити деякі результати експериментів припущеннями про наявність міжвузлового індію в ґратці CdTe чи Cd_{1-x}Zn_xTe, однак переконливих експериментальних доказів цьому немає. З результатів високотемпературних вимірів ефекту Холла в умовах високотемпературної рівноваги точкових дефектів впливає, що індій утворює донорний точковий дефект (ТД) In⁺_{Cd} та асоціат акцепторного типу (In⁺_{Cd} V²⁻_{Cd})⁻ [1].

Як приклад такої поведінки можна привести залежність концентрації електронів у зразку CdTe:In від температури і відповідну модель стану точкових дефектів.

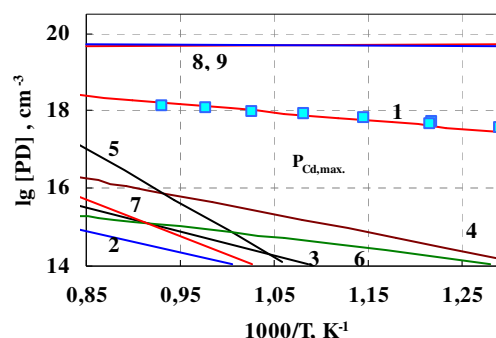


Рис. 1. Моделювання температурної залежності ансамблю ТД в кристалах CdTe<In> з [In] ≈ 1 × 10²⁰ см⁻³ при P_{Cd,max}.

Точки – експеримент, лінії – моделювання.

1 – [e⁻]; 2 – [h⁺]; 3 – [V_{Cd}⁻]; 4 – [V_{Cd}²⁻];

5 – [Cd_i²⁺]; 6 – [Te_i⁻]; 7 – [V_{Te}²⁺]; 8 – [A_{In}⁻];

9 – [In_{Cd}⁺] [1].

Розчинність індію S(In) в ґратці CdTe досить велика (рис. 2) і складає ~10²⁰ см³ при 1173 К [2]. Температурна залежність розчинності індію для температурного інтервалу 872-1173 К описується виразами:

у випадку максимального тиску пари кадмію P_{Cd, макс.}:

$$S(\text{In}) = 5.9 \times 10^{21} \exp(-0.62 \text{ eV/kT}) \text{ ат/см}^3 \quad (1)$$

у випадку конгруентної сублімації P_{c.s.}:

$$S(\text{In}) = 1.6 \times 10^{22} \exp(0.54 \text{ eV/kT}) \text{ ат/см}^3 \quad (2)$$

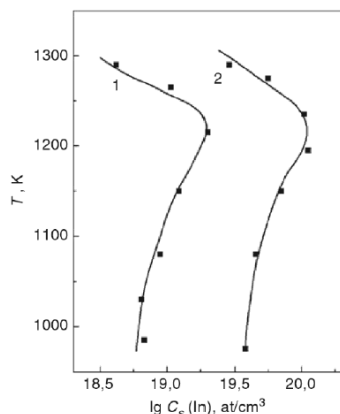


Рис. 2. Температурна залежність розчинності індію при максимальному тиску пари кадмію $P_{Cd,max}$. (1) та конгруентній сублімації $P_{c.s.}$. (2) [2].

Ще в 90-і роки при поясненні деяких фізичних аспектів легування CdTe домішками III групи висувалася гіпотеза про можливість існування в кристалах та плівках CdTe фаз In_2Te_3 чи Ga_2Te_3 , мотивуючи їх більшою ентальпією формування, ніж CdTe [3, 4]. Тож метою даної роботи є теоретичний аналіз кристалохімічних особливостей впровадження атомів Індію в ґратку CdTe, зокрема в умовах підвищеного тиску пари Телуру при відпалі чи вирощуванні із розплаву, збагаченого Телуром.

2. Результати і обговорення

Найближче координаційне оточення (НКО) найменш електронегативних атомів [5] в структурі сполуки CdTe (структурний тип (СТ) ZnS, просторова група (ПГ) $F-43m$ (№ 216), символ Пірсона (СП) $cF8$, $a = 6.324 \text{ \AA}$ [6]) сформоване у вигляді тетрадрів з атомів телуру, розташування яких в просторі представлено на рис. 3.

Друге координаційне оточення (ДКО) [7] атомів телуру в структурі сполуки CdTe [6] можна представити як кубооктаедр з атомів телуру (рис. 4), а атоми металічного компонента (Cd) розташовані проти трикутних граней. Це вказує на те, що атоми кадмію займають тетрадричні пустоти в аніонній підґратці (Рис. 5а, сині тетрадри центровані атомами М-компонента). Аналізуючи між-атомні віддалі в телуриді кадмію, слід відмітити, що віддаль Cd-Te = 2.738 Å скорочена на 13% у порівнянні з сумою йонних радіусів компонентів ($r_{Cd^{2+}} = 1.03$, $r_{Te^{2-}} = 2.11$ [8]), а віддаль Te-Te = 4.472 Å послаблена на 6% у порівнянні з сумою відповідних радіусів. Вільними, незайнятими вузловими позиціями

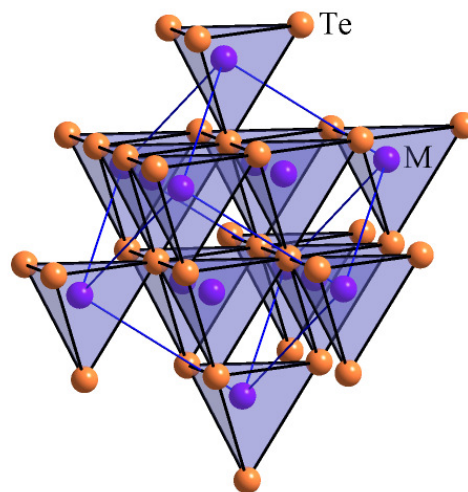


Рис. 3. Розташування тетрадрів з атомів Телуру навколо атомів металічного компонента в структурі CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$; М – атоми кадмію (CdTe) або статистичної суміші атомів кадмію і цинку ($Cd_{1-x}Zn_xTe$)

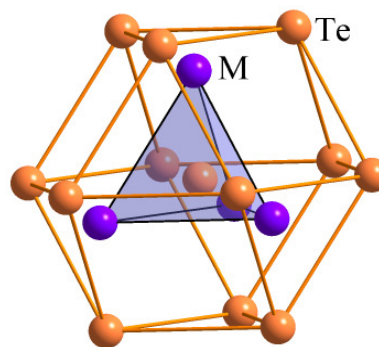


Рис. 4. Друге та найближче координаційне оточення атомів телуру в структурі CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (СТ ZnS); М – атоми кадмію або статистичної суміші атомів кадмію і цинку

в цій структурі залишається ще чотири тетрадричних (Рис. 5б, червоні порожні тетрадри) і шість октаедричних пустот (Рис. 5с, зелені порожні октаедри).

Це може свідчити про те, що при входженні додаткових атомів у кристалічну ґратку телуриду кадмію у включених атомів є вибір, яке оточення вибирати для поселення. Можна припустити, що включені атоми будуть займати такі пустоти, які вони займають у нормально валентних телуридах. Для телуриду тривалентного індію відомо дві поліморфні модифікації, In_2Te_3 -rt (СТ In_2Te_3 , ПГ $F-43m$ (№ 216), $cF180$, $a = 18.471 \text{ \AA}$ [9]) та $In_{0.67}Te$ (СТ ZnS, $a = 6.100 \text{ \AA}$ [10]), які відрізняються ступенем впорядкування атомів індію і параметром елементарної комірки. Як видно з рис. 6, атоми індію в телуриді тривалентного індію мають тетрадричне оточення з атомів телуру в обох поліморфних

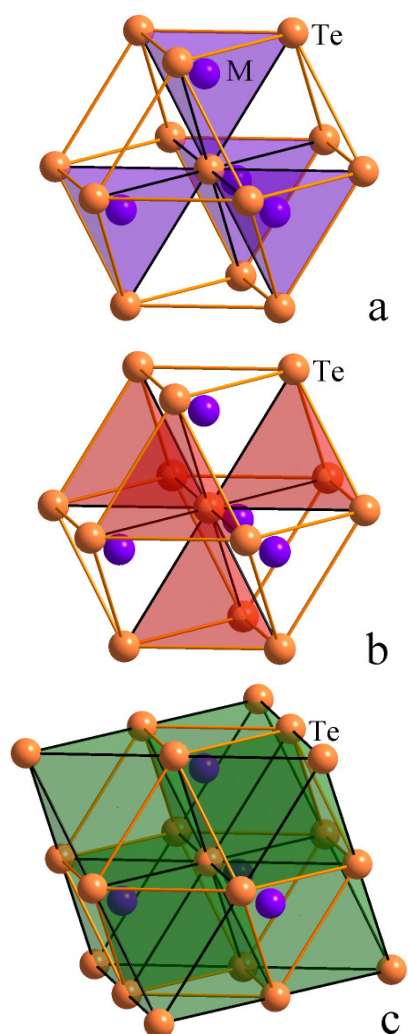


Рис. 5. Розташування пустот в рамках ДКО в структурі сполук CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$: а) зайнятих атомами металічного компонента; б) незайнятих тетраедричних; с) незайнятих октаедричних.

модифікаціях а також однотипні (у вигляді кубооктаедрів) аніонні підґратки, про що свідчить їхнє ДКО (Рис. 4. для сполук СТ ZnS та Рис. 7 для In_2Te_3 -rt). Слід відмітити, що сполуки $In_{0.67}Te$ та CdTe ізоструктурні (СТ ZnS).

Параметр елементарної комірки в структурі сполуки In_2Te_3 -rt в 3 рази більший, ніж у структурі $In_{0.67}Te$, ізоструктурної до CdTe. В результаті в структурі сполуки In_2Te_3 -rt атоми телуру займають п'ять кристалографічно окремих положень (Таблиця 1). Як видно з Рис. 7, атоми Te1, Te3 та Te4 в межах ДКО мають три атоми індію, атоми Te2 – два атоми і в межах ДКО атомів Te5 атомів індію нема. Це яскравий приклад того, що в структурі телуриду індію можуть мати місце вакантні вузли в катіонній підґратці.

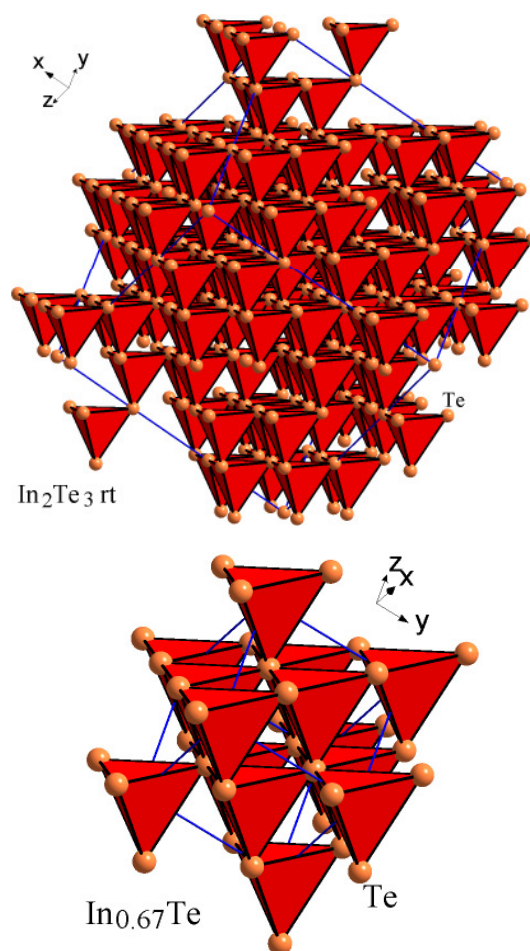


Рис. 6. Просторове розташування поліедрів та координаційне оточення атомів індію в структурі сполук In_2Te_3 -rt та $In_{0.67}Te$, що відрізняються ступенем впорядкування атомів In

Таблиця 1

Кристалографічні параметри атомів в структурі сполуки In_2Te_3 -rt (СТ In_2Te_3 , ПГ $F-43m$ (№ 216), $cF180$, $a = 18.471 \text{ \AA}$ [9])

Atom	Wyck.	x	y	z
In1	48h	0.08333	0.08333	1/4
Te1	48h	1/6	1/6	0
In2	24g	0.58333	1/4	1/4
Te2	24f	1/3	0	0
Te3	16e	1/3	1/3	1/3
Te4	16e	2/3	2/3	2/3
Te5	4a	0	0	0

Вивчаючи вплив умов охолодження на електропровідність нелегованого CdTe в [11] було показано, що охолодження нелегованого зразка CdTe від 1070 К з початковим тиском пари кадмію, близьким до максимального (1 атм.), приводить до пониження питомої електропровідності матеріалу (при 500 К) більш, ніж на ~2 порядки, порівняно з

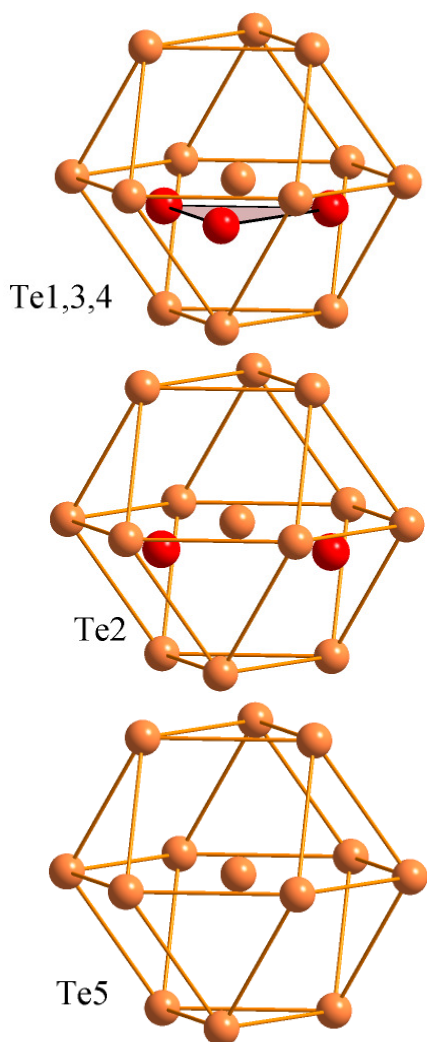


Рис. 7. Друге та найближче координаційне оточення кристалографічно різних атомів Te в структурі сполуки $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-rt}$ (атомі індію – червоні кулі)

охлажденням з початковим $P_{\text{Cd}}=0.1$ атм. Враховуючи значення електронегативності компонентів сполуки CdTe, можна припустити, що в процесі росту кристала спочатку проходить формування аніонної підґратки, а згодом атоми катіонів займають належні їм вузлові позиції в кристалі. А це значить, що встановлення рівноваги в кристалах суттєво залежить від тиску пари кадмію в системі, про що також свідчить аномальний хід електропровідності кристалів на основі CdTe в ході тривалого ізотермічного відпалу [12].

Розчинення цинку в матриці кристалів на основі CdTe не приводить до зміни кристалічної структури матеріалу, а ізовалентне заміщення атомів кадмію на менші атоми цинку не суттєво впливає на властивості кристалів.

У випадку заміщення атомів металічного компонента (атомів кадмію або статистичної суміші атомів кадмію і цинку в матриці CdTe чи $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) на атоми індію включення вносить додаткові центри, де формуються дефекти ґратки в системі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:In}$ [13], що проявляється і на електричних властивостях таких матеріалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:In}$ [14]. Таке заміщення може проходити за двома механізмами:

1. заміщення трьох атомів Cd^{2+} на два атоми In^{3+} ;
2. процес, в якому приймають участь атоми індію в двох ступенях окислення In^{1+} та In^{3+} .

В другому випадку процес окислення індію очевидно проходить через утворення локальних ділянок, що відповідають складу ізоелектронної до CdTe сполуки InTe (СТ TlSe, ПГ $I4/mcm$ (№ 140), СП $t16$, $a = 8.454$, $c = 7.1520 \text{ \AA}$ [15]), в якій аніонна підґратка (Рис. 8) відмінна від аніонної підґратки CdTe у

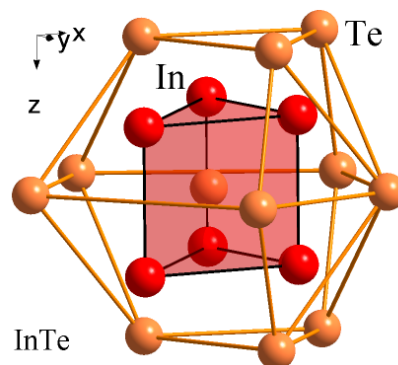


Рис. 8. Друге та найближче координаційне оточення атомів Te в структурі сполуки InTe

вигляді дефектного (-1) кубооктаедра. Найближче координаційне оточення атомів In1 – тетраедри. НКО у атомів In2 у вигляді тетрагональної антипризми має більшу кількість лігандів (рис. 9). Можна припустити, що в сполуці InTe атоми In, розташовані у вузлових позиціях, знаходяться у різних валентних станах: у тетраедричних пустотах In^{+3} (рис. 9), а в тетрагонально призматичних – In^{+1} . Отже, можна припустити, що в процесі гомогенізації монокристалів, легованих атомами індію, в обох випадках включені атоми можна розглядати як такі, що призводять до виникнення дефектів. І у випадку, коли дефекти отримані включенням атомів індію в матрицю CdTe або $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, що проходить паралельно з окисно-відновними процесами, і у випадку коли дефекти

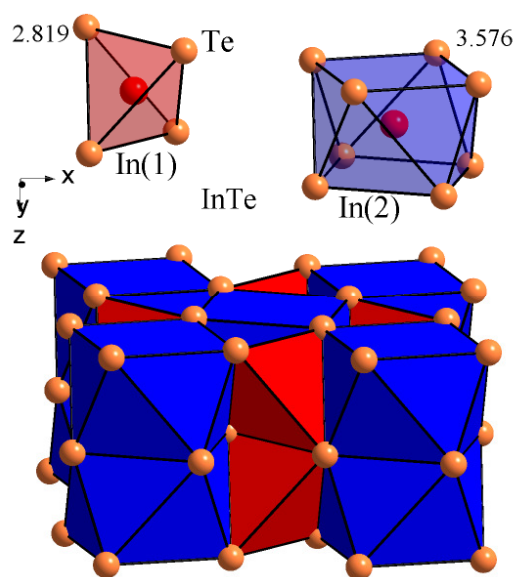


Рис. 9. Просторове розташування поліедрів та координаційне оточення атомів індію в структурі сполуку InTe

пов'язані з виведенням додаткових атомів кадмію за межі монокристалу, це вимагає, в першу чергу, тривалого відпалу для гомогенізації кристалу.

3. Висновки

1. Проведений кристалографічний аналіз показав, що у випадку легування гетеро-валентними атомами процес гомогенізації отриманих матеріалів може складатися з декількох паралельних процесів, що мають хімічну (окислення-відновлення) та динамічну (переміщення атомів в просторі) складову.
2. Геометричну складову процесів включення слід розглядати як намагання включених атомів займати оточення, характерне для них в аналогічних телуридах.
3. Існує висока ймовірність того, що включені атоми будуть займати порожнини з більш підходящими віддалями до атомів оточення, але іншим координаційним числом сусідніх лігандів у кристалах.

Список літератури

1. P. Fochuk, Ye. Verzhak, and O. Panchuk. Self-compensation processes in CdTe<In> crystals // *Phys. Stat. Sol.(b)*. -2007. - Vol.244, №5. -P.1655-1661.
2. O. Panchuk and P. Fochuk. Doping // CdTe and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero- and Nano-structure, Crystal Growth,

Surfaces and Applications. Book. (Editors – R. Triboulet, P. Siffert). -2010. –p.309-362.

3. Magee T. J, Peng J. and Bean J. Microscopic defects and infrared absorption in cadmium telluride // *Physica Status Solidi a*. (1975) Vol. 27.- P. 557–64.
4. Mitsuru Ekawa, Kazuhito Yasuda, Touati Ferid, and Manabu Saji. Electronic properties in Ga-doped CdTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy // *Appl. Phys.* (1992) Vol. 72, N 8, P.3406-3409.
5. Федорчук А.О., Федина М.Ф., Кітик І.В. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. Чернівці: Видавничий дім «РОДОВІД», 2013, 198 с.
6. McMahon M.I., Nelmes R.J., Wright N.G., Allan D.R. Phase transitions in CdTe to 5 GPa // *Phys. Rev. B: Condens. Matter* (1993) 48, 16246-16251.
7. Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Kityk I.V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice // *Materials Chemistry and Physics* 2013, Vol. 139, P. 92-99.
8. Emsley J. The elements, Oxford Univ. Press, New York, 1997
9. Kunjomana A.G., Mathai E. Growth and microindentation analysis of α -In₂Te₃ whiskers // *Mater. Res. Bull.* (1991) 26, 1347-1353.
10. Desai R.R., Lakshminarayana D., Patel P.B., Patel P.K., Panchal C.J. Growth and structural properties of indium sesquitelluride (In₂Te₃) thin films // *Mater. Chem. Phys.* (2005) 94, 308-314.
11. Вержак Є.В., Петрашак С.В., Фочук П.М., Панчук О.Е. Вплив умов охолодження на електропровідність нелегованого CdTe // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2011. – Вип. 581. – С.92-97.
12. Фочук П.М., Наконечний І.Й., Ліньова Б.О., Панчук О.Е. Аномальний хід електропровідності кристалів на основі CdTe в ході тривалого ізотермічного відпалу // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2013. – Вип. 658. – С.46-51.
13. Наконечний І.Й., Фочук П.М., Панчук О.Е. Дослідження природи точкових дефектів у кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe:In // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2010. – Вип. 526. – С.89-94.
14. Наконечний І., Вержак Є., Петрашак С., Малованюк В., Комар В., Терзін І., Кут-

- ній В., Рибка А., Ілащук М., Парфенюк О., Фочук П., Панчук О. Електричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe:In$, вирощених методом Бріджмена високого тиску // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2012. – Вип.606. – С.65-72.
15. Hogg J.H.C., Sutherland H.H. Indium Telluride // Acta Crystallogr. B (1976) 32, 2689-2690.

Summary

Fedorchuk A.¹, Fochuk P.², Shcherbakov L.²

¹Lvivsky National University of Veterinary Medicine and Biotechnology, Lviv, Ukraine

²Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

CRYSTALLOGRAPHIC FEATURES OF DISSOLUTION AND DISTRIBUTION OF INDIUM ATOMS IN SINGLE CRYSTALS BASED ON CdTe OR $Cd_{1-x}Zn_xTe$

The paper describes the implementation aspects of indium incorporation in CdTe crystals and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ in the terms of the theory of closest focal environment of less electronegative atoms. It is shown that in the case of heterovalent doping atoms the homogenization process of received materials may consist of several parallel processes with chemical and dynamic components. Geometric component of the inclusion should be seen as an attempt to hold the included atoms in the environment characteristic in similar telluride. It is predicted that the indium atoms will occupy the cavity with a suitable distance to surrounding atoms, but different coordination number of neighboring ligands in crystals.

Keywords: cadmium telluride, doping, indium, crystal chemistry, the coordination environment.

УДК 543.063: 541.49 : 541.123

© Федоров А.О.¹, Борук С.Д.², Буркут В.І.², 2014

¹Чернівецький філіал київського національного торгово-економічного університету

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Мо(VI) ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ КІНЕТИЧНИМ МЕТОДОМ

Досліджена зміна каталітичної активності Мо(VI) в реакції окиснення йодиду пероксидом водню методом амперометричної реєстрації. Визначені константи рівноваги реакцій комплексоутворення Мо(VI) з щавлевою, малоновою, лимонною, винною кислотами двома методами – фіксованого часу та фіксованої концентрації. Визначені значення констант добре узгоджуються, що свідчить про доцільність їх використання під час проведення кінетичних досліджень.

Ключові слова: комплексні сполуки, комплексоутворення, карбонові кислоти, каталітично активні домішки, молібден (VI), кінетика, каталіз, швидкість реакції, амперометричний метод.

Вступ

У кінетичних методах аналізу особливо чистих речовин необхідне застосування [1] лігандів для маскування сторонніх каталітично активних домішок. Часто з цією метою використовують карбонові або оксикислоти. Такі органічні ліганди можуть бути також присутніми в досліджуваному розчині як компоненти, що використовуються для підтримки сталої кислотності розчину або сприяють розчиненню наважки зразка. Інформації про стійкість комплексних сполук іонів-каталізаторів з тими або іншими лігандами недостатньо для оцінки їх маскуючої дії. Необхідні також відомості про каталітичну активність комплексів, що утворюються. Для маскування іонів, що заважають, необхідно отримати лише каталітично неактивні комплекси цих іонів. Тому актуальність роботи по визначенню констант рівноваги реакцій комплексоутворення безперечна.

Визначення іонів різних елементів в присутності молібдену(VI) на основі окисно-відновних реакцій за участю гідроген пероксиду являє собою складне завдання, оскільки молібденова кислота є каталізатором цих реакцій, утворюючи проміжні сполуки з гідроген пероксидом. Раніше була показана адитивність каталітичної дії іонів молібдену і вольфраму в реакції окислення йодиду гідроген пероксидом в кислому середовищі [2].

У дослідженнях Яцимірського із співробітниками [2] вивчено взаємодію молібдену(VI) з низкою органічних лігандів на підставі вимірювання швидкості реакції окиснення йодиду гідроген пероксидом фотометричним методом. На основі цих даних обчислені умовні константи рівноваги

реакцій комплексоутворення (за постійної кислотності розчину) молібденової кислоти з щавлевою, малоновою, винною кислотами.

Застосування амперометричного методу реєстрації швидкості реакції разом з іншими методами дозволяє визначати кількісні величини рівноваги комплексоутворення в розчинах.

Дана робота проведена з метою отримання кількісних даних про рівновагу комплексоутворення молібдену(VI) з низкою органічних кислот і натрій фторидом для раціонального вибору маскуючих агентів при визначенні молібдену у присутності інших іонів-каталізаторів. У роботі використаний вдосконалений амперометричний метод реєстрації швидкості реакції окиснення йодиду гідроген пероксидом [1].

Методика експерименту

Амперометричні вимірювання проводили на вдосконаленій установці з двома індикаторними платиновими електродами.

Використані реактиви та розчини:

0,01 М розчин гідроген пероксиду, х. ч., ТУЕУ 104 - 55, 30 %-ий, пропущений через катіоніт КУ-2 у водневій формі за температури 280 К,

$2,5 \cdot 10^{-3}$ М розчин калій йодиду, х.ч., ГОСТ 4232 - 48, двічі перекристалізований зі спирту,

Кислота сульфатна, х.ч., ГОСТ 4204 - 48, що витримує пробу по Савалю, 2,0 М розчин.

Каталізатор - амоній молібденовокислий, ч. д. а., ГОСТ 3765-53, $2,5 \cdot 10^{-4}$ М розчин, концентрацію перевіряли за ваговою формою MoO_3 після осадження α -бензоїноксимом.

Кислота щавлева, ч. д. а., ГОСТ 5873 - 51, двічі перекристалізована, 0,01 М розчин.

Кислота малінова, ч. д. а., РОТУ 606 - 60, перекристалізована, 0,01 М розчин.

Кислота лимонна, ос. ч., А2, ВТУ ГКХ РУ 1976-62, для напівпровідникової техніки, 0,01М розчин. Кислота винна, ч. д. а., ГОСТ 5817 - 55, перекристалізована, 0,01 М розчин.

Кислота янтарна, ч. д. а., ГОСТ 6341 - 52, перекристалізована, 0,5 М розчин.

Кислота малеїнова, ч. д. а., ГОСТ 9803 - 61, перекристалізована, 5,0 М розчин.

Натрій фтористий, ос. ч., А1, Втуз 373-60, 0,01 М розчин.

Вода дистильована, очищена методом пропускання її через іоніти КУ-2 і ЕДЕ-10П.

Концентрація реагуючих речовин розрізняється (табл. 1) залежно від способу вимірювання швидкості реакції.

Таблиця 1
Концентрація реагуючих речовин в суміші

Реактив	Молярна концентрація при роботі методом:	
	фіксованого часу	фіксованої концентрації
H ₂ SO ₄	3,1×10 ⁻²	3,1×10 ⁻²
KJ	2,2×10 ⁻⁴	2,2×10 ⁻⁴
H ₂ O ₂	8,2×10 ⁻⁴	8,2×10 ⁻⁴
(NH ₄) ₂ MoO ₄	1,8×10 ⁻⁷ ÷ 3,5×10 ⁻⁶	3,8×10 ⁻⁵
NaF	1,0×10 ⁻³ ÷ 1,0×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻³
Органічні ліганди	3,0×10 ⁻⁵ ÷ 1,8×10 ⁻²	7,5×10 ⁻⁴ ÷ 5,0×10 ⁻³

Порядок змішування розчинів завжди однаковий. До 1 мл H₂SO₄ додавали 1 мл KJ, потім 1 – 5 мл розчину ліганду або води, 15 – 20 мл розчину каталізатора, зберігаючи загальний об'єм розчину 25 мл. Занурювали електроди в розчин, включали мішалку і через 5 хв (після встановлення постійної температури) додавали 2 мл H₂O₂, одночасно включаючи секундомір.

За методом *фіксованого часу* визначали приріст сили струму Δi протягом п'яти хвилин, починаючи від першої хвилини після додавання пероксиду водню. Для кожної концентрації ліганду проводили три досліди: перший з усіма реактивами, окрім каталізатора та ліганду (i_0), з каталізатором (i), з каталізатором і лігандом (i'). Рівноважну концентрацію каталізатора розраховували за рівнянням:

$$C_k^p = C_k^0 (\Delta i' / \Delta i) \quad (1)$$

де C_k^0 - загальна концентрація каталізатора $\Delta i = i - i_0$, а $\Delta i' = i' - i_0$.

За методом *фіксованої концентрації* визначали час досягнення максимальної величини сили струму ($t_{1/2}$) для кожної концентрації ліганду. Проводили серію дослідів без ліганду для обчислення параметрів лінійної залежності $1/t_{1/2}$ від C_k [2], а потім використовували ці параметри для обчислення C_k^p за експериментальними значеннями $t_{1/2}$. Концентрацію ліганду змінювали від досліду до досліду так, щоб $t_{1/2}$ не перевищувало 15 хв.

При обчисленні умовних констант рівноваги реакцій комплексоутворення виходили зі встановленої раніше [2] умови, що при значному надвишку ліганду і переважаючі при даній кислотності розчину недисоційовані молекули молібденової кислоти входять в комплекс з лігандом при співвідношенні 1:1. Розрахунок проводили згідно з рівнянням:

$$K_{on} = C_{KA}^p / (C_k^p \times C_{HA}^p) \quad (2)$$

де $C_{KA}^p = C_k^0 - C_k^p$ рівноважна концентрація комплексу, а $C_{HA}^p = (C_{HA}^0 - C_{KA}^p) (1 - \alpha)$ рівноважна концентрація ліганду. Частку дисоційованих частинок ліганду (α) розраховували за його першою константою дисоціації β_{HA} :

$$\alpha = \beta_{HA} / (\beta_{HA} + C_H), \quad (3)$$

де C_H - концентрація водневих іонів.

Результати й обговорення

У табл. 2 подано значення констант рівноваги реакцій комплексоутворення K_{on} одержані за допомогою двох вищезгаданих методів амперометричного вимірювання, а також відповідні літературні дані при значеннях кислотності, найбільш близьких до досліджуваних. Середні значення констант розраховували з імовірністю 0,90 за результатами п'яти дослідів.

Янтарна і малеїнова кислоти викликають помітне зменшення швидкості каталітичної реакції лише при концентраціях 0,5 і 5,0 М відповідно.

У більшості випадків має місце задовільний збіг значень констант, розрахованих двома методами, при концентраціях каталізатора і ліганду, що сильно розрізняються, підтверджує припущення про склад і каталітичну неактивність комплексів, а також дозволяє зробити висновок, що, не дивлячись на можливу полімеризацію частинок молібденової кислоти, при концентрації 4×10^{-5} моль/дм³ у присутності лігандів

Таблиця 2.
Константи рівноваги реакцій комплексоутворення
Мо(VI) з лігандами
Кислотність 0,045 М. Температура 292 ± 0,2 К

Ліганд	Метод	Кон	Літера-тура
Щавлева кислота	Δi	$(5,7 \pm 1,1) \times 10^3$	[3]
	$t_{1/2}$	$(6,1 \pm 0,5) \times 10^3$	
	Δi	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^3$	
Малонова кислота	$t_{1/2}$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^3$	[3]
	Δi	$(2,8 \pm 0,7) \times 10^3$	
	$t_{1/2}$	-	
Лимонна кислота	Δi	$(3,2 \pm 0,3) \times 10^3$	[3]
	$t_{1/2}$	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^3$	
	Δi	$(0,4 \pm 0,2) \times 10^3$	
Лимонна кислота	$t_{1/2}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^3$	[3]
	Δi	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^3$	
	$t_{1/2}$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^3$	
Винна кислота	Δi	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^2$	[3]
	$t_{1/2}$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^2$	
	Δi	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^2$	
Фтористо-воднева кислота	$t_{1/2}$	$(3,1 \pm 0,3) \times 10^2$	[3]
	Δi	-	
	$t_{1/2}$	$(0,92 \pm 0,1) \times 10^2$	
Фтористо-воднева кислота	Δi	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^2$	[3]
	$t_{1/2}$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^2$	
	Δi	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^2$	

рівновага зсувається у бік утворення мономерів. Зміни у величинах констант, пов'язані з природою ліганда, мають один і той же характер. Для органічних кислот їх зв'язуюча здатність зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга. Майже повністю відсутня у янтарної і малеїнової кислот, але характерна для винної кислоти завдяки оксигрупам. Молекула лимонної кислоти зв'язує Мо(VI) сильніше, ніж винна за рахунок додаткової карбоксильної групи.

У табл. 3 наведені константи рівноваги реакцій комплексоутворення молібдену з щавлевою, лимонною і винною кислотами, одержані методом фіксованої концентрації, для розчинів з різною кислотністю.

Установлено, що константи рівноваги реакцій комплексоутворення молібдену з щавлевою кислотою зменшуються при збільшенні кислотності розчину, тоді як з лимонною і винною майже не змінюються.

Висновки

Амперометричним методом з використанням двох варіантів вимірювання швидкості каталітичної реакції одержані умовні константи рівноваги реакцій комплексоутворення молібденової кислоти з щавлевою, малоновою, янтарною, малеїновою, винною, лимонною кислотами і натрій фторидом.

Список літератури

1. Федоров А.А. Кулонометрическое определение мышьяка. /А.А. Федоров // Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение. – Тезисы докладов XII конференции. Нижний Новгород, 2004. – С.209–210.
2. Яцимирський К.Б. Кинетические методы анализа. – М., Химия. – 1967. – 199 с.
3. Булгакова А.М. Оценка маскирующего действия комплексообразователей при определении молибдена в присутствии вольфрама кинетическим методом. / А. М. Булгакова, А.П. Мирна // Сборник «Методы анализа химических реактивов и препаратов», № 13М. – 1966. – С. 151 – 159.

Таблиця 3

Константи рівноваги реакцій комплексоутворення при різній кислотності розчину

Каталізатор	Ліганд	Кислотність		
		0,050	0,105	0,210
H ₂ MoO ₄	Щавлева	$(7,2 \pm 0,4) \times 10^3$	$(6,0 \pm 0,4) \times 10^3$	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^3$
	Лимонна	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^3$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^3$
	Винна	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^2$	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^2$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^2$

Summary

Fedorov A.O.¹, Boruk S. D.², Burkut V.I.²

¹Chernivtsi trade and economic institute, Kyiv national trade and economic university

²Yuriy Fedkovych National University of Chernivtsi

A KINETIC INVESTIGATION OF COMPLEXING BETWEEN Mo(VI) AND SOME ORGANIC LIGANDS

Changes in catalytic activity of Mo(VI) in the reaction of oxidation of iodine with hydrogen peroxide have been investigated using the method of amperometric registration. Equilibrium constants were found for the complexing between Mo(VI) and oxalic, malonic, citric and tartaric acids using the two methods: fixed time and fixed concentration. Both series of the equilibrium constants are in good agreement and can be used for further kinetic investigations.

Key words: complexes, complexing, carbonic acids, catalytically active agents, molybdenum (VI), kinetics, catalysis, reaction rate, amperometric method

ЗАЛЕЖНІСТЬ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ВІД ЇХНЬОЇ ФОРМИ

На сучасному етапі розвитку нанохімії важливу роль відіграє практичне застосування синтезованих наноматеріалів. Серед перспективних напрямів їхнього впровадження розглядається наносенсорика. Дослідження було проведене з метою покращення методики синтезу і подальшим використанням сенсору на складніших органічних об'єктах. У цій роботі представлені сенсорні властивості синтезованих наночастинок срібла сферичної, декаедричної та призматичної форми, а саме їх чутливість до зміни показника заломлення середовища в якому вони дисперговані. Встановлено, що при переході від сферичних наночастинок до декаедричних і далі до призматичних, стабілізованих полівінілпіролідом, плазмонна чутливість зростає від 285 нм/ОПЗ до 900 нм/ОПЗ.

Ключові слова: нанохімія, наночастинки срібла, показник заломлення, сенсори

1. Вступ.

Взаємодія між плазмонами наночастинок благородних металів і органічними речовинами призводить до виникнення значної кількості цікавих явищ, для яких у подальшому можна знайти широке технічне застосування.

Наночастинки благородних металів демонструють різноманітні властивості, що можуть бути виявлені за допомогою методу "Surface Plasmon Resonance". Поверхневі плазмони – це коливання електронного газу в металах. На відміну від поверхневих плазмонів, що виникають на межі металу з діелектриком, плазмони в металічних нанокристалах локалізовані і обмежені в наночастиці. Взаємодія між локалізованими плазмонами і органічними молекулами останнім часом викликає значний інтерес, оскільки вони є основою для розвитку і застосування великої кількості таких технік, як поверхнево підсилена спектроскопія Рамана, плазмон-підсилена флуоресценція, підсилення нелінійних оптичних сигналів, наномасштабні лазери, фотолітографія за допомогою плазмону, підсилене збирання сонячного світла і ультрачутливі хімічні та біологічні сенсори [1].

У роботі використано наступні методи дослідження: оптичну спектроскопію, рефрактометрію та математичні методи аналізу даних у програмному пакеті OriginLab.

Встановлення головних факторів, що визначають чутливість оптичних властивостей нанокристалів благородних металів до показника заломлення є важливим для повного усвідомлення потенціалу плазмонних сенсорних властивостей та подальшого їх

використання на більш складних органічних об'єктах.

Розрізняють три типи взаємодії між наночастинами металів та органічними молекулами. Перший тип – це взаємодія між плазмонами і молекулами, які не адсорбуються на поверхні наночастинок. Він лежить в основі сенсорики, яка ґрунтується на зміні показника заломлення. Другий тип – це плазмонно-молекулярний спряжений резонанс, який виникає, коли молекули сильно поглинають світло, близьке до енергії плазмонного резонансу. Спряження резонансів призводить до утворення гібридизованих і незв'язуючих станів. Третій тип виникає, якщо молекули здатні поглинати і випромінювати світло з енергією, близькою до енергії плазмонного резонансу. Завдяки цьому ефекту інтенсивність флуоресценції флуорофорів може бути значно підвищена в присутності нанокристалів металів [1-5].

Найбільш дослідженим є перший тип взаємодії металічних наночастинок з молекулами, що їх оточують. Так Ван Дайн (Duynе) і співавтори, використовуючи срібні наночастинки, першими розробили плазмонний біосенсор для детектування амілоїдів (amyloid), які відповідають за хворобу Альцгеймера [6]. Золоті наночастинки, нанесені на скляну підкладку, були використані для детектування гормону станозололу із пороговою концентрацією детектування пікомоль/л та можуть вважатися першими сенсoram на основі плазмонних частинок, які можна використати на практиці [7]. Сьогодні для детектування стрептавідину із межею виявлення 19 нМ використовуються біотин-функціоналізовані частинки золота [8].

Чутливість показника заломлення благородних металів є найважливішим параметром у визначенні сенсорної активності плазмонних частинок. Низку експериментальних і теоретичних досліджень було проведено для вивчення плазмонної чутливості наночастинок – в товщі розчину та в наночастинковій конфігурації [9-13]. Дослідження та теоретичні розрахунки показали, що чутливість показника заломлення змінюється при збільшенні власної довжини хвилі плазмонного резонансу, тобто при збільшенні розмірів та асиметрії частинок металів. Наприклад, наночастинки золота, які поглинають світло при 550 нм, мають чутливість 75 нм на одиницю показника заломлення, тоді як золоті нанокільця із максимумом поглинання при 1300 нм демонструють чутливість показника заломлення 880 нм на одиницю цього показника [13].

Метою роботи було дослідження сенсорних властивостей наночастинок срібла. Були поставлені наступні завдання:

1) За допомогою фотостимульованого синтезу одержати наночастинки срібла сферичної, призматичної та декаедричної [14] форми та зрозуміти їх взаємодію із органічними молекулами;

2) Встановити положення частоти плазмонного резонансу декаедричних, призматичних та сферичних нанокристалів срібла від показника заломлення середовища та порівняти її із значеннями для інших наноструктур [15].

Предметом дослідження була взаємодія коливань вільних електронів (плазмонів) у металічних наночастинках із зовнішнім середовищем. Об'єктом – вплив показника заломлення на положення максимуму плазмонного поглинання наночастинок срібла сферичної, декаедричної та призматичної форм.

2. Методика експерименту

Перший етап експериментальної частини — синтез наночастинок. Він включає в себе приготування розчину сферичних наночастинок та ріст нанодекаедрів чи нанопризм із наносфер за три доби під дією синього чи червоного світла, відповідно, у спеціально сконструйованому нами опромінювачі на основі RGB-світлодіодів (рис. 1).

Опромінювач складається із 24 світлодіодів, розташованих таким чином, щоб світло від них фокусувалося на розчині.

Використовувалися RGB-діоди із довжиною хвилі 460 та 630 нм.

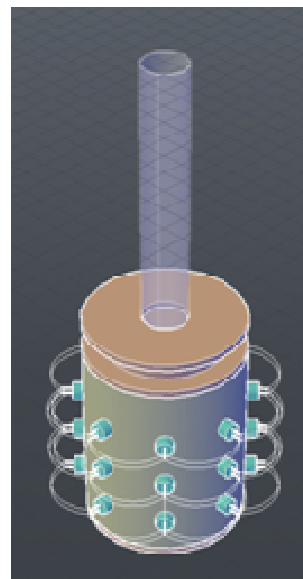


Рис. 1. Зображення радіального опромінювача для фотостимульованого синтезу наночастинок срібла.

Процес росту нанодекаедрів та нанопризм срібла відбувається у дві стадії. Після додавання відновника розчин набуває інтенсивного жовтого забарвлення, яке типове для сферичних наночастинок. При цьому у спектрі поглинання з'являється пік при довжині хвилі 410 нм. (Рис. 2, графік 1) Положення піку свідчить про те, що розмір частинок не перевищує 30 нм. Внаслідок тривалого опромінення синім світлом інтенсивність цього піку спадає, натомість виникає пік при довжинах хвиль 505-515 нм, що відповідає поперечному плазмонному резонансу в утворених декаедричних частинках. (Рис. 2, графік 2). А при опроміненні червоним світлом пік виникає при довжині хвиль 750-800 нм (Рис.3).

Зміна форми наночастинок відбувається за рахунок розхитування плазмону до амплітуди, співмірної із довжиною хвилі синього (червоного) світла, яка на певний момент часу створює тимчасовий диполь, зумовлюючи приєднання вільних іонів Ag^+ до наносфер. Таким чином утворюються частинки у вигляді нанодекаедрів (нанопризм). Процес росту припиняється, коли можливість утворення тимчасового диполя під дією хвилі синього (червоного) світла вичерпується.

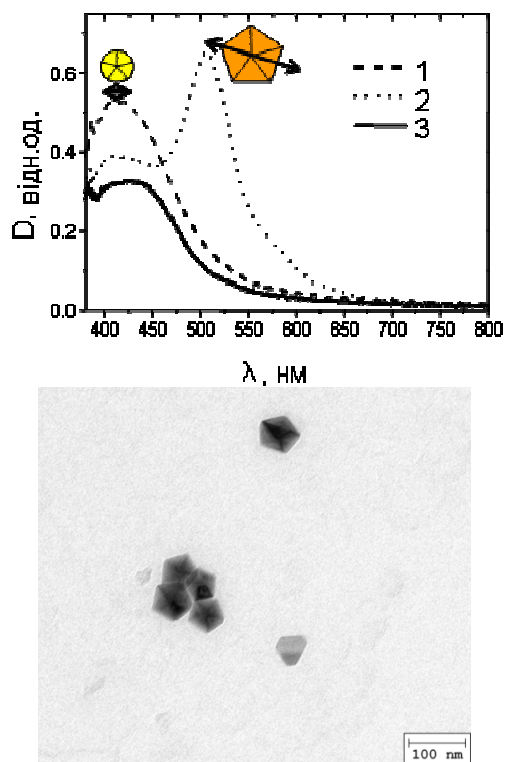


Рис. 2. (згори) Спектри поглинання розчинів наночастинок срібла до (1) та після (2) опромінення синім світлом. (3) – спектр контрольного (одержаного без опромінення) розчину. (Фігури показують, яким напрямком коливань відповідають смуги поглинання). (знизу) ТЕМ-зображення нанодекадрів [14].

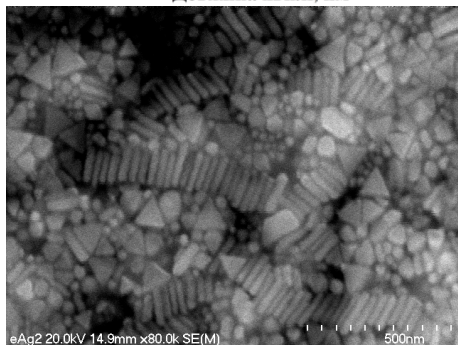
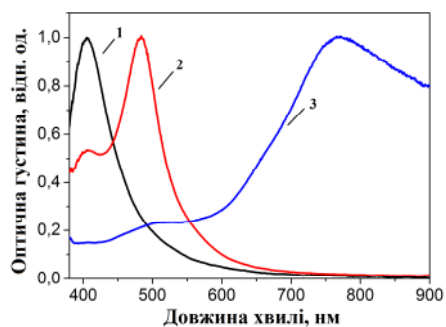


Рис. 3. (згори) Спектри поглинання розчинів наночастинок: сферичних (1), декадрічних (2), призматичних (3). Для усіх зразків було досліджено плазмонну чутливість. (знизу) СЕМ-зображення нанопризм.

Для перевірки сенсорних властивостей наночастинок срібла змінювали існуюче середовище на середовище з іншим показником заломлення. Використано розчини гліцерин-вода з наступними концентраціями (об'ємними частками гліцерину): 10%, 20% та 30%.

Показник заломлення кожного із приготовлених розчинів вимірювали за допомогою універсального рефрактометра УРЛ-1.

Вимірювання спектру поглинання досліджуваної системи проводили на спектрофотометрі OceanOptics USB-650 для кожної проби, а також для розчину наночастинок без додавання гліцерину.

Кожен експеримент проводився тричі, для побудови графіків та розрахунків плазмонної чутливості використовували середні значення.

Отримані обробляли за допомогою програмного пакету OriginLabOrigin 7.5, зокрема знаходили положення максимуму піка поглинання досліджуваних розчинів.

3. Обговорення результатів.

За отриманими експериментальними даними побудовано графіки залежності положення максимуму спектру поглинання розчинів наночастинок від концентрації гліцерину у досліджуваній системі. Типові спектри поглинання наночастинок срібла сферичної, декадрічної та призматичної форми у розчинах із різним показником заломлення зображені на рисунках 4-6 відповідно. Оскільки залежність батохромного зміщення частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу від показника заломлення є лінійною для наночастинок срібла, які мають сферичну, декадрічну та призматичну форму, то можливим є використання наночастинок у якості сенсорів різного типу, зокрема тих, що реагують на зміну діелектричної сталої, або показника заломлення досліджуваного середовища.

Чутливість наночастинок згідно теорії Мі визначається наступним рівнянням:

$$E(\lambda) = \frac{24\pi^2 a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[\frac{\epsilon_i(\lambda)}{(\epsilon_r(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i(\lambda)^2} \right] \quad (1.1)$$

В рівнянні (1.1) $E(\lambda)$ - це величина екстинкції (сума поглинання та розсіювання), a - радіус металічної наночастинок, ϵ_m - діелектрична стала середовища, що оточує частинку (ϵ_m - додатне, дійсне число, яке не

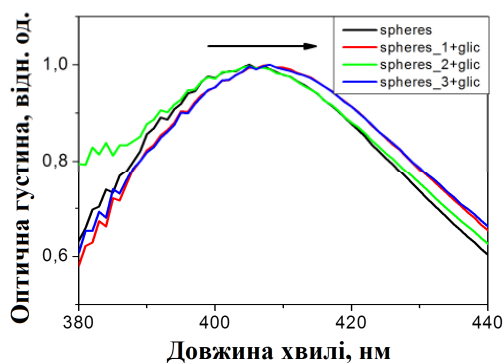


Рис. 4. Спектри поглинання наносфер срібла в системі гліцерин-вода із показниками заломлення 1- 1,334 та 2 - 1,341.

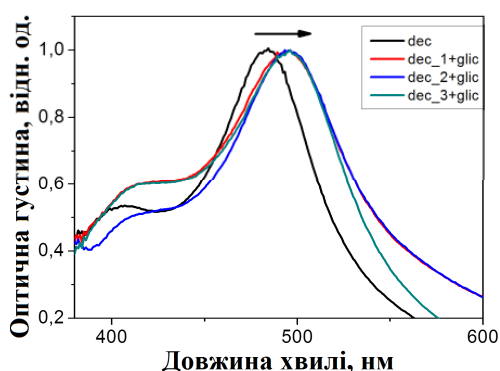


Рис. 5. Спектри поглинання нанодєкаєдрів срібла в системі гліцерин-вода із показниками заломлення 1- 1,334 та 2 - 1,341.

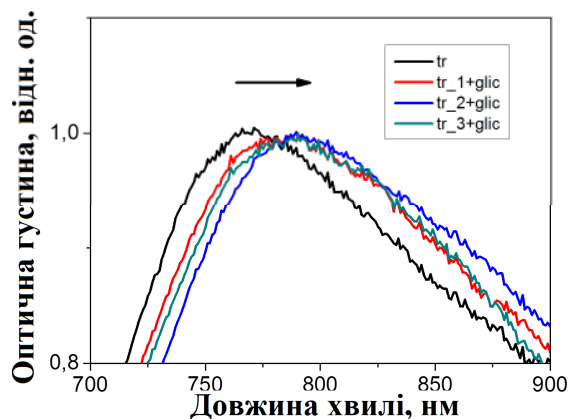


Рис. 6. Спектри поглинання нанопризм срібла в системі гліцерин-вода із показниками заломлення 1- 1,334 та 2 - 1,341.

залежить від довжини хвилі), λ – довжина хвилі падаючого світла, ϵ_r – уявна частина діелектричної функції металічної наночастинки, i ϵ_r – дійсна складова діелектричної функції. Максимум ЛППР виникає тоді, коли ϵ_r мале, і $\epsilon_r = -2 \epsilon_m$. Для несферичних частинок рівняння 1.1. набуває такого вигляду, що

ЛППР виникає, коли $\epsilon_r = -\chi \cdot \epsilon_m$. Фактор χ враховує форму наночастинки і є функцією форм-фактору наночастинки. Для певної зміни в локальному діелектричному оточенні χ визначає чутливість наночастинок (чим більше співвідношення χ , тим вища чутливість). Для сферичних частинок $\chi = 2$ але сильно зростає при зміні співвідношення лінійних розмірів наночастинок.

Побудова залежності положення максимуму поглинання від показника заломлення дозволяє встановити плазмонну чутливість наночастинок срібла різної форми. Її можна визначити, описавши кожну із серій експериментальних точок за допомогою функції лінійної регресії виду $y = kx + b$, де y – це положення максимуму поглинання, x – показник заломлення середовища, b – вільний доданок. Узагальнені результати проведених експериментів зображені на рис. 7.

Очікувано, що збільшення кількості поляризованих зарядів навколо нанокристалів призведе до сильнішого екранування кулонівської сили притягання і, відповідно, до зростання батохромного зміщення плазмонного резонансу. Кількість поляризаційних зарядів визначається розповсюдженням локального електромагнітного поля навколо нанокристала і поляризаційної здатності нанокристалів. Ці два фактори визначаються природою матеріалу (Au, Ag, Cu, Na), розміром і формою металічних наночастинок. Можна очікувати, що показник чутливості сильно залежить від цих параметрів.

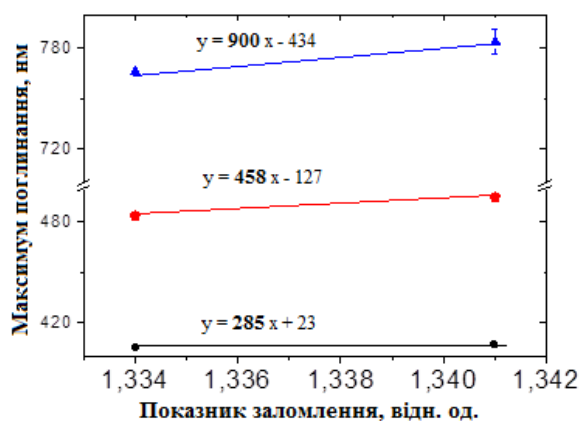


Рис. 7. Положення максимумів поглинання суспензій наночастинок Ag різної форми: 1 – сферичної, 2 – дєкаєдричної, 3 – призматичної. Цифри над прямими графіку – плазмонні чутливості кожної із серій.

На рисунку 7 видно, що при переході від сферичних наночастинок до декаедричних і далі до призматичних, стабілізованих полівінілпіролідом, плазмонна чутливість зростає від 285 нм/ОПЗ до 900 нм/ОПЗ. Це пов'язано як з більшою площею поверхні, що контактує з розчинником (у випадку великих наночастинок), так і з тим фактом, що сильніше поглинання ними світла просто збільшує показник заломлення або діелектричну проникність середовища навколо металічних нанокристалів. Як наслідок, більше індукованих поляризованих зарядів будуть скупчуватись навколо нанокристалів під дією зовнішнього електромагнітного збудження, що веде до збільшення екранування кулонівської сили, яка діє на вільні електрони в металічних нанокристалах. Зменшення зворотної сили призводить до збільшення «червоного» зміщення енергії локалізованого плазмонного резонансу.

4. Висновки

В результаті роботи одержано наступні висновки:

1. За допомогою фотостимульованого синтезу в присутності полівінілпіролідону одержано наночастинки срібла сферичної, декаедричної та призматичної форми із плазмонним резонансом при 405 нм, 484 нм та 766 нм відповідно.
2. Встановлено, що зі збільшенням довжини хвилі плазмонного резонансу плазмонна чутливість зростає. Найбільшою чутливістю (900 нм/одиночку показника заломлення) володіють трикутні нанопризми.
3. Охорона навколишнього середовища, лікування та клінічна діагностика, враховуючи їх швидкий розвиток, потребують недорогих, мобільних, мініатюрних та надчутливих датчиків. Одним із способів створення таких систем є використання чутливості плазмонного резонансу наночастинок металів до показника заломлення середовища. Як свідчать результати нашої роботи, перспективним матеріалом для таких сенсорів є нанопризми срібла.

Подяка

This research is based on the work partially supported by a grant from the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) (Grant agreement UKC2-7071-CH-12), State Agency on Science, Innovation and

Informatization of Ukraine (Grant agreement M/148-2013), and State Fund of Fundamental Research (Grant agreement GP/F49/151).

Література

1. Chen H. Plasmon—molecule interactions/ Chen H., Ming T., Zhao L., Wang F., Sun L.-D., Wang J., Yan C.-H./ *Nanotoday*. — 2010. — V.5. — P. 494-505.
2. J.J. Mosk. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles/ Mosk J.J., Smith D.R., Shultz S., *Nano Lett.* — 2003. — V.3. — P. 485-491.
3. Wiederrecht G. P. Coherent Coupling of Molecular Excitons to Electronic Polarizations of Noble Metal Nanoparticles/ Wiederrecht G. P., Wurtz G. A., and Hranisavljevic J. // *Nano Lett.* — 2004. — V.4. — P. 2121-2125.
4. Wurtz G.A. Molecular Plasmonics with Tunable Exciton—Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies/ Wurtz G.A., Evans P.R., Henden W., Atkinson R., Dickson W., Pollard R.J., et al.// *Nano Lett.* — 2007. — V.7. — P. 1297-1303.
5. Fofang N.T. Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon—Exciton Coupling in Nanoshell—J-Aggregate Complexes/ Fofang N.T., Park T.-H., Neumann O., Mirin N.A., Nordlander P., Halas N.L.// *Nano Lett.* — 2008. — V. 8. — P. 3481-3487.
6. Haes A. J. Detection of a Biomarker for Alzheimer's disease from Synthetic and Clinical Samples using a Nanoscale Optical Biosensor/ Haes A. J., Chang L., Klein W. L., and Van Duyne R. P. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005.— V.127. — P. 2264-2271.
7. M.P.Kreuzer. Quantitative detection of doping substances by a localised surface plasmon sensor / Kreuzer M.P., Quidant R., Badenes G., Marco M.-P.// *Biosensors and Bioelectronics*. — 2006. — V.21. — P. 1345-1349.
8. Marinacos S.M., Plasmonic Detection of a Model Analyte in Serum by a Gold Nanorod Sensor/ Marinacos S. M., Chen S., and Chilkoti A. / *Analytical Chemistry*. — V. 79. — 2007. — P. 5278-5283.
9. Yang J. Organic solvent dependence of plasma resonance of gold nanorods: A simple relationship / Yang J., Wu J.-C., Wang J.-K., Chen C.-C. // *Chem. Phys. Lett.* — 2005. — V. 416. — P. 215-219.

10. Rashke G. Gold Nanoshells Improve Single Nanoparticle Molecular Sensors/ Rashke G., Brogl S., Sucha A.S., Rogach A.L., Klar T.A., Feldmann J., et al., Nano Lett. — 2004 — V. 4. — P. 1853-1857.
11. Sherry L.J. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes/ Sherry L.J., Chang S.-H., Schatz G.C., Van Duyne R.P., Wiley B.J., Xia X.Y.// Nano Lett. — 2005 — V. 4. — P. 2034-2038.
12. R. Bukasov Highly Tunable Infrared Extinction Properties of Gold Nanocrescents / Bukasov R., Shumaker-Perry J.R. // Nano Lett. — 2007. — V. 7. — P. 1113–1118
13. N. Nath. A Colorimetric Colloidal Gold Sensor To Interrogate Biomolecular Interactions In Real-Time On A Surface / Nath N., Chilkoti A. // Anal. Chem. — 2002. — № 74. — P.504-509.
14. Іліка А.І. Фотостимульоване відновлення йонів Аргентуму з утворенням декаедричних наночастинок. / А.І.Іліка, І.А.Чікірка, Ю.Б. Халавка // Наук. вісник ЧНУ. — 2011. — Вип. 555: Хімія. — С. 40-43.
15. Khalavka Y. Synthesis of Rod-Shaped Gold Nanorattles with Improved Plasmon Sensitivity and Catalytic Activity / Y. Khalavka, J. Becker, C. Sonnichsen // J. Am. Chem. Soc. — 2009. — V. 131, 5. — P. 1871-1875.

Summary

Grigel V.A., Goncharuk D.O., Burkut V.I., Khalavka Y.B., Tynkevych O.O.

THE DEPENDENCE OF THE SENSING PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES FROM THEIR FORM

Practical application of synthesized nanomaterials plays an important role in the present state of the development of nanochemistry. Sensitivity is considered among the promising areas of their implementation. Research has been conducted to improve methods of the experiment and the subsequent use of the sensor to more complex organic objects. This study presents the sensing properties of synthesized silver nanoparticles of the spherical, decahedral and triangular shapes, namely their sensitivity to changes in the refractive index of the medium in which they are dispersed.

Established that during the transition from spherical nanoparticles to decahedral and then to prismatic, stabilized by poly (vinyl-pyrrolidone), plasmon sensitivity increases from 285 nm / refractive index unit to 900 nm / refractive index unit.

**СИНТЕЗ, ПРОТИМІКРОБНА ТА ПРОТИГРИБКОВА АКТИВНІСТЬ
(1,3-ТІАЗОЛ-2-ІЛ)ГІДРАЗОНІВ 4-ХЛОРО-1H-ІМІДАЗОЛ-5-КАРБАЛЬДЕГІДІВ**

Дослідження присвячено синтезу (1,3-тіазол-2-іл)гідразонів 4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегідів та вивченню їх протимікробної і протигрибкової активності. Взаємодією тіосемікарбазонів 4-хлоро-5-формілімідазолів із монохлороцтовою кислотою в середовищі оцтової кислоти та малеїновим ангідридом в киплячому діоксані синтезовані нові (1,3-тіазол-2-іл)гідразони 1,2-дизаміщених-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегідів і [({[4-хлоро-1H-імідазол-5-іл]метилен}гідразино)-4-оксо-1,3-тіазол-5-іл]оцтові кислоти. Отримані результати бактерицидної та фунгіцидної активності, свідчать про те, що досліджувані сполуки характеризуються помірною протимікробною дією: мінімальна бактериостатична та фунгістатична концентрації знаходяться в діапазоні 62,5-500 мкг/мл.

Ключові слова: тіосемікарбазони 4-хлоро-1H-5-формілімідазолів, (1,3-тіазол-2-іл)гідразонів 4-хлоро-1H-5-формілімідазолів, монохлороцтова кислота, малеїновий ангідрид, протимікробна та протигрибкова активність

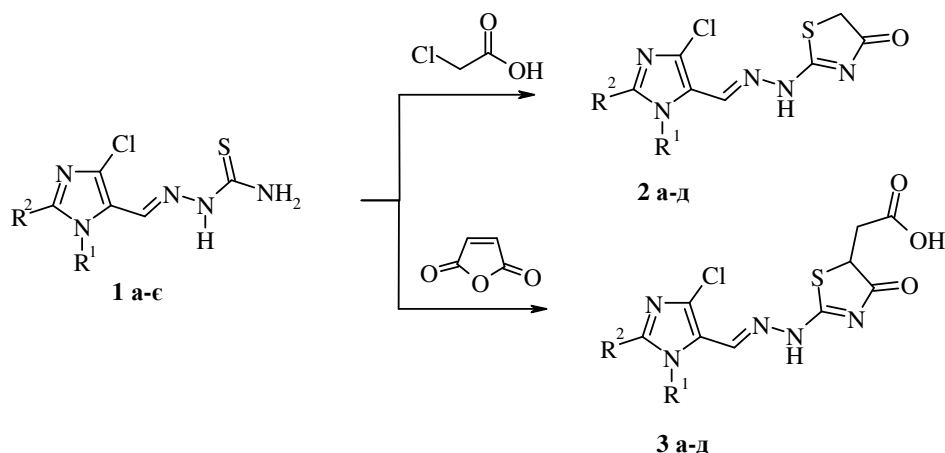
Препарати ряду імідазолу широко використовуються в сучасній медицині для лікування протозойних інфекцій, артеріальної гіпертензії, гіперфункції щитовидної залози та інших патологій [1]. Окрім цього функціональні похідні імідазолу є перспективним типом гетероциклічних систем для пошуку нових біологічно активних сполук. Зокрема, серед них знайдені речовини з протитуберкульозною [2, 3], противірусною [4] та анальгетичною дією [5, 6].

В останні роки значна увага науковців також приділяється дослідженню біологічної активності бігетероциклічних систем, які містять тіазолідоновий залишок [7-9]. Для функціоналізації ароматичних або гетероциклічних субстратів біофорним тіазолідоновим фрагментом зазвичай застосовують циклоконденсації їх N,S-бінуклеофільних похідних з різноманітними 1,2-біелектрофільними реагентами [9, 10]. Зважаючи на виражену біологічну дію нещодавно синтезованих нами тіосемікарбазонів 1,2-дизаміщених 4-хлоро-5-формілімідазолів [11] видавалось доцільним використати їх як субстрати для спрямованого введення тіазолідонового циклу.

З метою побудови нових бігетероциклічних сполук, в яких імідазолне та тіазолінове ядра є елементами гідразонової системи, нами запропонована препаративно зручна схема, яка ґрунтується на використанні реакцій циклоконденсації тіосемікарбазонів **1 а-с** з електрофільними реагентами.

Показано, що 2 год нагрівання тіосемікарбазонів **1 а-в, д, є** з монохлорооцтовою кислотою в оцтовій кислоті приводить до (1,3-тіазол-2-іл)гідразонів 1-арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегідів **2 а-д** з виходами 70-75%. Для отримання сполук з 4-тіазолідоновим ядром, функціоналізованим в положенні 5 залишком оцтової кислоти, як електрофільний реагент був використаний малеїновий ангідрид. При його нагріванні із тіосемікарбазонами **1 а, б, г-е** в діоксані з виходами 68-74% отримані 2-[(1H-імідазол-5-іл)метиленгідразино)-4-оксо-1,3-тіазол-5-іл]оцтові кислоти **3 а-д**.

Гідразони **2 а-д** та **3 а-д** – високоплавкі безбарвні кристалічні речовини, обмежено розчинні в неполярних органічних розчинниках. Їх структура узгоджується із результатами вимірів ІЧ та ЯМР спектрів. Зокрема, ІЧ спектри всіх сполук відзначаються смугами поглинання груп C=O в області 1660-1680 см⁻¹ та N-H в області 3310-3350 см⁻¹, а для кислот **3 а-д** додатково широкими смугами поглинання карбоксильних груп в діапазоні 2550-2920 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H наявні сигнали протонів групи CH= при 7.87-8.18 м.ч. та протонів групи NH при 11.88-12.30 м.ч., які у випадку сполук **3 а-д** прописуються широким синглетом разом з протонами карбоксильної групи. Спектри ЯМР ¹³C сполук **2 а** та **3 а** містять характерні сигнали тіазолідонового циклу відповідно при 32.96, 36.60 м.ч. (CH₂), 165.77, 164.80 м.ч. (C⁵) та 174.06, 171.45 м.ч. (C=O).



1, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$ (а); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (б); $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (в); $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (г); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (д); $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (е); $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (є). **2**, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$ (а); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (б); $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (в); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (г); $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (д). **3**, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$ (а); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (б); $R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$ (в); $R^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (г); $R^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Cl}$ (д)

Експериментальна частина

ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на спектрофотометрі UR-20 в табл. КВг. Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C реєстрували на спектрофотометрі Varian-Gemini (300 МГц) в розчині DMSO-d_6 , внутрішній стандарт – тетраметилсилан.

(4-Оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)гідрозон-1-арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегід (2 а-г). До розчину 1 ммоль тіосемікарбазону **1 а-в, д, є** в 20 мл оцтової кислоти додавали 0.19 г (2 ммоль) монохлороцтової кислоти і кип'ятили 2 год. Після охолодження до реакційної суміші додавали 10 мл 50%-ного водного розчину натрій ацетату. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували із 80%-ного водного етанолу (загальна методика).

(4-Оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)гідрозон-1-феніл-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегід (2 а). Вихід 69 %, т.пл. $>250^\circ\text{C}$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1680 (C=O), 3350 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 3.78 с (2H, CH_2), 7.49-7.56 м (5H_{аром.}), 8.07 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.11 с (1H, H^2), 11.89 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 32.96 (CH_2), 121.12 (C^5 імідазол), 126.13, 128.68, 129.16, 132.98 ($\text{C}_{аром.}$), 135.64 (C^4 імідазол), 139.57 (C^2 імідазол), 142.81 ($\text{CH}=\text{N}$), 165.77 (C^5 тіазол), 174.06 (C=O). Знайдено, %: С 48.56; Н 3.32; N 22.12. $[\text{M}+1]^+$ 320. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 48.83; Н 3.15; N 21.90. М 319.8.

(4-Оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)гідрозон-1-(4-фторофеніл)-4-хлоро-1H-імідазол-

5-карбальдегід (2 б). Вихід 67 %, т.пл. $>250^\circ\text{C}$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1675 (C=O), 3340 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 3.79 с (2H, CH_2), 7.35-7.41 м (2H_{аром.}), 7.55-7.59 м (2H_{аром.}), 8.06 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.12 с (1H, H^2), 11.88 с (1H, NH). Знайдено, %: С 46.41; Н 2.80; N 20.87. $[\text{M}+1]^+$ 338. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClFN}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 46.23; Н 2.69; N 20.73. М 337.8.

(4-Оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)гідрозон-1-(4-хлорофеніл)-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегід (2 в). Вихід 70 %, т.пл. $>250^\circ\text{C}$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 3340 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 3.76 с (2H, CH_2), 7.58 д (2H_{аром.}, J 8.0 Гц), 7.64 д (2H_{аром.}, J 8.0 Гц), 8.06 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.12 с (1H, H^2), 11.86 с (1H, NH). Знайдено, %: С 44.30; Н 2.60; N 19.65. $[\text{M}+1]^+$ 355. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 44.08; Н 2.56; N 19.77. М 354.2.

(4-Оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)гідрозон-2,4-дихлоро-1-(4-фторофеніл)-1H-імідазол-5-карбальдегід (2 г). Вихід 70 %, т.пл. $>250^\circ\text{C}$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1675 (C=O), 3350 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 3.78 с (2H, CH_2), 7.41-7.47 м (2H_{аром.}), 7.59-7.63 м (2H_{аром.}), 7.98 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.91 с (1H, NH). Знайдено, %: С 42.24; Н 2.09; N 18.65. $[\text{M}+1]^+$ 373. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 41.95; Н 2.17; N 18.82. М 372.2.

(4-Оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-2-іл)гідрозон-2,4-дихлоро-1-(4-метилфеніл)-1H-імідазол-5-карбальдегід (2 д). Вихід 72%, т.пл. $>250^\circ\text{C}$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1680 (C=O), 3330 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.40 с (3H, CH_3), 3.79 с (2H, CH_2), 7.39 с (4H_{аром.}), 7.87 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.91 с (1H, NH). Знайдено, %: С

45.82; Н 2.90; N 18.88. $[M+1]^+$ 369. $C_{14}H_{11}Cl_2N_5OS$. Вираховано, %: С 45.66; Н 3.01; N 19.02. М 368.2.

[2-(2-{{1-Арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-5-іл]оцтові кислоти (3 а-д). До розчину 1 ммоль тіосемікарбазону **1 а, б, г-е** в 20 мл діоксану додавали 0.15 г (1.5 ммоль) малеїнового ангідриду і кип'ятили 2 год. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували із 80%-ного водного етанолу (загальна методика).

[2-(2-{{1-Феніл-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-5-іл]оцтова кислота (3 а). Вихід 68%, т.пл. $>250^\circ C$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1660 (C=O), 2550-2880 (CO₂H), 3310 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.75-2.96 м (2H, CH₂), 4.25 д (1H, CH, J 5.4 Гц), 7.48-7.55 м (5H_{аром.}), 8.07 с (1H, CH=N), 8.09 с (1H, H²), 12.30 ш. с. (2H, NH+COOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.ч.: 36.60 (CH₂), 43.64 (CH), 121.78 (C⁵ імідазол), 126.21, 128.93, 129.27, 132.73 (C_{аром.}), 135.51 (C⁴ імідазол), 139.27 (C² імідазол), 142.86 (CH=N), 164.80 (C⁵ тіазол), 171.45 (C=O), 175.35 (COOH). Знайдено, %: С 47.42; Н 3.33; N 18.39. $[M+1]^+$ 378. $C_{15}H_{12}ClN_5O_3S$. Вираховано, %: С 47.69; Н 3.20; N 18.54. М 377.8.

[2-(2-{{1-(4-Фторофеніл-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-5-іл]оцтова кислота (3 б). Вихід 67%, т.пл. $>250^\circ C$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 2600-2910 (CO₂H), 3310 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.77-2.98 м (2H, CH₂), 4.25 д (1H, CH, J 5.6 Гц), 7.31-7.36 м (2H_{аром.}), 7.53-7.58 м (2H_{аром.}), 8.05 с (1H, CH=N), 8.12 с (1H, H²), 12.29 ш. с. (2H, NH+COOH). Знайдено, %: С 45.70; Н 2.69; N 17.50. $[M+1]^+$ 396. $C_{15}H_{11}ClFN_5O_3S$. Вираховано, %: С 45.52; Н 2.80; N 17.69. М 395.8.

[2-(2-{{1-(4-Метилфеніл-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-5-іл]оцтова кислота (3 в). Вихід 71%, т.пл. $>250^\circ C$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1665 (C=O), 2580-2900 (CO₂H), 3320 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.38 с (3H, CH₃), 2.80-2.99 м (2H, CH₂), 4.23 д (1H, CH, J 5.4 Гц), 7.33 с (4H_{аром.}), 8.06 с (1H, H²), 8.09 с (1H, CH=N), 12.18 ш. с. (2H, NH+COOH). Знайдено, %: С 48.88; Н 3.71; N 18.00. $[M+1]^+$ 392. $C_{16}H_{14}ClN_5O_3S$. Вираховано, %: С 49.05; Н 3.60; N 17.87. М 391.8.

[2-(2-{{2,4-Дихлоро-1-(4-фторофеніл-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-5-іл]оцтова кислота

(3 г). Вихід 72%, т.пл. $>250^\circ C$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 2590-2990 (CO₂H), 3320 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.74-2.93 м (2H, CH₂), 4.25 д (1H, CH, J 5.8 Гц), 7.35-7.39 м (2H_{аром.}), 7.56-7.61 м (2H_{аром.}), 8.18 с (1H, CH=N), 12.27 ш. с. (2H, NH+COOH). Знайдено, %: С 42.03; Н 2.40; N 16.49. $[M+1]^+$ 431. $C_{15}H_{10}Cl_2FN_5O_3S$. Вираховано, %: С 41.88; Н 2.34; N 16.28. М 430.2.

[2-(2-{{2,4-Дихлоро-1-(4-хлорофеніл-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-4,5-дигідро-1,3-тіазол-5-іл]оцтова кислота (3 д). Вихід 68%, т.пл. $>250^\circ C$. ІЧ спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 2620-2920 (CO₂H), 3320 (N-H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 2.74-2.94 м (2H, CH₂), 4.26 д (1H, CH, J 5.2 Гц), 7.56 д (2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.61 д (2H_{аром.}, J 8.2 Гц), 7.96 с (1H, CH=N), 12.28 ш. с. (2H, NH+COOH). Знайдено, %: С 40.58; Н 2.15; N 15.85. $[M+1]^+$ 447. $C_{15}H_{10}Cl_3N_5O_3S$. Вираховано, %: С 40.33; Н 2.26; N 15.68. М 446.75

Вивчення протимікробної та протигрибкової активності досліджуваних сполук проводили мікрометодом серійних розведень [12] з використанням полістиролових планшетів та мікротитраторів Такачі (розчинник - диметилсульфоксид).

Протимікробну активність синтезованих гідразонів оцінювали за мінімальною інгібуючою (МІК) та мінімальною бактерицидною (МБЦК) концентраціями по відношенню до еталонних штамів *S.aureus* ATCC 25923, *E.coli* ATCC 25922. Протигрибкову активність аналізували за фунгістатичною (МФсК) та фунгіцидною (МФцК) концентраціями по відношенню до еталонного штаму *S.albicans* ATCC 885-653. Як видно із таблиці, усі тестовані сполуки виявляють помірну бактерицидну та фунгіцидну дію

Висновки

1. Запропоновано методи отримання нових (1,3-тіазол-2-іл)гідразонів 1,2-дизаміщених-4-хлоро-1H-імідазол-5-карбальдегідів та [{{4-хлоро-1H-імідазол-5-іл}}метилен}гідразино)-4-оксо-1,3-тіазол-5-іл]оцтових кислот, які базуються на циклоконденсації тіосемікарбазонів 4-хлоро-5-формілімідазолів відповідно із монохлороцтовою кислотою та малеїновим ангідридом.
2. Встановлено, що синтезовані сполуки проявляють помірну протимікробну та протигрибкову активність.

Протимікробна та протигрибкова активність сполук 2 а-д та 3 а-д

Сполуки	Тестові культури мікроорганізмів					
	S.aureus ATCC 25923		E.coli ATCC 25922		C.albicans ATCC 885-653	
	Концентрація препаратів (мкг/мл)					
	МІК	МБцК	МІК	МБцК	МФсК	МФцК
2 а	250	500	125	125	125	500
2 б	125	500	62.5	62.5	125	500
2 в	125	500	62.5	62.5	125	500
2 г	125	500	125	125	62.5	500
2 д	125	500	125	125	62.5	500
3 а	250	500	62.5	62.5	62.5	500
3 б	125	500	62.5	125	62.5	500
3 в	250	500	125	125	62.5	500
3 г	125	500	62.5	62.5	62.5	500
3 д	125	500	62.5	62.5	62.5	500

Список літератури

- Mashkovskyy M.D. Lekarstvennyye sredstva. Posobyе dlya vrachey. V dvukh tomakh. T.1. Yzd.- 13-e, novoe. – Khar'kov: «Torsynh», 1998. – 487 s.
- Brytsun V.N., Karpov P.A., Emets A.I. y dr. Protivotuberkulëznye svoystva proyvodnykh imidazola i benzimidazola // Zhurn. orhan. farm. khim. – 2011. – T. 9, vyp. 3(35). – S. 3-14.
- Amini M., Navidpour L., Shafiee A. Synthesis and antitubercular activity of new N,N-diaryl-4-(4,5-dichloroimidazole-2-yl)-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridine-dicarboxamides // DARU J. Pharm. Sci. – 2008. – Vol. 16, № 1. – P. 9-12.
- Chien T. C., Saluja S.S., Drach J.C. et al. Synthesis and antiviral evaluation of polyhalogenated imidazole nucleosides: dimensional analogues of 2,5,6-trichloro-1-(β -D-ribofuranosyl)-benzimidazole // J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 47, № 23. – P. 5443-5446.
- Almansa C., Alfon J., Arriba A.F. et al. Synthesis and structure-activity relationship of a new series of COX-2 selective inhibitors: 1,5-diarylimidazoles // J. Med. Chem. – 2003. – Vol. 46, № 16. – P. 3463-3475.
- Cunha A.C., Tributino J.L.M., Miranada A.L.P. et al. Synthesis and pharmacological evaluation of novel antinociceptive N-substituted-phenylimidazolyl-4-acylhydrazones derivatives // Il Farmaco. – 2002. – Vol. 57, № 12. – P. 999-1007.
- Murugan R., Anbazhagan S., Narayanan S. Synthesis and in vivo antidiabetic activity of novel dispiropyrrolidines through [3+2] cycloaddition reactions with thiazolidinedione and rhodanine derivatives // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 44, № 8. – P. 3272-3279.
- Zvarec O., Polyak S.W., Tieu W. et al. 5-Benzylidenerhodanine and 5-benzylidene-2,4-thiazolidinedione based antibacterials // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2012. – Vol. 22, № 4. – P. 2720-2722.
- Shih M. H., Wu C. L. Efficient syntheses of thiadiazoline and thiadiazole derivatives by the cyclization of 3-aryl-4-formylsydnone thiosemicarbazones with acetic anhydride and ferric chloride // Tetrahedron. – 2005. – Vol. 61, № 14. – P. 10917-10925.
- Leite A.C. L., Lima R.S., Moreira D.R.M. et al. Synthesis, docking, and in vitro activity of thiosemicarbazones, aminoacyl-thiosemicarbazides and acyl-thiazolidones against Trypanosoma cruzi // Bioorg. Med. Chem. – 2006. – Vol. 14, № 11. – P. 3749-3757.
- Pat. № 70747. Tiosemykarbazony 1,2-dyzamishchenykh 4-khloroimidazol-5-karbal'dehidiv, yaki vyyavlyayut' protytuberkul'oznu aktyvnist' / M.V. Vovk, V.O. Chornous, L.D. Todoriko y dr. - № u 201114250; Zayavl. 02.12.2011; Opubl. 25.06.2012. Bul. № 12.
- Pershyn G.N. Methods of experimental chemoterapii. – M., 1959. – P. 109-111.

Summary

Grozav A.M.

Bukovinian state medical university, Chernivtsi

SYNTHESIS, ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITY OF (1,3-THIAZOLE-2-IL)HYDRAZONES-4-CHLORO-1H-IMIDAZOLE-5- CARBALDEHYDES

This research focuses on the synthesis of (1,3-thiazole-2-il)hydrazones 4-chloro-1H-imidazole-5-carbaldehydes and to the study of their antimicrobial and antifungal activity. By interaction of thiosemicarbazones of 4-chloro-5-phormylimidazoles with monochloroacetic acid in acetic acid medium and with maleic anhydride in boiling dioxane the new (1,3-thiazole-2-il)hydrazones of 1,2-disubstituted-4-chloro-1H-imidazole-5-carbaldehydes and [([4-cloro-1H-imidazole-5-il]methylene)hydrazine)-4-oxo-1,3-thiazole-5-il]acetic acids were synthesized. The received results of bactericidal and fungicidal activity indicate that the studied compounds are characterized by moderate antimicrobial activity: the minimal bacteriostatic and fungistatic concentrations are in the range between 62,5-500 µg/ml.

Key words: thiosemicarbazones of 4-chloro-1H-5-phormylimidazoles, (1,3-thiazole-2-il)hydrazones of 4-chloro-1H-5-phormylimidazoles, monochloroacetic acid, maleic anhydride, antimicrobial and antifungal activity.

© Гусяк Н.Б., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ГЕТЕРОСТРУКТУРИ TiO₂ З ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ: СПЕКТРАЛЬНІ Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ КАЛІЙ ЙОДИДУ

Створено нові світлочутливі гетероструктури діоксиду титану з аніонними та мероціаніновими поліметиновими барвниками. Установлено вплив структури барвника на його спектральні та електрохімічні характеристики. Визначена фотокаталітична активність гетероструктур в реакції окиснення калій йодиду залежно від кількісного складу та умов опромінення.

Ключові слова: поліметиновий барвник, гетероструктура, діоксид титану, калій йодид, фотокаталітична активність

Вступ

Серед різноманіття органічних сполук поліметинові барвники (ПБ) вирізняються як потужні перетворювачі світлової енергії. Їх досліджують з точки зору моделі вивчення взаємозв'язку між будовою молекул та забарвленням сполуки. Крім того, ПБ особливо цінні своїм практичним значенням, зокрема здатністю проявляти себе як барвники-сенсibilізатори [1–3]. У зв'язку з вищесказаним поліметинові барвники знайшли застосування у фотокатализі, для створення ефективних фотокаталітичних блоків, так званих гетероструктур (ГС), які складаються із напівпровідника та барвника-сенсibilізатора (Б), покритих полімерною плівкою (П), що запобігає вимиванню барвника із ГС, але не перешкоджає перебігу електронних процесів на межі поділу [4–8].

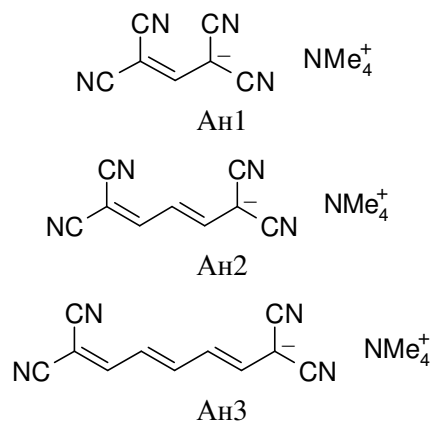
Вивченню сенсibilізуючої здатності поліметинових барвників присвячений цілий ряд досліджень [9–11]. Однак мало уваги приділено систематичному вивченню залежностей фотокаталітичної активності ГС від зміни структури барвника-сенсibilізатора, його концентрації та умов опромінення. Тому дослідження сенсibilізуючих властивостей барвників із класу поліметинових та з'ясування можливості використання їх для створення ефективних фотокаталітичних систем – актуальні. Крім того, для розуміння механізму перебігу фотореакцій за участю барвників, що адсорбовані на поверхні напівпровідника, важливо з'ясувати чи здатен барвник приймати участь в електронних процесах фотокаталітичної системи та як поводить себе така система під час опромінення видимим світлом.

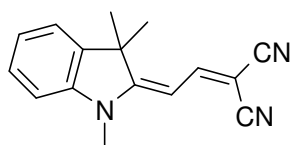
Поліметинові барвники вибрано з огляду на те, що вони зручні для вивчення як модельні об'єкти. Молекули їх містять два залишкові фрагменти, які розділені π-кон'югованим містком, утворюючи поліметиновий ланцюг. Електронна густина у молекулі ПБ може бути перерозподілена шляхом заміщення залишкових фрагментів або зміною довжини поліметинового ланцюга.

Мета роботи – дослідження впливу структури ПБ на його спектральні й електрохімічні характеристики та визначення фотокаталітичної активності гетероструктур на основі діоксиду титану й аніонних і мероціанінових поліметинових барвників в реакції окиснення калій йодиду.

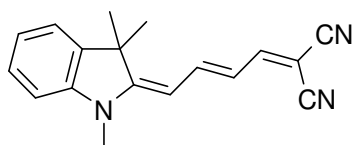
Методика експерименту

Для одержання світлочутливих гетероструктур ПБ/TiO₂ використані: пірогенний діоксид титану P25 (Degussa) з площею питомої поверхні S_{пир} = 50 м²/г, поліметинові аніонні барвники типу Аn1–Аn3 [12], мероціанінові ПБ типу М1–М3 [13] і полімер поліепоксипропілкарбазол.

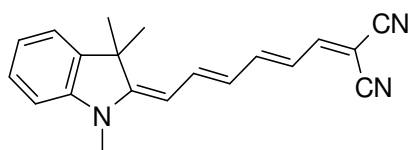




M1



M2



M3

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 (Б/TiO₂), 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, їх покривають плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилася із бензенових розчинів цього полімера.

Спектри поглинання метанольних розчинів барвників записані на спектрофотометрі „Oceanoptics” USB 2000+XR. Вимірювання концентрації йонів J₃⁻ проводили з використанням спектрофотометра Hewlett Packard Agilent 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 КІ і ГС, опромінювали в фотореакторі в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ-випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт.

Дослідження проводили за температури 18 °С, яка підтримувалася за рахунок підводу –

відводу до реактора холодної води та в темних умовах.

Використовували 0,1 М розчин калій йодиду.

Результати та їх обговорення

Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів подані на рис. 1 і 2.

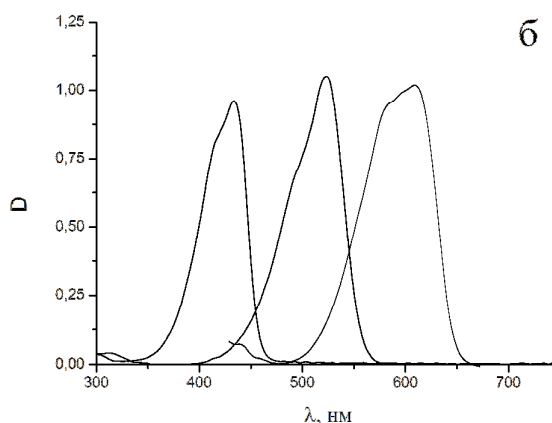
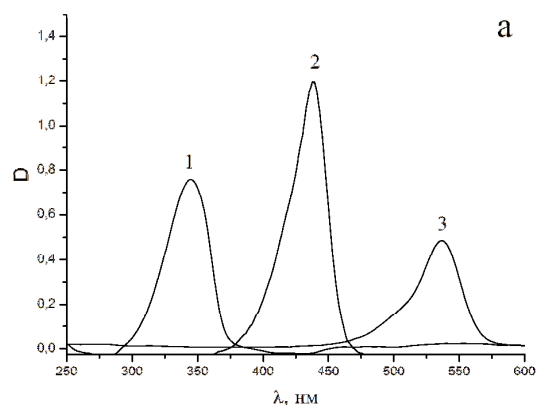


Рис 1. Спектри поглинання барвників An1(1), An2(2), An3(3) (а) та M1(1), M2(2), M3(3) (б) у метанольному розчині.

Концентрація барвника $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Аналіз спектрів поглинання досліджуваних барвників (рис. 1) показує, що положення їх максимумів залежить від довжини поліметинового ланцюга. Збільшення довжини останнього на одну вініленову групу призводить до батохромного зсуву максимумів на 100 нм, що погоджується з результатами досліджень авторів [14]. Закономірності, що пов'язують спектральні властивості ПБ з довжиною поліметинового ланцюга є важливими для цілеспрямованого одержання барвників-сенсibilізаторів.

Співставлення спектрів поглинання барвника, який знаходиться в розчині та в складі гетероструктур (рис. 2), показує, що нанесення його на тверду підкладку, як слід було очікувати [15], призводить до підсилення процесів асоціації. Внаслідок цього змінюється положення вузької смуги, вона сильно розширюється й охоплює практично всю частину видимої області, що створює потенційну можливість використання у фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

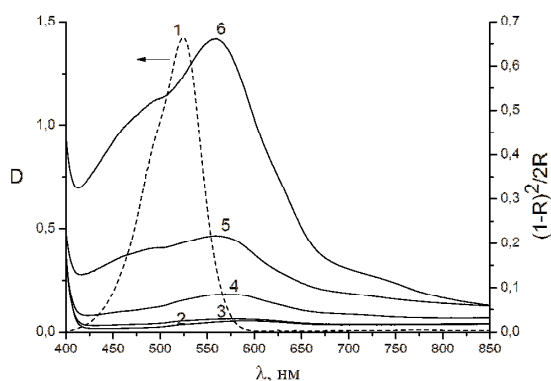
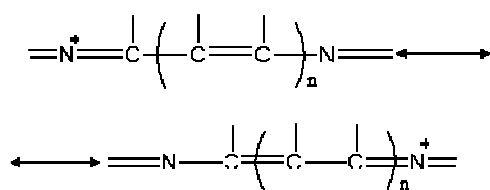


Рис. 2. Спектри поглинання: 1 – барвника-сенсibilізатора M2 у метанолі та гетероструктур ПБ_{M2}/TiO₂ з різним вмістом барвника: 2 – 0,019, 3 – 0,094, 4 – 0,188, 5 – 0,94 та 6 – 1,88 мг/г

Делокалізація електрона в системі супряжених валентних зв'язків різноманітних класів поліметинових барвників може бути схематично подана наступною класичною структурною формулою:



Вузькі смуги поглинання ПБ дозволяють більш точно, ніж у випадку з іншими барвниками, вивчати вплив структури молекули і природи середовища на положення енергетичних рівнів і ймовірність електронного переходу [15].

З метою використання барвників для сенсibilізації діоксиду титану потрібно з'ясувати зворотність електрохімічних процесів за їх участі. Для цього необхідно, щоб відношення концентрацій окисненої та відновленої форм узгоджувалось із диференціальним рівнянням Рендлса-Шевчика з відповідними граничними умовами для зворотних процесів,

що вивчаються при швидкій зміні потенціалів. При температурі 25 °С константа рівняння дорівнює $0,4463^{2/3}/(RT)^{1/2}$, а величина піку струму (максимуму) кривої у циклічній вольтамперометрії визначається згідно з рівнянням:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \nu^{1/2}$$

де: z – число електронів на стадії переносу заряду, A – площа (м²), C – концентрація електрохімічно активної речовини (моль/м³), D – коефіцієнт дифузії (м²/с), ν – швидкість розгортки потенціалу (В/с).

З рівняння видно, що пік струму повинен бути лінійною функцією квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу.

Аналіз результатів поданих на рис. 3, показує, що залежність піку струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу має лінійний характер, що вказує на зворотність процесу і можливість використання отриманих результатів для розрахунку стандартних редокс потенціалів, що погоджується з [16].

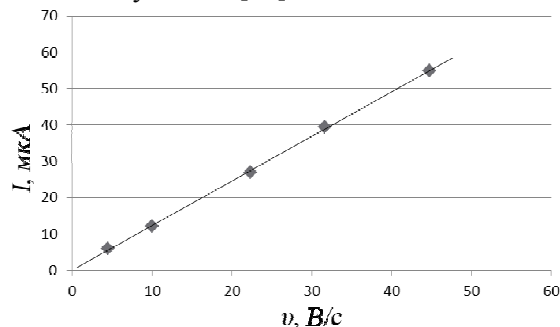


Рис. 3. Залежність піку струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу для барвника M3

Аналіз хімічної будови досліджуваних барвників і значень їх потенціалів окиснення та відновлення, виміряних методом циклічної вольтамперометрії (рис. 4) показує, що чим довший метиновий мостик у структурі барвника, тим легше відбуваються процеси окиснення та відновлення його молекул.

Як видно з рис. 4 на циклічних вольтамперограмах не спостерігається додаткових хвиль для продуктів відновлення. Тільки для продуктів окиснення зафіксовано невеликі хвилі, зміщені у катодну область. Імовірно, що первинні продукти окиснення піддаються впливу інших хімічних реакцій. Висота хвилі окиснення є більшою порівняно із такою для процесу відновлення, що може свідчити про присутність поблизу електроду донора електронів. Імовірно це метанол, який використовується як розчинник.

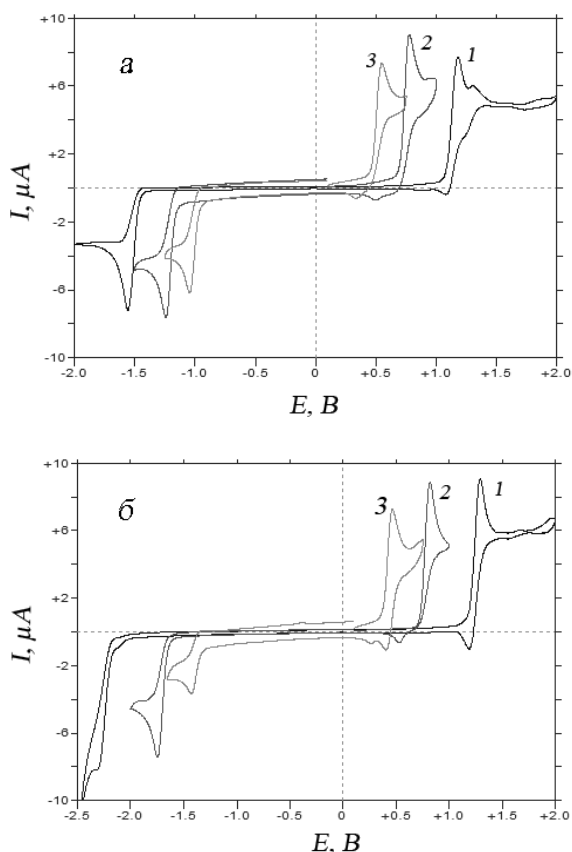


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми барвників: M1(1), M2(2), M3(3) (а) та An1(1), An2(2), An3(3) (б). Швидкість розгортки потенціалу – 100 В/с

У роботі проведено розрахунок енергетичних рівнів поліметинів, отриманих зі спектральних характеристик барвників та електрохімічних даних (табл. 1). Як видно із отриманих результатів, спостерігаються незначні відхилення енергій LUMO-HOMO у залежності від методу визначення. Значення енергій LUMO-HOMO, які отримані зі спектральних та електрохімічних даних коливаються в діапазоні 0,11±0,53 eV (табл. 1).

Імовірно, що не всі молекули барвника іонізовані під час фотозбудження і тому виникає різниця енергії [17]. Альтернативне трактування отриманих результатів полягає в тому, що електрон може бути перенесений не на LUMO, а на вищу або об'єднану орбіталь, або таку, яка визначена згідно з принципом Франка-Кондона, де він переходить на вищий вібраційний енергетичний рівень. Більш точні дані можна отримати зі спектрів флюорисценції. Слід зауважити також, що вимірювання спектральних даних проводилося в метанолі, а електрохімічні показники отримували з додаванням електроліту, який сприяє міжмолекулярній взаємодії. Крім того, енергії сольватації для нейтральних та заряджених частинок відрізняються, особливо при наявності сторонніх іонів, які стабілізують заряджену частинку більше, ніж високополярізовані молекули. Цей ефект також потрібно брати до уваги під час визначення придатності барвників як сенсibilізаторів.

В роботі проведено визначення фотокаталітичної активності гетероструктур в реакції окиснення калій йодиду з утворення вільного йоду згідно з методикою поданою в [18].

Кількість утвореного йоду r_{KI} у розчині калій йодиду розраховували згідно з формулою:

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

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

Таблиця 1

Спектральні та електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) досліджуваних барвників. ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та потенціалами окиснення і відновлення

Коди барвників	Спектральні дані		Електрохімічні дані (відносно с.в.с.)			Різниця енергій ΔE , eV
	λ_{max} , нм	$h\nu$, eV	$E_{1/2\text{ ox}}$, В	$E_{1/2\text{ red}}$, В	$e \cdot (E_{1/2\text{ red}} - E_{1/2\text{ ox}})$, eV	
An1	345	3,59	1,198	-2,286	3,48	0,11
An2	439	2,82	0,734	-1,742	2,47	0,35
An3	538	2,30	0,365	-1,455	1,82	0,48
M1	432	2,87	1,091	-1,555	2,65	0,22
M2	524	2,37	0,708	-1,249	1,96	0,41
M3	605	2,05	0,471	-1,047	1,52	0,53

Дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші в результаті окиснення калій йодиду (рис. 5) показало, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda = 287$ 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^- утворює J_3^- , що узгоджується з результатами [14].

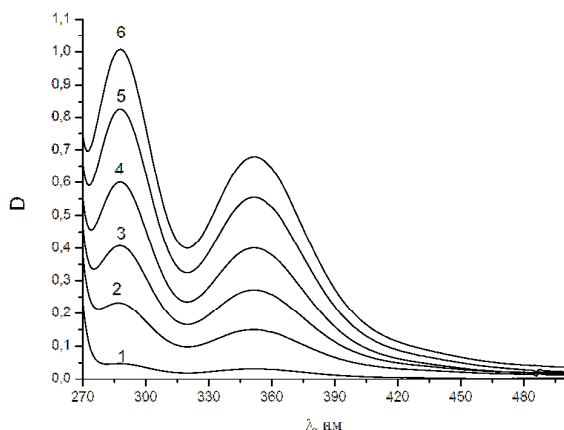


Рис 5. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – ГС П//Б_{М3}/TiO₂: 1 – без опромінення, 2–6, опромінення протягом 10, 30, 50, 70 і 100 хв відповідно

Дослідження процесу окиснення КІ за участі TiO₂ (рис. 6, кр. 1) показало, що при опроміненні реакційної суміші протягом 50 хв, кількість йоду, яка утворилася, – незначна. Додавання до реакційної суміші замість діоксиду титану ГС П//Б_{М3}/TiO₂ призводить до значного зростання кількості йоду (рис. 6, кр. 2). Природно, що TiO₂ може каталізувати фотопроцес тільки під дією УФ випромінювання ($\lambda = 390-400$ нм), тоді як ГС П//Б_{М3}/TiO₂ – під час опромінення реакційної суміші видимим світлом. Окиснення калій йодиду, яке при цьому відбувається, є результатом дії гетероструктур. Дослідження показали, що під час заміни ГС на TiO₂ реакція практично не проходить.

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. 7). Під час використання аніонних ПБ Ан1–Ан3 у складі гетероструктур, кількість утвореного йоду значно менша, порівняно із такою у випадку застосування мероціанінових

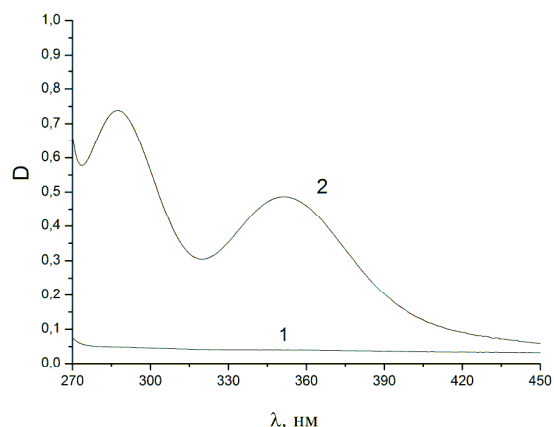


Рис. 6. Спектральні характеристики процесу окиснення КІ у присутності: 1 – TiO₂ і 2 – ГС П//Б_{М3}/TiO₂. Опромінення реакційної суміші проводилося світлом з $\lambda > 400$ нм

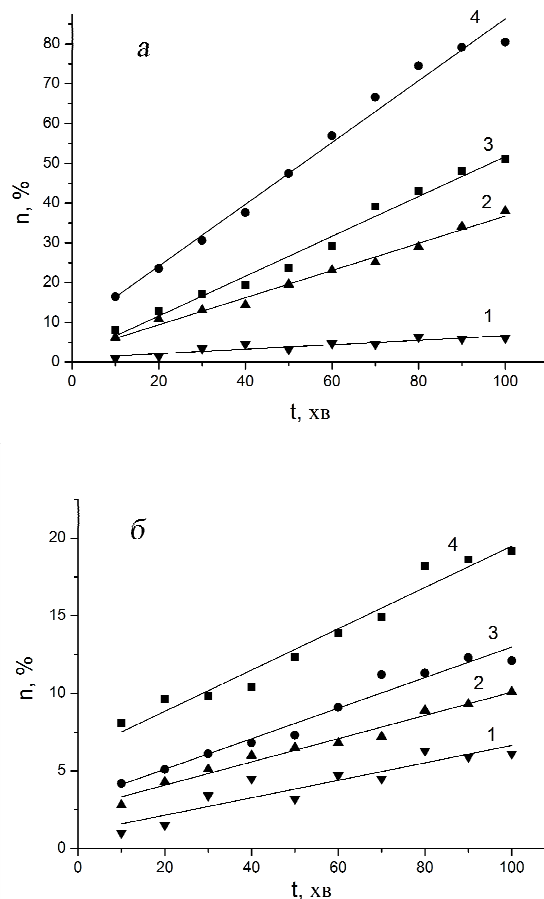


Рис. 7. Кількість утвореного йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/TiO₂, 2 – П/Б_{М1}/TiO₂, 3 – П/Б_{М2}/TiO₂, 4 – П/Б_{М3}/TiO₂ (а) та 1 – П/TiO₂, 2 – П/Б_{Ан1}/TiO₂, 3 – П/Б_{Ан2}/TiO₂, 4 – П/Б_{Ан3}/TiO₂ (б)

барвників М1–М3, що узгоджується з їх електрохімічними та енергетичними параметрами.

У роботі визначено швидкість реакції окиснення КJ, величину якої використовували для кількісної характеристики фотокаталітичної активності гетероструктур (табл. 2).

Таблиця 2

Швидкість реакції окиснення КJ з використанням гетероструктури на основі TiO₂ і барвника-сенсibilізатора. Концентрація барвника у гетероструктурі – 0,188 мг/г

Код барвника	Швидкість реакції, моль/дм ³ ·хв
Ан1	2,88
Ан2	3,79
Ан3	5,12
М1	12,74
М2	19,50
М3	31,76

Зіставлення швидкості реакції окиснення калій йодиду та кількості утвореного йоду показує, що досліджувані барвники сенсibilізують фотокаталізатор до дії видимого світла, яке не поглинається TiO₂. При цьому зі зростанням вмісту барвника, яке призводить до повнішого поглинання світла джерела, кількість утвореного йоду підвищується.

Висновки

Підводячи підсумок відзначимо, що одержано ГС, які містять напівпровідник і барвник-сенсibilізатор із класу поліметинових. На прикладі реакції окиснення калій йодиду вивчена їх фотокаталітична дія, визначено спектральні й електрохімічні характеристики барвників. Установлена можливість використання досліджуваних аніонних і мероціанінових поліметинових барвників як сенсibilізаторів діоксиду титану для створення ефективних світлочутливих гетероструктур.

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. Chen C. Photosensitization of colloidal TiO₂

- with a cyanine dye / С. Chen, X. Qi, В. Zhou // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1997. – Vol. 109, № 2. – P. 155–158.
3. Zhang Z. Photochemistry of a cyanine dye in reversed micelles / Z. Zhang, L. Chun-yan // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2000. – Vol.130, № 2-3. – P. 139–143.
4. Сенсibilізація сульфида кадмія цианіновими красителями в фотокаталітичних процесах получения водорода. / С.Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н. Ф. Губа [и другие] // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 370–374.
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. Kobasa I. TiO₂/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.
7. 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.
8. Kobasa I. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO₂ and SiO₂ / I. Kobasa, I. Kondratyeva, N. Husyak // Functional Materials Letters. – 2010. – Vol.3, №4. – P. 233–236.
9. 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.
10. Gusiak N. Organic dye sensitizers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / N. Gusiak, I. Kobasa, S. Kurek // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2-Ch/2011. – Issue 20. – Year 108. – P.59–73.
11. Кобаса И. М. Фотокаталитическое восстановление метиленового голубого формальдегидом в водной среде в присутствии диоксида титана, сенсibilізованного 4-[3-(2,6-дифенилпиран-4-или-

- ден)-проп-1-ен-1-ил]-2,6-дифенилпираний тетрафторборатом / И. М. Кобаса, Н. Б. Гусяк, С. Курек // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 290–294.
12. Ishchenko A. A. Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto // Opt. Spectrosc. – 2008. – Issue 1, № 104. – P. 57–68.
13. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / A.V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A. – 2008. – Issue 1, № 197. – P. 40–49.
14. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
15. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1967. – 616 с.
16. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 2е изд., испр. и перераб. — М.: Химия, Колос, 2006. — 672 с.
17. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes / M. Yoshimura, K. Honda, T.Kondo [et al.] // Diamond Relat. Mat. – 2002. – Issue 1, № 11. – P. 67-74.
18. Гусяк Н.Б., Кобаса І.М., Стефан Курек. Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду // Науковий вісник Чернівецького університету. – Вип. 658 : Хімія. – Чернівці, 2013. – С.52 – 58.

Summary

Gusiak N.B.

HETEROSTRUCTURES OF TiO₂ AND POLIMETHINE DYES: SPECTRAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF POTASSIUM IODIDE OXIDATION

New light-sensitive heterostructures based on titania, anionic and merocyanine dyes have been synthesized. It was found that the spectral and electrochemical properties of the dye depend on its structure while influence of the heterostructures on efficiency of sodium iodide oxidation depends on irradiation conditions and composition of the heterostructures.

Keywords: polymethine dyes, heterostructure, titanium dioxide, potassium iodide, photocatalytic activity

УДК 546.48.24

© Клевчук О.Г.¹, Мережко Н.В.¹, Борук С.Д.², 2014

¹Чернівецький торгово-економічний інститут,
Київський національний торгово-економічний університет
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЯМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ АЕРОСИЛУ, ТАЛЬКУ ТА КАРБОНУ

Досліджено вплив поверхнево активних речовин різної природи, природи дисперсійного середовища на стійкість систем на основі тальку, аеросилу та карбону. Встановлено, що у всіх досліджуваних системах седиментаційна стійкість дисперсних систем змінюється пропорційно зміні електрокінетичного потенціалу. У водному середовищі введення ПЕГ-115 та ОЕДФ призводить до зростання седиментаційної стійкості систем. Введення етонію призводить до агрегації частинок та прискореному розширанню системи.

Ключові слова: дисперсійне середовище, інтенсивність міжчастинкової взаємодії, гранулометричний склад, аеросил, тальк, карбон.

Вступ

Застосування захисних покриттів є основним напрямом захисту поверхні металу від корозії. Як наповнювачі широко застосовують інертні матеріали у високо- та ультрадисперсному стані. Високодисперсний стан вихідних композитів зумовлює ряд технологічних складнощів, пов'язаних з нерівномірним розподілом інгредієнтів у кінцевому матеріалі, що призводить до погіршення їх експлуатаційних характеристик.

Рівномірний розподіл частинок ультрадисперсних порошків у дисперсній системі можна досягти тільки в тому випадку, якщо при їх змішуванні будуть виключені процеси седиментації і агрегування, тобто до мінімуму зведена енергія міжчастинкової взаємодії в системі [1-3]. Регулювання інтенсивністю контактних взаємодій між частинками в мікрогетерогенних системах можливо шляхом введення в систему речовин здатних модифікувати поверхню частинок дисперсної фази і змінювати властивості дисперсійного середовища. З цією метою, як правило, застосовуються електроліти та поверхнево активні речовини (ПАР) різної природи [4,5].

Системи ультрадисперсних порошків характеризуються малим розміром і меншою масою частинок. Взаємодія частинок дисперсної фази в системі визначається дією сил міжмолекулярного тяжіння, а також сил електростатичного відштовхування. При зближенні частинок прошарок дисперсійного середовища між ними тоншає, що супроводжується збільшенням в ній гідростатичного тиску.

Методика експерименту

Як об'єкт дослідження ми використовували суспензії високодисперсного аеросилу (розмір частинок 5 – 200 нм), тальк (розмір частинок 5 – 150 нм), графітований карбон (сажа) (розмір частинок 20 – 200 нм).

Як речовини-модифікатори був обраний ряд ПАР – катіоактивних (етоній); неіоногенних (ПЕГ-115) і аніоактивних (ОЕДФ). Враховуючи, що при приготуванні захисних мастик у якості дисперсійного середовища використовують як воду, так і органічні речовини) визначали їх вплив на агрегативну та седиментаційну стійкість, інтенсивність міжчастинкової взаємодії в суспензіях на основі води, етанолу, ізопропанолу.

Адсорбцію добавок на поверхні частинок визначали за допомогою інтерферометра ЛІР-2 за зміною показника інтерференції до і після контакту адсорбенту з розчином модифікатору. Величину адсорбції визначали за формулою:

$$A = \Delta CV/m, \text{ де}$$

ΔC – зміна концентрації добавки в розчині до і після адсорбції, кг/м^3 ;

V – об'єм розчину, з якого проходила адсорбція, м^3 ;

m – маса адсорбенту, кг .

Електрокінетичний потенціал дисперсій визначали методом мікроелектрофорезу. Досліди проводили з частинками та мікроагрегатами, які мали приблизно сферичну форму й розміри порядку 2–5 мкм. Оскільки в дослідах спостерігалось певне відхилення у значеннях швидкості різних частинок, то кожне значення електрофоретичної швидкості

визначали, виходячи з серії вимірювань (25–30 вимірів). Так як в умовах даного експерименту вплив полярності подвійного шару на електрофорез незначний, то ζ -потенціал розраховували за формулою Смолуховського:

$$\zeta = 4\pi\eta v / \varepsilon E, \text{ де } E = I / \varepsilon S,$$

ε – діелектрична проникність, η – в'язкість дисперсійного середовища, E – електрична напруга, v – лінійна швидкість частинок, I – сила струму, ε – питома електропровідність дисперсійного середовища, S – площа поперечного перерізу комірки.

Коефіцієнт седиментаційної стійкості визначали як зворотню величину тангенсу кута нахилу залежності зміни оптичної густини (ΔD) від концентрації твердої фази (C). Концентрація твердої фази задавалась як початкова умова експерименту. Дослідження проводили на фотоелектричному колориметрі КФК–2. Значення K розраховували виходячи із значень трьох експериментів. Враховуючи різну екстинцію частинок різної природи коефіцієнт седиментаційної стійкості можна використовувати лише для характеристики однотипних систем, визначаючи збільшення (зменшення) їх седиментаційної стійкості.

Результати й обговорення

Вплив природи розчинника на стійкість системи. Одним із основних чинників стабілізації дисперсних систем поверхнево-активними речовинами є зміна характеристик подвійного електричного шару (ПЕШ). Згідно з експериментальними даними у водному середовищі міжфазна поверхня всіх досліджуваних зразків має від'ємний заряд: аеросил (- 44,2 мВ), тальк (- 52,4 мВ), сажа (-30,2 мВ). Наявність у частинок однакового заряду зумовлює відштовхування між частинками, що дозволяє системі зберегти впродовж тривалого часу високу агрегативну і седиментаційну стійкість. В розведених високодисперсних системах, у випадку, коли взаємодія між частинками мінімальна зміна седиментаційної стійкості, як правило, є наслідком зміни агрегативної стійкості. Агрегація частинок призводить до втрати седиментаційної стійкості, дезагрегація – до її збільшення.

Отримані дані свідчать, що седиментаційна стійкість досліджуваних порошків значною мірою визначається гідрофільністю їх поверхні. Так системами, які містять гідрофільні частинки (аеросил, тальк) відносно не

стійкі. Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості 35,7 для аеросилу і 29,8 для тальку. Змочування водою частинок аеросилу супроводжується шипінням внаслідок проходження процесів сольватації. Разом з тим визначення теплових ефектів процесів змочування показало, що хімічних перетворень в системі не відбувається. Частинки сажі навпаки дуже погано змочуються у водному середовищі. При їх внесенні відбувається флотація. Тільки шляхом інтенсивного механічного перемішування можна досягти їх рівномірного розподілення по всьому об'єму системи. Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості для сажі дорівнює 78,3.

Перехід до органічних дисперсійних середовищ – етанолу та ізопропанолу суттєво впливає на стійкість та електрокінетичні властивості частинок дисперсної фази. У всіх середовищах частинки аеросилу, тальку та сажі мають від'ємний заряд. Разом з тим зменшення діелектричної проникності призводить до зменшення значень електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази. За абсолютними значеннями даного параметру досліджувані системи розташувались у наступні ряди:

44,2 мВ (вода) > 39,2 мВ (етанол) > 34,5 мВ (ізопропанол) – аеросил
52,4 мВ (вода) > 44,3 мВ (етанол) > 36,3 мВ (ізопропанол) – тальк
30,2 мВ (вода) > 25,3 мВ (етанол) > 21,4 мВ (ізопропанол) – сажа

Зміна седиментаційної стійкості досліджуваних систем відбувається в іншому порядку. Були отримані наступні значення коефіцієнта седиментаційної стійкості для вказаних систем:

80,7 (ізопропанол) > 45,5 (етанол) > 35,7 (вода) – аеросил
63,3 (ізопропанол) > 37,1 (етанол) > 29,8 (вода) – тальк
78,3 (вода) > 40,4 (етанол) > 32,6 (ізопропанол) – сажа

Зменшення електрокінетичного потенціалу у вказаному ряду зумовлено зменшенням діелектричної проникності дисперсійного середовища вказаних розчинників, що призводить до зменшення ступеня дисоціації полярних груп.

Можна було припустити, що зменшення електростатичної складової розклинюючого тиску призводить до агрегації частинок з наступною втратою седиментаційної стійкості. Неадекватна зміна седиментаційної стій-

кості дисперсних систем, що містять частинки з гідрофільною поверхнею, зумовлена як зменшенням інтенсивності міжчастинкової взаємодії у системі за рахунок збільшення розмірів і молекулярної маси молекул дисперсійного середовища (зростає товщина прошарку рідини між частинками), так і зростанням ролі броунівського руху частинок дисперсної фази. Не виключено також формування на поверхні частинок сольватного шару дисперсійного середовища, що ускладнює контакт між частинками, не дивлячись на зменшення електростатичного відштовхування між частинками. В дисперсних системах, що містять частинки з гідрофобною поверхнею (сажа) зміна седиментаційної та агрегативної стійкості змінюються прямо пропорційно зміні заряду частинок дисперсної фази. Це зумовлено тим, що при переході до органічних середовищ, які значно краще змочують поверхню частинок, збільшується імовірність зіткнення частинок з наступним утворенням контактів між частинками. Агрегація частинок в цьому випадку зумовлена як збільшенням молекулярної складової розклинюючого тиску, так і зменшенням сил електростатичного відштовхування між частинками.

Агрегація частинок відбувається, в першу чергу під час солідарного осадження. Рухаючись у полі тяжіння Землі частинки зазнають зіткнень, частина з яких призводить до утворення їх агрегатів. Для підвищення стійкості систем необхідно провести адсорбційну модифікацію їх поверхні. Адсорбційні шари поверхнево-активних речовин досить успішно дозволяють запобігти контактній взаємодії частинок у дисперсних системах. Після проведення модифікації поверхні частинки повинні зберегти однаковий заряд, що дозволяє звести до мінімуму електростатичне тяжіння між ними.

Для визначення напрямів механізму впливу розчинників та ряду речовин на властивості дисперсних систем було необхідно визначити характер адсорбції вказаних речовин.

Адсорбція ПАР на поверхні частинок аеросилу, тальку та сажі

Як показали дослідження, ізотерми адсорбції досліджуваних речовин на зразках аеросилу, тальку та сажі виходять з точки початку координат і, згідно проведенням розрахункам, добре описуються рівнянням

Ленгмюра (рис. 1). Це свідчить про те, що формування адсорбційного шару на поверхні адсорбенту відбувається за рахунок адсорбції індивідуальних молекул досліджуваних речовин. Процес закріплення молекул адсорбата

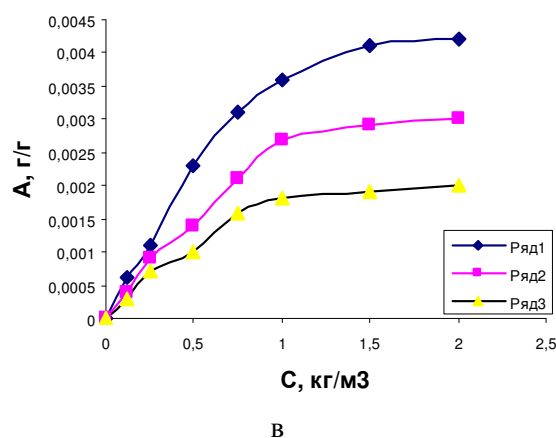
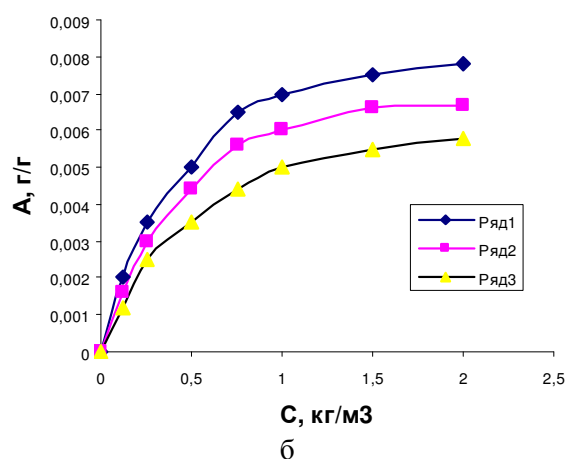
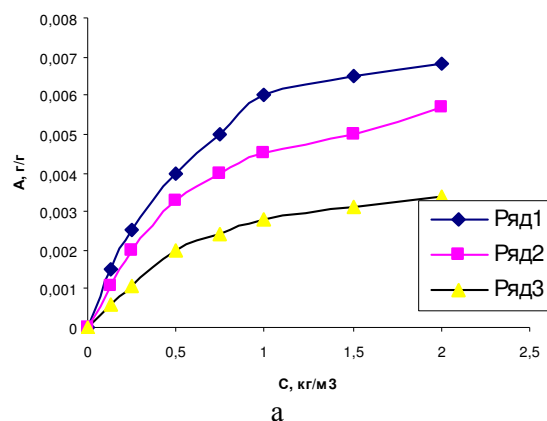


Рис. 1 Ізотерми адсорбції А – ПЕГ-115; Б – етонуію; В – ОЕДФ на зразках: 1 – аеросилу; 2 – тальку; 3 – сажі з води.

на поверхні адсорбенту здійснюється за рахунок сил Ван-Дер-Ваальса (тобто має місце фізична адсорбція). Адсорбція носить зворотний характер, що підтверджується дослідами по десорбції речовин-модифікаторів чистим розчинником. Хід ізотерм свідчить про мономолекулярний характер адсорбції.

Було встановлено, що величини адсорбції речовин і структура адсорбційного шару визначаються не тільки характером взаємодії адсорбат – адсорбент, але й енергією адгезійної взаємодії в системі розчинник – адсорбент. Адсорбційна здатність досліджуваних речовин на поверхні досліджуваних зразків із різних розчинників різна. Як видно з приведених даних адсорбційна здатність всіх речовин розташувалася в наступному ряду:

$$A_{\text{(вода)}} > A_{\text{(етанол)}} > A_{\text{(ізопропанол)}}$$

Адсорбція досліджуваних речовин має максимальні значення при проведенні процесу з води. Великі значення граничної адсорбції в даному випадку обумовлені доброю змочуваністю поверхні аеросилу та тальку водою, що полегшує молекулам добавки контакт з поверхнею адсорбенту. Крім того дифільність будови молекул ПАР призводить до більшого ступеня їх концентрування на межі розділу фаз саме у водному середовищі. Саме це зумовлює більші значення адсорбції речовин з водних розчинів. Крім того, молекули води не утворюють міжмолекулярних асоціатів з молекулами розчиненої речовини і не конкурують з ними при формуванні адсорбційного шару. У даних умовах формування адсорбційного шару проходить у області низьких концентрацій. При досягненні динамічної рівноваги відбувається лише обмін молекулами добавки. Тобто формування адсорбційного шару, його щільність й інші характеристики визначаються енергією дисперсійної взаємодії в ньому між молекулами розчиненої речовини.

При застосуванні як розчинника етанолу та ізопропанолу характер ізотерм не змінюється. Отримані значення граничної адсорбції менші, ніж для води. Імовірно, при формуванні адсорбційного шару зі спиртів, їх молекули успішно конкурують з молекулами розчиненої речовини, що ускладнює формування насиченого адсорбційного шару молекулами модифікатору. При динамічній рівновазі можливий обмін адсорбованих молекул добавки на молекули розчинника і навпаки, що суттєво змінює його структуру. Крім того, необхідно враховувати можливість утворення

молекулярних асоціатів між молекулами розчиненої речовини і молекулами розчинника, що також впливає на адсорбцію досліджуваних речовин.

Дослідження показали, що при проведенні модифікації поверхні зразків аеросилу, тальку, сажі велике значення відіграє природа і властивості розчинника. Розчинники, молекули яких мають дифільну будову (етилловий та ізопропіловий спирти), більшою мірою змочують поверхню частинок, що полегшує фіксацію молекул речовин-стабілізаторів. Разом з тим збільшення молекулярної маси молекул розчинника і кількості функціональних груп в молекулі призводить до того, що при формуванні адсорбційного шару його молекули успішно конкурують з розчиненою речовиною при фіксації на поверхні адсорбенту. Це свідчить про встановлення на поверхні розділу фаз складної динамічної рівноваги при формуванні адсорбційного шару, структура якого утворюється за активної участі молекул розчинника, які також адсорбуються на поверхні частинок.

Вплив речовин-модифікаторів на електрокінетичний потенціал частинок.

Встановлено, що неіоногенні ПАР незначною мірою впливають на електрокінетичний потенціал поверхні всіх досліджуваних зразків (табл.1). Молекули ПАР забезпечують диспергування агрегатів частинок, що веде до підвищення значень електрокінетичного потенціалу частинок та седиментаційної стійкості одержуваних дисперсій. Аніонні ПАР зі збільшенням їх вмісту в розчині сприяють зростанню електронегативності поверхні частинок. Катіонні призводять до значного зменшення заряду частинок. При збільшенні концентрації катіонного ПАР відбувається перезарядка негативно зарядженої поверхні частинок. Зміна електрокінетичного потенціалу може бути викликана адсорбцією молекул (іонів) реагенту та агрегацією (диспергуванням) частинок. Тому для визначення різних вкладів у величину електрокінетичного потенціалу необхідно проводити з урахуванням гранулометричного складу досліджуваних систем.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що у разі застосування іоноактивних ПАР стабільність дисперсій забезпечується, головним чином, електрокінетичним фактором. Підбір композицій речовин-модифікаторів дозволяє звести до мінімуму

Таблиця 1

Залежність електрокінетичного потенціалу частинок аеросилу, тальку, сажі від природи дисперсійного середовища та концентрації добавок

C, кг/м ³	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	Добавка та середовище
ξ , мВ	Аеросил							
	-44,2	-46,7	-48,3	-48,9	-49,2	-49,5	-49,5	ПЕГ-115 + вода
	-39,2	-42,3	-42,4	-43,5	-44,0	-44,2	-44,3	ПЕГ-115 + етанол
	-34,5	-40,5	-41,1	-41,6	-42,1	-42,4	-42,4	ПЕГ-115 + ізопропанол
	-44,2	-25,3	-6,8	+3,4	+5,6	+6,7	+7,0	Етоній + вода
	-39,2	-26,5	-9,5	-1,3	+3,5	+4,5	+5,1	Етоній + етанол
	-34,5	-28,6	-12,5	-4,5	0	+2,3	+2,5	Етоній + ізопропанол
	-44,2	-49,5	-53,5	-59,4	-60,3	-60,9	-61,2	ОЕДФ + вода
	-39,2	-45,5	-51,5	-56,4	-57,8	-58,0	-58,1	ОЕДФ + етанол
	-34,5	-39,4	-40,3	-41,5	-42,3	-43,5	-43,6	ОЕДФ + ізопропанол
	Тальк							
	-52,4	-56,2	-58,4	-60,2	-62,3	-64,1	-64,5	ПЕГ-115 + вода
	-44,3	-48,9	-52,1	-54,7	-56,1	-56,8	-57,0	ПЕГ-115 + етанол
	-36,3	-41,4	-43,2	-45,7	-47,9	-49,2	-49,4	ПЕГ-115 + ізопропанол
	-52,4	-18,5	0	+6,7	+8,9	+11,2	+12,5	Етоній + вода
	-44,3	-23,5	-3,4	+2,6	+5,8	+6,4	+7,1	Етоній + етанол
	-36,3	-28,0	-12,6	-5,1	+1,2	+3,4	+4,5	Етоній + ізопропанол
	-52,4	-56,7	-58,9	-60,8	-62,3	-63,1	-63,2	ОЕДФ + вода
	-44,3	-47,3	-48,6	-49,6	-50,5	-51,2	-52,5	ОЕДФ + етанол
	-36,3	-39,5	-41,8	-42,8	-43,6	-44,3	-44,6	ОЕДФ + ізопропанол
	Сажа							
	-30,2	-33,4	-35,6	-37,3	-38,0	-38,6	-38,7	ПЕГ-115 + вода
	-25,3	-28,5	-29,7	-31,2	-33,4	-34,5	-34,5	ПЕГ-115 + етанол
	-21,4	-23,6	-25,6	-27,4	-28,1	-28,7	-29,5	ПЕГ-115 + ізопропанол
	-30,2	-14,5	-5,6	-1,5	+2,3	+5,8	+6,3	Етоній + вода
	-25,3	-16,4	-6,9	-4,5	0	+3,6	+4,6	Етоній + етанол
	-21,4	-17,0	-8,4	-5,2	-1,2	+2,4	+3,1	Етоній + ізопропанол
	-30,2	-35,6	-42,8	-44,6	-46,7	-48,2	-48,9	ОЕДФ + вода
	-25,3	-32,4	-35,2	-38,9	-41,4	-43,2	-44,5	ОЕДФ + етанол
	-21,4	-26,3	-29,8	-30,5	-32,1	-34,2	-34,9	ОЕДФ + ізопропанол

інтенсивність контактних взаємодій між частинками ультрадисперсних порошків в момент перемішування в рідкому середовищі. Введення в систему хімічних реагентів впливає на фізико-хімічну природу поверхні частинок дисперсної фази і властивості дисперсійного середовища. Реагенти різної хімічної природи по різному впливають на інтенсивність контактних взаємодій.

Вплив модифікаторів на седиментаційну стійкість частинок твердої фази суспензій.

У зв'язку з вищевикладеним, представляло інтерес дослідити яким чином адсорбція речовин-модифікаторів та зміна електрокінетичного потенціалу впливає на агрегативну та седиментаційну стійкість досліджуваних систем. Здійснюючи вплив на фізико-хімічну природу поверхні частинок дисперсійної фази та властивості дисперсійного середовища,

реагенти різної хімічної природи можуть значно змінювати інтенсивність контактних взаємодій (характер та силу контактів між частинками).

В розведених вискодисперсних системах, у випадку, коли взаємодія між частинками мінімальна, зміна седиментаційної стійкості, як правило, є наслідком зміни агрегативної стійкості. Агрегація частинок призводить до втрати седиментаційної стійкості, дезагрегація – до її збільшення.

Проведені дослідження показали, що у всіх випадках седиментаційна стійкість дисперсних систем змінюється пропорційно зміні електрокінетичного потенціалу (табл. 2). Так у водному середовищі введення ПЕГ-115 та ОЕДФ призводить до зростання стійкості частинок дисперсної фази. Етоній призводить до агрегації частинок та прискореному розшаруванню системи. Одержані дані свідчать про визначальну роль електростатичної взаємодії

в процесах міжчастинної взаємодії у високо-дисперсних системах.

Дія досліджуваних речовин на стійкість суспензій аеросилу, тальку, сажі в органічних розчинниках повністю підтвердила висновок про визначальну роль електрокінетичного потенціалу при регулюванні агрегативною і седиментаційною стійкістю, навіть у розчинах з незначною діелектричною проникністю.

Одержані результати можуть знайти

практичне застосування при розробці нових композиційних матеріалів.

Для досягнення рівномірності розподілу частинок за об'ємом системи необхідно звести до мінімуму енергію контактної взаємодії між частинками різної природи. При введенні в гідросуспензії всіх досліджуваних ПАР інтенсивність контактних взаємодій між частинками різної природи значно знижується (табл. 3).

Таблиця 2

Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості частинок аеросилу, тальку, сажі від природи дисперсійного середовища та концентрації добавок

С, кг/м ³	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	Добавка та середовище
K _{сн}	Аеросил							
	35,7	39,5	42,3	44,1	46,0	47,3	48,5	ПЕГ-115 + вода
	45,5	50,2	53,5	54,6	56,2	56,9	57,4	ПЕГ-115 + етанол
	80,7	89,2	93,6	95,7	97,3	98,0	98,6	ПЕГ-115 + ізопропанол
	35,7	15,3	2,4	1,4	3,8	4,5	5,3	Етоній + вода
	45,5	18,6	4,6	3,5	1,0	3,2	3,6	Етоній + етанол
	80,7	20,5	6,7	2,0	1,0	2,3	2,8	Етоній + ізоропанол
	35,7	56,3	58,5	60,3	58,5	58,0	57,2	ОЕДФ + вода
	45,5	49,6	51,1	53,6	54,3	54,2	54,2	ОЕДФ + етанол
	80,7	92,6	94,3	96,4	96,3	96,1	96,6	ОЕДФ + ізопропанол
	Тальк							
	29,8	35,7	37,1	39,3	40,3	41,2	41,8	ПЕГ-115 + вода
	37,1	40,1	43,2	45,5	47,1	48,0	48,0	ПЕГ-115 + етанол
	63,3	70,1	74,3	76,5	78,4	80,3	81,0	ПЕГ-115 + ізопропанол
	29,8	17,4	3,4	4,5	6,7	7,0	7,5	Етоній + вода
	37,1	21,4	6,5	6,8	8,9	9,7	11,2	Етоній + етанол
	63,3	34,7	7,9	5,6	12,5	14,5	16,4	Етоній + ізоропанол
	29,8	35,4	39,5	43,2	44,1	45,3	45,0	ОЕДФ + вода
	37,1	43,8	46,5	48,2	49,5	51,2	52,3	ОЕДФ + етанол
	63,3	67,8	72,3	75,4	76,2	77,1	78,5	ОЕДФ + ізопропанол
	Сажа							
	78,3	81,2	83,4	85,7	87,6	89,6	90,3	ПЕГ-115 + вода
	40,4	44,5	46,7	49,5	53,4	56,7	58,2	ПЕГ-115 + етанол
	32,6	35,4	37,4	39,1	40,5	41,3	41,8	ПЕГ-115 + ізопропанол
	78,3	34,2	15,4	5,4	3,2	4,5	4,8	Етоній + вода
	40,4	20,5	12,1	6,8	4,5	3,7	4,8	Етоній + етанол
	32,6	15,4	7,8	6,8	5,9	3,4	4,8	Етоній + ізоропанол
	78,3	85,7	91,4	95,8	96,5	95,8	94,8	ОЕДФ + вода
	40,4	50,4	52,3	56,7	58,6	57,3	56,1	ОЕДФ + етанол
	32,6	41,2	44,6	47,6	49,5	48,6	48,0	ОЕДФ + ізопропанол

Таблиця 3

Вплив ПАР на інтенсивність контактної взаємодії частинок у водних суспензіях УДП

Концентрація ПАВ 0,1 кг/м ³	Ефективний коефіцієнт налипання (K _{ад})		
	Аеросил – тальк	Аеросил – сажа	Тальк – сажа
-	6.63·10 ⁻¹	1.13·10 ⁻¹	5.86·10 ⁻¹
ПЕГ-115	2.94·10 ⁻²	1.61·10 ⁻²	2.12·10 ⁻²
Етоній	4.23·10 ⁻²	5.12·10 ⁻²	3.05·10 ⁻²
ОЕДФ	3.24·10 ⁻²	5.15·10 ⁻²	2.94·10 ⁻²

Висновки

Проведені дослідження показали, що у всіх випадках седиментаційна стійкість досліджуваних дисперсних систем змінюється пропорційно зміні електрокінетичного потенціалу. У водному середовищі введення ПЕГ-115 та ОЕДФ призводить до зростання стійкості частинок дисперсної фази. Етоній призводить до агрегації частинок та прискореному розшаруванню системи. Одержані дані свідчать про визначальну роль електростатичної взаємодії в процесах міжчастинкової взаємодії у вискодисперсних системах. Дія досліджуваних речовин на стійкість суспензій аеросилу, тальку, сажі в органічних розчинниках повністю підтвердила висновок про визначальну роль електрокінетичного потенціалу при регулюванні агрегативною та седиментаційною стійкістю ультра дисперсних систем.

Список літератури

1. Коллоидно-химические основы наноауки / Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг. – К.: Академперіодика, 2005. – 466 с.
2. Дерягин Б.В. Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.К. Чураев // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34., №2. – С.151-158.
3. Дерягин П.В. Поверхностные силы / Дерягин П.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. – М.: Наука, 1986. – 240 с.
4. Слипенюк Т.С. Флокуляция глинисто-солевых суспензий / Т.С. Слипенюк, В.И. Ватаманюк, В.П. Руди, С.Д. Борук // Журн. прикладной химии – № 2 – 1989 – С. 410 – 413.
5. Слипенюк Т.С. Влияние ПЭО и ПАА на процессы флокуляции в глинистой суспензии / Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, И.Н. Скрипский // УХЖ. – № 3 – 1991. – С. 264-268.

Summary

Klevchuk O.G.¹, Merezhko N.V.¹, Boruk S. D.²

¹Chernivtsi trade and economic institute, Kyiv national trade and economic university

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

REGULATION OF PROPERTIES OF THE ULTRADISPERSE SYSTEMS CONTAINING AEROSIL, TALC AND CARBON

An influence of different surfactants and changes in disperse medium types on stability of the disperse systems with aerosol, talc and carbon has been investigated. Sedimentation stability of these systems shows direct proportional dependence on electrokinetic potential. Also, the sedimentation stability rises after adding of PEG-115 and OEDF while fast disintegration of the system and aggregation of particles were registered after adding of etonium.

Key words: disperse medium, interparticle interaction intensity, granulometric composition, aerosol, talc, carbon

© Кобаса І.М.¹, Одосій Л.І.², 2014

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

ФОТОКАТАЛІЗ НАНОКОМПОЗИТАМИ $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД ІОНІВ

На основі кадмій сульфідів розроблено й створено нові фотокаталізатори – композитні наноструктурні сульфідів, що містять наночастинки Bi_2S_3 . Встановлено екстремальний характер залежностей фотокаталітичної активності від складу та умов одержання матеріалів із наперед заданими властивостями. На прикладі фотоокиснення йодид-іонів показано, що ключовим процесом фотокаталітичної дії композитних наноструктурних сульфідів є перенесення одного з фотогенерованих зарядів між одноіменними зонами нано- і макрокомпонентів композиту.

Ключові слова: кадмій сульфід, бісмут сільфід, напівпровідниковий наноконкомпозит, фотокаталітичне окиснення, калій йодид

Вступ

Не дивлячись на велику кількість досліджень, виконаних в області фотокаталізу, проблема створення високоефективних, економічно доцільних фотокаталітичних систем все ще залишається не вирішеною. Перспективний метод, який дозволяє збільшити фотокаталітичну активність, конструювання систем, до складу яких, крім світлочутливого напівпровідника-фотокаталізатора, входять додаткові компоненти, наприклад, напівпровідники іншого хімічного складу. Такий підхід зумовлює більш ефективне розділення фотогенерованих зарядів шляхом перенесення їх від фотокаталізатора до субстрату, що призводить до зменшення ефективності процесу рекомбінації [1, 2]. Розділення фотогенерованих зарядів вивчалось достатньо детально з використанням різних модельних об'єктів [3], а в цілому весь фотокаталітичний процес в системах на основі напівпровідникових композитних матеріалів – на прикладі перетворення тільки двох типів, а саме, фоторозкладу води і спиртів з виділенням молекулярного водню та відновлення метиленового блакитного до лейкоформи, які, як виявилось, перебігають з підвищеною ефективністю [4–6]. Приймаючи до уваги цей позитивний результат і обмеженість даних щодо використання композитних фотокаталізаторів, проведено дослідження їх активності в реакції окиснення калій йодиду, вивчення якої має не тільки теоретичне, але і практичне значення [7, 8].

В роботі розглядаються результати дослідження фотокаталітичної дії наноструктурних композитів $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ в реакції окиснення йодид-іонів.

Методика експерименту

Для синтезу композитних сульфідів, які складаються з кадмій сульфідів та імпантованих в його поверхню частинок бісмут(III) сульфідів використовували ту обставину, що Bi_2S_3 характеризується значно меншою розчинністю, ніж CdS (добутки розчинності цих сульфідів дорівнюють, відповідно, $1,6 \cdot 10^{-72}$ та $4,0 \cdot 10^{-29}$ [9] і завдяки цьому іони Cd^{2+} здатні замінюватися іонами Bi^{3+} . Реакцію проводили перемішуючи суспензії кадмій сульфідів в розчині, який містив іони Bi^{3+} . Як вихідні речовини були взяті полікристалічний CdS кваліфікації „ос.ч.” з питомою поверхнею $4,0 \text{ м}^2/\text{г}$ та $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”). Перебіг реакцій контролювали шляхом відбору проб розчину і кількісного визначення за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії вмісту в них іонів Bi^{3+} та Cd^{2+} , які вивільнюються із кадмій сульфідів. Перед проведенням аналізів суміш центрифугували і суспензія в такий спосіб відділялася від розчинів. Синтез завершували промиванням відділеної суспензії гарячою водою для звільнення її від іонів і висушували за температури 293 К.

Здатність одержаних композитних сульфідів виконувати функцію редокс-фотокаталізаторів оцінювали за їх впливом на реакцію окиснення калій йодиду, яка за їх відсутності перебігає дуже повільно. Реакційні суміші, які містили KJ і $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$, опромінювали в фотореакторі в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ-випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт.

Дослідження проводили за температури 273 К, яку підтримували за рахунок підводу –

відводу до реактора холодної води та в темних умовах. Використовували 0,1 М розчин калій йодиду.

Результати та їх обговорення

На початковій стадії синтезу заміщуються поодинокі іони кадмію, потім на поверхні виникають окремі острівці з іонів бісмуту, хімічно зв'язаних із сульфуром кристалічної ґратки. Такі утворення мають властивості малих частинок, імплантованих в поверхню сульфиду-матриці, і, в цілому, одержаний матеріал можна розглядати як композитний сульфід, що складається з двох сульфідів ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$) [5]. Подальша взаємодія суспензії з розчином призводить до того, що острівці Bi_2S_3 розростаються, об'єднуються і покривають всю поверхню кристалів CdS . Ступінь досягнутого перетворення залежить від вмісту та співвідношення вихідних речовин в реакційній суміші і, від температури та часу, протягом якого виконувався синтез. Отже, задаючись певними концентраційними умовами і проводячи реакцію заміщення до кінця, або перериваючи її перебіг на тій чи іншій стадії, можна створити композитні сульфідні різного складу.

Як відомо, поглинання світла грубо-дисперсними порошкоподібними матеріалами, зокрема напівпровідниковими сульфідами металів, відбувається в тонкому приповерхневому шарі, а наступні електронні процеси за участі компонентів реагуючої суміші перебігають на межі розділу тверде тіло – рідина. Виходячи з цього і враховуючи те, що продукти синтезу призначалися для використання в якості світлочутливих матеріалів, за основну їх характеристику були взяті ступені заповнення поверхні кадмій сульфиду іонами бісмуту. Під час розрахунку цих величин використовували припущення, що Кадмій і Сульфур розміщені на поверхні кристалів CdS на відстанях, що дорівнюють сумі їх іонних радіусів, а площа кристалів дорівнює сумі площ, які займають іони (ці площі розраховують згідно з даних про величини іонних радіусів). У випадку зразка з масою 1 г така сума дорівнює величині питомої поверхні. З цього співвідношення була розрахована кількість іонів Cd^{2+} у поверхневому мономолекулярному шарі, а зіставлення з цією величиною даних кількісного аналізу на вміст бісмуту дозволило оцінити ступінь заповнення поверхні кожного із зразків іонами-замісниками.

Синтезовані композитні сульфідні $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ були випробувані як фотокаталізатори. Для оцінки їх фотокаталітичної активності використовували реакцію окиснення калій йодиду, яку проводили згідно з методикою [10].

Під час опромінювання реакційних сумішей, що містять $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ і KI , відбувається окиснення останнього до I_2 , присутність якого було підтверджено за допомогою спектрів поглинання розчинів реакційної суміші. Показано, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda = 287$ нм і відповідає утворенню іонів I_3^- , зростає зі збільшенням часу опромінення. Імовірно, під час опромінення іони I^- окиснюються до I_2 , який за наявності у розчині надлишкових іонів I^- утворює I_3^- , що узгоджується з результатами [11]. Приймали, що чим більша кількість I_2 утворюється, тим вища фотокаталітична активність наноккомпозитних матеріалів.

Кількість утвореного I_2 спочатку збільшується зі зростанням заповнення поверхні іонами Bi^{3+} , а потім, досягнувши максимуму, поступово спадає (рис. 1). Враховуючи такий характер залежності, важливо було визначити умови, необхідні для приготування композитів того чи іншого складу і, отже, відпрацювати, методику синтезу, яка б дозволяла одержувати фотокаталізатори з необхідним наперед заданим вмістом бісмуту і з потрібною активністю. З цією метою було проведено декілька серій дослідів, в яких змінювалася одна з умов синтезу, а всі інші були постійними. На рис. 2 наведені результати тієї серії, в якій однакові наважки кадмій сульфиду оброблялися за температури 293 К протягом постійного часу розчинами з різною концентрацією $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Зіставлення рис. 1 і 2 дозволяє виявити, якою повинна бути концентрація розчину для того, щоб у результаті його дії на CdS протягом 30 хв був синтезований композит з потрібною фотокаталітичною активністю.

Як уже зазначалося, одна із основних причин недостатньої активності напівпровідникових фотокаталізаторів є процес рекомбінації фотогенерованих електронів і дірок. Зменшення його ефективності може досягатися у композитних матеріалах, що складаються з двох напівпровідників, у результаті спонтанного переносу електронів із зони провідності одного напівпровідника в зону провідності другого або ж аналогічного

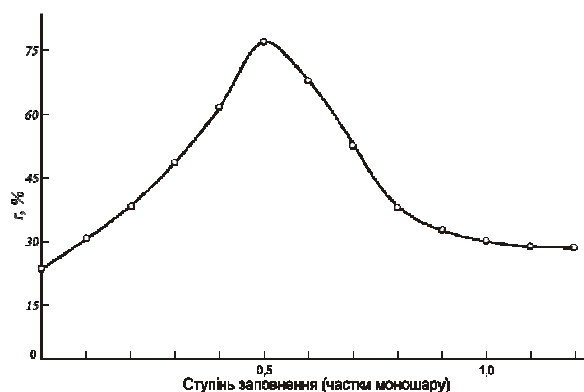


Рис. 1. Залежність ефективності утвореного J_2 від ступеня заповнення поверхні CdS іонами Bi^{3+}

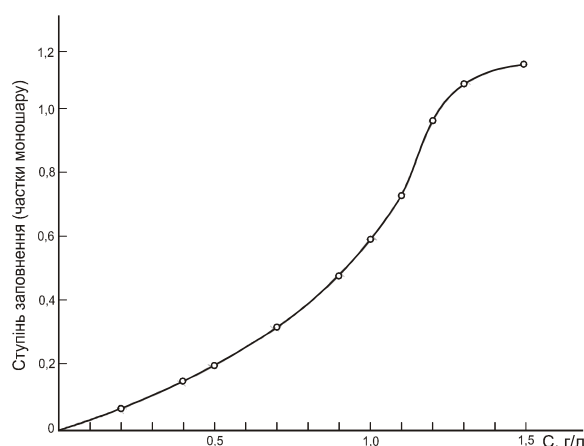


Рис. 2. Залежність ступеня заповнення поверхні CdS іонами Bi^{3+} від концентрації розчинів $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в яких суспензію CdS перемішували за температури 293 К протягом 30 хв (наважка кадмій сульфід 1 г, об'єм системи 100 мл)

переносу дірок між валентними зонами. Необхідною умовою для реалізації цих процесів є їх термодинамічна доцільність. Внаслідок термодинамічної заборони на переноси зарядів у зворотних напрямках напівпровідникові частинки з розділеними зарядами можуть існувати, не зазнаючи дезактивації, до взаємодії з компонентами реакційної суміші і це повинно збільшувати квантові виходи фотокаталітичних перетворень. Згідно з [2] у композитів $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ процес розділення зарядів здійснюється шляхом переносу електрона із зони провідності кадмій сульфід, який поглинув квант світла з утворенням пари „електрон-дірка” (e^- , h^+) в зону провідності незбудженого бісмут сульфід: $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS} \xrightarrow{h\nu} \text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}(e^-, h^+) \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3(e^-)/\text{CdS}(h^+)$. Враховуючи цю властивість композиту, імовірний механізм фотокаталітичних пере-

творень в системі кадмій йодид – $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ – вода можна зобразити у вигляді послідовності реакцій, в яких після наведених вище процесів поглинання світла і розділення фотогенерованих зарядів відбувається окиснення йодид-іону до J_2 і часткове відновлення бісмут сульфід з утворенням металевого бісмуту на межі поділу напівпровідник – розчин, що підтверджується потемнінням реакційної суміші. Більша активність композитів $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ порівняно з активністю CdS викликана тим, що завдяки незворотному розділенню фотогенерованих зарядів напівпровідникова частинка набуває здатності тривалий час не зазнавати дезактивації. Це знімає кінетичні обмеження на її взаємодії з компонентами реакційної суміші. Як видно з рис. 1, збільшення ефективності утвореного J_2 відбувається з підвищенням ступеня заповнення поверхні в інтервалі 0,1÷0,5 частки моношару і, отже, кількості острівців Bi_2S_3 , що приймають участь у розділенні фотогенерованих зарядів. Подальший спад активності, скоріше, є результатом погіршення умов поглинання світла кадмій сульфідом при високих ступенях покриття його поверхні бісмут сульфідом.

Композитні напівпровідникові матеріали, що складаються з сульфідів кадмію та бісмуту, використовували як фотокаталізатори окисно-відновного процесу розкладу води з виділенням молекулярного водню [4]. Механізм цього процесу подібний у загальних рисах до досліджуваного нами фотокаталітичного окиснення йодид-іонів. На це, зокрема, вказує те, що максимальні величини квантових виходів в обох випадках досягаються тоді, коли ступінь заповнення поверхні кадмій сульфід наночастинками Bi_2S_3 близький до 0,5.

Висновки

Створено композитні напівпровідникові матеріали $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$, які містять наночастинки Bi_2S_3 . Установлені оптимальні умови їх синтезу і визначена фотокаталітична активність у реакції окиснення йодид-іонів залежно від складу композитних сульфідів. Запропоновано імовірний механізм фотокаталітичної дії нанокompозитів.

Список літератури

1. 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.
- Крюков А. И. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, №2. – С. 69–89.
 - Kamat P.V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – P.267–300.
 - Крюков А.И. Наноструктурные композитные фотокатализаторы на основе поликристаллического сульфида кадмия / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1997. – Т. 33, №5. – С. 306–321.
 - Кобаса И.М. Фотокатализ нанокompозитами $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ реакции восстановления красителя метиленового голубого / И.М. Кобаса, Г.П. Тарасенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38, №4. – С. 249–252.
 - Кобаса И.М. Продукты имплантации ионов Ag^+ , Cu^+ и Cu^{2+} в поверхность поликристаллического сульфида кадмия как фотокатализаторы окислительно-восстановительной реакции метиленового голубого с формальдегидом / И.М. Кобаса, Г.П. Тарасенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, №2. – С. 107–110.
 - Gusiak N. Organic dye sensitisers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / N. Gusiak, I. Kobasa, S. Kurek // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2-Ch/2011. – Issue 20. – Year 108. – P.59–73.
 - Nataliia B. Husiak. Nature inspired dyes for the sensitization of titanium dioxide photocatalys / N. B. Husiak, I. M. Kobasa, S. S. Kurek. // Chemik. – 2013. – Vol. 67, №12. – P. 1194-1197.
 - Добош Д. Электрохимические константы. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
 - Гусяк Н.Б. Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду / Н.Б. Гусяк, І.М. Кобаса, С. Курек // Науковий вісник ЧНУ. – Вип. 658 : Хімія. – Чернівці, 2013. – С.52 – 58.
 - Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

Summary

Kobasa I.V., Odosiy L.I.

PHOTOCATALYSIS OF POTASSIUM IODIDE OXIDATION WITH $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ NANOCOMPOSITES

New photocatalytic materials have been designed from cadmium sulphide. The materials are composed of the composite nano-structured sulphides with nanoparticles of Bi_2S_3 . A dependence of the photocatalytic activity on the catalyst composition and conditions of the reaction shows the extremal pattern, which facilitates synthesis of the materials with pre-planned properties. Investigation of the reaction of potassium iodide photo-oxidation proved that the stage of the photogenerated charge transportation between the same-charged areas of the nano- and macrocomposite material is the key process in the photocatalytic action of the composite nano-structured sulphides.

Key words: cadmium sulphide, bismuth sulphide, semiconducting nanocomposite, photocatalytic oxidation, potassium iodide

© Никонюк Є.С.¹, Фочук П.М.², Захарук З.І.², Ковалець М.О.¹, Панчук О.Е.², 2014¹Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

АСОЦІАТИВНА ДИФУЗІЯ ДОМІШКИ СРІБЛА В p-CdTe ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

На кристалах p-CdTe методами дифузійного насичення й електропольового легування зразків різного дефектно-домішкового складу встановлено, що при низьких температурах (20-150°C) домішка срібла вводиться в положенні міжвузлових іонів Ag_i^+ ---компенсуючих донорів. При цьому домінують асоціативний механізм. Концентрація цих дефектів контролюється вмістом некомпенсованих акцепторів як у низькоомних, так і у високоомних кристалах. Як дифузійне, так і польове легування супроводжується збільшенням опору зразків на кілька порядків.

Ключові слова: CdTe, дифузія, дрейф іонів, срібло.

Вступ

Домішкові атоми срібла в кристалах телуриду кадмію є акцепторами в позиції заміщення (Ag_{Cd}) і донорами, перебуваючи у міжвузлях (Ag_i). Польове і дифузійне легування кристалів p-CdTe цією домішкою в області температур 20-150 °C супроводжується зменшенням концентрації дірок на кілька порядків, тобто при цьому вводяться компенсуючі донори в концентрації, співвимірній з концентрацією вільних носіїв у вихідному зразку [1]. Враховуючи факт сильної донорної компенсації та порівняно низьку енергію активації рухливості цих донорів ($\epsilon_a=0.40$ еВ), природно було припустити, що маємо справу з міжвузловими іонами Ag_i .

Процес міжвузлової дифузії, як правило, ускладнюється входженням міжвузлових іонів у вакантні вузли ґратки (дисоціативний механізм) або утворенням стійких комплексів – асоціатив рухомих міжвузлових донорів з нерухомими акцепторами, які присутні у вихідному матеріалі (асоціативна дифузія). У літературі немає однозначності відносно положення енергетичних рівнів акцепторів Ag_{Cd}^- і V_{Cd}^- . Та оскільки домішка срібла в позиції заміщення створює достатньо мілкий енергетичний рівень, (розміщений при $E_v + 0.11$ еВ [2] або при $E_v + 0.24$ еВ [3]), то, незалежно від положення рівня V_{Cd}^- (при $E_v + 0.05$ еВ [4] або при $E_v + 0.40$ еВ [5]), процес дисоціативної дифузії не забезпечує експериментально спостережуване переміщення рівня Фермі до положення $E_v + (0.35-0.50)$ еВ після легування [6]. Тобто у випадку реалізації дисоціативного механізму відповідаль-

на за зменшення концентрації вільних носіїв лише міжвузлова складова введеної домішки Ag_i . Тоді повна концентрація розчиненого срібла буде $[Ag]_{zar} = [Ag_i^+] + [Ag_{Cd}^-]$ і повинна суттєво перевищувати концентрацію електрично активної міжвузлової компоненти.

Якщо домінуючий асоціативний механізм, то загальна концентрація розчиненої домішки містить $[Ag_i^+]$ у вільному стані і в комплексах: $[Ag_i]_{zar} = [Ag_i^+] + [(Ag_i^+ A^-)]$, причому обидві форми - вільна і зв'язана – електрично активні. Оскільки в літературі немає даних про розчинність срібла в p-CdTe при достатньо низьких (≤ 200 °C) температурах, то остаточну відповідь на питання про домінуючий механізм дифузії може дати тільки пряме визначення концентрації розчиненого срібла у зразках різного дефектно-домішкового складу.

І. Розчинність срібла при 150 °C.

Експерименти з дифузійного насичення кристалів p-CdTe домішкою срібла проводилися при $t=150$ °C протягом 65 годин з використанням радіоактивного ізотопу Ag^{110m} . Виявилось, що однорідний розподіл домішки по товщині зразка має місце після зняття поверхневого шару товщиною 100-150 мкм. Результати вимірювань разом з деякими характеристиками досліджуваних зразків наведені в таблиці 1.

Зразки 1-4 виготовлені з нелегованих кристалів p-CdTe, в яких р-тип провідності забезпечувався відносно мілкими акцепторами з енергіями іонізації 0,05 та 0,13 еВ. І тому в області 20-150 °C концентрація дірок практично не залежала від температури

Таблиця 1
Розчинність срібла в різних зразках р-CdTe при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$

№ зразка	p_0, cm^{-3} при $150\text{ }^\circ\text{C}$, до легування	$[\text{Ag}], \text{cm}^{-3}$	$[\text{A}], \text{cm}^{-3}$	p, cm^{-3} при $20\text{ }^\circ\text{C}$, після легування
1	3.7×10^{15}	4.6×10^{15}	2×10^{16}	5.1×10^{13}
2	4.0×10^{16}	8.3×10^{16}	5×10^{16}	7.4×10^{12}
3	2.0×10^{16}	1.9×10^{16}	8×10^{16}	3.2×10^{13}
4	2.7×10^{15}	2.7×10^{15}	5×10^{17}	1.2×10^{13}
5(CdTe-Ge)	2×10^{12}	8.5×10^{15}	10^{17}	$\sim 10^8$

і складала $p_0 = [A] - [D]$, де $[A]$ - концентрація акцепторів, що контролюють р-провідність, $[D]$ - концентрація компенсуючих донорів. Наведені в Табл. 1 значення $[A]$ встановлені з аналізу температурних залежностей концентрації дірок при низьких температурах ($T = 80\text{--}300\text{ K}$).

З Табл. 1 видно, що зменшення концентрації дірок $\Delta p = p_0 - p = p_0$, яке зумовлене дифузійним входженням домішки срібла, у зразках 3 і 4 збігається з $[\text{Ag}]$, а у зразках 1 та 2 дещо нижче від $[\text{Ag}]$. Це дозволяє віддати перевагу асоціативній дифузії та стверджувати, що $[\text{Ag}]_{\text{зар}} = p_0 = [A] - [D]$. Про зразок 5, де р-провідність контролюється глибокими акцепторами ($E_v + 0,60\text{ eV}$) і де $[\text{Ag}] \gg p_0$, мова піде пізніше.

2. Дрейфова рухливість іонів Ag_i^+ у зразках р-CdTe різного дефектно-домішкового складу.

При реалізації асоціативного механізму міграції домішки срібла можна очікувати наявності зв'язку між швидкістю міграції іонів Ag_i^+ і концентрацією акцепторів A^- , які здатні утворювати асоціати з Ag_i^+ . З використанням методики електропольового легування (ЕПЛ) [7] визначено ефективну рухливість іонів Ag_i^+ і її температурну залежність (в області $20\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$) у зразках р-CdTe з різних технологічних партій.

Для реалізації цієї методики на один зі струмових контактів зразка висаджувався шар срібла з водного розчину AgNO_3 (рис. 1). До зразка прикладалася постійна напруга (15 В), при цьому контакт з шаром Ag служив

анодом. Під дією електричного поля позитивні іони срібла Ag_i^+ дрейфують від анода до катода. Оскільки іони Ag_i^+ в р-CdTe є компенсуючими донорами, то на аноді формується високоомна область, яка переміщується до катода. Проходження переднього фронту цієї області через різні перерізи зразка фіксується потенціальними контактами 1, 2, 3 як початок наростання напруги. Знаючи розміри областей та тривалість переміщення фронту вздовж них, знаходимо спочатку дрейфову швидкість іонів Ag_i^+ , а потім їх ефективну рухливість μ_{ef} .

Виявилося, що значення μ_{ef} добре відтворюються для зразків з однієї партії, але у зразках різного дефектно-домішкового складу - різні. На таких же зразках досліджувалася температурна залежність рухливості дірок, при цьому вибиралися лише зразки, в яких ця залежність добре описується розсіюванням на оптичних фонах та іонізованих домішках. Це дозволяло, з використанням співвідношення Матіссена:

$$(\mu_p)^{-1} = (\mu_p^I)^{-1} + (\mu_p^O)^{-1},$$

де $\mu_p^O = 57[\exp(252/T) - 1]$ - рухливість дірок, лімітована розсіюванням на оптичних коливаннях ґратки [8], розрахувати рухливість дірок, лімітовану розсіюванням на іонізованих домішках (μ_p^I), при $T = 80\text{ K}$. Оскільки при цих температурах концентрація іонізованих центрів $N_I = 2[A]$, то очевидно: $\mu_p^I \sim [A]^{-1}$. З іншого боку, в [6] для ефективної рухливості іонів Ag_i^+ у моделі асоціативної міграції, отримано: $\mu_{\text{ef}} \sim [A]^{-1}$. Отже, можна очікувати лінійної залежності між μ_{ef} та μ_p^I .

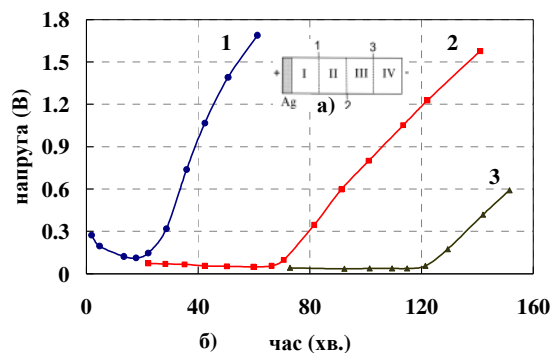


Рис. 1. Польове легування зразка р-CdTe домішкою срібла Ag_i при $80\text{ }^\circ\text{C}$: а) геометрія зразка і контактів; б) часові залежності напруг на різних ділянках зразка: 1 - ділянка I; 2 - ділянка II; 3 - ділянка III.

На рис. 2 нанесені експериментальні значення цих величин для різних зразків, в т.ч. і зразків Табл. 1. Видно, що при $\mu_p^i < (6-8) \times 10^2 \text{ см}^2/(\text{Вс})$, що відповідає $[A^-] > 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, експериментальні точки близькі до розрахункових значень. Водночас для таких зразків (зокрема, зразків 3 і 4) концентрація розчиненого срібла добре збігається з концентрацією дірок у вихідному матеріалі. У зразках з відносно низькою концентрацією мілких акцепторів (у тому числі, у зразках 1 і 2) експериментальні значення $\mu_{\text{эф}}$ суттєво відрізняються від розрахункових.

Відзначимо деякі причини таких відхилень. Зокрема, можливий прояв дисоціативної міграції у зразках з помітною концентрацією ізолюваних V_{Cd} . Але правдоподібніша ситуація, коли присутні глибокі акцептори з енергією іонізації, більшою за 0,15 еВ. У вихідних зразках такі центри слабо впливають на рухливість носіїв, оскільки перебувають у нейтральному стані. Але, переходячи в іонізований стан у процесі легування кристала компенсуючими донорами (рівень Фермі піднімається до $E_v + 0,50 \text{ еВ}$), такі центри можуть суттєво збільшувати значення $[A^-]$ і тим зменшувати $\mu_{\text{эф}}$.

Тепер проаналізуємо дані про розчинність Ag у зразку 5, єдиному, де $[Ag] \gg p_0$. Діркова провідність у цьому матеріалі (CdTe:Ge) контролюється глибокими акцепторами, рівні яких лежать при $E_v + 0,60 \text{ еВ}$. Концентрація таких акцепторів, визначена за вмістом домішки Ge у зразку [9], складає $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а ступінь компенсації - $\sim 0,9$, що дає: $([A^-] - [D]) \cong 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Це значення добре узгоджується з $[Ag]$ (Табл. 1).

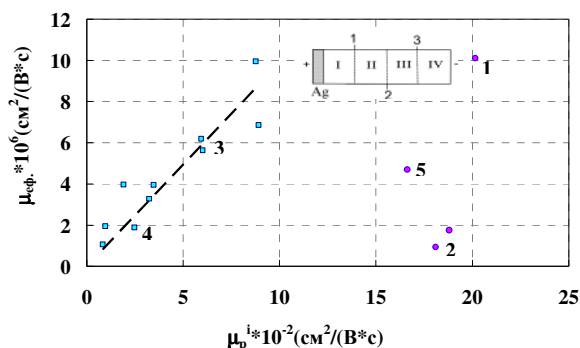


Рис. 2. Кореляція між ефективною рухливістю донорів Ag^+ ($\mu_{\text{эф}}$) при $t=80 \text{ }^\circ\text{C}$ і рухливістю дірок, що лімітується розсіюванням на іонізованих центрах (μ_p^i), при $T=80 \text{ К}$ (штрихова лінія – розрахунок).

Висновки

1. Низькоконцентраційна високорухлива складова дифузійного потоку домішки Ag вводиться у кристали p-CdTe при низьких ($t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$) температурах у вигляді іонізованих міжвузлових донорів, зменшуючи на кілька порядків концентрацію вільних носіїв.
2. Внесок асоціативного механізму в дифузії і дрейф міжвузлових донорів Ag_i^+ при $t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ визначальний. У «найчистіших» зразках потрібно враховувати й інші механізми, які обмежують рухливість домішкових іонів.
3. Розчинність низькоконцентраційної міжвузлової компоненти домішки Ag у кристалах p-CdTe при $t \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ контролюється вмістом некомпенсованих акцепторів у вихідному матеріалі.

Література

1. Заячковский В.П., Ковалец М.А., Кучма Н.И., Никонюк Е.С., Троцюк Н.И. Донорное легирование кристаллов теллурида кадмия примесью серебра при низких температурах. Изв. вузов, Физика, 1986, №6, с. 113-115.
2. Molva E., Chamonal J.P., Pautrat T.J. Shallow acceptors in cadmium telluride. – Phys. Stat. Sol. (b), 1982, V 109, №2, p. 635-644.
3. Ризаханов М.А., Абрамов И.Я. Акцепторы +0.24 эВ в CdTe как центры равновесной и неравновесной примесной фотопроводимости // ФТП, 1981, Т.15, №5, с.1042-1044.
4. Lorenz M.R., Segall B. Shallow and deep acceptor states in CdTe. – Phys. Lett., 1963, V7, №1, p. 18-20.
5. Takebe T., Saraie T., Matsunami M. Detailed characterization of deep centers in CdTe photoionization and thermal ionization properties. – J. Appl. Phys., 1982, V53, №1, p. 457-469.
6. М.А. Ковалец, Е.С. Никонюк, Н.И. Кучма и др. Механизм миграции междоузельных ионов серебра в кристаллах p-CdTe. Деп. В УкрНИИИТИ № 2050 – Ук. 86. Деп.
7. В.П. Заячковский, М.А. Ковалец, Н.И. Кучма и др. Обоснование методики определения дрейфовой подвижности компенсирующих доноров в кристаллах p-CdTe. Деп. в УкрНИИИТИ № 1866 – Ук. 85. Деп.
8. Jamada S. On the electrical and optical

properties of p-type cadmium telluride crystals. – J. Phys. Soc. Japan, 1960, V.15, №2, p.1940-1944.

9. Е.С. Никонюк, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий. Исследование поведения Ge в CdTe. Неорган. матер., 1977, т.13, №3, с.415-419.

Summary

Nykonyuk E.S.¹, Fochuk P.M.², Zacharuk Z.I.², Kovalets M.O.¹, Panchuk O.E.²

¹National University of Water Management and Nature Resources, Rivne, Ukraine

²Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

ASSOCIATIVE DIFFUSION OF SILVER IMPURITIES IN p-CdTe AT LOW TEMPERATURES

p-CdTe crystal by the methods of diffusion saturation and electrical-field doping at 20-150 °C were investigated. It was established that in the sample of different defect-impurity composition the silver dopant introduce into the position of interstitial ions Ag_i^+ -compensating donors. In this case the dominant mechanism is associative. The concentration of these defects is controlled by the content of uncompensated acceptors in both low- and high-resistivity crystals. Both diffusion and field doping is accompanied by an increase in the sample resistance by several orders.

Keywords: CdTe, diffusion, ion drift, silver.

© Панасенко Н.В.¹, Братенко М.К.¹, Вовк М.В.², 2014¹Буковинський державний медичний університет, Чернівці²Інститут органічної хімії НАН України, Київ**СИНТЕЗ 2-(ПІРАЗОЛ-4-ІЛ)-2,3-ДИГІДРО-4H-1,3-БЕНЗОТІАЗИН-4-ОНІВ**

Розроблено метод синтезу 2-(піразол-4-іл)-2,3-дигідро-4H-1,3-бензотіазин-4-онів, який ґрунтується на реакції циклоконденсації N- алкіл(арил) 1,3-дизаміщених 4-піразолілімінів із тіосаліциловою кислотою при довготривалому кип'ятінні в толуолі.

Ключові слова: 4- піразоліліміни, тіосаліцилова кислота, 2-(піразол-4-іл)-2,3-дигідро-4H-1,3-бензотіазин-4-они, циклоконденсація

3,4-Дигідро-1,3-бензотіазин-4-они належать до біциклічних систем із вираженим комплексом біологічної дії. Серед них виявлені селективні інгібітори циклооксигенази другого типу (СОХ-2) [1], локальні анестетики [2], імунопотенціюючі [3], антимурацидні [4], антималярійні [5] та бактерицидні [6, 7] агенти. Саме тому впродовж останніх років не втрачає своєї актуальності проблема хімічної модифікації частково гідрованого бензотіазинового скарфолда різноманітними фрагментами. Варто зазначити, що відомі на сьогоднішній день представники цього типу сполук, зазвичай містять в положенні 2 тіазинолінового циклу аліфатичні та ароматичні замісники. Їх гетерилвмісні аналоги обмежуються прикладами 2-хінолініл- [6] та 2-індоліл- [7] 2,3-дигідробензотіазин-4-онів. В силу цього для одержання нових потенційно біоактивних речовин, предметом нашого дослідження стали сполуки бензотіазинового ряду, у яких в положенні 2 циклу «вмонтовані» фармакофорні піразолільні структурні елементи [8].

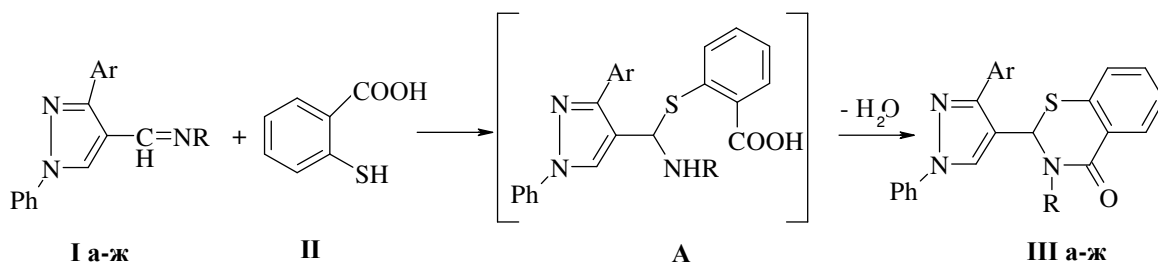
З урахуванням літературних даних [4, 6, 7] поставлена задача вирішувалась шляхом формування 2,3-дигідробензотіазинової системи за рахунок циклоконденсації 4-піразолілімінів (I а-ж) із тіосаліциловою кислотою. Встановлено, що нагрівання вказаних реагентів у киплячому толуолі впродовж 10 год призво-

дить до утворення 2-(4-піразоліл)-2,3-дигідро-4H-бензотіазин-4-онів (III а-ж) із виходами 39-73 %. Доречно зауважити, що використання для такої цілі трикомпонентної одnoreакторної реакції відповідних 4-формілпіразолів, аліфатичних амінів та тіосаліцилової кислоти (пор. [1]) є менш ефективним, оскільки виходи продуктів при цьому зменшуються на 20-30 %.

Відносно довгий інтервал перебігу процесу порівняно із імінами ароматичних альдегідів [7], очевидно, пов'язаний із стеричними перешкодами в імінопохідних (I а-ж), обумовленими впливом об'ємних ароматичних замісників в положенні 3 піразольного ядра.

Найвірогідніше, що подібно до конденсації за участю 3-меркаптопропанової кислоти [9], реакція реалізується за схемою первинного утворення проміжних продуктів тіоамінального типу (A), подальша дегідратація яких призводить до замикання циклу і утворення цільових сполук (III а-ж).

Індивідуальність та склад синтезованих піразолілбензотіазинів (III а-ж) підтверджені даними елементного аналізу та хроматомас-спектрів (табл. 1), а структура – результатами вимірів ІЧ- та ЯМР ¹Н спектрів (табл. 2). В останніх найвагомішою доказовою базою є наявність синглетів СН-протонів в положення 2 дигідротіазинового циклу в діапазоні 6.41-6.61 м.ч.



I, III, R=Me, Ar=Ph (а), 4-ClC₆H₄ (б), 4-BrC₆H₄ (в), 4-MeOC₆H₄ (г), 3,4-(MeO)₂C₆H₃ (д), 2-тіє-ніл (е); R=PhCH₂, Ar=Ph (є); R=4-ClC₆H₄CH₂, Ar=Ph (ж)

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук у таблетках KBr записані на прикладі UR-20. Спектри ЯМР ^1H виміряні на прикладі Bruker Avance DRX (500.13 МГц), внутрішній стандарт – TMS. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCXAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

3-Заміщені 2-[3-арилтієніл-1-феніл-1H-піразол-4-іл]-2,3-дигідро-4H-1,3-бензотіазин-4-они (III а-ж)

Суміш 0.003 моль 4-піразоліліміну (I а-ж) та 0,318 г (0,003 моль) тіосаліцилової кислоти

(II) кип'ятили впродовж 10 год в 10 мл безводного толуолу. Розчинник випарювали, залишок кристалізували із етанолу.

Висновки

Розроблено спосіб синтезу 2-(піразоліл-4-іл)-2,3-дигідро-4H-1,3-бензотіазин-4-онів, який базується на циклоконденсації 4-піразолілімінів з тіосаліциловою кислотою в киплячому толуолі.

Таблиця 1

Характеристики сполук III а-ж

Сполука	Формула	[M+1] ⁺	Знайдено, % Вирахувано			T _{топл} °C	Вихід, %
			C	H	N		
III а	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ OS	398	72.28	4.93	10.35	143-145	57
			72.52	4.82	10.57		
III б	C ₂₄ H ₁₈ ClN ₃ OS	432	66.44	4.32	9.97	196-198	68
			66.74	4.20	9.73		
III в	C ₂₄ H ₁₈ BrN ₃ OS	477	60.30	3.93	8.64	273-275	41
			60.51	3.81	8.82		
III г	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	428	70.06	5.04	9.94	187-189	52
			70.24	4.95	9.83		
III д	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	458	68.53	5.18	9.01	137-139	73
			68.25	5.07	9.18		
III е	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ OS ₂	404	65.76	4.17	10.54	197-199	39
			65.48	4.25	10.41		
III є	C ₃₀ H ₂₃ N ₃ OS	474	76.34	4.99	8.71	181-183	73
			76.08	4.90	8.87		
III ж	C ₃₀ H ₂₂ ClN ₃ OS	509	71.23	4.25	8.46	209-211	68
			70.93	4.36	8.27		

Таблиця 2

Спектри ІЧ та ЯМР ^1H сполук III а-ж

Сполука	ІЧ спектр, ν, см ⁻¹ C=O	Спектри ЯМР ^1H , δ. м.ч. (J, Гц)
III а	1665	3.34 с (3H, CH ₃), 6.53 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.16-8.06 м (15H, 14H _{аром} +H ⁵ _{піразол})
III б	1660	3.30 с (3H, CH ₃), 6.61 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.18-8.11 м (14H, 13H _{аром} +H ⁵ _{піразол})
III в	1660	3.26 с (3H, CH ₃), 6.58 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.14-8.08 м (14H, 13H _{аром} +H ⁵ _{піразол})
III г	1665	3.24 с (3H, CH ₃), 3.84 с (3H, CH ₃), 6.49 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.08-8.12 м (14H, 13H _{аром} +H ⁵ _{піразол})
III д	1665	3.23 с (3H, CH ₃), 3.84 с (3H, CH ₃), 3.86 с (3H, CH ₃), 6.47 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.07-8.04 м (13H, 12H _{аром} +1H ⁵ _{піразол})
III е	1665	3.21 с (3H, CH ₃), 6.52 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.22-8.10 м (13H, 12H _{аром} +H ⁵ _{піразол})
III є	1616	4.62 д (1H, CH _A , J 14.8 Гц), 5.26 д (1H, CH _B , J 14.8 Гц), 6.41 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.19-8.13 м (20H, 19H _{аром} +1H ⁵ _{піразол})
III ж	1660	4.63 д (1H, CH _A , J 15.2 Гц), 5.20 д (1H, CH _B , J 15.2 Гц), 6.47 с (1H, H ² _{бензотіазин}), 7.19-8.08 м (19H, 18H _{аром} +1H ⁵ _{піразол})

Список літератури

1. Zarghia A. Design and synthesis of new 1,3-benzthiazinan-4-one derivatives as selective cyclooxygenase (COX-2) inhibitors / A. Zarghia, T. Zebardasta, B. Daraieb [et.al.] // *Bioorg. Med. Chem.* - 2009. - Vol. 17, № 15. - P. 5369-5373.
2. Pat. WO 2004013111(A1). 2-Substituted bicyclic benzoheterocyclic compounds and their use as sodium channel blockers / D.J. Kyle, Q.Sun, S. F. Victory. applicant Euro Celtique Sa. - № 023791. filed. 30.07.2003; publ. 12.02.2004. <http://espacenet.com>.
3. Lia X. Synthesis and biological activity of bi/tricyclic azasugars fused thiazolidin-4-one and thiazinan-4-one by microwave-assisted tandem Staudinger/aza-Wittig/cyclization / X. Lia, Z. Qina, T. Yanga, [et.al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2012. - Vol. 22, № 8. - P. 2712-2716.
4. Krapcho J. Syntheses and pharmacological activity of compounds related to the antidepressant, 5-(2-dimethylamino-ethyl)-2,3-di-hydro-2-phenyl-1,5-benzothiazepin-4(5H)-one (thiazesim). III / J. Krapcho, C. F. Turk, J. J. Piala [et.al.] // *J. Med. Chem.* - 1968. - Vol. 11, № 2 - P. 361-364.
5. Mei Z.-W. Synthesis and in Vitro Antimalarial Testing of Neocryptolepines: SAR Study for Improved Activity by Introduction and Modifications of Side Chains at C2 and C11 on Indolo[2,3-b]quinolines / Z.-W. Mei, L. Wang, W.-J. Lu [et.al.] // *J. Med. Chem.* - 2013. - Vol. 56, № 4. - P. 1431-1442.
6. Mohamed E. A. Synthesis and biological activity of some 3-heterocyclic-4-hydroxy-6-methyl-2(1H)-quinolones / E. A. Mohamed, M. M. Ismail, Y. Garb [et.al.] // *Ind. J. Chem. B* -1995. - Vol. 34, № 1. - P. 21-26.
7. Kamel M. M. Synthesis, antitumor activity and molecular docking study of novel Sulfonamide-Schiff's bases, thiazolidinones, benzothiazinones and their C-nucleoside derivatives / M. M. Kamel, H. I. Ali, M. M. Anwar [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* - 2010. - Vol. 45, № 2 - P. 572-580.
8. Vovk M.V. 4-Funktsionalnozamishcheni pirazoly. / M. V. Vovk, M. K. Bratenko, V. O. Chornous - Chernivtsi.: Prut, 2008. - 285 s.
9. Surrey A. R. Central Nervous System Depressants. The Preparation of Some 2-Aryl-4-metathiazanones / A. R. Surrey, W. G. Webb, R. M. Gesler [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* - 1958. - Vol. 80, № 7. - P. 3469-3471.

Summary

Panasenko N.V., Bratenko M.K., Vovk M.V.

¹Bukovinian state medical university, Chernivtsi

²Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

SYNTHESIS OF 2-(PYRAZOLYL-4-IL)-2,3-DIHYDRO-4H-1,3-BENZOTHIAZINE-4-ONES

A method of 2-(pyrazolyl-4-il)-2,3-dihydro-4H-1,3-benzothiazine-4-ones synthesis was developed, based on N-alkil(aryl) 1,3-disubstituted 4-pyrazolylimines cyclocondensation with thiosalicylic acid in conditions of long-term boiling in toluene.

Key words: 4-pyrazolylimines, thiosalicylic acid, 2-(pyrazolyl-4-il)-2,3-dihydro-4H-1,3-benzothiazine-4-ones, cyclocondensation.

© Тевтуль Я.Ю., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

«ЗЕЛЕНА» ЕЛЕКТРОХІМІЯ – МОЖЛИВОСТІ І ПЕРСПЕКТИВИ

Зроблено загальний огляд джерел забруднення об'єктів навколишнього природного середовища хімічними сполуками важких металів. Розглянено напрямки обмеження негативного впливу токсичних відходів на навколишнє природне середовище та здоров'я людини. Опрацьовано електрохімічні методи знешкодження токсичних розчинів, переробку відходів гальванічних виробництв й вилучення корисних компонентів. Оцінено рентабельність перероблення гальванічних відходів.

Галузь технічної електрохімії – одна з найбільш «брудних» щодо її впливу на об'єкти навколишнього природного середовища. Це зумовлено використанням дуже великої кількості різноманітних рідин, що містять їдкі (кислоти, луги) і поверхнево-активні речовини, розчини солей, серед яких окиснювачі й відновники, токсичні хімічні сполуки першого, другого й третього класу небезпеки, органічні розчинники тощо.

Коли мовиться про «зелену» електрохімію, «зелену» технологію, то це стосується екологічно безпечних хімічних перетворень і технологій, реалізація яких не чинить антропогенного тиску, не пригнічує розвиток організмів, не впливає негативно на здоров'я людини.

Зрозуміло, що будь-яка наука не може бути екологічно безпечною. А от наслідки використання об'єктів чи предметів дослідження науки можуть бути причиною багатьох негараздів у навколишньому природному середовищі, у суспільстві.

Хоча поняття «зелена електрохімія» використовують, його визначення немає навіть у сучасному Електрохімічному словнику [1].

Загальні питання електрохімії та екології, «зеленої» хімії змістовно викладені у працях акад. Волкова С.В [2]. Увага зосереджена на напрямках зменшення антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище. Мовиться про **електрохімічну екологію** й **екологічну електрохімію**. **Екологічна електрохімія** стосується створення нових електрохімічних технологій в максимально можливих «чистих» варіантах, а **електрохімічна екологія** – використання електрохімічних методів і засобів для очищення відходів промислових і побутових.

Чи актуальна проблема «ЗЕЛЕНОЇ ЕЛЕКТРОХІМІЇ», чи потрібно зосереджувати увагу на цьому?

Офіційно визнано, що в Україні існує екологічна криза. Це означає, що концентрації шкідливих речовин у воді, атмосферному повітрі і продуктах харчування перевищують норми Всесвітньої Організації охорони здоров'я (ВООЗ) [3], не відповідають вимогам безпечного існування організмів і негативно впливають на стан здоров'я людини.

Щодо України, то нарощування непотребу жахливе: на одного громадянина держави припадало в 1980, 1990, 2000 і 2005 роках по 240, 318, 430 і 480 тонн нагромаджених відходів [4]. На сьогодні в Україні накопичено 25 млрд. тонн твердих промислових відходів, вони займають площу 1600 км² або таку, що дорівнює п'ятій частині площі Чернівецької області. Статистична звітність за останні 10 років свідчить, що на підприємствах України щороку утворюється 1 млрд. тонн твердих промислових відходів; з них 199 млн. тонн токсичних, а 2,5 ÷ 3,5 млн. тонн високо-токсичних, які за європейськими стандартами належать до першого класу небезпеки.

Кількість підприємств в Україні, на яких фіксують токсичні відходи, перевищує 2500. У нашій державі нараховується близько 300 накопичувачів твердих токсичних відходів, побудованих без належного технічного захисту, що стали джерелом екологічної небезпеки [5]. Щороку на підприємствах України утворюється 10,0÷12,5 тис. тонн гальванічних шлаків [6]. Загальна площа всіх зареєстрованих звалищ відходів в Україні дорівнює 12000 км², а це можна порівнювати з територіями Кіпру (9251 км²) чи Чорногорії (13812 км²).

Природно, що майне думка «Гальванічні підприємства в Україні не працюють, відходів від хіміко-технологічної підготовки і електрохімічної обробки деталей обмаль».

Ось деяка інформація:

- 161 підприємство України пропонує послуги цинкування – електрохімічного і

гарячого. Щорічно з гальванічних цехів зі стічними водами втрачається 3,3 тисячі тонн цинку;

- 120 підприємств України пропонує послуги міднення. Щорічно з гальванічних цехів зі стічними водами втрачається 0,46 тисяч тонн міді;

- 37 підприємств міст Василькова, Донецька, Запоріжжя, Києва, Краматорська, Кривого Рогу, Луганська, Одеси, Сімферополя, Феодосії, Харкова, Херсона пропонують свої послуги електрохімічного та хімічного нікелювання;

- 8 підприємств пропонує послуги кадміювання.

Такий перелік можна продовжувати.

Ні в кого не викликає сумнів твердження, що відходи необхідно утилізувати. У багатьох країнах світу є досвід рециркуляції металів, що містяться у відходах, зокрема гальванічних виробництв. У ФРН повторне використання заліза досягає 38 %, олова – 34 %, цинку – 33 %; в США – міді – 43 %, а у Великобританії – свинцю – 60 %, алюмінію – 33 %. Вважають, що процеси рециркуляції металів з відходів економічно вигідні в тих випадках, коли їх концентрація досить велика, а технології переробки малоенергомісткі.

Найбільш небезпечні відходи гальванічних виробництв містять сполуки Кадмію, Меркурію, Хрому, Вісмуту, Плюмбуму, Купруму, Нікелю, Феруму, Цинку, Стануму та інші. У відходах різних виробництв концентрація важких металів коливається в межах: цинк – $100 \div 5740$, нікель – $2 \div 200$, хром – $50 \div 5020$, свинець – $137 \div 600$, мідь – $500 \div 5600$, кобальт – $8 \div 30$, олово – до 72600, вісмут – близько 100, кадмій – близько 54, ртуть – близько 0,01, залізо – близько 1100, сурьма – близько 200 мг/кг. Технічно розвинені країни продукують більшу частку небезпечних відходів. Населення США, яке сягає 4,7 % населення світу, створює 80 % небезпечних відходів [4].

Токсикологія й екотоксикологія сполук важких металів (хімічних сполук елементів Меркурію, Плюмбуму, Кадмію, Купруму, Цинку, Алюмінію, Нікелю), зокрема, загальні уявлення про механізм взаємодії сполук важких металів з організмом людини відображено у багатьох книгах; одна із останніх [7].

Ефективне вирішення всього комплексу питань, пов'язаних з ліквідацією чи обмеженням негативного впливу токсичних відходів на навколишнє природне середовище та

здоров'я людини можливе, на основі реалізації законів України «Про відходи» та «Про загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами», якими передбачається:

- послідовне скорочення обсягів накопичення твердих токсичних відходів шляхом утилізації, знешкодження чи вилучення;

- обмежене утворення твердих токсичних відходів шляхом реорганізації виробництва, впровадження маловідходних технологій та процесів замкнутого циклу;

- очищення забруднених територій від твердих токсичних відходів;

- створення мережі спеціалізованих підприємств утилізації та вилучення твердих токсичних відходів;

- будівництво низки заводів на базі типових модульних комплексів з утилізації й вилучення твердих промислових відходів;

- знешкодження небезпечних місць розміщення твердих промислових відходів в обсягах, що визначаються економічними та технологічними можливостями;

- створення і впровадження технологій, щодо утилізації та знешкодження відходів гальванічних виробництв;

- опрацювання базових технологій, проектних рішень та устаткування у сфері поводження з твердими промисловими відходами;

- виготовлення та впровадження технологічного обладнання для переробки гальванічних шламів, рекуперації сполук хрому у виробництві шкіри.

Існує думка, що вирішення цих задач знаходиться в стадії виконання [8]. Така думка вельми оптимістична й необґрунтована.

Крім означених вище заходів, доцільно додати ще й такі:

- заміна високотоксичних компонентів розчинів на менш токсичні;

- поліпшення рівня екологічної освіти й екологічного виховання громадян держави;

- введення жорсткіших санкцій, аж до закриття підприємств, за незавершеність хіміко-технологічної обробки металів і сплавів, відсутність чи неефективну роботу станцій нейтралізації відпрацьованих рідин, технологій переробки чи знешкодження шламів.

Щоб вирішити весь комплекс питань, пов'язаних з небезпечними відходами, Міністерство екології та природних ресурсів

України розробило проект «Програми переробки небезпечних відходів». Програмою визначена стратегія й основні напрями у сфері переробки токсичних відходів. Проблема розглядається на трьох рівнях – загальнодержавному, регіональному і місцевому (об'єктному).

Найперспективнішим шляхом подолання негативного впливу відходів на навколишнє середовище є перехід від полігонного захоронення до промислової переробки [9]. Оскільки говоримо про «зелену електрохімію», то потрібно акцентувати увагу на її можливостях.

Електрохімічні методи знешкодження токсичних розчинів, вилучення корисних компонентів досить повно описано в літературі [10,11]. Ведучи мову про знешкодження й переробку відходів гальванічних виробництв можливо їх потрібно розділити на дві групи:

- ті, що існують і накопичувалися роками;
- ті, що утворюються тепер.

Електрохімічні методи поділяють на групи:

- анодне окиснення (електрохімічна деструкція розчинених речовин) – наприклад, для знешкодження ціанід- і роданід-іонів, окиснення спиртів, формальдегіду, органічних кислот (схеми подано нижче);

- катодне відновлення – для очищення розчинів від іонів, наприклад, плюмбуму(II), стануму(II), меркурію(II), купрум(II), чи сполук, що містять хром(VI), амоній нітрату, тощо;

- електрокоагуляція з нерозчинними або розчинними анодами, для очищення рідин від емульсій нафтопродуктів, мастил, жирів;

- електрофлотажія – для вилучення зі стічних вод завислих частинок;

- електродіаліз – для зменшення вмісту солей у стічних промислових водах, знесолення розчинів;

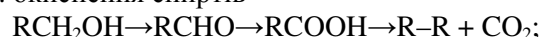
- електрофільтрування – для очищення рідини від завислих мікрогетерогенних частинок; електричне поле призводить до поляризації нерозчинних домішок, за певних умов відбувається коагуляція і агрегація частинок та їх затримка на поверхні іонообмінних мембран [11];

- дегазація (вилучення розчинного кисню з рідин) – здійснюють у електролізерах з розчинними залізними або алюмінієвими електродами для електрокоагуляційного очищення води від колоїдно-дисперсних домішок [11].

Розроблено і впроваджено чимало технологій регенерації технологічних розчинів, створення безвідходних виробництв й попередження забруднення навколишнього природного середовища; велику частину з них було створено в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Деякі процеси анодного окиснення (електрохімічної деструкції розчинених речовин) зображають такими схемами [11]:

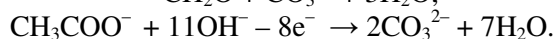
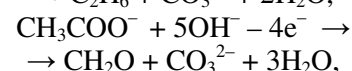
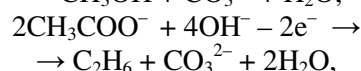
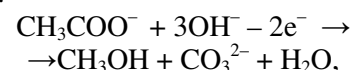
1. окиснення спиртів



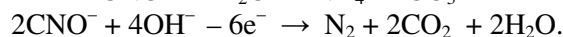
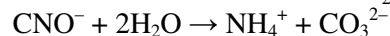
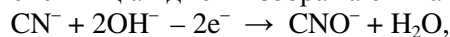
2. перетворення формальдегіду до карбонової кислоти



3. електрохімічну деструкцію ацетат-аніонів (ацетатна кислота – джерело фотосмогів) у лужному середовищі описують декількома схемами:



4. окиснення ціанід-іонів зображають так:

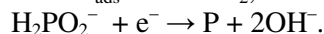
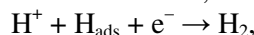
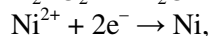
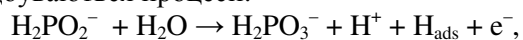


Деструкція ціанід-іонів може відбуватися і за участі хлору, який утворюється на аноді.

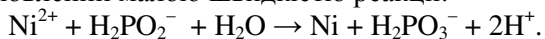
Деякі наші роботи у галузі «зеленої» електрохімії стосувалися вилучення іонів Нікелю з відпрацьованих розчинів хімічного нікелювання. Ця проблема вельми актуальна. Розчини у більшості випадків не коректують; після завершення хімічного нікелювання вміст солей Нікелю сягає 5 г/л.

Суть методу полягає у створенні нестабільності системи і відновлення іонів Нікелю на нікелевому порошковому каталізаторі [12,13]. Нестабільність відпрацьованого розчину хімічного нікелювання створювали шляхом доведення рН розчину до 6,0 ÷ 7,0 і нагрівання до 343 К.

За наявності нікелевого каталізатора відбуваються процеси:



Якщо не вводити каталізатор, то ми встановили великий індукційний період, зумовлений малою швидкістю реакції:



Такий спосіб дозволяє вилучити з розчину іони Нікелю до гранично допустимої концентрації у водах, що використовують для розведення і вирощування риби [14].

Для вилучення іонів Нікелю з промивних вод запропоновано використовувати електроліз з «протічними» електродами з волоконного карбонового матеріалу [15].

Вельми потужним полютантом для організмів і об'єктів довкілля є іони Купруму. Процеси травлення і рафінування міді, електрохімічного міднення досить поширені. На багатьох підприємствах радіоелектронної промисловості тривалий час використовували розчин травлення, який містить купрум(II) хлорид, гідроген пероксид і хлоридну кислоту до 350 г/л. Станції нейтралізації з великим напруженням обробляють відпрацьовані розчини або відмовляються їх приймати. Тоді виникає нагальна потреба регенерації відпрацьованих розчинів травлення. Ми також долучилися до цієї справи. Було проведено низку досліджень з електрохімічної регенерації таких розчинів травлення [16].

Для попередження виділення хлору на аноді запропоновано застосовувати мембран-

ний електролізер з катіонообмінною мембраною (рис. 1.).

Аноліт і католіт розділені катіонообмінною мембраною МК-40; католіт – відпрацьований хлоридний розчин травлення міді, аноліт – 10 % (мас.) розчин натрій сульфату; аноди нерозчинні – титан-діоксидрутенієві, катодна густина струму біля 12 А/дм² [17,18]. Для попередження розчинення порошку міді, який осипався, під катодом розміщено піддон, який приєднано до катодної штанги. Густина струму на піддоні біля 5 А/дм². Після зменшення у розчині вмісту іонів купруму(II) до 35 г/дм³ його знову можна використовувати для травлення. Швидкість травлення міді у свіжо-приготовленому і регенованому розчинах збігаються. Серія робіт завершилася впровадженням у м. Чернівці пристрою для електрохімічного вилучення іонів купруму(II) з відпрацьованих розчинів травлення міді [19].

Деякі роботи останніх років у галузі електрохімії спрямовані на попередження забруднення навколишнього природного середовища:

- використання екологічно привабливих солей хрому(III) замість токсичних сполук хрому(VI) для процесів хромування, зокрема, застосування хром(III) метансульфонату [20];

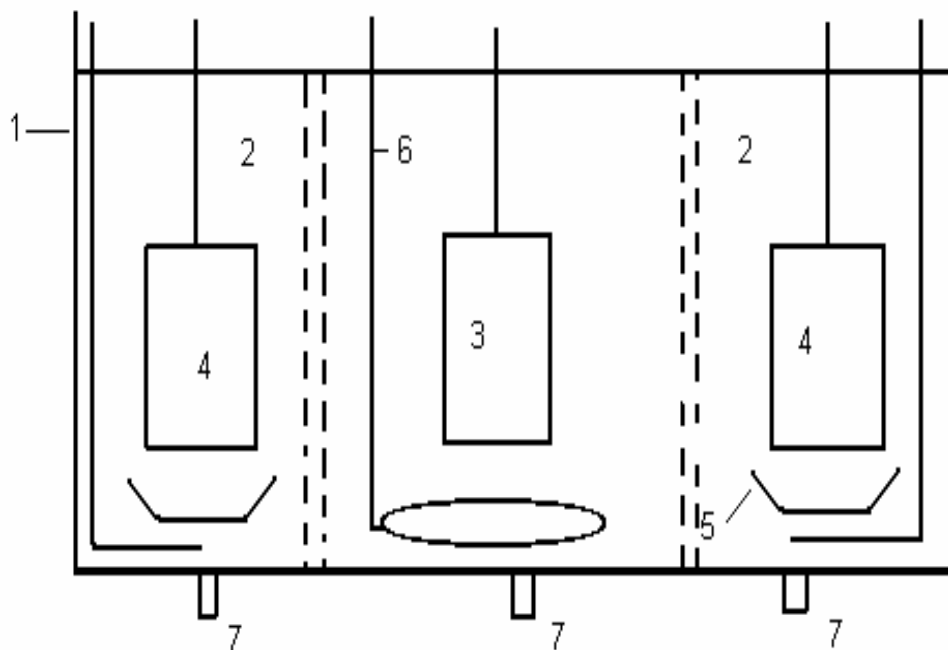


Рис. 1. Схема мембранного трикамерного електролізера: 1-корпус електролізера, 2-катодні простори, для відпрацьованого розчину травлення міді, 3-анод, 4-катоди, 5-піддон, 6-пристрій для пропускання стиснутого повітря крізь розчин, 7-трубки для зливання розчинів.

- метилсульфонатні електроліти, як менш токсичні, придатні для електрохімічного осадження нікелю та його сплаву нікель-залізо, можна створювати малонапружені товсті покриття [21];

- вельми ефективним з екологічної точки зору виявилось використання метилсульфонатних електролітів для осадження сплавів свинець-олово і свинець-олово-мідь замість розчинів на основі токсичної і агресивної флуорборатної кислоти. Вдалося створити нову високоефективну екологічно безпечнішу технологію нанесення антифрикційних покриттів на Мелітопольському заводі підшипників ковзання [22];

- у Чернівецькому державному університеті також займалися проблемою осадження хрому з розчинів на основі солей хром(III). Спільно з виробничим об'єднанням «Електро-стальважмаш» і Експериментально-конструкторським і технологічним інститутом автомобільної промисловості створено електроліт хромування [23]. Електроліт містив хром(III) сульфат або хромокалієві квасці, борну кислоту, мурашину кислоту, аміак, диметилсульфоксид, сіль Мора, стеарокс. Електроліт використовували за кімнатної температури, катодна густина струму $10 \div 40$ А/дм², швидкість осадження хрому $0,2 \div 0,78$ мкм/хв., криюча здатність (у комірці Хулла) $84 \div 96$ %; товщина блискучого покриття до 8 мкм, а напівмолочного – до 18 мкм.;

- відомі токсичність і окиснювальна здатність хімічних сполук, що містять хром(VI). Це висуває певні вимоги до їх вилучення зі стоків гальванічних виробництв. Класичний метод відновлення хрому(VI) і осадження малорозчинного хром(III) гідроксиду відомо. Для вилучення з розбавлених розчинів сполук хрому(VI) запропоновано використовувати неорганічні іоніти і мембрани на основі гідратованого цирконій(IV) оксиду. Зокрема виявлено оптимальні умови поглинання сполук хрому(VI) на дисперсному гідратованому цирконій(IV) оксиді, за яких досягається найбільша рухливість сорбованих іонів у фазі іоніту. За інформацією авторів, створені матеріали дозволяють вилучити з розчину, що містить $0,1$ моль/м³ сполуки хрому(VI), до ГДК ($0,05$ мг/дм³) [24];

- щодо досягнення екологічної безпеки гальванічних виробництв, то ефективними залишаються методи вилучення іонів кольорових металів у складі малорозчинних сполук і подальше їх застосування.

Гідроксиди кольорових металів можна використовувати для виготовлення чи коректування гальванічних розчинів. Продукти термічного розкладу гідроксидів металів – їх оксиди, це добрі барвники в різних галузях промисловості.

Існує думка, що перспективним способом утилізації гальванічних шламів є їх застосування у якості добавок у різних будівельних матеріалах [25,26].

Під час виготовлення цегли з глини вміст шламів досягає $3 \div 5$ %, у асфальтобетоні для покриття автомобільних доріг шлами не повинні перевищувати $1,6$ %. Гальванічні шлами у кількості $30 \div 40$ % можна застосувати як пігменти кольорової глазурі для покриття облицзовальних плиток. Термічна обробка кольорової глазурі забезпечує надійне зберігання хімічних сполук токсичних важких металів [27].

Дуже важливе застереження, щодо використання гальванічних відходів у будівельних галузях: виробі, які містять шлами, потребують санітарно-гігієнічної оцінки. Наприклад, фундаментні блоки, що містять хром(VI), не можна застосовувати для спорудження житлових приміщень.

Шлами можна застосовувати. Але будівельники на автодорожних і керамічних підприємствах цим займатися не будуть. Їм потрібна сировина (шлами) з постійними характеристиками, прогнозована і стабільна якість продукції. Навіть на одному шламовзалищі необхідно провести чималу роботу для усереднення його складу. Хто цим буде займатися?

Отже, один із напрямків зменшення обсягів токсичних відходів – екологічний аналіз існуючого виробництва, реконструювання гальванічних ліній, впровадження технологій, що зменшують кількість важких металів у відходах в десятки разів. Вельми ефективним вважають централізування гальванічних виробництв, зменшення їх кількості в регіоні і, як наслідок, скорочення обсягів шкідливих відходів. За високої технологічної культури у розвинених країнах обсяги гальванічних відходів невеликі і не створюють загрози навколишньому природному середовищу. Якщо існують замкнуті системи використання води, регенерації відпрацьованих розчинів, то проблеми утворення й утилізації токсичних шламів не буде.

Важливе питання щодо рентабельності перероблення гальванічних відходів [28].

Економічні затрати на перероблення 1 тонни гальванічних відходів із урахуванням вартості вилучених цінних речовин не перевищує 200 дол. США. Вартість безпечного захоронення 1 тонни гальванічних відходів оцінюють у 450 дол. США. Порівняння цих фактів свідчить про економічну доцільність переробки гальванічних відходів. Попереду економічної доцільності потрібно поставити соціальну потребу, досягнення сталого розвитку суспільства та збереження здоров'я людей.

Список літератури

- Allen J. Bard, György Inzelt, Fritz Scholz Editors. *Electrochemical Dictionary*. – Leipzig :Springer, 2008. – 723 p.
- Волков С.В. *Избранные труды*. – Киев : Наукова думка, 2010. – 863 с.
- Запольський А.К., Войцицький А.П., Пількевич І.А., Малярчук П.М., Багмет А.П., Парфенюк Г.І. *Моніторинг довкілля. Т. 1. – Кам'янець-Подільський : ПП «Медобори-2006», 2012. – 408 с.*
- Козин Л.Ф., Волков С.В. *Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы*. – Киев :Наукова думка, 2006. – 775 с.
- <http://eco.com.ua/content/>
- Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні: за даними Міністерства охорони навколишнього природного середовища України за 2007-2009 р.р. / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України.
- Воронов С.А., Стецишин Ю.Б., Панченко Ю.В., Васильев В.П. *Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів*. – Львів :Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 316 с.
- «Тверді відходи» | *Промислова екологія*, <http://eco.com.ua/content/>.
- Лихачев Ю. М., Федашко М. Я., Селиванова С. В. и др. *Анализ и оценка зарубежного опыта обращения с твердыми бытовыми отходами // Комплексная переработка твердых бытовых отходов – наиболее передовая технология*. – Спб: Рос. Муницип. Акад. – 2001. – С. 72-88.
- Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. *Техника защиты окружающей среды*. – М. :Химия,1989. – 512 с.
- Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.А., Брик М.Т., Гвоздик П.І., Князькова Т.В. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод*. – К. :Лібра, 2000. – 552 с.
- Тевтуль Я.Ю., Марковский Б.И., Пахомова Э.П., Лавренчук Л.Н. *Извлечение никеля из отработанных растворов химического никелирования // Укр. хим. ж.* – 1995. – Т.61, № 5. – С.35-40.
- А.С. № 1673616 *Способ выделения никеля из отработанных растворов химического никелирования*. Тевтуль Я.Ю., Пахомова Э.П. *Бюл. изобр.* № 32, 30.08.1991 г.
- Сахаев В.Г., Щербицкий Б.В. *Справочник по охране окружающей среды*. – Киев: Будівельник, 1986. – 152 с.
- Бушков В.Н. *Электрохимическое извлечение никеля из промывных растворов гальванических производств /Сб. научн. тр. : Электрохимия в решении проблем экологии / Под ред. М.В.Певницкой*. – Новосибирск :Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 162 с.
- Тевтуль Я.Ю., Кузьмінський Є.В. *Деякі закономірності відновлення іонів міді(II) з кислих хлоридних розчинів //Вопросы химии и хим. технологии*. – 1999. – № 1. Спец. выпуск. – С.319-321.
- Тевтуль Я.Ю., Марковский Б.И., Пахомова Э.П., Буркун Н.И. *Мембранні технології електрохімічного вилучення іонів кольорових металів з розчинів / I Укр. електрохім. з'їзд: Тези доп.* – Київ, 1995. – С.204.
- Тевтуль Я.Ю., Храб О.В., Гнеп Р.М. *Екологічно безпечні процеси електроосадження срібла та міді з галогенідних розчинів. // Вісник Харківського нац. унту.* – № 648 :Хімія. – Вип.12(35), 2005. – С.304-307.
- Деклараційний патент на корисну модель № 11856. Тевтуль Я.Ю., Храб О.В. *Пристрій для електрохімічного вилучення іонів купруму(II) з відпрацьованих розчинів травлення міді*. Бюл. № 1. 16.01.2006.
- Кітик А.А. *Електродні процеси в системі Cr(III) – метансульфо кислота*. : Автореф. дис...канд. хім.наук.–Дніпропетровськ: ДВНЗ«УДХТУ», 2012.–21 с.
- Скнар І.В. *Електроосадження нікелю та його сплавів із метилсульфонатних електролітів: Автореф. дис. ...канд. хім. наук.* – Дніпропетровськ :ДВНЗ «УДХТУ», 2011. – 20 с.
- Васильєва О.О. *Електроосадження антифрикційних покриттів на основі свинцю із метилсульфонатних електролітів: Авто-*

- реф. дис. ...канд. техн. наук. – Дніпропетровськ :ДВНЗ «УДХТУ», 2011. – 20 с.
23. А.с. № 1636481, Пахомова Е.П., Лавренчук Л.М., Тевтуль Я.Ю., Богданов В.М., Белая Л.Г. Электролит хромирования. Бюл. № 11, 23.03.1991.
24. Василюк С.Л. Неорганічні іоніти та мембрани для потенціалкерowanego вилучення хрому(VI) з розбавлених розчинів. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2011.– 20 с.
25. Zalygina O. S., Barantseva S. E. Utilization of Galvanic Slime in Production of Construction Materials // Glass and Ceramics. March 2002, Volume 59, Issue 3-4. - pp. 111-114.
26. Abdurakhmanov A. K., Éminov A. M., Maslennikova G. N. Use of Galvanic Slime in Production of Ceramic Facade Tiles //Glass and Ceramics. November 2000, Volume 57, Issue 11-12, pp. 385-386.
27. Мельник О.С. Гальваношлами – токсичні відходи чи вторинна сировина? // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. – 2011, № 4. – С.186-190.
28. Кунтий О.І. Гальванотехніка. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.

Summary

Tevtul' Ya.Yu.

"GREEN" ELECTROCHEMISTRY – NEW OPPORTUNITIES AND PROSPECTS

The general review of the sources of the heavy metal pollution of environment is proposed. Some mitigation steps aimed onto lowering of the negative environmental and human health influence of toxic wastes are discussed. Rentability and efficiency of some electrochemical technologies for the galvanic wastes decontamination and reclamation are also investigated.

ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНУ ДЛЯ ФІНІШНОЇ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ВЕЛИЧИНУ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ Si-ПЛАСТИН

Досліджено вплив компонентів розчину для фінішної хімічної обробки поверхні в кислотно-пероксидних і амоніачно-пероксидних розчинах на величину електродного потенціалу ϕ_s Si-пластин. Установлено, що оптимальні концентрації комплексоутворювача NH_4OH в електроліті, для яких значення ϕ_s Si-електрода стабілізуються, дорівнюють $0,6 \pm 0,9$ моль-екв/дм³. Для концентрацій окисника H_2O_2 в межах $1,3 \pm 6,7$ моль-екв/дм³ комплексне застосування попередньої та фінішної хімічної обробки забезпечує зменшення дисперсії значень ϕ_s Si-пластин приблизно у два рази і збільшує їх стабільність з часом.

Ключові слова: фінішна хімічна обробка, електродний потенціал, амоніачно-пероксидний розчин, кислотно-пероксидний розчин, Si-електрод.

Вступ

Кремній був і залишається одним з найпоширеніших матеріалів напівпровідникової електроніки. Його використовують у цифровому телебаченні, мобільних телефонах, процесорах, навігаційних системах, сонячній енергетиці тощо [1].

Надійність електронних параметрів різного роду пристроїв суттєво залежить від фізико-хімічного стану поверхні напівпровідників. На сьогодні, незважаючи на численні дослідження, практично відсутні відомості про електронний стан поверхні залежно від способу її обробки, яка відіграє вирішальне значення для отримання поверхні, досконалої за структурою й однорідної за хімічним складом [2]. Травники для хімічної обробки, зазвичай, вибирають емпіричним шляхом [3].

Мета роботи – дослідити вплив компонентів розчинів фінішної хімічної обробки (ФХО) на електродну поведінку кремнію після обробки поверхні Si-електрода в амоніачно-пероксидних (АПР) і кислотно-пероксидних розчинах (КПР).

Методика експерименту

Об'єкти досліджень – шліфовані та поліровані Si-пластини р-типу провідності, орієнтації (111) з питомим опором $\rho=10$ Ом·см. Попередню обробку проводили згідно з [4]. Фінішну хімічну обробку поверхні Si проводили у КПР і АПР, зокрема: за варіантом 1 (перший етап у суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$; другий – $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$); варіантом 2 (перший етап у суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$; другий – $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=3:5:7$); варіантом 3 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=3:5:7$); варіантом 4 (перший етап у

суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$ ваг.ч.:30; другий – $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:4$; третій – $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1:4$); варіантом 5 (перший етап у суміші $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$ ваг.ч.:30; другий – $\text{HCl}:\text{HNO}_3=1:3$) [5].

Фінішну обробку проводили в два етапи, між якими Si-пластини травили в композиції $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=5:3:3$, що дозволило дослідити як ефективність різних способів ФХО, так і ефективність попередньої хімічної обробки (травлення).

Розчини електролітів і для ФХО готували з реактивів марки “ос. ч.” таких концентрацій (мас. %): H_2O_2 – 33, HCl – 37, HNO_3 – 76, NH_4OH – 25, HF – 48, CH_3COOH – 100.

Результати та їх обговорення

Основними компонентами КПР і АПР, що використовуються для ФХО поверхні Si є водно-пероксидні розчини HCl і NH_4OH відповідно. Як окисники для поліруючого травлення найчастіше застосовують HNO_3 , H_2O_2 , а в якості розчинників продуктів реакцій – водні розчини HF та KOH [6].

Показником активності поверхневого шару Si в хімічних та електрохімічних процесах на межі розділу Si-електроліт може бути величина потенціалу кремнієвого електрода ϕ_s . Для вивчення впливу компонентів розчинів ФХО на електродну поведінку Si проведені експериментальні дослідження зміни ϕ_s з часом після обробки поверхні Si-електрода в АПР та КПР. Результати досліджень залежності $\phi_s=f(t)$ від концентрації комплексоутворювача (NH_4OH) та окисника (H_2O_2) за різних способів ФХО Si-електрода представлені на рис. 1 та рис. 2.

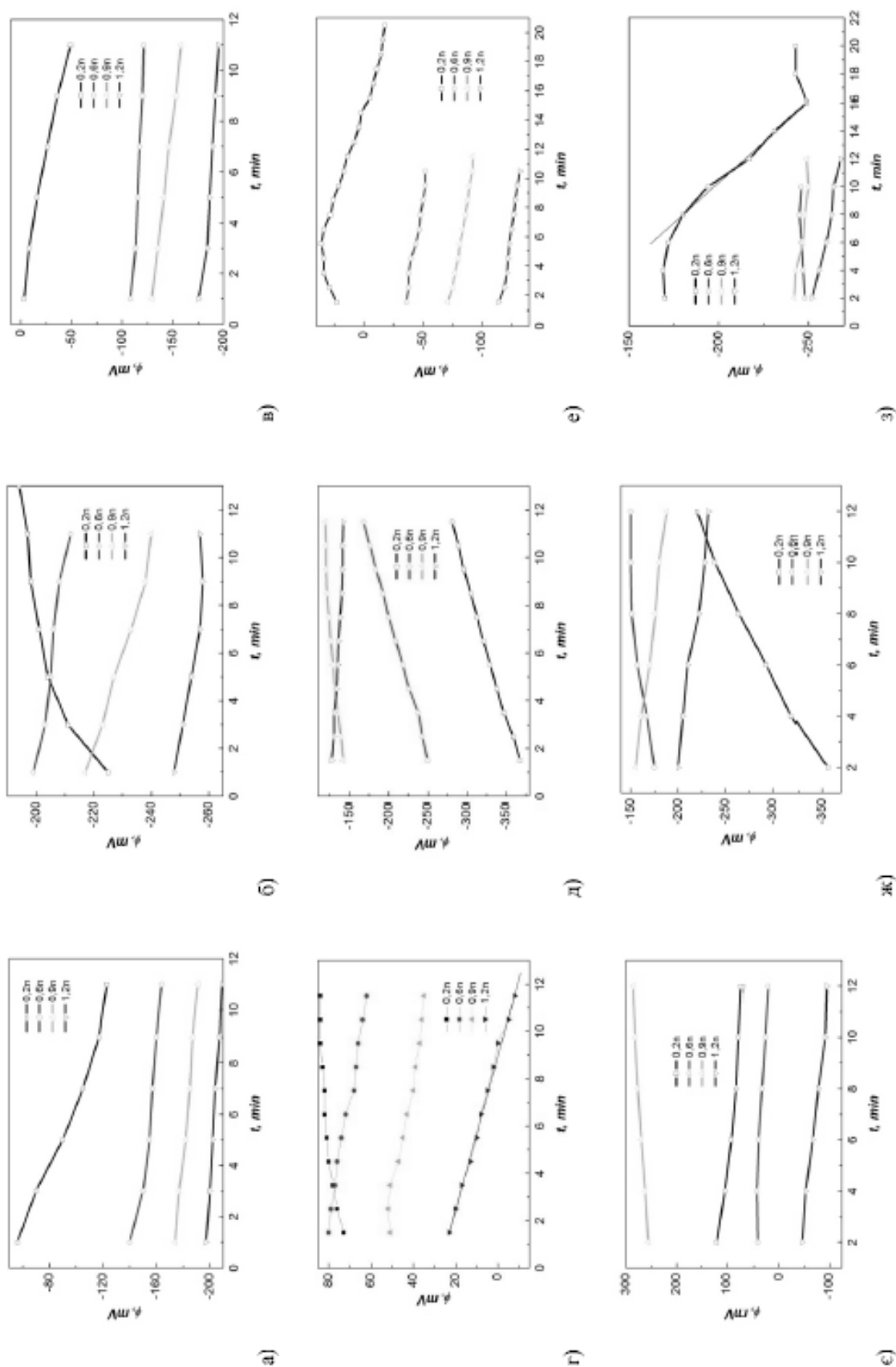


Рис. 1. Зміна з часом потенціалу φ , Si-електроду в електролітах-розчинах NH_4OH різної концентрації після ФХО: а, в – у КІР ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$); г, е – у КІР ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$); б, з – у АІР ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{NH}_4\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$); д, ж – травлення поверхні Si в $\text{HNO}_3, \text{HF}, \text{CH}_3\text{COOH}$

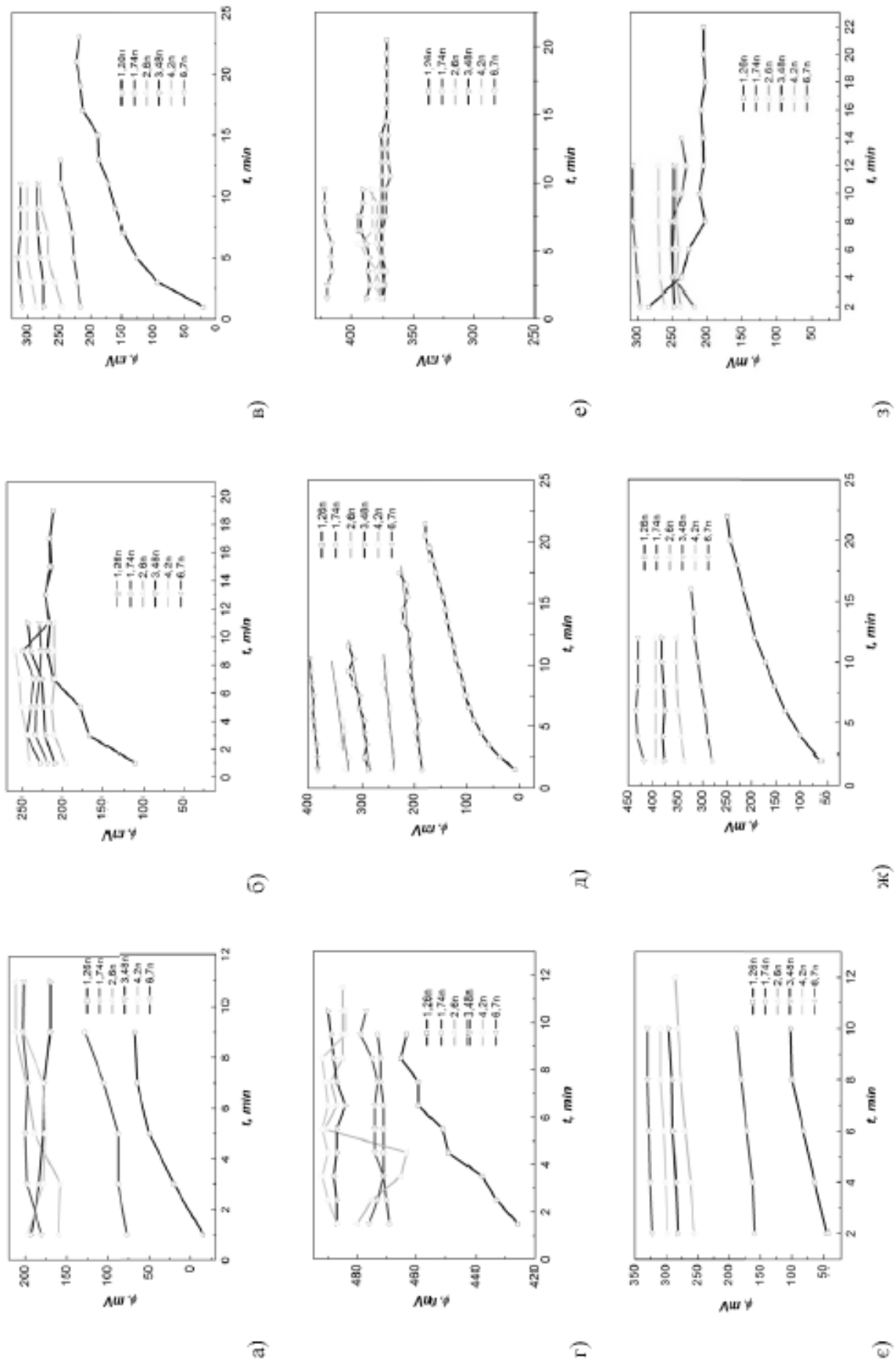


Рис. 2. Зміна з часом потенціалу φ_s Si-електроду в електролітах-розчинах H_2O_2 різної концентрації після ФХО: а, в – у КТР ($H_2O_2:HNO_3:H_2O$); г, е – у КТР ($H_2O_2:HCl:H_2O$); є, з – у АТР ($H_2O_2:NH_4OH:H_2O$); б, д, ж – травлення поверхні Si в $HNO_3:HF:CH_3COOH$.

Аналіз залежностей $\varphi_s=f(t)$ зміни з часом потенціалу φ_s Si-електрода в електролітах на основі NH_4OH (рис. 1) дозволяє констатувати, що обробка Si в КПП(HNO_3) (рис. 1 а, в) забезпечує стабільність поверхні, що підтверджується значеннями електродного потенціалу в межах від 0 до -200 мВ як до (рис. 1 а), так і після травлення (рис. 1 в).

Після травлення значення потенціалів дещо зменшуються і відповідають області -200÷-260 мВ, а найбільшого значення φ_s досягає у розчині NH_4OH з концентрацією 0,3÷0,4 моль-екв/дм³ (рис. 1 б).

Фінішна хімічна обробка Si в КПП(HCl) (рис. 1 г, е) призводить до дисперсії значень електродного потенціалу. Значення φ_s – додатні й дорівнюють 0÷80 мВ з максимумом у розчині-електроліті NH_4OH з концентрацією 0,3÷0,4 моль-екв/дм³ (рис. 1 г). Після травлення в суміші $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ – різко зменшуються і набувають від’ємних значень -150÷-350 мВ; найбільше значення φ_s – в ~1,0 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH (рис. 1 д). Повторна обробка в КПП(HCl) призводить до збільшення потенціалів, однак вони мають від’ємні значення (рис. 1 е), а максимальне φ_s спостерігається у 0,2 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH при $t=5$ хв.

Після ФХО Si-електрода в АПР (рис. 1 є, з) значення потенціалів дорівнюють -100÷300 мВ. Найбільше φ_s Si-електрода в електроліті-розчині NH_4OH з концентрацією 0,9 моль-екв/дм³ (рис. 1 є); після травлення в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ – -150÷-350 мВ (рис. 1 ж), подібно до рис. 1 д, але максимум φ_s спостерігається в 0,7 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH . Повторна обробка в АПР призводить до зменшення значень потенціалів приблизно на 200÷300 мВ, а максимум φ_s спостерігається в 0,2 моль-екв/дм³ розчині NH_4OH при $t=4$ хв; лінійно зменшується протягом наступних 12 хв і виходить на насичення $\varphi_s=-240$ мВ (рис. 1 з). Останнє, очевидно, зумовлено продовженням процесів на межі розділу Si – розчин амоніаку після ФХО поверхні Si-пластин в амоніачно-пероксидному розчині.

Після травлення Si-пластин у суміші $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ значення електродного потенціалу від’ємні й менші ніж -150 мВ (рис. 1 б, д, ж).

Отже, виходячи з аналізу експериментальних даних, можна констатувати, що оптимальні концентрації комплексотворювача NH_4OH в електроліті, для яких значення

φ_s Si-електрода стабілізуються, дорівнюють 0,6÷0,9 моль-екв/дм³.

Залежність $\varphi_s=f(t)$ Si-електроду в електроліті-розчині окисника H_2O_2 представлена на рис. 2. Усі значення електродного потенціалу, не залежно від попередньої обробки та способу ФХО, – додатні, що свідчить про формування локально вбудованого позитивного заряду в оксидній плівці.

Після фінішної хімічної обробки поверхні Si в КПП(HNO_3) φ_s дорівнює 50÷200 мВ (рис. 2 а), після травлення в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ – 200÷250 мВ (рис. 2 б), після повторної обробки в КПП(HNO_3) значення електродного потенціалу Si-електроду в межах 200÷300 мВ (рис. 2 в). Спостерігається закономірність: чим більша концентрація H_2O_2 в електроліті, тим менше змінюється потенціал Si-електрода з часом.

Фінішна обробка поверхні Si в КПП(HCl) призводить до значень потенціалу 460÷500 мВ. У електроліті найменшої концентрації H_2O_2 значення $\varphi_s=460$ мВ досягається при $t=8$ хв (рис. 2 г). Після травлення в композиції $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ значення потенціалів дещо зменшуються і дорівнюють 150 мВ÷400 мВ, за винятком найнижчої кривої (рис. 2 д). Значення $\varphi_s=150$ мВ досягається аж на 15 хв експерименту. Після повторної обробки в КПП(HCl) потенціали з часом практично не змінюються і залишаються на рівні 375÷425 мВ (рис. 2 е).

Найбільша дисперсія значень потенціалів – від 50 мВ до 325 мВ спостерігається після обробки Si-пластин в АПР (рис. 2 є). Однак тут чітко простежується пряма залежність величини потенціалу від концентрації електроліту. Після травлення в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ значення потенціалів дорівнюють 280 мВ÷440 мВ, в електроліті з найменшим вмістом H_2O_2 (1,26 моль-екв/дм³) потенціал збільшується від 50 мВ до 250 мВ аж на 20 хв експерименту (рис. 2 ж). Після повторної обробки в АПР – значення φ_s майже не змінюються з часом і їх дисперсія найменша – від 200 мВ до 300 мВ (рис. 2 з).

Зазначимо, що для обраних концентрацій H_2O_2 комплексне застосування попередньої та фінішної хімічної обробки забезпечує зменшення дисперсії значень φ_s приблизно у два рази і збільшує їх стабільність з часом. Найбільші значення φ_s досягаються за ФХО в КПП(HCl) – до ~490 мВ, менші в АПР та в КПП(HNO_3) – 250÷300 мВ.

Висновки

Експериментальні дослідження зміни електродного потенціалу Si-електрода з часом у різних електролітах дозволяють говорити про суттєвий вплив способу фінішної хімічної обробки в кислотно-пероксидних і амоніачно-пероксидних розчинах на величину електродного потенціалу φ_s Si-пластин

Оптимальні концентрації комплексоутворювача NH_4OH в електроліті, для яких значення φ_s Si-електрода стабілізуються, дорівнюють $0,6 \div 0,9$ моль-екв/дм³. Для концентрацій окисника H_2O_2 в межах $1,3 \div 6,7$ моль-екв/дм³ комплексне застосування попередньої та фінішної хімічної обробки забезпечує зменшення дисперсії значень φ_s приблизно у два рази і збільшує їх стабільність з часом. Найбільші значення φ_s досягаються за ФХО в КПР(HCl) – до ~ 490 мВ, менші в АПР і в КПР(HNO_3) – $250 \div 300$ мВ.

Список літератури

1. Куцова В. З. Влияние технологических параметров выращивания на структуру и свойства поликремниевых стержней / В.З. Куцова, Ю. В. Реков, О. А. Носко [и др.] // Тезисы докладов VII Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе “Кремний 2010” (Нижний Новгород, 6–9 июля 2010 г.) / Под редакцией
3. Ф. Красильника, Д. А. Павлова. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2010. – 276 с.
2. М. М. Воробець, В. Т. Білоголовка, А. Г. Волощук, Я. Ю. Тевтуль. Вплив способу травлення на фізико-хімічні та електрофізичні властивості поверхні монокристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // II Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Чернівці–Вижниця, Україна, 20–24 вересня, 2004 – С.350.
3. Дремлюженко С.Г. Термодинамический прогноз и потенциометрическое исследование процессов растворения $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в кислых и щелочных средах / С.Г. Дремлюженко, А.Г. Волощук, З.И. Захарук [и др.] // Неорг матер. –2008. – Т.44, №1. – С.26–34.
4. Воробець М. М. Деякі критерії якості фізико-хімічної обробки поверхні кремнієвих пластин / М. М. Воробець, А. Г. Волощук, Я. Ю.Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.307, Хімія. – Чернівці, 2006. – С.75–80.
5. Вплив фінішної обробки кремнієвих пластин на кінетику формування поруватого кремнію / М.М. Воробець, Г.І. Воробець, А.Г. Волощук, Я.Ю. Тевтуль // Наук. вісник ЧНУ, вип.453, Хімія. – Чернівці, 2009. С.69–74.
6. Готра З. Ю. Технология микрорелектронных устройств: [Справочник] / З. Ю. Готра – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.

Summary

Vorobets M. M.

EFFECT COMPONENTS OF THE SOLUTION FOR THE FINISHING CHEMICAL TREATMENT ON THE VALUE OF THE ELECTRODE POTENTIAL Si-PLATES

The influence of the components of the solution for finishing chemical surface treatment of acid-peroxide and ammoniac-peroxide solutions on the value of the electrode potential φ_s Si-wafers was investigated. It was established that the optimum concentration of complexing NH_4OH in the electrolyte, for which the value φ_s Si-electrode stabilized, equal $0,6 \div 0,9$ mol-ekv/dm³. For oxidant H_2O_2 concentrations within $1,3 \div 6,7$ mol-ekv/dm³ complex application and finish prior chemical treatment decreases the variance values φ_s approximately doubled and increases their stability over time.

Keywords: finishing chemical treatment, the electrode potential ammoniac-peroxide solution, acid-peroxide solution, Si-electrode.

© Чорноус В.О.¹, Мельник О.Я.², Куцик Р.В.², Вовк М.В.³, 2014

¹Буковинський державний медичний університет, Чернівці

²Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ

³Інститут органічної хімії НАН України, Київ

СИНТЕЗ І ПРОТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ 3-(ІМІДАЗОЛ-5-ІЛ)-1-АРИЛ-2-ПРОПЕН-1-ОНІВ І ОТРИМАНИХ НА ЇХ ОСНОВІ 1H-ПІРАЗОЛІНІВ

Конденсацією 1-арил-4-хлоро-5-формілімідазолів з арилметилкетонами синтезовані нові 3-(імідазол-5-іл)-1-арил-2-пропен-1-они, подальшою циклізацією яких із фенілгідрaziном або гідразин-гідратом отримані 5-(імідазол-5-іл)-1-феніл(ацетил)-3-арил-1H-піразоліни. При дослідженні протимікробної дії синтезованих речовин виявлені сполуки із високою активністю.

Ключові слова: 1-арил-4-хлоро-5-формілімідазоли, арилметилкетони, 3-імідазоліл-1-арил-2-пропен-1-они, 5-(імідазол-5-іл)-1-ацетил(феніл)-3-арил-1H-піразоліни, циклізація, протимікробна активність

Похідні імідазолу широко використовуються у сучасній медичній практиці як ефективні протимікробні та протигрибкові препарати. Результати досліджень останніх років свідчать про перспективність пошуку серед представників цієї гетероциклічної системи нових класів лікарських засобів, у тому числі і з вираженою антисептичною дією. Серед них предметом особливої уваги є функціоналізовані імідазоли [1], які виявляють широкий спектр біологічної дії [2-4] та застосовуються як ліганди цитотоксичних комплексів важких металів [5], антагоністи різноманітних рецепторів [6], анальгетики, антипіретики [7], бактерицидні [8], фунгіцидні [9], противірусні та протиракові [10] засоби.

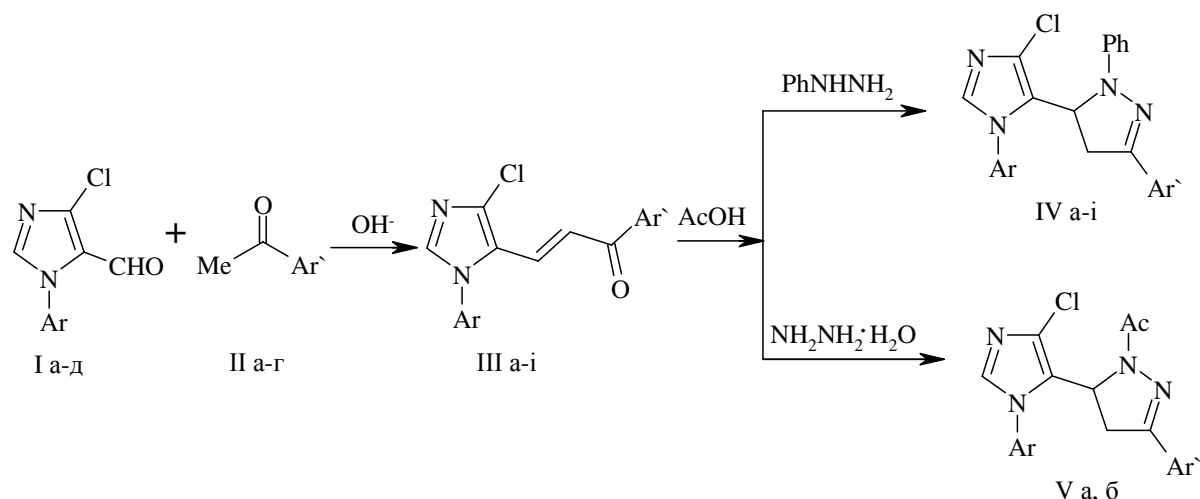
У контексті раціонального дизайну нових біоперспективних похідних імідазолу важливою видається функціоналізація азольного циклу структурними елементами, які, окрім того, що є фармакофорними, можуть виступати в ролі ефективних темплатів для подальшої хімічної модифікації. Власне таким вимогам відповідають кетовінільні фрагменти, що є основою структури 1,3-діарилвінілкетонів (халконів), які характеризуються протиконвульсійним [11], цитотоксичним [11] та протимікробним [12] ефектами. Зазначимо, що халкони - одні з найзручніших попередників у синтезі різноманітних біодинамічних гетероциклів [13-16]. Нещодавно увагу дослідників почали привертати гетероциклічні аналоги халконів [17-19] - ключові об'єкти для отримання гетерилзаміщених піразолінів та ізоксазолінів. У силу цього видавалось обгрунтованим розробити метод синтезу нових імідазолілвмісних арилвінілкетонів та

оцінити їх синтетичний і біологічний потенціал.

Вихідними сполуками для розв'язання поставленої задачі були обрані доступні [20] 1-арил-4-хлоро-5-формілімідазоли (Ia-d), які легко конденсуються за Кляйзенем-Шмідтом із гетерилметилкетонами (IIa-g). Установлено, що взаємодія реагентів у розчині етанолу в присутності каталітичної добавки гідроксиду натрію практично з кількісними виходами приводить до 3-(імідазол-5-іл)-1-арил-2-пропен-1-онів (IIIa-i). Зазначимо, що в таких реакційних умовах не зачіпається атом хлору в положенні 4 імідазольного циклу, що є свідченням його малорухливості.

З урахуванням того, що піразоліни - привілейований в медичній хімії скафолд, на платформі якого здійснено дизайн сполук із широким спектром біологічної дії [21-23], нами досліджені можливості формування піразолінового циклу на основі імідазолілпропенонів (IIIa-i) шляхом їх введення в циклоконденсацію із фенілгідрaziном та гідразин-гідратом.

Установлено, що при 5 год нагріванні сполук (IIIa-i) із фенілгідрaziном в киплячій оцтовій кислоті утворюються 5-імідазоліл-3-арил-1-феніл-1H-піразоліни (IVa-i) із виходами 61-82 %. Особливість перебігу конденсації імідазолілпропенонів (IIIe,i) з гідразин-гідратом в аналогічних умовах полягає в тому, що її продуктами, на відміну від халконів [24], є не N-1-незаміщені піразоліни, а їх ацетильовані похідні (Va-v), які утворюються в результаті ацилювання оцтовою кислотою. При проведенні цієї реакції в етанолі утворюється суміш продуктів, в якій вміст N-1-незаміщеного піразоліну не перевищує 40 %.



I, Ar = Ph (а), 4-FC₆H₄ (б), 4-ClC₆H₄ (в), 4-MeC₆H₄ (г), 1-C₁₀H₇ (д); II, Ar' = Ph (а), 4-FC₆H₄ (б), 3-ClC₆H₄ (в), 4-MeC₆H₄ (г); III, IV, Ar = Ph, Ar' = Ph (а), 4-FC₆H₄ (б); Ar = 4-FC₆H₄, Ar' = Ph (в), 3-ClC₆H₄ (г); Ar = 4-ClC₆H₄, Ar' = 4-FC₆H₄ (д), 4-MeC₆H₄ (е); Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = Ph (є), 4-FC₆H₄ (ж), 3-ClC₆H₄ (з); Ar = 4-MeOC₆H₄, Ar' = 4-MeC₆H₄ (і); V, Ar = 4-ClC₆H₄, Ar' = 4-MeC₆H₄ (а); Ar = 4-MeOC₆H₄, Ar' = 4-MeC₆H₄ (б).

Індивідуальність і склад імідазолілімічних пропенонів (IIIa-i) та отриманих із них піразолінів (IVa-i, Va-в) підтверджені результатами елементного аналізу та хроматомас-спектрів (табл.1), а їх структура узгоджується із даними ІЧ- та ЯМР ¹H спектрів (табл.2). Зокрема, в ІЧ-спектрах сполук (IIIa-i) група С=О, спряжена з арильними й імідазоліліним замісниками, характеризується смугою поглинання в діапазоні 1660-1670 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H більшості пропенонів алкенільні протони попадають в область поглинання протонів ароматичних замісників, хоча для сполук (IIIв,з) вони ідентифікуються як два дублети відповідно при 7.31 і 7.44 м.ч. та 7.21 і 7.36 м.ч. із КССВ 15.6 Гц, що вказує на *транс*-розміщення імідазоліліного та азоїльного замісників по відношенню до подвійного зв'язку. У спектрах ЯМР ¹H сполук (IVa-i, Va,б) протони метиленової та метинові груп піразолінового ядра виражають собою триспінову АВС-систему і прописуються 12 лініями, які згруповані в три дублети дублетів. Сигнал у діапазоні 5.29-5.59 м.ч. найвірогідніше належить метиновому протону, а сигнали в діапазонах 3.26-3.45 та 5.29-5.59 м.ч. – діастереотопним протонам метиленової групи. Протони N-ацетильної групи сполук (Va,б) фіксуються як синглети відповідно при 2.16 та 2.12 м.ч.

Скринінг синтезованих пропенонів (IIIa-i) та піразолінів (IVa-i) установив їх високу

протимікробну активність проти клінічних штамів *Staphylococcus epidermidis* і *Klebsiella ozaemas* (табл.3). Найбільшу активність серед 3-імідазол-1-арил-2-пропен-1-онів виявила сполука (IIIв) із атомом фтору в *пара*-положенні арильного замісника імідазоліного фрагмента. Показано також, що гетерофункціоналізація імідазоліного циклу піразоліновим ядром [сполуки (IVa-i)] приводить до зменшення протимікробних властивостей по відношенню до штамів *Klebsiella ozaenae*.

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук у таблетках КВr записані на приладі SPECORD-80M. Спектри ЯМР ¹H виміряні на приладі Bruker Avance DRX (500,13 МГц), внутрішній стандарт – ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCXAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

3-(1-Арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл)-1-арил-2-пропен-1-они (IIIa-i). До розчину 0.005 моль альдегіду (Ia-d) в 20 мл етанолу додавали при перемішуванні при кімнатній температурі 0.005 моль метиларилкетону (IIa-г) і 4 краплі 40%-ного розчину гідроксиду натрію. Реакційну суміш доводили до кип'ятіння й охолоджували. Утворений осад відфільтровували, промивали 80%-ним етанолом і висушували.

5-(1-Арил-5-хлоро-1H-імідазол-5-іл)-3-арил-1-феніл-4,5-дигідро-1H-піразолу (IVa-i) та 1-ацетил-5-(1-арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл)-3-арил-1-феніл-4,5-дигідро-1H-піразолу (Va,б). Суміш 0.001 моль пропенону (Ша-і) і 0.160 г (0.0015 моль) фенілгідазину або 0.075 г (0.0015 моль) гідазин-гідрату в 10 мл оцтової кислоти кип'ятили впродовж 5 год, охолоджували, утворений осад відфільтровували, послідовно промивали 10 мл етанолу та 10 мл води і висушували.

Дослідження протимікробної активності

Вивчення протимікробної активності синтезованих сполук виконано методом дифузії в агар. У поживному агарі на чашці Петрі виготовляли лунки діаметром 4,0 мм, після чого агар рівномірно засівали стандартизованими суспензіями тест-культур (концентрації 1×10^7 КУО/мл). У ролі тест-мікроорганізмів використовували клінічні ізоляти мікроорганізмів, виділені від пацієнтів із гнійно-септичними захворюваннями: *Pseudomonas aeruginosa*, *Citrobacter freundii*, *Klebsiella ozaenae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus epidermidis*. Клінічні штами мікроорганізмів ідентифікували на основі морфологічних, культуральних властивостей відповідно до рекомендацій 9-го видання «Визначника бактерій Берджі» [25] та біохімічних мікротестів за допомогою наборів «STAPHYtest 16», «ENTEROtest 24», «NEFERMtest 24» (Lachema, Чехія).

У лунки агару на чашці Петрі вносили по 20 мкл розчинів досліджуваних сполук (концентрація 1000 мкг/мл) в суміші етанол/DMSO/вода 1:1:2. У контрольні лунки вносили чистий розчинник. Результати дослідів вираховували після інкубації посівів у термостаті впродовж доби. З метою оцінки антибактеріальної активності речовин визначали діаметри зон затримки росту мікроорганізмів. Одержували цифрові зображення посівів на чашках, обробку яких здійснювали за допомогою комп'ютерної програми UTHSCSA ImageTool 2.0 (The University of Texas Health Science Center in San Antonio, ©1995-1996) [26]. Одержані результати обробляли методами варіаційної статистики. У контрольних лунках, які містили суміш розчинників (етанол/DMSO/вода 1:1:2), пригнічення росту тест-культур не спостерігалось.

Висновки

- 1-Арил-4-хлоро-5-формілімідазоли в умовах реакції Кляйзена-Шмідта взаємодіють із гетерилметилкетонами з утворенням 3-(імідазол-5-іл)-1-арил-2-пропен-1-онів, конденсацією яких із фенілгідазином або гідазин-гідратом синтезовані 5-(імідазол-5-іл)-1-феніл(ацетил)-3-арил-1H-піразоліни.
- Біологічний скринінг синтезованих сполук виявив серед них речовини з високою протимікробною активністю.

Список літератури

1. Aleksandrova E.V., Kravchenko A.N., Kochergin P.M. Methods for the synthesis of haloimidazoles // J. Chem. of heterocyclic compounds – 2011. – Vol. 46, –№ 11. – P. 1295-1317.
2. Pat. WO 2011107019 (A1). Antibacterial compounds, preparation methods and uses thereof / Shi Xiulan. (09.09.2011) // <http://espacenet.com>
3. Pat. US 20110206607 (A1). Imidazol (1,2-A)pyridines and related compounds with activity at cannabinoid CB2 receptors / Roger O., Ethan B., Anne Eeg K. et al. (25.08.2011.) // <http://espacenet.com>
4. Pat. WO 2004018491 (A1). Pyrazole derivative, medicine composition containing the same, medicinal use thereof, and intermediate for production thereof / Fushimi N., Isaji M., Shimizu K., Teranishi H., Tomae M., Yonekudo Sh. (04.03.2004) // <http://espacenet.com>
5. Pat. WO 2012141338 (A1). 6,7-Dihydroimidazo [2,1-b] [1,3] oxazine bactericides / Chen X., Haraguchi Y., Hashizume H. (18.10.2012) // <http://ip.com>
6. Zhang H., Liu C.S., Bu X.H., Yang M. Synthesis, crystal structure, cytotoxic activity and DNA-binding properties of the copper (II) and zinc (II) complexes with 1-[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-ylmethyl]naphthalene // J. Inorg. Biochem. – 2005. – Vol. 99, N. 5. – P. 1119-1125.
7. Sauzem P.D., Machado P., Rubin M.A. et al. Design and microwave-assisted synthesis of 5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles: novel agents with analgesic and anti-inflammatory properties // Eur. J Med. Chem. – 2008. – Vol. 43, N. 6. – P. 1237-1247.
8. Bekhit A.A., Ashour H.M., Abdel Ghany Y.S. et al. Synthesis and biological evaluation of some thiazolyl and thiadiazolyl derivatives

- of 1H-pyrazole as anti-inflammatory antimicrobial agents. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 43, N. 3. – P. 456-463.
9. Zampieri D, Mamolo M.G., Laurini E. et al. Antifungal and antimycobacterial activity of 1-(3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-imidazole derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 16, N 8. – P. 4516-4522.
 10. Al-Saadi M.S., Rostom S.A., Faidallah H.M. 3-methyl-2-(4-substituted phenyl)-4,5-dihydronaphtho[1,2-c]-pyrazoles: synthesis and in vitro biological evaluation as antitumour agents // *Arch. Pharm. (Weinheim)*. – 2008. – Vol. 341, N 3. – P. 181-190.
 11. Jacob D.A., Lal G., Sharma M.M. et al. Suppression of mouse fertility of after administration of derivatives of chalcone // *Curr. Sci.*- 1979.- Vol. 48.- P.961-962.
 12. Abdou N.A., Youssef K.M., Kandeel M.M., Soliman L.N. New pyrimidine-containing antimicrobial agents : synthesis and preliminary testing // *Bull. Fac. Pharm.* – 1993.- Vol. 31, № 3.- P. 361-365.
 13. Barot V.M., Naik H.B. Synthesis and antibacterial activity of 6-substituted phenyl-4-(2'-hydroxy-4'-ethoxy-5H-nitro(bromo)-phen-1'-yl)-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-thione // *Asian. J. Chem.* -1995.- Vol. 7, № 3.- P. 669-671.
 14. Wiley R.H., Jarboe C.H., Hayes F.H. et al. 1,3,5-Triaryl-2-pyrazolines for use as scintillation solutes // *J. Org. Chem.*- 1958.- Vol. 23, № 5. P. 732-738.
 15. Barnes R.P., Snead J.L. A study of the direction of enolization of 3-nitro-4-methoxybenzoylmethane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1945.- Vol.67.- P. 138-140.
 16. Kioshi T., Katsuya N., Nobukiyo K. et al. Studies of anti-inflammatory agents. IV. Synthesis and pharmacological properties of 1,5-diarylpyrazole and related derivatives // *Chem. Pharm. Bull.* – 1997.- Vol. 45, № 6.- P. 987-995.
 17. Котляр В.Н., Пушкарев П.А., Шкумат А.П., Орлов В.Д. Новые арил- и гетерилзамещенные 2-пиразолина – производные альдегидов имидазольного ряда // *Вісн. Харківського нац. ун-ту. Хімія.*- 2009.- № 17(40).- С. 149-156.
 18. Братенко М.К., Чорноус В.А., Вовк М.В. 4-Функционально замещенные 3-гетерилпиразолы IV. 1-Фенил-3-арил(гетерил)-5-(4-пиразолил)-2-пиразолины // *Журн. орг. химии.*- 2001.- Т.37, № 4.- С.591-594.
 19. Rane R. A., Sahu N.U., Gutte S.D. Synthesis and evaluation of novel marine bromopyrrole alkaloid – based hybrids as anticancer agents // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013.- Vol. 63.- P. 793-799.
 20. Чорноус В.А., Братенко М.К., Вовк М.В. Полифункциональные пиразолы I. Синтез 1-замещенных 4-хлор-1H-имидазол-5-карбальдегидов по Вильсмейеру-Хааку // *Журн. орг. химии.*- 2009.- Т.45, № 8.- С. 2210-2213.
 21. Rahman M.A., Siddiqui A.A. Pyrazoline derivatives : a worthy insight into the recent advances and potential pharmacological activities // *Int. J. Pharm. Sci. Drug. Res.* – 2010.- Vol. 2.- P. 165-175.
 22. Holan G., Virgona C.T., Watson K.G., Finkelstein. Synthesis, insecticidal and anti-acetylcholinesterase activity of a new class of heterocyclic methansulfonates // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1996.- Vol. 6.- P. 77-80.
 23. Ucar G., Gokhan N., Yesilada A., Bilgin A.A. 1-N-Substitutes thiocarbamoyl-3-phenyl-2-pyrolizines : a novel cholin-esterase and selective monoamine oxidase B inhibitors for the treatment of Parkinson's and Alzheimer's diseases // *Neurosci. Lett.*- 2005.- Vol. 382.- P. 327-331.
 24. Gautam N., Chourasia O.P. Synthesis, characterization, antimicrobial, insecticidal and anthelmintic screening of some new s-triazine derivatives of prrolizine, pyrimidine, isoxazoline and isothiazoline moiety // *Ind. J. Chem. B.*- 2012.- Vol. 51.- P. 1400-1410.
 25. Определитель бактерий Берджи. 9-е изд. В 2-х т. Т.2.; Пер. с англ. / Под ред. Дж.Хоулта, Н.Крига, П.Снита, Дж.Стейли, С.Уильямса.-М.: Мир, 1997.- 368 с.
 26. UTHSCSA ImageTool 2.0, The University of Texas Health Science Center in San Antonio, ©1995-1996. - Режим доступа: <http://ddsdx.uthscsa.edu/>. – Заголовок з екрану.

Таблиця 1

Виходи, температури топлення і дані елементного аналізу сполук (IIIa-і, IVa-і та Va,б)

Сполука	Формула	[M+1] ⁺	Знайдено, % Вирахувано, %			T _{топл.} , °C	Вихід, %
			C	N	H		
IIIa	C ₁₈ H ₁₃ ClN ₂ O	309	<u>70.33</u> 70.02	<u>8.81</u> 9.07	<u>4.39</u> 4.24	229–231	98
IIIб	C ₁₈ H ₁₂ ClFN ₂ O	327	<u>65.87</u> 66.16	<u>8.70</u> 8.57	<u>3.48</u> 3.70	146–148	99
IIIв	C ₁₈ H ₁₂ ClFN ₂ O	327	<u>66.01</u> 66.16	<u>8.33</u> 8.57	<u>3.58</u> 3.70	164–166	91
IIIг	C ₁₈ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O	361	<u>60.07</u> 59.85	<u>7.60</u> 7.76	<u>3.28</u> 3.07	198–200	89
IIIд	C ₁₈ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O	361	<u>59.58</u> 59.85	<u>7.72</u> 7.76	<u>3.01</u> 3.07	208–210	96
IIIе	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	357	<u>64.07</u> 63.88	<u>7.97</u> 7.84	<u>4.11</u> 3.95	201–203	83
IIIє	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₂ O	323	<u>70.46</u> 70.70	<u>8.75</u> 8.68	<u>4.83</u> 4.68	191–193	94
IIIж	C ₁₉ H ₁₄ ClFN ₂ O	341	<u>66.66</u> 66.97	<u>8.41</u> 8.22	<u>4.28</u> 4.14	196–198	99
IIIз	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	357	<u>64.12</u> 63.88	<u>7.58</u> 7.84	<u>3.76</u> 3.95	185–187	90
IIIі	C ₂₀ H ₁₇ ClN ₂ O ₂	353	<u>67.76</u> 68.09	<u>8.13</u> 7.94	<u>4.74</u> 4.86	198-300	96
IVa	C ₂₄ H ₁₉ ClN ₄	399	<u>72.01</u> 72.27	<u>13.83</u> 14.05	<u>4.69</u> 4.80	197–199	77
IVб	C ₂₄ H ₁₈ ClFN ₄	417	<u>69.08</u> 69.15	<u>13.73</u> 13.44	<u>4.49</u> 4.35	237–239	61
IVв	C ₂₄ H ₁₈ ClFN ₄	417	<u>68.90</u> 69.15	<u>13.27</u> 13.44	<u>4.51</u> 4.35	176–178	75
IVг	C ₂₄ H ₁₇ Cl ₂ FN ₄	451	<u>63.55</u> 63.87	<u>12.18</u> 12.41	<u>4.03</u> 3.80	196–198	73
IVд	C ₂₄ H ₁₇ Cl ₂ FN ₄	451	<u>64.05</u> 63.87	<u>12.60</u> 12.41	<u>3.84</u> 3.80	189-191	78
IVе	C ₂₅ H ₂₀ Cl ₂ N ₄	449	<u>67.33</u> 67.12	<u>12.31</u> 12.52	<u>4.44</u> 4.51	189–191	82
IVє	C ₂₅ H ₂₁ ClN ₄	413	<u>72.48</u> 72.72	<u>13.81</u> 13.57	<u>5.00</u> 5.13	195–197	69
IVж	C ₂₅ H ₂₀ ClFN ₄	431	<u>69.55</u> 69.68	<u>12.84</u> 13.00	<u>4.84</u> 4.68	179-181	77
IVз	C ₂₅ H ₂₀ Cl ₂ N ₄	447	<u>66.93</u> 67.12	<u>12.79</u> 12.52	<u>4.32</u> 4.51	165–167	71
IVі	C ₂₆ H ₂₉ ClN ₄ O	443	<u>70.64</u> 70.50	<u>12.52</u> 12.65	<u>5.34</u> 5.23	187-189	81
Va	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O	414	<u>61.34</u> 61.03	<u>13.66</u> 13.56	<u>4.17</u> 4.39	215-217	66
Vб	C ₂₂ H ₂₁ ClN ₄ O ₂	410	<u>64.51</u> 64.62	<u>13.50</u> 13.70	<u>5.37</u> 5.18	161-162	63

Таблиця 2

Спектральні характеристики сполук (IIIa-i, IVa-i та Va,б)

Сполука	ІЧ-спектр, (C=O) ν , cm^{-1}	Спектри ЯМР ¹ H, δ . м.ч.(J, Гц)
IIIa	1660	7.37-7.84 м (12H, 10H _{аром.} +2CH=), 8.29 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIб	1655	7.28-7.793 м (11H, 9H _{аром.} +2CH=), 8.21 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIв	1650	7.31 д (1H, CH=, J 15.6 Гц), 7.44 д (1H, CH=, J 15.6 Гц), 7.46-7.90 м (9H _{аром.}), 8.18 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIг	1650	7.38-7.81 м (10H, 8H _{аром.} +2CH=), 8.20 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIд	1660	7.28-7.51 м (4H, 2H _{аром.} +2CH=), 7.62 д (2H _{аром.} , J 8.8 Гц), 7.74 д (2H _{аром.} , J 8.8 Гц), 7.95 т (2H _{аром.} , J 7.6 Гц), 8.21 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIе	1655	2.39 с (3H, CH ₃), 7.28-7.79 м (10H, 8H _{аром.} +2CH=), 8.21 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIє	1660	7.32-7.67 м (9H, 7H _{аром.} +2CH=), 7.83 д (2H _{аром.} , J 7.2 Гц), 8.14 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIж	1655	2.45 с (3H, CH ₃), 7.31-7.45 м (8H _{аром.}), 7.93 м. с (2H _{аром.}), 8.15 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIз	1650	2.46 с (3H, CH ₃), 7.21 д (1H, CH=, J 15.6 Гц), 7.36 д (1H, CH=, J 15.6 Гц), 7.42-7.77 м (8H _{аром.}), 8.13 с (1H, H ² _{імідазол})
IIIі	1655	2.39 с (3H, CH ₃), 3.88 с (3H, CH ₃ O), 7.18 д (2H _{аром.} , J 7.6 Гц), 7.29-7.36 м (4H, 2 H _{аром.} +2CH=), 7.48 д (2H _{аром.} , J 7.2 Гц), 7.73 д (J 7.2 Гц), 8.18 с (1H, H ² _{імідазол})
IVa	-	3.42 д, 3.45 д (1H, CH, J 2.8 Гц), 3.84 д, 3.86 д (1H, CH, J 3.2 Гц), 5.41 д, 5.43 д (1H, CH, J 2.8 Гц), 6.83-7.78 м (1H _{аром.}), 8.19 с (1H, H ² _{імідазол})
IVб	-	3.40 д, 3.43 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 3.80 д, 3.83 д (1H, CH, J 3.0 Гц), 5.45 д, 5.48 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 6.74-7.56 м (1H _{аром.}), 7.82 с (1H, H ² _{імідазол})
IVв	-	3.39 д, 3.42 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 3.80 д, 3.83 д (1H, CH, J 3.0 Гц), 5.50 д, 5.53 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 6.78-7.52 м (14H _{аром.}), 7.77 с (1H, H ² _{імідазол})
IVг	-	3.40 д, 3.42 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 3.80 д, 3.84 д (1H, CH, J 3.4 Гц), 5.56 д, 5.59 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 7.13-7.82 м (13H _{аром.}), 8.20 с (1H, H ² _{імідазол})
IVд	-	3.40 д, 3.44 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 3.81 д, 3.84 д (1H, CH, J 3.2 Гц), 5.52 д, 5.56 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 6.76-7.98 м (13H _{аром.}), 8.20 с (1H, H ² _{імідазол})
IVе	-	2.34 с (3H, CH ₃), 3.39 д, 3.43 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 3.80 д, 3.85 д (1H, CH, J 3.0 Гц), 5.48 д, 5.52 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 6.76-7.46 м (13H _{аром.}), 8.14 с (1H, H ² _{імідазол})
IVє	-	2.25 с (3H, CH ₃), 3.38 д, 3.43 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 3.82 д, 3.87 д (1H, CH, J 3.2 Гц), 5.44 д, 5.47 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 6.77-7.55 м (14H _{аром.}), 7.74 с (1H, H ² _{імідазол})
IVж	-	2.24 с (3H, CH ₃), 3.37 д, 3.40 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 3.80 д, 3.83 д (1H, CH, J 3.2 Гц), 5.51 д, 5.55 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 6.47-7.98 м (13H _{аром.}), 8.11 с (1H, H ² _{імідазол})
IVі	-	2.33 с (3H, CH ₃), 3.38 д, 3.40 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 3.77 д, 3.81 д (1H, CH, J 3.0 Гц), 3.88 с (3H, CH ₃ O), 5.40 д, 5.42 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 6.75-7.76 м (13H _{аром.}), 8.13 с (1H, H ² _{імідазол})
Va	1680	2.16 с (3H, CH ₃), 2.34 с (3H, CH ₃) 3.27 д, 3.29 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 3.71 д, 3.75 д (1H, CH, J 3.4 Гц), 3.79 с (3H, CH ₃ O), 5.34 д, 5.37 д (1H, CH, J 2.4 Гц), 6.97 д (2H _{аром.} , J 7.8 Гц), 7.24 д (2H _{аром.} , J 7.6 Гц), 7.40 д (2H _{аром.} , J 7.8 Гц), 7.52 д, (2H _{аром.} , J 7.8 Гц), 7.69 с (1H, H ² _{імідазол})
Vб	1685	2.15 с (3H, CH ₃), 2.34 с (3H, CH ₃) 3.26 д, 3.30 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 3.64 д, 3.69 д (1H, CH, J 3.2 Гц), 5.29 д, 5.31 д (1H, CH, J 2.6 Гц), 7.04-7.86 м (11H _{аром.}), 8.07 с (1H, H ² _{імідазол})

Таблиця 3

Протимікробна активність сполук (IIIa-i та IVa-i)

Сполука	Тест-культури мікроорганізмів				
	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>Citrijbacter freundii</i>	<i>Klebsiella ozaenae</i>	<i>E. coli</i>	<i>Staph. epidermidis</i>
IIIa	[7,7±0,8]*	6,02±0,63	-	[7,2±0,12]	[8,04±1,15]
IIIб	[6,88±0,38]	6,32±0,38	5,71±0,41	[5,65±0,68]	[12,86±0,52]
IIIв	[6,3±0,16]	-	25,56±1,33	[5,84±0,12]	[11,14±0,52]
IIIг	-	-	19,72±0,76	6,78±0,13	-
IIIд	[9,21±0,5]	[6,54±0,41]	13±0,51	6,81±0,23	-
IIIе	-	-	9,7±0,37	[5,47±0,11]	-
IIIє	-	7,22±0,32	7,15±0,24	-	-

Сполука	Тест-культури мікроорганізмів				
	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>Citrijbacter freundii</i>	<i>Klebsiella ozaenae</i>	<i>E. coli</i>	<i>Staph. epidermidis</i>
IIIж	[8,45±0,82]	8,35±0,53	9,49±0,6	[7,44±0,7]	-
IIIз	-	-	10,43±0,93	[5,91±0,08]	[13,31±1,47]
IIIі	-	5,82±0,2	14,4±0,39	[6,25±0,34]	[5,74±0,42]
IVа	9,06±0,56	[6,76±0,40]	5,41±0,29	6,29±0,53	-
IVб	6,75±0,2	-	5,74±0,43	6,21±0,26	-
IVв	[7,19±0,07]	5,45±0,35	7,47±0,61	8,1±0,65	-
IVг	[7,33±0,16]	5,37±0,29	6,58±0,64	6,64±0,74	-
IVд	[7,09±0,19]	5,71±0,32	13,86±0,75	7,18±0,49	-
IVе	[7,09±0,25]	6,16±0,33	[6,84±0,68]	[5,89±0,47]	-
IVє	[8,45±1,25]	-	[5,55±0,32]	-	-
IVж	[6,23±0,48]	-	6,04±0,43	-	-
IVз	[6,13±0,4]	[5,9±0,57]	7,25±0,53	-	-
IVі	[6,09±0,45]	[5,79±0,64]	-	-	-

*У квадратних дужках наведено результати часткового пригнічення росту культур (бактеріостатична дія), без квадратних дужок – повного пригнічення (бактерицидна дія).

Summary

Chornous V.O.¹, Melnyk O.Ya.², Kutsyk R.V.², Vovk M.V.³

¹Bukovinian State Medical University, Chernivtsi

²Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk

³Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF NEW 3-(IMIDAZOLE-5-YL)-1-ARYL-2-PROPEN-1-ONES AND RECEIVED FROM THEM 1H-PYRAZOLINES

3-(Imidazol-5-yl)-1-aryl-2-propen-1-ones have been synthesized by condensation of 1-aryl-4-chloro-5-formylimidazoles with arylmethylketones. Cyclization of 3-(imidazol-5-yl)-1-aryl-2-propen-1-ones with phenylhydrazine or hydrazine hydrate leads to the formation of 5-(imidazol-5-yl)-1-phenyl(acetyl)-3-aryl-1H-pyrazolines. In the study of antimicrobial effect of the synthesized compounds identified substances with high activity.

Keywords: 1-aryl-4-chloro-5-formylimidazoles, arylmethylketones, 3-imidazolyl-1-aryl-2-propen-1-ones, 5-(imidazole-5-yl)-1-acetyl(phenyl)-3-aryl-1H-pyrazolines, cyclization, antimicrobial activity.

УДК 549.67:543.5

© Кобаса І.М.¹, Цимбалюк В.В.², Панімарчук О.І.³, 2014

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

³Буковинський державний медичний університет, Чернівці

ЗВ'ЯЗОК МІЖ ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ, КАТАЛІТИЧНИМИ, МАГНІТНИМИ І ЕЛЕКТРИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ СИСТЕМИ TiO_2-WO_3

Синтезовано продукти допування діоксиду титану іонами вольфраму(VI). Вивчено особливості їх фазового складу і знайдено, що продукти, які містять 0,01–5,0 % мас. WO_3 мають структуру анатазу, а продукт з 10 % мас. допанта – структуру рутилу. Установлено, що залежності фотокаталітичної і каталітичної активності, електропровідності і магнітної сприйнятливості від вмісту допанта описуються однотипними кривими з максимумами для зразка з концентрацією WO_3 0,01 % мас. Показано, що зміни фотокаталітичної та каталітичної активності знаходяться в лінійних залежностях від електропровідності і магнітної сприйнятливості. Приведено трактування вказаним залежностям.

Ключові слова: діоксид титану, вольфрам(VI) оксид, фотокаталітична, каталітична активність, електропровідність, магнітна сприйнятливість

Вступ

Серед різноманітних аспектів фотокаталізу важливе місце займають питання взаємозв'язку між фотокаталітичною активністю й іншими властивостями напівпровідникових матеріалів. З'ясування їх важливе для розуміння природи і особливостей фотокаталітичної дії напівпровідників, а також для практичних цілей, зокрема використання відповідних даних під час створення високоефективних фотокаталізаторів з прогнозованим набором фізичних і фізико-хімічних властивостей. Разом з тим, аналіз літератури показує, що ці питання висвітлені недостатньо. Основна увага приділялася зівставленню фотокаталітичних властивостей напівпровідників з їх оптичними і основними електрофізичними параметрами – шириною забороненої зони й енергетичним положенням зони провідності й валентної зони [1], а також зі зміною цих характеристик, які відбуваються при зменшенні розміру напівпровідникових частинок, тобто з квантово розмірними ефектами [2, 3]. Зв'язок фотокаталітичної активності з іншими властивостями, зокрема каталітичною активністю, електропровідністю, магнітною сприйнятливостю в ряді напівпровідникових матеріалів близьких за природою, практично не досліджувався.

У даній роботі проведено дослідження, які включали синтез напівпровідникових фотокаталізаторів, які відрізняються вмістом допанта, визначення їх фізичних і фізико-хімічних характеристик, в тому числі фото-

каталітичної і каталітичної активностей, установлення залежностей цих величин від їх кількісного складу.

Методика експерименту

Досліджувалися препарати діоксиду титану з добавками іонів вольфраму(VI). Синтез зразків TiO_2 включав стадії гідролізу солі титану(IV), допування одержаного гідроксиду іонами вольфраму(VI) і перетворення його в оксид. До розчину $TiCl_4$ при перемішуванні повільно додавали 10 % розчин амоніаку. Осад, що утворився в результаті реакції гідролізу, відмивали методом декантації від амоній хлориду. Після цього до осаду додавали розчинену в мінімальній кількості NH_4OH вольфрамову кислоту. Суміш, що утворилася, перемішували, відмивали дистильованою водою, висушували спочатку при 313 К, а потім, для видалення вологи й амоніаку, при 473 К і, на завершення, прожарювали протягом 6 год при 1073 К [4]. Досліджували також зразки TiO_2-WO_3 , одержані високотемпературним полум'яним гідролізом при 1173–1373 К [5].

Кількісний склад одержаних матеріалів контролювали елементним аналізом з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра С115-М1. Питому поверхню визначали методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією аргону. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3,0 з використанням CuK_α випромінювання. Спектри дифузного відбивання були одержані на

спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) і за допомогою методу Куболки-Мунка [6] трансформовані у спектри поглинання, шляхом розрахунку величин $(1-R^2)/2R$, пропорційних оптичній густині, в яких R – виражене в %, дифузне відбивання при даній довжині хвилі. Магнітну сприйнятливості визначали методом Фарадея, а фотокаталітичну і каталітичну активності – згідно з методиками [7-11]. Електропровідність вимірювали на постійному струмі.

Результати та їх обговорення

Аналіз штрих-діаграм рентгенівських спектрів (рис. 1) показує, що фазовий склад і структура системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ відрізняються залежно від співвідношення вихідних компонентів і методу синтезу.

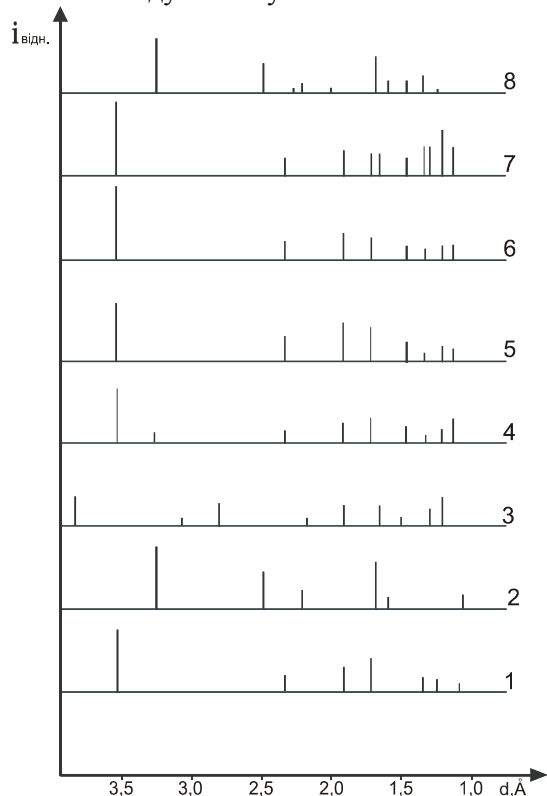


Рис. 1. Схеми рентгенограм TiO_2 анатаз (1); TiO_2 рутил (2); WO_3 (3); систем $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, які містять 0,01 (4); 0,1 (5); 1,0 (6); 5,0 (7); 10,0 (8) % мас. WO_3

Одержані дані про фазовий склад системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ можуть бути інтерпретовані на основі проведених нами розрахунків періодів кристалічної ґратки відповідних сполук. Близькість величин іонних радіусів Ti^{4+} і W^{6+} (0,64 Å для Ti^{4+} і 0,65 для W^{6+}) дає підставу вважати, що при певному співвідношенні компонентів у системі будуть утворюватися тверді розчини заміщення [12]. Справді, з

Таблиця 1
Параметри елементарної комірки TiO_2 та системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$

Зразок	Вміст WO_3 , % мас.	a, Å	c, Å	c/a
TiO_2 (анатаз)	-	3,788	9,460	2,4974
TiO_2 (рутил)	-	4,597	2,960	0,6449
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	0,01	3,771	0,759	2,5876
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	0,1	3,743	9,812	2,6214
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	1,0	3,776	9,859	2,6182
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	5,0	3,777	9,661	2,5379
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	10,0	4,582	2,971	0,6483

одержаних нами параметрів елементарної комірки TiO_2 та системи $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (табл. 1) видно, що зі збільшенням вмісту вольфраму зростає параметр c і співвідношення параметрів c/a. Це вказує на можливість впровадження іонів вольфраму в міжвузлі щільно упакованої ґратки TiO_2 .

У спектрах досліджуваних зразків, синтезованих спільним осадженням гідроксиду титану та вольфрамової кислоти при малих концентраціях триоксиду вольфраму присутні лінії WO_3 та TiO_2 анатазної модифікації. Зі збільшенням концентрації WO_3 до 5,0 % мас. інтенсивність ліній, що відповідають незв'язаному вольфраму(VI) оксиду, поступово зростає. Однак при вмісті WO_3 в системі до 10,0 % мас. на штрих-діаграмі спостерігаються лінії, що належать діоксиду титану, причому рутильної модифікації, та повністю відсутні лінії, які відповідають триоксиду вольфраму. Встановлено також, що зразки $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, одержані високотемпературним полум'яним гідролізом при 1173–1373 К, мають кристалічну структуру, яка містить фази анатазу і рутилу, незважаючи на те, що температура фазового переходу анатаз – рутил знаходиться в інтервалі 1073–123 К.

Дослідження магнітної сприйнятливості зразків $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, одержаних рідкофазним і полум'яним гідролізом, показало, що вони значно відрізняються один від одного кількістю парамагнітних центрів при одному і тому ж співвідношенні вмісту TiO_2 та WO_3 . Як видно з рис. 2, питома магнітна сприйнятливості (χ_0) TiO_2 , одержаного низькотемпературним гідролізом, суттєво підвищується під час внесення у зразок зовсім незначної кількості вольфраму (0,01 % мас. WO_3 , крива 6). Подальше збільшення вмісту

вольфраму призводить до падіння магнітної сприйнятливості, а у випадку зразків з 10,0 % мас. WO_3 (крива 2) вона нижча, ніж та, що притаманна TiO_2 без домішок. Такий же характер зміни величини χ зі зміною концентрації вольфраму спостерігається для матеріалів, одержаних високотемпературним полум'яним гідролізом. Однак, як видно з порівняння кривих 7, 8 з кривими 6 і 4, χ пірогенних матеріалів більше ніж на порядок перевищує ці величини, зареєстровані для матеріалів, отриманих у результаті гідролізу солей при кімнатній температурі. Це прямо вказує на великий ступінь дефектності продуктів полум'яного гідролізу, на наявність у них значної кількості парамагнітних центрів. Під час зіставлення результатів дослідження магнітної сприйнятливості (рис. 2) з даними про величини параметрів елементарної комірки оксидів (табл. 1) привертає увагу те, що при переході від зразка з 5,0 % мас. WO_3 до зразків з вмістом триоксиду вольфраму 10,0 % мас. відбувається різка зміна як величини χ , так і параметрів a , c та c/a .

Отже, дані рентгенівських спектрів і магнітної сприйнятливості свідчать про те, що в умовах, коли синтез проходить під час використання значної концентрації домішки іонів вольфраму ($[WO_3] = 10,0$ % мас.) утворюється сполука, що містить Ti^{4+} , W^{6+} і діоксид титану рутильної модифікації.

Результати дослідження електропровідності (σ) матеріалів і визначення їх фотокаталітичної (ФА) і каталітичної активності (КА) подано в табл. 2. У ній же наведені дані про питому поверхню.

Одержані дані (рис. 2 і табл. 2) показують, що зразки WO_3 діамагнітні і характеризуються низькими показниками ФА та КА. У систем оксидів TiO_2-WO_3 реєструється парамагнетизм і активність у реакціях при дії світла та в темноті. Величини χ , σ , ФА і КА зі збільшенням вмісту TiO_2 зростають і досягають найвищих значень при $[WO_3] = 0,01$ % мас. Зазначимо, що вони вищі, ніж відповідні величини для недопованого зразка TiO_2 .

Важливу інформацію дають одержані нами спектри дифузного відбивання системи TiO_2-WO_3 та обчислені за методом Куболки-Мунка [6] спектри поглинання (рис. 3 і 4). З останніх видно, що при невисоких рівнях допування розташування смуг біля 220 нм та на ділянці 250–350 нм, притаманні діоксиду титану анатазної модифікації залишаються незмінним.

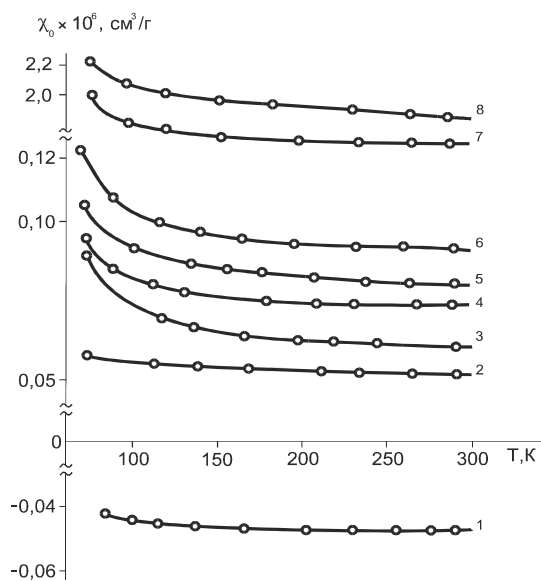


Рис. 2. Температурні залежності питомої магнітної сприйнятливості зразків WO_3 (1); TiO_2 (3); систем TiO_2-WO_3 , які містять 0,01 (6); 0,1 (5); 1,0 (4); 10,0 (2) % мас. WO_3 ; зразків 8, 7 з 0,01 і 1,0 мас. % WO_3 , одержаних полум'яним гідролізом

Таблиця 2
Фізико-хімічні характеристики системи оксидів TiO_2-WO_3

№ зразка	Вміст WO_3 , % мас.	$S_{\text{шт}}$, m^2/g	ФА, $mg/(ml \cdot h \cdot v \cdot m^2)$	КА, %	σ , Cm/cm
1	0	15	0,83	41	$9,6 \cdot 10^{-7}$
2	0,01	14	1,72	64	$5,1 \cdot 10^{-6}$
3	0,1	30	1,46	61	$3,4 \cdot 10^{-6}$
4	1,0	26	1,10	53	$2,3 \cdot 10^{-6}$
5	5,0	25	0,86	44	$9,8 \cdot 10^{-7}$
6	10,0	20	0,54	38	$7,2 \cdot 10^{-7}$
7	99,99	18	0,0001	9	$1,3 \cdot 10^{-7}$
8*	0,01	40	2,26	75	$9,4 \cdot 10^{-6}$
9*	1,0	250	2,10	71	$9,7 \cdot 10^{-6}$

* - зразки, одержані полум'яним гідролізом

Отже, підвищення фотокаталітичної активності, викликане допуванням, не може бути пов'язане з поглинанням світла вольфрамом(VI) оксидом і його, у відповідності з [13], належить віднести на рахунок зміщення потенціалу плоских зон у бік більш негативних значень, внаслідок якого електрони зони провідності набувають властивостей сильніших відновників. Привертає увагу підвищення інтенсивності смуг при внесенні мінімальної концентрації домішки (рис. 4, спектр 2), яке вказує на збільшення сили осцилятора і, отже,

ступеня перекривання хвильових функцій електрона і дірки, яким визначається імовірність електронного переходу. Підвищення рівня допування до $C \geq 5,0$ % мас. призводить до зменшення величин ФА, КА, σ і χ та до суттєвих змін спочатку в області 400–1100 нм (рис. 3), а потім і в УФ області (рис. 4). Визначення ширини забороненої зони речовини, що домінує в зразку з 10,0 % мас. допанта, зроблене за розташуванням краю смуги ($\lambda_{kg} = 415$ нм), дало величину 2,98 еВ,

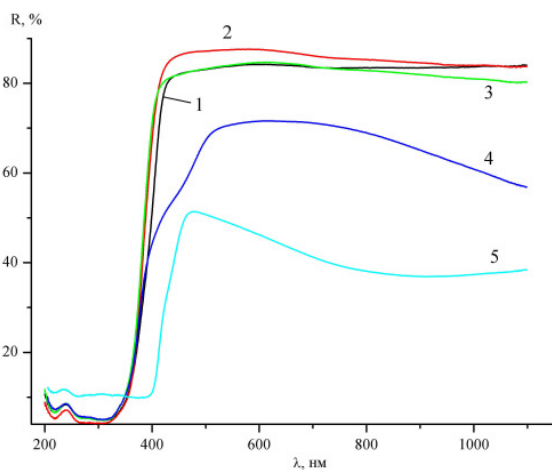


Рис. 3. Спектри дифузного відбивання системи оксидів TiO_2-WO_3 . Вміст вольфраму(VI) в перерахунку на WO_3 , % мас.: 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0

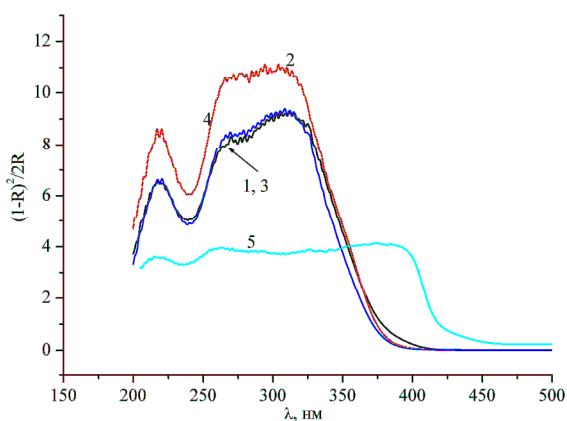


Рис. 3. Спектри поглинання системи оксидів TiO_2-WO_3 , обчислені за методом Куболки-Мунка з даних спектрів дифузного відбиття. Вміст вольфраму(VI) в перерахунку на WO_3 , % мас.: 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0

яка практично збігається з величиною $E_g = 3,02$ еВ, відомою [14] для рутилу. Цей результат цілком узгоджується з тим, що дифрактограма даного зразка містить, в основному, рефлекси діоксиду титану, причому в формі рутилу.

Висновки

Підводячи підсумок дослідженню, відзначимо, що допування діоксиду титану іонами вольфраму(VI) при концентрації останніх 0,01–5,0 % мас. призводить до утворення продуктів зі структурою анатазу, які відрізняються концентрацією дефектів на поверхні кристалів і кількістю осадженої на ній фази WO_3 , а при концентрації $WO_3 = 10$ % мас. одержуються продукти з кристалічною ґраткою рутилу і присутність вольфрам(VI) оксиду не реєструється. Установлено, що каталітична і фотокаталітична активності речовин з концентрацією менше, ніж 10 % мас. знаходяться в лінійних залежностях від зміни їх електропровідності та магнітної сприйнятливості. Здатність продуктів допування виконувати функції фотокаталізаторів і каталізаторів темнових реакцій описується кореляційною залежністю ФКА – КА, яка справджується до тих пір, поки підвищення рівня допування не призводить до одержання продукту з іншою кристалічною структурою та відмітними електрофізичними параметрами, внаслідок чого порушується баланс факторів впливу на фотокаталітичну та каталітичну активності.

Список літератури

1. Крюков А. И. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 69–89.
2. Строук А.Л. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц / А. Л. Строук, А.И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 67–87.
3. Строук А.Л. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц / А. Л. Строук, А.И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 199–218.
4. Кобаса И.М. Материалы на основе TiO_2-WO_3 // Химия и хим. технология. – 2001. – Т.44. – Вып.2. – С.92–95.
5. Mazurkevich Y.S. $TiO_2-Bi_2O_3$ Materials / Y.S. Mazurkevich, I.M. Kobasa // Inorganic materials. – 2002. – Vol. 38, № 5. – P. 522–526.
6. 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.
7. Kobasa I.M. Photocatalysis of Reduction of the Dye Methylene Blue by $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ Nanocomposites / I.M. Kobasa, G.P. Tarasenko // Theoret. and experim. chem. – 2002. – Vol. 38, №4. – S. 255–258.
 8. Kobasa I.M. Products of Ag^+ , Cu^+ and Cu^{2+} Ion Implantation in the Surface of Polycrystalline Cadmium Sulfide as Photocatalysts for the Oxidation–Reduction Reaction of Methylene Blue with Formaldehyde / I.M. Kobasa, G.P. Tarasenko // Theoret. and experim. chem. – 2003. – Vol. 39, №2. – P. 115–118.
 9. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole // Functional Materials. – 2003.–Vol.10, №2. – P.276–280.
 10. Kobasa I.M. Catalytic Electrolysis-Free Copper Deposition Using Dispersions of Titanium Dioxide with Adsorbed Trespassing Metal Ions // Polish J. Chem. – 2004. – Vol.78. – P.117–123.
 11. Kobasa I.M. Semi-Conductive Materials Based on the Titanium Dioxide Doped with Zinc: Catalytic Activity for Copper Deposition and Effect of UV-Irradiation // Polish J. Chem. – 2004. – Vol.78. – P.553–560.
 12. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М. : Мир, 1975. – 396 с.
 13. Арутюнян В.М. Полупроводниковые электроды для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч.1. – Новосибирск : Наука, 1985. – С. 74–102.
 14. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М. : Мир, 1986. – 632 с.

Summary

Kobasa I. M., Tsybalyuk V. V., Panimarchuk O. I.

DEPENDENCE BETWEEN THE PHOTOCATALYTIC, CATALYTIC, MAGNET AND ELECTRIC PROPERTIES OF THE SYSTEM $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$

A series of titanium dioxide products doped with the tungsten (VI) ions have been synthesized and their phase compositions were investigated. It was found that the products with 0,01–5,0 wt % of WO_3 reveal the anatase structure while the products with 10 wt % of the doping agent reveal the rutile structure. It was shown that the dependencies of photocatalytic and catalytic activities, electric conductivity and magnet perceptibility on the doping agent content reveal similar patterns with maximum at the doping agent (WO_3) content 0,01 wt %. Both photocatalytic and catalytic activities are in linear dependence on conductivity and magnet perceptibility. Possible explanations for the character of all the dependencies are proposed.

Key words: titanium dioxide, tungsten (VI) oxide, photocatalytic activity, catalytic activity, conductivity, magnet perceptibility

© Коров'яно О.О., Наконечний І.Й., Щербак Л.П., Фочук П.М., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВИЯВЛЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ УМОВ ВІДПАЛУ НА ДИСЛОКАЦІЙНУ СТРУКТУРУ КРИСТАЛІВ CdTe СЕЛЕКТИВНИМ ТРАВЛЕННЯМ

Проведено вивчення впливу термообробки на дефектну структуру кадмій телуриду методом селективного травлення. Використано травники срібловмісні та на основі хром (VI) оксиду. Методом інфрачервоної мікроскопії досліджено характер вкраплень у кристалах, вплив термообробки на їх міграцію, а також оцінено вплив відпалів на дислокаційну структуру матеріалу методом селективного травлення. Установлено, що міграція вкраплень у кристалах CdTe відбувається за дислокаційним механізмом. Розчинення преципітатів сприяє візуалізації дислокацій на поверхні кристалів селективним травленням. Травники E-Ag₂ та Бісолі – взаємодоповнюючі та найбільш ефективні для (111) зорієнтованих кристалів CdTe.

Ключові слова: кадмію телурид, селективне травлення, дефекти, дислокації.

1. Вступ

Ретельне вивчення дефектної структури напівпровідників важливе для розуміння кореляції між умовами вирощування та густиною дефектів, поліпшення характеристик матеріалу та продуктивності пристроїв на їх основі. Поліпшення властивостей кадмій телуриду шляхом післяростової обробки кристалів – актуальне завдання хімії напівпровідників і напівпровідникової промисловості. З цією метою розробляються серії методик післяростових відпалів кристалів за визначених термодинамічних параметрів (тиску компонента, температури, часу витримки та швидкості охолодження). Для характеристики дислокаційної структури досліджуваних зразків зручний та наочний метод селективного травлення. За цією тематикою опубліковано велику кількість публікацій, серед яких праці [1-9] найбільш ґрунтовні, проаналізовано дію травників різного типу та їх модифікації.

На основі літературних даних у таблиці 1 систематизовано відомості про оптимальний складу селективних травників для CdTe та CdZnTe та характеристики їх дії.

Для Cd(Zn)Te найбільш уживаними за останні 10 років селективними травниками, що гарантовано дають ямки травлення, вважають травники Еверсона [1-5,9] та Іну [1,5,7,10]. У роботі [2] на поверхні (111) монокристалів Cd(Zn)Te селективним травленням травником Еверсона виявлено шість типів пірамідальних ямок травлення. Автори ідентифікують різні типи ямок як результат різних конфігурацій кристалографічної орієнтації поверхні. Зроблено висновок про складність дислокаційної структури матеріалу на

основі Cd(Zn)Te та доцільність подальших більш глибоких досліджень. Автори наголошують на необхідності досліджень механізму взаємозв'язку між типом дислокацій як функції термодинамічних умов їх формування та механізму утворення фігур травлення при взаємодії з травником.

У [5] травленням за Еверсоном на поверхні кристалів Cd(Zn)Te отримано пірамідальні ямки травлення різного типу, серед них є розетки з пірамідальними ямками (центральною ямкою і променями), загальну густину дислокацій у зразках оцінено $2\text{-}4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Зазначено, що хімічний склад злитків також відіграє важливу роль у концентрації ямок травлення, причому, характер ямок відрізняється для CdTe і Cd(Zn)Te.

За результатами інших досліджень [6] травленням за Еверсоном оцінено морфологію поверхні кристалів CdZnTe, збагачених кадмієм чи телуром. На поверхні зразків, збагачених телуром, ямки травлення пірамідальні або октаедричні. На зразках із преципітатами кадмію в місцях преципітатів спостерігаються зіркоподібні скупчення тригональних ямок травлення. Зазначено, що густина дислокацій унаслідок надлишкового розчинення преципітатів у кристалі практично не змінювалася.

Комплексні дослідження фігур селективного травлення за Еверсоном для кристалів Cd(Zn)Te (111), збагачених преципітатами кадмію чи телуру, та їх взаємозв'язок з густиною дислокацій у кристалах проведено у [14]. Автори розрізняють кілька видів ямок травлення, що відповідають вкрапленням кадмію чи телуру, поєднуючи дані оптичної та ІЧ-мікроскопії. Опубліковані мікрофотографії ілюструють вкраплення преципітатів

Селективні травники для CdTe та CdZnTe, ефект травлення поверхні

№, познач.	Автор	Склад травильних композицій	Cd (111)	Te(111)
1. E-Ag1	Inoue [1,5,7,8,10]	10мл (4гK ₂ Cr ₂ O ₇ +20млHNO ₃ +40мл H ₂ O) + 0,5мгAgNO ₃	Δ ямки, дрібні	Великі Δ ямки
2. E-Ag2	Inoue [1,5,7,8,10], 1962	10мл (4гK ₂ Cr ₂ O ₇ +20млHNO ₃ +40млH ₂ O)+ 10мгAgNO ₃	-	Дрібні Δ пірам.
3. N1	Nakagawa 1979 [1,9,10]	3:2:2 HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O	Полірована	ямки
4. M1	Meyers [в 1]	1:1:1 HF: HNO ₃ : лактатна кислота	Сяюча, пощерблена.	Чорне покр.
5. M2	Meyers 1983 [в 1]	1:1:1 HF: HNO ₃ : ацетатна кислота	Матова чорна поверхня	Сяюча поверх.
6. W1	Watson [в 1]	FeCl ₃ + H ₂ O		
7. N1	Fewster and Whiffin 1983 [в 1]	Nakagawa	Ямки	-
8. Ev-Ag	Everson [1-5,10,14]	1:4:20 HF: HCl: лактатна к-та (+ AgNO ₃) 6 мл 48% HF:24 млHNO ₃ :150мл лактатна к-та	Пірамідальні ямки	ямки
9. DSL	Bissoli 2005 [11]	10мл {5мл[20гCrO ₃ :40млH ₂ O]:25млHF}+ 40млH ₂ O	6-променеві розетки	
10. CrO ₃	Інденбаум 1971 [12]	HF+50%CrO ₃ (2:3)	Круглі ямки, 6-променеві розетки	

телуру різної форми в досліджуваних зразках. Густина дислокацій оцінено 10^4 - 10^5 см⁻². Мікрофотографії зразків Cd(Zn)Te, збагачених преципітатами кадмію, після селективного травлення являють собою чіткій малюнок симетричних вкраплень, оточених дислокаційними петлями (подібно до зірчастих розеток [11,13]), що викликані стресом між вкрапленнями та матрицею кристала.

Основною особливістю травників Еверсона, Інденбаум та Біссолі є селективність щодо кристалографічної орієнтації поверхні (111).

Універсальним селективним травником для монокристалів на основі CdTe, що дає ямки травлення на поверхнях усіх кристалографічних орієнтацій, вважають срібловмісний травник Іну (E-Ag1, E-Ag-2) [7,8,10]. У [7] обґрунтовано різні форми ямок травлення залежно від кристалографічного напрямку протравленої поверхні. Отже, травлення дає змогу непрямим методом ідентифікувати кристалографічну орієнтацію зразків.

У [10] досліджено селективне травлення Cd(Zn)Te паралельно травниками Еверсона, Накагава та Іну. Показано, що густина ямок травлення, отриманих дією травників Еверсона і Накагава, практично однакові. Проте картини травлення травником E1 сильно відрізняються, зокрема, густина ямок травлення цього виду у 5-50 разів менша. Зроблено

висновок про селективність до дислокацій різного типу.

Наразі, крім класичних селективних травників, що утворюють пірамідальні ямки травлення, інформативними є травники на основі хром (VI) оксиду [11-13]. Ця серія травників дає круглі ямки травлення на Cd поверхні (111). У праці Біссолі [11] досліджено ефект селективного травлення поверхні (111) зразків CdTe. На низькоомних зразках отримано зіркоподібні картини травлення з дислокаційними променями навколо вкраплень телуру. На високоомних зразках у результаті дії DSL фігури травлення вкраплень телуру не декоруються дислокаційними ямками. Крім того, отримані мікрофотографії поверхні сильно відмінні від аналогічних результатів, отриманих унаслідок травлення в темноті. Травильні композиції з більшим вмістом хром (VI) оксиду запропоновано значно раніше Інденбаум [12]. У [13] опубліковано результати досліджень локальної дефектної структури кристалів CdTe-Ge за використання травника Інденбаум. Отримано дислокаційну розетку поблизу відбитка індентора, подібну до наведеної в [11]. Автори [13] оцінили структуру дислокаційного ансамблю навколо відбитка індентора як нерівноважну, зі спонтанним подовженням дислокацій (α і β).

У [15] оцінено природу термічних ямок травлення. Зафіксовано чотири види ямок травлення на телурувій поверхні (111), і лише два види на кадмієвій. Зроблено висновок, що механізм формування теплових ямок травлення у процесі відпалу пов'язаний з дефектами кристалів, тобто дислокаціями, бар'єром Ломер-Котрела, преципітатами Те, домішками і вкрапленнями Те. Різну поведінку термічних ямок травлення на (111) Те поверхні та (111) Cd поверхні пояснено тим, що дефекти різних поверхонь (111) Cd(Zn)Te можуть сильно відрізнятися.

Отже, селективне травлення – важливе джерело інформації про структуру матеріалу на основі CdTe. Результати опублікованих досліджень указують на відкритість і актуальність цієї теми. Аналіз складу травильних композицій та отриманих результатів приводить до висновку, що найбільш перспективні травники Еверсона, Іну та Інденбаум (або Біссолі). Травник Іну дозволяє непрямым шляхом установити або підтвердити кристалографічний напрям поверхні. Саме цим травником ідентифіковано найбільше видів ямок травлення за різних умов. Проте травлення срібним травником призводить до осідання срібла на поверхні зразка, що перешкоджає подальшим дослідженням. Різні ямки травлення можуть бути пов'язані з різними дефектами та порушеннями в кристалі, а не лише з дислокаціями. Як показано результатами численних досліджень, саме наявність преци-

пітатів різного типу може бути причиною утворення дислокаційних петель, що викликані стресом між вкрапленнями та матрицею кристала. Тому важливо комплексно дослідити високотемпературну міграцію вкраплень у кристалах за різних термодинамічних умов у взаємозв'язку зі зміною густини дислокацій у матеріалі, з наступною ідентифікацією походження ямок селективного травлення. Таку інформацію можна отримати за допомогою травників Інденбаума або Біссолі.

Тому метою роботи було: оцінити експериментально можливості селективного травлення кадмій телуриду за допомогою травників Еверсона, Іну, Біссолі, Інденбаум; запропонувати можливе удосконалення рецептури травильних композицій; дослідити вплив граничних термодинамічних умов циклічних відпалів (температури 700-900 °С, тиск пари кадмію чи телуру) на дефектну структуру CdTe та CdZnTe методом селективного травлення.

2. Експериментальна частина

Для досліджень підготовлено серію попередньо відшліфованих і відполірованих зразків CdTe та CdZnTe, вирощених методом Бріджмена, товщиною 2-2,5 мм. Сортвано кристали, збагачені окремо кадмієм, чи телуром, з кристалографічною орієнтацією (110), (111). Відомості попередніх даних щодо досліджуваних зразків з відповідними умовами відпалу наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Характеристики умов відпалу зразків і вкраплень та картин селективного травлення

№	Шифр зразка	Характеристика включень	Умови відпалу, тривалість 12 год.	Результат селективного травлення
1.	КТ-1а (110)	дрібні, розсіяні	невідпалений	Е-Ag ₂ : трикутні ямки на (110)
2.	КТ-4-88 (110)	Дрібні, неоднорідні пластинчасті	Цикл P(Cd), 900°C, P(Те ₂), 700 °С	Е-Ag ₂ : трикутні ямки на (110) до та після відпалів, термічні ямки травлення
3.	КТ-15-22 (111) Модельне пошкодження	Дрібні симетричні преципітати телуру	Цикл P(Cd), 700°C, P(Те ₂), 700°C	DSL: круглі, симетричні, Е-Ag ₂ : лише після відпалу в атмосфері Те ₂
4.	КТ-15-22 (111)	Дрібні симетричні преципітати телуру	Цикл P(Cd), 700 °С, P(Те ₂), 700 °С	DSL: круглі, симетричні, Е-Ag ₂ : лише після відпалу в атмосфері Те ₂
5.	ОКТ-5 (111)	Несиметричні преципітати Cd, можливі включення SiO ₂	P(Те ₂), 700 °С	Е-Ag ₂ : лише після відпалу в атмосфері Те ₂
6	КЦТ-2° (111)	Включення різної форми та розмірів	Невідпалений	Інденбаум: круглі, симетричні, Е виявляє матову поверхню.

Селективне травлення здійснювали за допомогою серії травників: Іну, Еверсона, Інденбаум, Біссолі (таблиця 1). Ідентифікацію вкраплень у зразках підтверджено шляхом ІЧ-мікроскопії. Для дослідження ямок селективного травлення використано комплексний аналіз даних оптичної та ІЧ-мікроскопії зразків (мікроскоп Leitz). Кореляцію зміни опору зразків унаслідок післяростових відпалів за різних термодинамічних умов оцінено на основі вольт-амперних характеристик відповідних зразків. З метою можливої порівняльної оцінки впливу умов відпалу на густину ростових чи механічних дислокацій у кристалах для одного з досліджуваних зразків створено модельне пошкодження поверхні шляхом наколювання з наступним селективним травленням і аналогічною циклічною термообробкою. Оцінку розмірів ямок травлення здійснено за допомогою програми ImageJ.

3. Результати й обговорення

Попередні дослідження селективного травлення модельних зразків кадмій телуриду травником Еверсона виявилися невдалими, поверхня зразків вкривалася непрозорою плівкою (можливо, кадмій фториду), що перешкоджало подальшим дослідженням. Тому надалі травник Еверсона не використовували. Аналіз праці Стоян з досліджень серії поліруючих і селективних травильних композицій [16] однозначно вказує на перевагу амоній дихромату перед аналогічною сіллю калію. Попередні дослідження селективного травлення на основі травника Іну, у складі якого сіль калію замінено амоній дихроматом із покрупинним уведенням аргентум нітрату з водного розчину, виявили більш відтворювані результати із формуванням чіткіших ямок травлення трикутної форми. Варіюючи концентрацію іонів срібла можна, регулювати швидкість селективного травлення. Відповідно, для подальших досліджень використано травник Іну на основі амоній дихромату, а сіль срібла вводили покрупинно з розчину.

Порівняльні мікрофотографії зразка КТ-1а до та після селективного травлення Е-Ag₂, наведені на рис. 1, ілюструють ямки травлення різної форми для різних кристалографічних поверхонь. Отже, підтверджено інформативність травлення Е-Ag₂ щодо кристалографічної орієнтації зразків.

Для наступної серії зразків КТ-4-88 (110), що містили дрібні пластинчасті вкраплення здійснили 2 серії відпалів в атмосфері кадмію

(900°C), телуру (700°C), а також у вакуумі (900°C) (таблиця 2). Зразок після відпалу у вакуумі виявився оплавленим і непридатним для подальшого травлення. Для інших зразків селективне травлення реалізували на свіжих сколах поверхні (110). Результати селективного травлення Е-Ag першої серії відпалених зразків виявили, що внаслідок відпалу в атмосфері кадмію візуалізуються трикутні ямки травлення двох видів з довжиною ребра 21 мкм та 16 мкм.

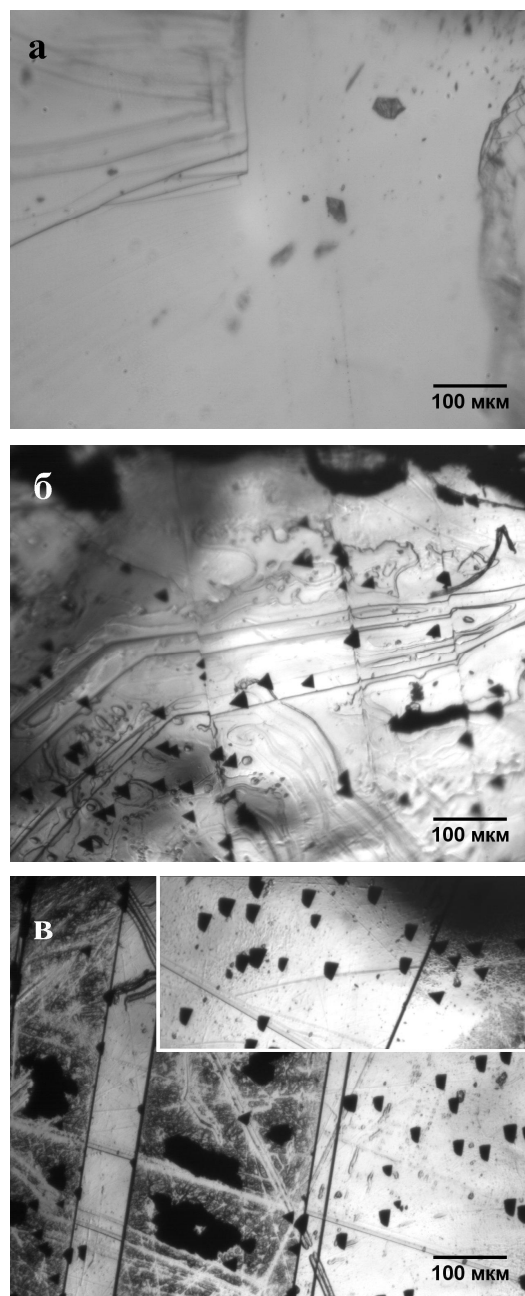


Рис. 1. ІЧ-мікроскопія зразка КТ1А до та після травлення: а) до селективного травлення; б) після травлення (110); в) площини, перпендикулярні до (110)

Проте відповідні невідпалені зразки до селективного травлення виявилися нечутливими. Поодинокі трикутні ямки травлення формувалися при збільшенні часу до 2-х хвилин, лише на межах сколів довжина сторони трикутника сягала 42 мкм.

Результати мікроскопії поверхні зразків після другої серії відпалів наведено на рис. 2. Як видно з рисунка, у всіх випадках візуалізуються трикутні фігури травлення, проте їх форма та розміри дещо різняться, що може бути спричинено зміною дефектної структури зразка.

Наступну серію досліджуваних зразків КТ-15-22 (111), які містили симетричні вкраплення телуру, розподілені у пластині під кутом 60° до поверхні (111), поділено на три групи. Усі три групи досліджуваних пластин піддали послідовному циклічному відпалу в атмосфері кадмію з наступним відпалом в атмосфері телуру (Таблиця 2). Дві пластини протравили попередньо травником Біссолі з метою ідентифікації кадмієвої та телурової поверхонь. Причому на одну з них перед травленням нанесли модельне пошкодження у вигляді наколювання алмазною пірамідкою при навантаженні 10 г з метою створити розетку механічних дислокацій. На іншу пластину

наносили пошкодження безпосередньо перед селективним травленням E-Ag₂.

На рис. 3 наведено мікрофотографії пластини з модельним пошкодженням невідпаленої (а), відпаленої в атмосфері кадмію (б) та після циклічного відпалу в атмосфері телуру (в).

Як видно з рисунка 3, на досліджуваному модельному зразку створено дислокації в зоні зсуву. Темні плями на рис 3 б, в візуалізують наскрізні порушення структури кристала внаслідок відпалу та зменшення товщини пластини.

Зазначимо, що округлі фігури травлення (травник Біссолі) загалом поглиблювалися внаслідок циклічної серії відпалів для всіх досліджуваних зразків, поверхня деформувалася. Але селективне травлення E-Ag₂ виявилося ефективним лише для кристалів після відпалу в атмосфері телуру. Причому фігури термічного травлення, сформовані внаслідок високотемпературної витримки в атмосфері телуру (подібні до результатів [15]), чітко корелюють з фігурами селективного травлення, отриманими для серії цих зразків шляхом травлення E-Ag₂ (рис.4), проте поблизу механічної дислокації на зразках КТ-15-22 після відпалу в атмосфері телуру такі фігури травлення практично відсутні.

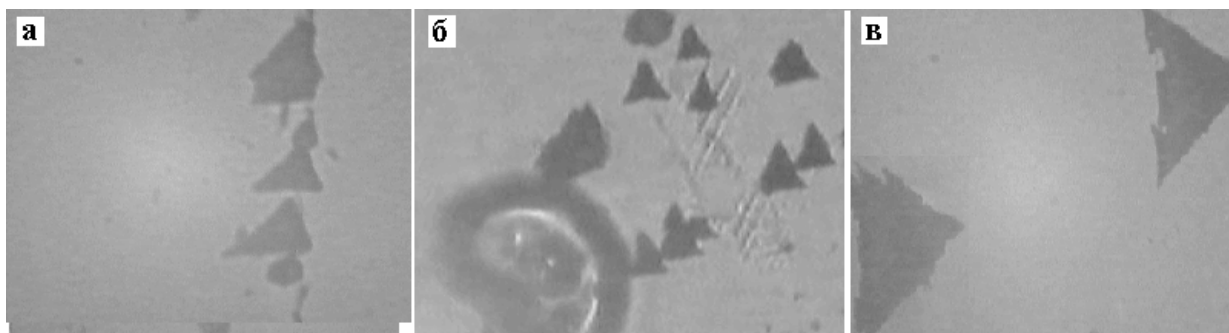


Рис.2. Мікрофотографії поверхні зразка КТ-4-88 (110), протравленого травником E-Ag₂ до та після відпалу: а) до відпалу; б) після відпалу в атмосфері кадмію; в) після відпалу в атмосфері телуру. На рисунках використано різний масштаб з метою кращої візуалізації відмінності у формі фігур травлення

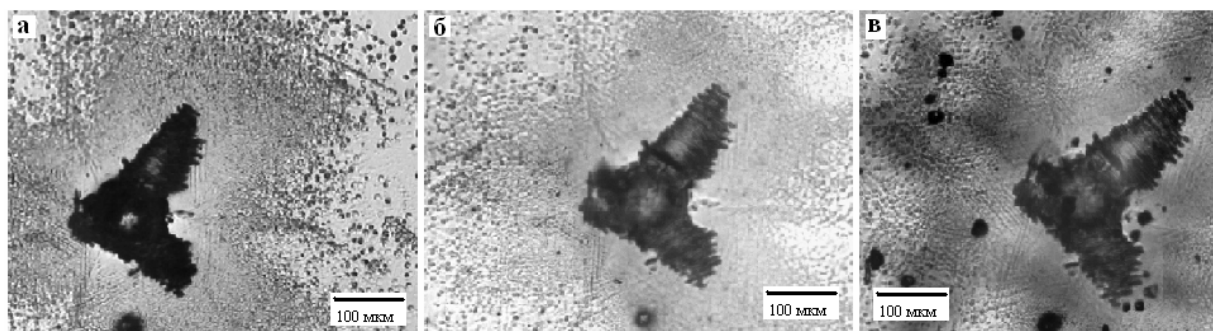


Рис.3. Мікрофотографії модельно пошкодженого зразка КТ-15-22 (111), протравленого травником Біссолі до та після відпалу: а) поверхня зразка до відпалу; б) ІЧ-знімок після відпалу в атмосфері кадмію; в) ІЧ-знімок після відпалу в атмосфері телуру.

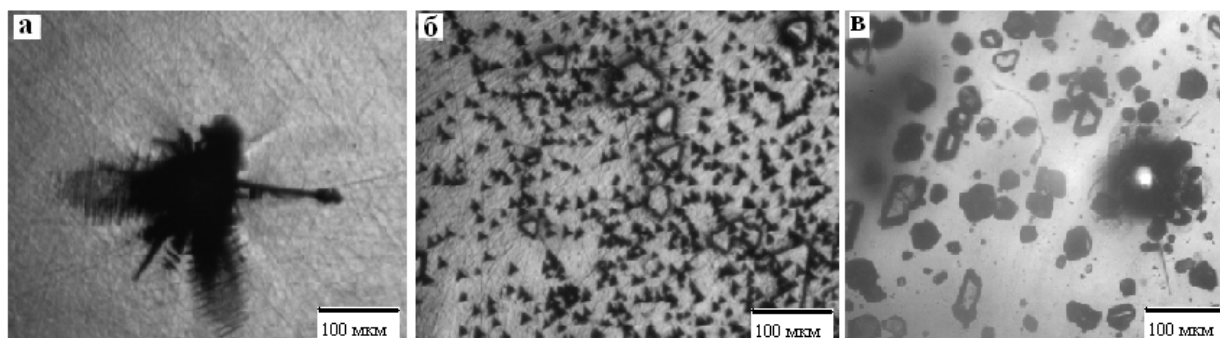


Рис.4. ІЧ-мікрофотографії модельно пошкодженого зразка КТ-15-22 (111) після циклічного відпалу в атмосфері кадмію та телуру: а) поверхня зразка, протравленого E-Ag2 поблизу механічного уколу; б) поверхня зразка, протравленого E-Ag2, віддаленої від механічного уколу; в) фігури термічного травлення на зворотній стороні після відпалу в атмосфері телуру

Дещо інша картина спостерігалася у випадку досліджень зразка ОКТ-5, вирощеного в атмосфері кадмію і, відповідно, із вкрапленнями кадмію, а також, імовірно, крупнішими вкрапленнями SiO_2 . Враховуючи особливості «біографії» кристалу цей зразок відпалювали лише в атмосфері телуру. Після відпалу кристал виявився практично прозорим в ІЧ-світлі, вкраплення не візуалізуються. Проте, на відміну від невідпаленого зразка, після відпалу на поверхні кристала шляхом селективного травлення E-Ag2 формуються чіткі тригональні фігури травлення. Їх розташування рівномірне по всій поверхні зразка, враховуючи місце механічного пошкодження шляхом сколювання перед безпосереднім травленням (рис.5).

Виходячи з попередніх результатів дослідження впливу умов відпалу на структуру фігур селективного травлення, отриманих на зразках кадмій телуриду, відібрано для досліджень кристали CdZnTe (шифр КЦТ-2°(111) відповідно до таблиці 2), які містили вкраплення різного виду (рис. 6, а). Частина б рисунка б ілюструє можливість ідентифікації кадмієвої поверхні (111) кристала селективним травленням на основі травника Інденбаум. Проте ідентифікувати створену модельну дислокаційну петлю після такого травлення не вдалося. Травлення поліруючим травником не дає позитивних результатів, унаслідок чого використання E-Ag для цих зразків неможливе.

Отже, попереднє поліруюче, а також селективне травлення зразків КЦТ-2° виявилось ускладненим унаслідок наявності у них великих вкраплень різного виду. Тому відпал цих зразків не проводили.

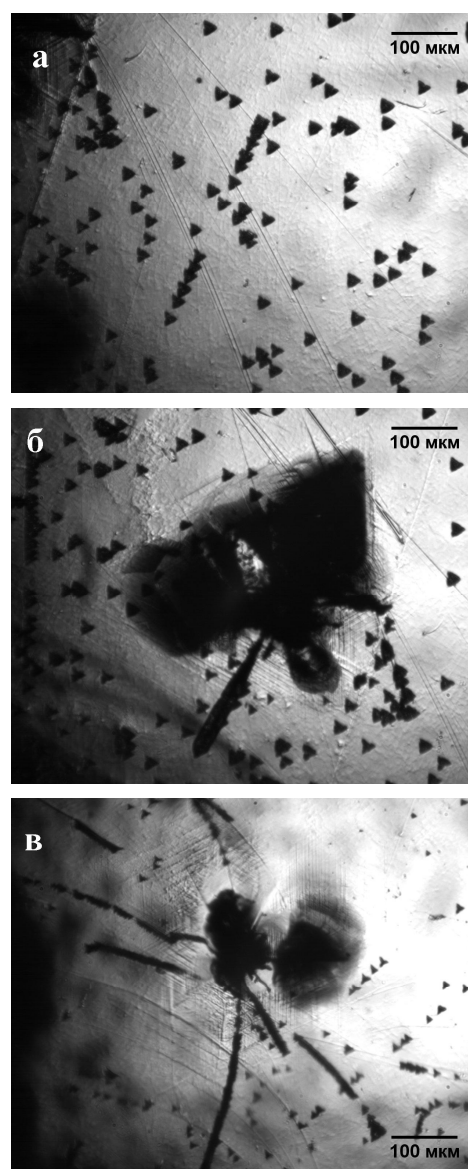


Рис.5. ІЧ-знімок поверхні зразка ОКТ-5(111), протравленого E-Ag2 після відпалу в атмосфері телуру: а) не деформована поверхня, б) Cd-площина поблизу механічного уколу, в) Te-площина поблизу механічного уколу

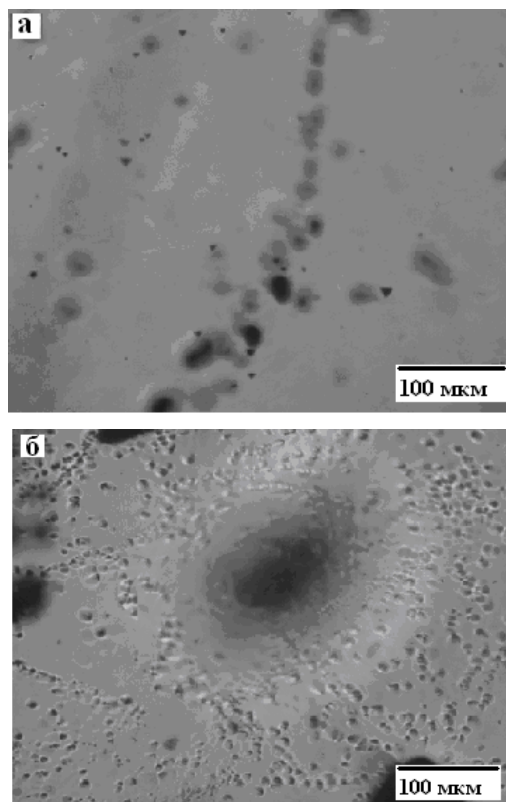


Рис.6. ІЧ-знімок зразка КЦТ-2°(111): а) аналіз вкраплення у кристалі; б) результати селективного травлення травником Інденбаум

4. Заключення

Проведена серія досліджень впливу термодинамічних умов відпалу на дислокаційну структуру CdTe та CdZnTe вказує на тісний взаємозв'язок між дислокаціями та вкрапленнями у кристалах. Ростові дислокації, що формуються під час росту монокристалів, локалізуються навколо включень різного виду, оскільки саме у цих місцях виникають напруження у кристалі, викликані невідповідністю структури вкраплення матриці кристалу [14]. Тому вплив на дислокаційну структуру матеріалу потрібно передбачати у сукупності зі спектром вкраплення у них. Причому міграція вкраплення із можливим їх рівноважним розчиненням і кристалі відбувається за дислокаційним механізмом, унаслідок чого дислокації після розчинення преципітатів легше візуалізуються шляхом селективного травлення, тоді як вкраплення практично зникають. Так, на зразках із вкрапленнями кадмію ямки селективного травлення до відпалу не візуалізуються. Проте після відпалу в атмосфері телуру зразок практично прозорий в ІЧ-світлі, а ямки селективного травлення візуалізуються. Аналогічно на зразках із вкрапленнями телуру ямки селективного

травлення візуалізуються лише після циклічного відпалу кристалів в атмосфері кадмію з наступним відпалом в атмосфері телуру.

Кореляція ямок селективного травлення дією E-Ag₂ із термічними пірамідальними ямками вказує на можливий рух ростових дислокацій до країв зразка, що спричинений його частковою сублімацією в атмосфері телуру. Імовірно, у приповерхневому шарі залишаються надлишкові напруження у кристалах.

Травники Інденбаум і Біссолі дають подібну цінну інформацію про кадмієву чи телурову поверхню (111) зразків, дозволяють ідентифікувати напруження у кристалах, дислокаційні розетки із променями дислокацій різного типу [11-13]. Проте міграція ямок травлення для моделі створених у цій роботі механічних дислокацій не виявлена. Очевидно, що механічні дислокації врівноважуються відносно швидко (за кілька годин), унаслідок чого виявлення їх зміщення після високо-температурних відпалів ускладнене. Для більш повної характеристики впливу після-ростової термообробки на дислокаційну структуру кадмієвого телуриду необхідне проведення подальших системних досліджень.

Список літератури

1. P.D.Brown, K.Durose, G.J.Russel, J.Woods. The Absolute Determination of CdTe Crystal Polarity // J.Cryst. Growth. – 1990. – V. 101. – P. 211-215.
2. X.P. Cui, W.Z. Fang, S.W. Sun, C.J. Zhang, H.L. Xu, J.R. Yang. Characteristics of the dislocations in CdZnTe crystals revealed by etch pits // J.Cryst. Growth. – 2011. – V. 321, N 1. – P. 40-44.
3. W. J. Everson, C. K. Ard, J. L. Sepich, B. E. Dean, G. T. Neugebauer, H. F. Schaake. Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride epitaxy // J. Electron. Mater. – 1995. – V 24, N 5. – P. 505-510.
4. Teague, Lucile C.; Duff, Martine C.; Cadieux, James R.; Soundararajan, Raji; Shick, Charles R.; Lynn, Kelvin G. Characterization of etch pit formation via the Everson-etching method on CdZnTe crystal surfaces from the bulk to the nanoscale // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. – 2010. – V. 652, N 1. – P. 178-182.
5. Cody J. Havrilak, Kelly A. Jones and Kelvin G. Lynn. Etch Pit Density in Single Crystal CdZnTe and CdTe Correlated with Growth

- Parameters//Proc. SPIE. – 2011. – V. 8142. – P. 1-10.
6. F.F. Sheng n, X.P. Cui, S.W. Sun, J.R. Yang . Etch pits of precipitates in CdZnTe crystals on (111) B surface // J.Cryst. Growth. – 2012. – V. 354. – P. 76–80.
 7. M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi. Etch Pits and Polarity in CdTe Crystals // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 34. – P. 2578-2582.
 8. M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, Cd and Te Dislocations in CdTe // J. Appl. Phys.. – 1963. – V. 34. – P. 404.
 9. K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi. Observation of dislocations in CdTe by cathodoluminescence microscopy // J. Appl. Phys. Lett. – 1979. – V. 34, N 9. – P.574-575.
 10. Y. Jianrong , G. Huiming, C. Xinqiang, F. Weizheng, H. Li. Dislocation assessment of CdZnTe by chemical etching on both {111}B and {211}B faces// CdTe. J.Cryst. Growth. – 2002. – V. 234. – P. 337–342.
 11. F. Bissoli, J. L. Weyher, A. Zappettini, M. Zha and L. Zanotti. Revealing of defects in CdTe crystals by DSL etching // Cryst. Res. Technol. – 2005. – V. 40, N 10–11. – P. 1060 – 1063.
 12. Г. Инденбаум Г.И., Бароненкова Р.П., Бойных Н.М. Травление дислокаций в монокристаллах CdTe // Физика и химия обработки материалов. – 1971. – №2. – С.91-96.
 13. Фоменко Л.С. Лубенец С.В., Фейчук П.И., Щербак Л.П. Изучение локальной дефектной структуры кристаллов CdTe-Ge методом микроиндентирования // ФТТ. – 1998. – Т.40, №2. – С.264-268.
 14. F.F. Sheng, X.P.Cui, S.W. Sun, J.R. Yang. Etch pits of precipitates in CdZnTe crystals on (111)B surface // // J.Cryst. Growth.. – 2012. – V. 354. – P. 76–80.
 15. D. Zeng, W. Jie, T. Wang, J. Zhang, G. Zha. Type and formation mechanism of thermal etch pit on annealed (111) CdZnTe surface // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 2896–2899.
 16. Чухненко П.С., Іваніцька В.Г., Томашик З.Ф., Майданик І.М., Томашик В.М., Стратійчук І.Б. Формування полірованої поверхні нелегованого та легovanого елементами IV групи CdTe травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HCl}$ -цитратна кислота // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.13, №1. – С.171-175.

Summary

Korovyanko O. O., Nakonechnyi I. J., Shcherbak L. P. Fochuk P. M.

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

INFLUENCE OF ANNEALING REVEAL ON DISLOCATION STRUCTURE OF THE CdTe CRYSTALS BY SELECTIVE ETCHING

The effect of thermal treatment on the defect structure of cadmium telluride by selective etching was studied. Etchants based on silver ions and chromium (VI) oxide were used. Impurities character in crystals was investigated by infrared microscopy. The effect of thermal treatment influence on impurities migration and dislocation structure of the material was studied by selective etching. It was determined that migration of inclusions in CdTe crystals occurs by dislocation mechanism. Precipitates dissolution is appropriate for dislocations visualization on the crystal surface by selective etching. It is shown that E-Ag₂ and Bissoli etchants are complementary and they are the most effective for (111) oriented CdTe crystals.

Keywords: cadmium telluride, selective etching, defects, dislocations.

© Світовий В.М., Жилияк І.Д., 2014

Уманський національний університет садівництва

ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ЧОРНОЗЕМІ ОПІДЗОЛЕНОМУ ТА ПШЕНИЦІ ОЗИМІЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЕМІСІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ (ICP-AES)

Методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою встановлено вміст сполук кобальту, кадмію, хрому, купруму, арсену, нікелю, плюмбуму, ванадію і цинку в чорноземі опідзоленому та вирощеній на ньому пшениці озимій за тривалої відсутності внесення добрив. Виявлено небезпечність для людини ґрунту за вмістом сполук ванадію. Зерно пшениці озимої, вирощене на чорноземі опідзоленому без застосування добрив, безпечно для людини за вмістом сполук цинку, купруму, кобальту та хрому. Разом з тим, у зерні виявлено перевищення гранично допустимої концентрації сполук арсену та плюмбуму. Враховуючи низьке забезпечення рослин пшениці у фазі колосіння сполуками цинку та купруму, можна прогнозувати, що застосування мікродобрив з цими елементами буде доцільним на чорноземі опідзоленому при вирощуванні пшениці озимої.

Ключові слова: індуктивно зв'язана плазма, важкі метали, ґрунт, пшениця озима.

Доктор Лайнус Полінг, лауреат Нобелівської премії з хімії (1954 р.), стверджував: "Ви можете простежити вплив мінералів при кожному захворюванні або патологічному стані людини" [1]. Ґрунт – це вельми специфічний компонент біосфери, який виступає як природний буфер, що контролює перенесення хімічних елементів і сполук в атмосферу, гідросферу і живі організми. Ґрунт є основним джерелом надходження важких металів і мікроелементів у харчові ланцюги. Тривалість перебування важких металів у ґрунті значно більша, ніж у інших частинах біосфери. З ґрунту хімічні елементи абсорбуються рослинами. Рослини, які з їжею потрапляють у організм людини, перетравлюються і засвоюються разом з мінеральними елементами [2].

Термін «важкі» застосовують для металів, питома маса яких перевищує 5 г/см³, хоча існує й інше визначення, згідно з яким до важких металів належить понад 40 хімічних елементів із атомною масою вище 50 ат. од. Деякі сполуки елементів, незважаючи на відносно високу токсичність, необхідні у мікродозах для нормальної життєдіяльності багатьох рослин і тварин. Приклад цього - сполуки купруму, цинку, кобальту, які належать до числа біологічно активних елементів і завжди містяться в організмі тварин і в рослинах.

Проблемі виявлення сполук важких металів у ґрунті та в рослинах присвячено багато наукових досліджень [2–5]. Однак це питання залишається недостатньо вивченим, зокрема в аспекті безпечності зерна пшениці за вмістом важких металів, що вирощується на чорноземах опідзолених. Введення в практику новітніх експресних методів дослідження елементного складу речовин, зокрема методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою, дає можливість більш об'єктивно вивчити елементний склад ґрунту та рослинних зразків.

Мета цієї роботи - виявити валовий вміст і вміст рухомих форм сполук деяких важких металів у ґрунті та пшениці озимій і встановити безпечність її зерна за вмістом досліджених сполук важких металів за умови тривалої відсутності внесення добрив на чорноземі опідзоленому важкосуглинковому.

Методика експерименту

Досліджували ґрунт і рослини озимої пшениці, що вирощувалася на ділянках дослідної сівозміни Уманського національного університету садівництва, де понад 45 років не вносили добрив. Сівозміна має таке чергування культур: конюшина, озима пшениця, цукрові буряки, кукурудза на зерно, горох, озима пшениця, однорічні трави, озима пше-

ниця, цукрові буряки, ячмінь + конюшина. Ділянки дослідної сівозміни розміщені в Маньківському природно-сільськогосподарському районі Середньо-Дніпровсько-Бузького округу Лісостепової правобережної провінції України. Ґрунт дослідного поля – чорнозем опідзолений важкосуглинковий на лесі. Фізико-хімічні властивості ґрунту: ступінь обмінної кислотності (pH_{KCl}) – 5,3, гідролітична кислотність – 3,32 смоль/кг ґрунту, сума обмінних основ – 31,4 смоль/кг ґрунту, ємність вбирання – 34,7 смоль/кг ґрунту, ступінь насиченості ґрунту основами – 90,5 %. Властивості ґрунту й рельєф дослідного поля за своїми особливостями відповідають ґрунтовим різновидам помірно-континентальної східноєвропейської фації, в межах якої можуть бути розповсюджені отримані в досліді результати.

У наших дослідженнях екстракцію рухомих форм важких металів проводили 0,2 н розчином соляної кислоти за аналогією з методом Кірсанова [6] для визначення рухомих форм фосфору та калію в одній витяжці. Цю витяжку було обрано з огляду на те, що соляна кислота широко використовується як екстрагент рухомих форм елементів з ґрунтів для методу атомно-емісійної спектrometerії з індуктивно зв'язаною плазмою [7–8]. Зрозуміло, що подібну витяжку застосувати доцільно на тих ґрунтах, для яких рекомендовано метод Кірсанова для екстракції рухомих форм фосфору та калію.

Зразки ґрунту відбирали з орного шару (0 – 20 см), висушували до повітряно-сухого стану та подрібнювали до розміру 2 мм. Наважку ґрунту (10 г) заливали 50 мл 0,2 н розчином соляної кислоти та струшували 15 хв. Суспензію фільтрували, а фільтрат використовували безпосередньо для атомно-емісійної спектrometerії з індуктивно зв'язаною плазмою.

Зразки вегетуючих рослин озимої пшениці відбирались у фазі викидання колоса. Повністю відбиралась надземна частина рослини, висушувалась до повіт-

ряно-сухого стану та повністю подрібнювалась до розміру частинок 2 мм. Зерно пшениці збиралось у фазу повної стиглості, висушувалось і подрібнювалось. З підготовлених зразків вегетуючих рослин і зерна відбирались наважки по 10 г та передавались у спеціалізовану лабораторію, де вони проходили специфічну пробопідготовку з використанням азотної кислоти для переведення в розчин, який використовувався для атомно-емісійної спектrometerії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі Shimadzu Multitype ICP Emission Spectrometer. У зв'язку з особливостями налаштування приладу точність визначення елементного складу ґрунтової витяжки була на рівні сотих долей, а рослинних зразків — на рівні десятих долей міліграма.

Результати досліджень та їх обговорення

Сполуки арсену широко розповсюджені у земній корі, в якій міститься близько 3,4 мг/кг арсену [9]. Валові концентрації арсену в ґрунтах різних країн можуть варіюватися від 0,1 до 50 мг/кг ґрунту. Сполуки арсену потрапляють у навколишнє середовище з природних джерел унаслідок вивітрювання порід ґрунту. Однак викиди з антропогенних джерел бувають набагато вищими, порівняно з природними джерелами. Антропогенні джерела сполук арсену включають викиди кольорової металургії, наслідки застосування пестицидів, спалювання вугілля, деревини і відходів. Арсен у ґрунтах, як правило, пов'язаний з глинистою фракцією і гідроксидами заліза та мангану в формі нерозчинних комплексів і є малорухожим. Проте в умовах відновлення сполуки арсену вивільняються з твердої фази, в результаті чого утворюються розчинні рухомі форми арсену, які можуть потрапляти в ґрунтові води або стікати в поверхневі води. Допустима щоденна валова норма надходження в організм людини арсену з їжею становить 0,3 мг/кг маси тіла [10]. Гранично допустима концентрація (далі – ГДК) для валового

вмісту арсену в ґрунті складає 2,0 мг/кг ґрунту [11]. В нашому дослідженні в рухомих сполуках ґрунту виявлено арсену 0,22 мг/кг ґрунту (табл.), що значно нижче ГДК арсену у витяжці соляної кислоти в рухомих сполуках (15 мг/кг ґрунту) [12]. Відповідно до санітарних норм ГДК валового вмісту арсену в зерні становить 0,2 мг/кг сухої речовини [13]. За умов нашого дослідження в зерні пшениці виявлено 1,8 мг/кг валового арсену, що перевищує ГДК у дев'ять разів. Це свідчить про те, що зерно пшениці озимої вирощене за умов проведення дослідження є небезпечним для людини за вмістом сполук арсену.

Сполуки кадмію одні з найтоксичніших. До біомікроелементів сполуки кадмію не належать. Експертами спільної комісії Продовольчої та сільськогосподарської організації при Організації об'єднаних націй і Всесвітньої організації здоров'я встановлений показник тимчасового нешкідливого тижневого вжитку валового кадмію на рівні 7 мкг/кг маси тіла людини [14]. Кадмій належить до числа рідкісних розсіяних елементів, його кларк (відсотковий уміст за масою) в земній корі становить $1,3 \times 10^{-5} \%$. Серед осадових порід найбільш багаті сполуками кадмію глини. У легкосуглинкових лесах степу України валового кадмію знаходили 1,2–4,0 мг/кг [4]. Сполуки кадмію присутні у певних кількостях і в повітрі. Пов'язано це, зокрема, і з тим, що сполуки кадмію у вигляді домішок містяться у вугіллі, і під час спалювання вони потрапляють у атмосферу. При цьому значна їх частина осідає на ґрунт. Збільшенню вмісту сполук кадмію в ґрунті сприяє також використання мінеральних добрив, оскільки майже всі вони містять незначні домішки кадмію.

Вміст рухомих сполук кадмію в досліджуваному ґрунті складає 0,07 мг/кг ґрунту, що є нормою для чорноземних ґрунтів [5]. За градацією вмісту рухомих сполук кадмію ґрунт відноситься до ґрунтів із середнім його вмістом. Тобто не перевищується ГДК кадмію рухомих сполук у ґрунті, яка складає – 1,0 мг/кг

ґрунту. ГДК валового кадмію в зерні встановлено на рівні 0,1 мг/кг сухої речовини [15]. Однак у нашому досліді точність визначення сполук кадмію в рослинних матеріалах не дає змоги оцінити наявність перевищення ГДК у рослинах зразках.

Таблиця

Вміст важких металів у сполуках ґрунту та пшениці озимої, мг/кг

Хімічний елемент	ґрунт:		Пшениця:	
	валовий уміст [17]	рухома форма	зелена маса	зерно
As	не визначалось	0,22	2,6	1,8
Cd	не визначалось	0,07	< 0,3	< 0,3
Co	не визначалось	0,65	< 0,3	< 0,3
Cr	140	0,02	1,5	0,3
Cu	60	2,30	3,0	4,3
Ni	70	2,29	0,7	0,3
Pb	не визначалось	0,25	< 0,3	0,5
V	180	0,33	< 0,3	< 0,3
Zn	210	1,34	8,7	17,6

Рекомендовані норми щоденного надходження валового цинку в організм людини — 11 і 8 мг для чоловіків і жінок відповідно [16]. Кларк цинку в сполуках земної кори за даними різних авторів — 40–200 мг/кг. Валовий уміст цинку в ґрунтах України міститься 20–320 мг/кг ґрунту. Однак, в межах впливу викидів промислових підприємств чорної та кольорової металургії досягає 1200 мг/кг ґрунту [4]. Валовий уміст цинку в досліджуваному ґрунті, визначений нами раніше, становить 210 мг/кг ґрунту [17], що відповідає показникам фонового рівня для чорноземних ґрунтів. Вміст рухомих сполук цинку, екстрагованих кислотами екстрактами, в ґрунтах України може становити 4–20 мг/кг. Зокрема, у витяжку соляної кислоти у чорноземних ґрунтах переходить рухомих сполук цинку близько 0,8–2,0 мг/кг ґрунту. Рухомих сполук цинку в досліджуваних ґрунтах знайдено на рівні 1,34 мг/кг ґрунту, що відповідає низькому забезпеченню ґрунту сполуками цього елемента. Сполуки

цинку є біомікроелементами, необхідними для життя живих об'єктів. Однак, цинк також відносять до важких металів, оскільки при певних концентраціях у сполуках він є токсичним для живих організмів. Виходячи з рівня ГДК сполук цинку [11, 18], вміст його рухомих форм у досліджуваному ґрунті у вісімнадцять разів менший за ГДК (23 мг/кг ґрунту). У зеленій масі пшениці валового цинку виявлено на рівні 8,7 мг/кг сухої речовини. Згідно з градаціями забезпеченості рослин пшениці озимої сполуками цинку їх уміст у досліджуваних рослинах низький [19]. У зерні пшениці озимої виявлено 17,6 мг/кг валового цинку, що не перевищує ГДК (50 мг/кг) [15]. Тому ґрунт і зерно пшениці озимої за умов досліду безпечні для людини за вмістом сполук цинку. Враховуючи низьке забезпечення сполуками цинку рослин пшениці у фазі колосіння, можна прогнозувати, що застосування мікродобрив з цинком буде доцільним на чорноземі опідзоленому під час вирощування пшениці озимої.

Купрум належить до важких металів і розглядається в якості важливого мікроелемента, який після заліза та цинку є третім мікроелементом за валовою масою в організмі людини. Вважається, що організм дорослої людини містить 30–50 мг купруму в сполуках. Оптимальний рівень споживання купруму в сполуках для населення ЄС встановлено у розмірі 1,1 мг/добу для дорослих. Кларк купруму в земній корі за різними даними складає 50–100 мг/кг ґрунту. Валовий уміст купруму в ґрунтах України — 15–100 мг/кг ґрунту, а у межах територій впливу чорної та кольорової металургії його вміст може досягати 2500 мг/кг ґрунту. Ґрунтотворна порода — важкосуглинковий лес містить валового купруму в межах 20–70 мг/кг ґрунту [4]. За умов дослідження валовий уміст купруму в ґрунті становить 60 мг/кг, що є звичайним для даного типу ґрунту. В ґрунтах, не забруднених викидами промисловості, знаходять купрум у рухомих формах, екстрагованих кислими

екстрактами, в межах 0,24–15,5 мг/кг. У чорноземах звичайних на лесі деякі науковці виявили цинку рухомих форм у витяжці соляної кислоти в межах 1,44–1,58 мг/кг [4]. У дослідженому чорноземі опідзоленому купруму рухомих сполук міститься 2,3 мг/кг ґрунту. Це відповідає середній забезпеченості ґрунту сполуками цього елемента. ГДК купруму рухомих форм для ґрунту складає 3,0 мг/кг, а тому можна констатувати, що вміст купруму рухомих сполук не перевищує ГДК. У зеленій масі пшениці озимої на момент викидання колосу валового купруму — 3,0 мг/кг сухої речовини. Такий уміст сполук купруму низький згідно з градаціями забезпеченості рослин пшениці озимої елементами живлення [19]. У зерні пшениці озимої валовий уміст купруму (4,3 мг/кг сухої речовини) не перевищує встановленої ГДК (10 мг/кг) [15]. Це свідчить, що ґрунт і зерно пшениці озимої безпечні для людини за вмістом сполук купруму. Враховуючи низький валовий уміст сполук купруму в зеленій масі пшениці озимої, можна прогнозувати доцільність застосування мікродобрив із сполуками купруму при її вирощуванні за умов досліду.

Розрахункова норма безпечного для людини споживання сполук кобальту з їжею, в перерахунку на валовий кобальт, становить 5–40 мкг/день. Кларк валового кобальту в земній корі — 20–100 мг/кг. У ґрунтах валовий уміст кобальту коливається в межах 1,0–60 мг/кг ґрунту. Важкосуглинкові леси містять валового кобальту зазвичай у межах 15–60 мг/кг ґрунту [4]. Для забезпечення належного рівня годівлі тварин за вмістом сполук кобальту в кормах для ґрунту повинні містити 13–30 мг/кг валового кобальту [20]. Вміст кобальту рухомих сполук у ґрунтах України на незабруднених територіях складає 0,005–3,69 мг/кг ґрунту. В чорноземах типових на лесах уміст кобальту рухомих сполук у витяжці соляної кислоти виявляють на рівні 0,6–1,1 мг/кг. Уміст кобальту рухомих сполук у ґрунті досліджуваних нами

дослідних ділянок – 0,65 мг/кг, що в 10 разів менше за рівень ГДК. Такий уміст відповідає середній забезпеченості ґрунтів рухомими сполуками кобальту. В зеленій масі рослин оптимальним вважається валовий уміст кобальту на рівні 0,2–0,3 мг/кг сухої речовини [19]. Максимально допустимий рівень вмісту валового кобальту в кормах для сільськогосподарських тварин складає – 1 мг/кг. За літературними даними вміст валового кобальту у зерні пшениці озимої змінюється в межах 0,53–1,06 мг/кг. Зазначимо, що ГДК для цього показника в зерні пшениці поки не встановлено [21]. У наших дослідженнях показники вмісту сполук кобальту в рослинах знаходяться на рівні точності визначення. Тому зробити об'єктивний висновок про забезпеченість рослин сполуками кобальту неможливо, однак можна стверджувати, що рослини пшениці озимої не забруднені сполуками кобальту, і їх уміст не перевищує оптимального рівня.

У навколишньому середовищі хром у сполуках зазвичай перебуває в ступені окислення +3. Шестивалентний хром зустрічається дуже рідко і майже завжди це пов'язано з діяльністю людини. Безпечною добовою нормою споживання для людини вважається 30–100 мкг валового хрому [16]. Кларк хрому в сполуках земної кори оцінюють у межах 80–300 мг/кг. Валовий уміст хрому в ґрунтах України коливається від 20 до 180 мг/кг ґрунту, досягаючи в межах територій хімічної промисловості Черкаської області до 280 мг/кг ґрунту. У досліджуваному чорноземі опідзоленому валовий уміст хрому становить 140 мг/кг ґрунту. Рухомих форм цього елемента знайдено на рівні 0,02 мг/кг ґрунту, а ГДК вмісту в ґрунті хрому рухомих сполук складає 6,0 мг/кг. Науковцями відмічено, що валовий уміст хрому в зерні пшениці озимої може бути в межах 0,35–1,12 мг/кг сухої речовини [21]. У нашому випадку в зерні пшениці озимої валовий уміст хрому був на рівні 0,3 мг/кг сухої речовини, що нижче за ГДК (0,5 мг/кг сухої речовини).

Тому ґрунт та зерно пшениці, вирощене на ньому за умов досліду, є безпечними за вмістом сполук хрому.

Споживання людиною валового нікелю з продуктами харчування в середньому становить близько 150 мкг/день, але може досягати 900 мкг/день. У Європейському Союзі на даний час не встановлені добові дієтичні потреби споживання сполук нікелю для людини [16]. Кларк валового нікелю в сполуках земної кори за різними оцінками — 60–200 мг/кг. Валового нікелю в ґрунтах України — 10–80 мг/кг ґрунту. Рухомих сполук нікелю в ґрунтах виявляють на рівні 0,44–3,77 мг/кг ґрунту й, зокрема, в чорноземах типових на лесі – 2,16–3,52 мг/кг [4]. Досліджуваний ґрунт за вмістом нікелю рухомих сполук (2,29 мг/кг ґрунту) згідно з градаціями можна віднести до ґрунтів з високим вмістом рухомих сполук нікелю. У зерні пшениці озимої валового нікелю виявляли до 1,0 мг/кг сухої речовини [21]. У умовах нашого досліду зерно пшениці озимої містить 0,3 мг/кг валового нікелю, що нижче ГДК (0,5 мг/кг сухої речовини). Тому можна стверджувати, що досліджене зерно пшениці озимої безпечно за вмістом сполук нікелю.

Валового плюмбуму в харчовому раціоні дорослих жителів України міститься в середньому 165 мкг на добу [22]. Всесвітня організація охорони здоров'я встановила, що 300 мкг валового плюмбуму є граничною допустимою межею його вживання за добу для дорослих. Кларк плюмбуму в сполуках земної кори оцінюється в 12–20 мг/кг. Валовий вміст плюмбуму в ґрунтах України становить 20–100 мг/кг ґрунту. Лесовидний суглинок, що є ґрунтоутворюючою породою для чорноземів опідзолених, містить 10–25 мг/кг валового плюмбуму [4]. Плюмбуму в рухомих сполуках у ґрунтах України знаходиться в межах 0,2–3,0 мг/кг ґрунту. Вміст плюмбуму рухомих сполук у дослідженому ґрунті на рівні 0,25 мг/кг ґрунту дає підстави віднести його до ґрунту з низьким вмістом цього елемента. У зерні

пшениці озимої валового плюмбуму виявляли до 0,83 мг/кг сухої речовини [21]. В умовах нашого дослідження зерно пшениці озимої містить валового плюмбуму 0,5 мг/кг сухої речовини, тобто на рівні ГДК (0,5 мг/кг), яке передбачено державним стандартом [15]. Однак, наказом Головного державного санітарного лікаря України [23] введено норму максимально допустимого рівня для валового плюмбуму в зерні продовольчої пшениці на рівні 0,2 мг/кг сухої речовини, що відповідає нормам, прийнятим у Європейському Союзі [24]. Виходячи з цього, в зерні пшениці, вирощеному за умов дослідження, вміст сполук плюмбуму перевищує максимально допустимий рівень.

Валового ванадію в сполуках земної кори – $1,6 \cdot 10^{-2} \%$ по масі. Він входить до складу близько 70 мінералів, але у вільному вигляді не зустрічається. У його сполуках він утворює різні стани окислення, найбільш поширеними з яких є +3, +4 і +5. Споживання людиною валового ванадію зі звичайною їжею становить близько 10–20 мкг/добу [16]. Вважається, що безпечний рівень споживання валового ванадію — до 1,8 мг/добу для дорослих [25]. Окремі дослідники стверджують, що наявних даних недостатньо для встановлення безпечного верхнього рівня добового споживання ванадію людиною. Валовий вміст ванадію у ґрунтах України варіює від 49, у дерново-боровому ґрунті, до 210 мг/кг ґрунту, у чорноземі звичайному [26]. Уміст валового ванадію в досліджуваному ґрунті складає 180 мг/кг ґрунту, що перевищує ГДК валового вмісту цього елемента в ґрунті (150 мг/кг ґрунту). Уміст рухомих форм ванадію в витяжці соляної кислоти в ґрунтах України змінюється від 3, у чорноземі звичайному, до 20 мг/кг ґрунту, у заплавному лучно-лісовому ґрунті [26]. За умов дослідження рухомого ванадію виявлено на рівні 0,33 мг/кг ґрунту. Цей показник значно нижчий за середній вміст ванадію рухомих сполук у чорноземних ґрунтах. Виявлення причин такого явища потребує подальших досліджень. Перед-

бачається, що валового ванадію необхідно рослинам у незначних кількостях – не більше 2 мкг/кг сухої речовини [27]. Відомо, що валовий вміст ванадію в зерні ячменю і гороху складає 0,08 мг/кг сухої маси, у зерні вівса — 0,05 мг/кг, у зерні пшениці — 0,06 мг/кг [28]. Беручи до уваги, що за умов нашого дослідження рівень валового вмісту ванадію у рослинних зразках нижчий від рівня точності визначення ванадію приладом, зробити об'єктивну оцінку щодо вмісту сполук ванадію в зеленій масі та зерні озимої пшениці неможливо.

Висновки

За умов тривалої відсутності внесення добрив (понад 45 років) валовий вміст і вміст рухомих сполук арсену, кадмію, цинку, купруму, кобальту, хрому та плюмбуму в чорноземі опідзоленому не перевищує ГДК. Незначне її перевищення встановлено стосовно валового вмісту сполук ванадію.

Зерно пшениці озимої, вирощене на чорноземі опідзоленому без застосування добрив, безпечно для людини за вмістом сполук цинку, купруму, кобальту та хрому. Викликає занепокоєння перевищення гранично допустимої концентрації в ньому сполук арсену та плюмбуму. Для встановлення причин такого явища необхідні подальші дослідження.

Низький рівень забезпечення цинком та купрумом у фазі колосіння озимої пшениці, вирощеної на чорноземі опідзоленому, який більше 45-ти років не удобрювався, дає підстави рекомендувати вносити їх у вигляді мікродобрив.

Список літератури

1. Thomas H. Linus Pauling and the Chemistry of Life / H. Thomas. – New York: Oxford U. P., 1998. – 144 p.
2. The Role of Food and Nutrition System Approaches in Tackling Hidden Hunger / Francesco B. [et al.] // Int. J. Env. Res. Public. Health. – 2011. – Vol. 8(2). – P. 358–373.
3. William D. Middleton. Identification of Activity Areas by Multi-element Charac-

- terization of Sediments from Modern and Archaeological House Floors Using Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectroscopy / William D. Middleton and T. Douglas Price // *J. of Arch. S.* – 1996. – № 23. – P. 673–687.
4. Жовинский Э. Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И. В. Кураева. – К.: Наукова думка, 2002. – 213 с.
 5. Пильгук О. Н. Экологическая оценка состояния кадмия в системе «почва-растение» в условиях семипалатинского Прииртышья: автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.16.– Экология / О. Н. Пильгук. – Новосибирск, 2005. – 24 с.
 6. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО: ГОСТ 26207-91. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 6 с.
 7. Soil Sampling and Methods of Analysis/ Edited by M.R. Carter, E.G. Gregorich. – Abingdon: CRC Press Taylor & Francis Group. – 2006. – 198 p.
 8. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments / Okoro HK [et al] // *Scient. reports.* – 2012. – Vol. 1(3). – P. 1–9.
 9. Wedepohl, K.H. Chemical-Composition and Fractionation of the Continental-Crust // *Geol. Run.* – 1991. – Vol. 80(2). – P. 207–223.
 10. Soil Guideline Values for inorganic arsenic in soil: Science Report SC050021 / I. Martin [et al.]. – Bristol: Envir. Agency, 2009. – 11 p.
 11. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы: ГН 2.1.7.2041–06 // Бюл. норм. актов федер. орг. исполн. власти. – 2006. – № 10.
 12. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Х. Чулджиян и др. // Экологическая конференция. – Братислава, 1988. – Вып 1. – С. 5–24.
 13. СанПиН 42-123–4089–86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. – М.: МЗ СССР, 1970. – 6 с.
 14. International Programme on Chemical Safety: Cadmium. – Geneva: WHO, 2010. – 4 p.
 15. Пшеница. Технические условия: ДСТУ 3768–04. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 6 с.
 16. Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals / *Scien. Com. on Food Scien. Eur.* – Parma: FSA, 2006. – 480 p.
 17. Світовий В.М. Дослідження хімічних та фізико-хімічних змін органо-мінеральних дисперсних систем чорноземного ґрунту за тривалого впливу внесених добрив // Біоресурси та природокористування. – 2013. – Том 5. – № 3–4. – С. 69–74.
 18. Охрана природы. Почва. Термины и определения химического загрязнения: ГОСТ 17.4.1.03–84. – М.: ГСНТИ, 1984. – 5 с.
 19. Церлинг В.В. Диагностика питания сельскохозяйственных культур: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1990. – 235 с.
 20. Cobalt and inorganic cobalt compounds / prepared by James H. Kim [et al.]. – Geneva: WHO, 2006. – 89 p.
 21. Содержание тяжелых металлов в агроэкосистемах фоновых территорий Орловской области // Е.А. Кузнецова и др. // Фунд. и прикладные аспекты создания биосф.: матер. междунауч. научнотехн. интернет-конф. – Орел: Госунив. – УНПК, 2010. – С. 35–40.
 22. Смоляр В.І. Свинець в харчових продуктах і раціонах / В.І. Смоляр, Г.І. Петрашенко // Проблеми харчування. – 2007. – №4. – С. 13.
 23. Про затвердження значення гігієнічного нормативу вмісту свинцю (Pb) в зерні продовольчої пшениці: Постанова / МОЗ, Держ. сан.-епід. служба, Голов. держ. сан. лікар Укр. 24.09.2010. – № 30.
 24. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs No 1881/2006 / Com. Reg. (EC) // *Offic. J. of the Europ. Un.* – 2006.
 25. Report on safe upper levels for vitamins and minerals. – London: EGVM, 2003. – P. 246–252.
 26. Геохимия ванадия в почвах лесных экосистем Присамарья Днепропетровского / Н. Н. Цветкова та ін. // Вісник Дніпропетр. унів.: Біологія. Екологія. – 2012. – Вип. 20. – Т. 2. – С. 95–100.
 27. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: Перевод с английского / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
 28. Герасименко В.Т. Тяжелые металлы в сельскохозяйственных растениях фоновых зон лесостепи УССР // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М.: изд. МГУ, 1980. – С. 68–69.

Summary

Svitovyy V.M., Zhilyak I.D.

RESEARCH OF CONTENTS OF HEAVY METALS IN THE BLACK SOIL AND WHEAT OF WINTER-ANNUAL USING THE METHOD INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-AES)

The method of inductively coupled plasma set cobalt, cadmium, chromium, copper, arsenic, nickel, plumbum, vanadium and zinc in black soil and winter wheat by prolonged absence of fertilization. The soil has a high content of vanadium. Crop of winter wheat grown on black soil without fertilizer is safe for a person by the content of zinc, copper, cobalt and chromium. Arsenic and plumbum content in the grain exceeds the maximum allowable concentration. Due to low contents of the zinc and copper in plants wheat can be predicted that the use of fertilizers with these elements will have the effectiveness when growing winter wheat.

Key words: inductively coupled plasma, heavy metals, soil, winter wheat.