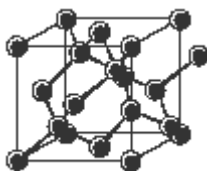


**Міністерство освіти і науки України
Житомирський державний університет імені Івана Франка**

**МАТЕРІАЛИ
ЧЕТВЕРТОЇ РЕГІОНАЛЬНОЇ
НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**ЖИТОМИРСЬКІ
ХІМІЧНІ
ЧИТАННЯ**

2014



**23 квітня 2014 року
м. Житомир**

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка

від 24 жовтня 2014 року. Протокол № 3 .

Матеріали IV регіональної науково-практичної конференції
«Житомирські хімічні читання – 2014». –Житомир: ЖДУ, 2014. – 49 с.

23 квітня 2014 року в Житомирському державному університеті імені Івана Франка відбулась четверта регіональна науково-практична конференція «Житомирські хімічні читання – 2014».

У збірці опубліковані наукові результати досліджень, виконаних у навчальних закладах Житомира та інститутах Національної академії наук України в галузях загальної, неорганічної, органічної хімії та хімії високомолекулярних сполук.

Рецензенти: проректор з наукової роботи Житомирського університету імені Івана Франка,
д.п.н., професор Сейко Н.А.

завідувач кафедри хімії Житомирського національного агроєкологічного університету,
д.п.н., професор Заблоцька О.С.

доцент кафедри хімії Житомирського національного агроєкологічного університету, к.х.н. Кураченко Н.М.

Адреса редколегії: 10008, м. Житомир, вул. Пушкінська, 42,
природничий факультет, кафедра хімії

I. Загальна і неорганічна хімія

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СОКИРНИЦЬКОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ ТА САПОНІТУ, МОДИФІКОВАНИХ ХІТОЗАНОМ ЩОДО КАТІОНІВ Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Fe(II)

Кичкирук О.Ю., Закусило І.А., Амрахова І.В., Колесник Т.О.
Житомирський державний університет імені Івана Франка

До нових сорбентів на основі природних мінералів останніми роками спостерігається стійкий інтерес науковців і практиків. Широко використовуються сорбенти, одержані шляхом хімічного або фізичного прищеплення лігандів із різноманітними адсорбційними властивостями.

Сокирницький кліноптилоліт належить до низькокремнієвих кліноптилолітів, які характеризуються домінуванням в обмінному комплексі йонів кальцію та високим вмістом йонів калію. За хімічним складом сокирницький кліноптилоліт відноситься до натрієво-калієвих цеолітів. Кристалохімічна формула кліноптилоліту $(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Сапоніт (від лат. – мильний камінь) мінерал з підкласу шаруватих силікатів, групи монтморилоніту. Сапоніт є унікальним різновидом великого поняття «бентоніт», з високим вмістом магнію (до 12%). Хімічний склад: $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Сапоніт – природний сорбент, володіє високими адсорбційними, іонообмінними, каталітичними та сорбційними властивостями.

Хітозан—аміноцукор, похідна лінійного полісахариду, макромолекули якого складаються із випадково зв'язаних β-(1-4) D-глюкозамінних ланок і N-ацетил-D-глюкозаміну. Одним із джерел отримання хітозану є панцирі ракоподібних. Хітозан погано розчинний у воді. У розчинному вигляді хітозан володіє достатнім сорбуючим ефектом.

Молекула хітозану містить в собі велику кількість вільних аміногруп, що дозволяє йому зв'язувати гідроген-іони і набувати надлишкового позитивного заряду. Звідси і властивість хітозану як хорошого катіоніту. Це також пояснює здатність хітозану зв'язувати і міцно утримувати йони різних металів. вільні аміногрупи і визначають комплексотвірні властивості хітозану.

Він може утримувати в своїй структурі розчинник, а також розчинені в ньому речовини. Через ефект молекулярного сита і гідрофобних взаємодій, хітозан також може зв'язувати молекули вуглеводів та жирів

У композитах кремнезем-хітозан властивості неорганічної матриці можуть доповнюватися цінними характеристиками органічного полімеру. Зокрема, хітозан має хорошу біосумісність, високу адгезію до поверхні, широкий діапазон рН-стійкості, здатність до біодеградації, нетоксичність, виражені комплексотвірні властивості. В свою чергу, кремнеземи характеризуються строго визначеною

питомою поверхнею, конкретним діапазоном пор, стійкістю в кислому середовищі, прийнятною кінетикою перебігу адсорбційних процесів, термостійкістю.

На підставі таких даних було досліджено адсорбційні властивості просочених хітозаном природних мінералів щодо катіонів важких металів. Зокрема, встановлено, що сорбційна рівновага між сорбентом і розчином настає через 20-30 хв взаємодії. Дослідження впливу кислотності розчину на ступінь вилучення катіонів показало, що найкраще сорбуються всі катіони на обох сорбентах з нейтральних або слаболужних розчинів (рН=7 і 8,02). Побудовано ізотерми адсорбції катіонів металів на модифікованих адсорбентах і встановлено ступінь сорбції для кожного катіону.

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ МАКСИМАЛЬНОГО ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ Co^{2+} , Mn^{2+} З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД рН СЕРЕДОВИЩА МАГНІТОЧУТЛИВИМИ КОМПОЗИТАМИ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ – АПС, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$

*Камінський О.М.¹, Кусяк Н.В.¹, Хандрика Н.П.¹, Андросук В.В.¹, Подзюбанчук І.О.¹,
Чайка М.В.¹, Волошенюк О.О.¹, Стефаненко В.П.¹,
Петрановська А.Л.², Туранська С.П.², Горбик П.П.².*

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка,
e-mail: alexkamin@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка, e-mail: gorbyk@isc.gov.ua

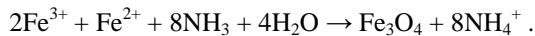
Явище адсорбції складає основу багатьох способів розділення речовин, заснованих на вибіркового концентруванню компонентів газової або рідкої фази на поверхні твердотілого адсорбенту [1]. Вказаний метод є ефективним у багатьох випадках, а особливо в тих, коли інші технології розділення, наприклад із застосуванням перегонки, систем абсорбції або мембранних технологій, є не ефективними, або економічно не вигідними. Тому завдання вдосконалення відомих та вивчення нових адсорбційних процесів набуває усе більш важливого значення при створенні сучасних інноваційних технологій, вирішенні проблем захисту довкілля тощо та відкриває нові можливості їх використання.

Серед великої кількості адсорбентів актуальності набувають ті матеріали, які одночасно поєднують в собі декілька цікавих властивостей. Серед таких речовин достойне місце посідає магнетит та композити на його основі, які мають добре розвинуту поверхню, що сприяє проходженню адсорбції різних речовин, в тому числі, важких металів, а з іншого боку – магнетит та композити на його основі володіють високою біосумісністю та значними магнітними характеристиками [2].

Метою даної роботи є: синтез магніточутливих нанокompозитів на основі магнетиту, встановлення залежності максимального вилучення катіонів Co^{2+} та Mn^{2+}

з водних розчинів від рН – середовища синтезованими нанокompозитами Fe₃O₄/γ – АПС, Fe₃O₄/ДМСК та Fe₃O₄/ГА

Синтез магнетиту [1] здійснювали співосадженням солей Феруму згідно реакції:

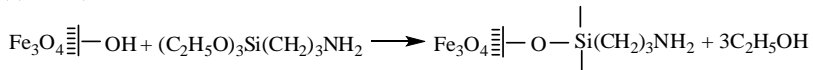


Одержаний золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою.

Питома поверхня синтезованого магнетиту складала $S = 90 - 180 \text{ м}^2/\text{г}$ (визначено по тепловій десорбції аргону). Методами рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07) ідентифіковано фазу Fe₃O₄. Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3 – 24 нм і еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно.

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту γ – амінопропілтриетоксисиланом (γ – АПТЕС) здійснено рідинофазним методом у толуолі за методикою [2].

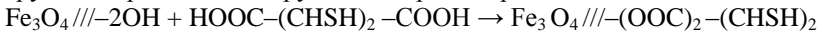
В результаті модифікування поверхня магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ-амінопропільних груп. Відбувається реакція поліконденсації:



На поверхні магнетиту формується полімерне покриття Si-O-Si з високим ступенем полімеризації, яке, у свою чергу, може надалі бути використане для надання магнітним носіям певних хімічних або біохімічних властивостей, а також виготовлення магнітокерованих адсорбентів.

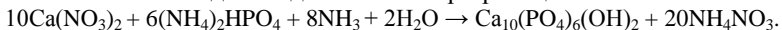
Модифікування поверхні наночастинок магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою (ДМСК) проводили шляхом суспендування наважки (50 мг) частинок магнетиту у толуолі (20 мл) з такою ж кількістю ДМСК, розчиненою у 20 мл диметилсульфоксиді (ДМСО). Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 24 годин. Отриману реакційну суміш відцентругували, осад промивали етанолом та дистильованою водою.

ДМСК приєднується до магнетиту шляхом утворення зв'язку карбоксильної групи з гідроксильною групою поверхні за реакцією:



ДМСК формує стабільне покриття, подальша стабілізація лігандної оболонки досягається при утворенні міжмолекулярних дисульфідних зв'язків між ланцюгами лігандів при умовах омивання. Міжмолекулярні дисульфідні зв'язки поверхнево зв'язаної ДМСК підвищують стабільність покриття. Одержаний водний золь наночастинок, покритих ДМСК є стабільним у широких межах рН (3-11), у фосфатних буферних системах без агрегації.

Покриття гідроксоапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту одержували золь-гель методом згідно стехіометрії реакції:



Для проведення реакції окремо готували два водних розчини: 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Обидва розчини доводили до рН=11 15-% NH_4OH . Наважку Fe_3O_4 поміщали у розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, до якого поступово додавали при інтенсивному перемішуванні розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В результаті реакції утворюється об'ємний осад. Після додавання всього об'єму $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, реакційну суміш перемішували ще протягом 1 години при нагріванні до 100 °С та залишили на 24 години. Утворений наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ промивали дистильованою водою до нейтрального рН та відділяли за допомогою постійного магніту. Для одержання нанодисперсного матеріалу продукт реакції обробляли ультразвуком двічі, з перервою 5 – 10 хв., протягом 5 хв.

Для синтезу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ необхідну кількість компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення Са:Р було в межах 1,67:1,75 при надлишку аміаку (рН=11).

Для підтвердження утворення на поверхні відповідних зв'язків синтезовані нами композити $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ – АПС, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ були досліджені методами ІЧ - Фур'є спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Для побудови залежності ступеня вилучення катіонів відповідних металів від рН середовища поверхнями синтезованих наноккомпозитів ми готували розчини відповідних іонів з концентрацією 50 мг/л кожен із ампул ГСЗ та доводили до мітки в мірній колбі на 50 мл відповідним стандартним розчином для рН-метрії.

Для досліджень були використані стандартні розчини для рН-метрії з діапазоном рН від 1 до 12 об'ємом 1 л кожного розчину.

Наважки сорбентів (0,03 г) заливали приготвленим розчином катіону металу з попередньо визначеним значенням рН (іономір І – 160 М) об'ємом 5 мл і струшували протягом трьох годин на шейкері. Кількість адсорбованої речовини на поверхні наноккомпозитів визначали вимірюванням концентрації відповідних іонів важких металів контактних розчинів до та після адсорбції методом атомно – адсорбційної спектроскопії при довжинах хвиль 240,7 нм для Co^{2+} та 279,5 нм для Mn^{2+} відповідно.

Ємність сорбенту A (мг/г) розраховували за формулою: $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$

Ступінь вилучення R , % визначали за формулою:

$R, \% = [(C_0 - C_{\text{ривн.}}) / C_0] \cdot 100.$

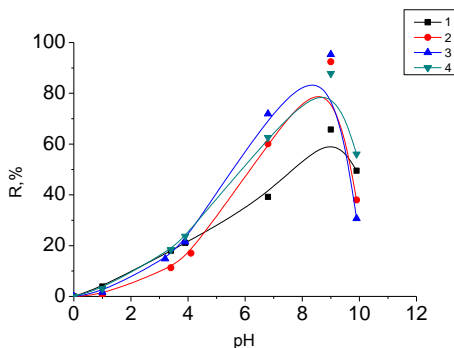
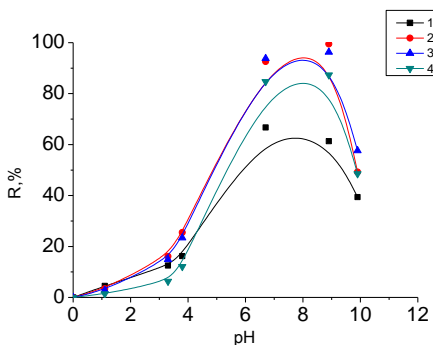


Рис.1. Графік залежності ступеня вилучення катіонів Mn^{2+} поверхнею Fe_3O_4 (1), $Fe_3O_4/ГА$ (2), Fe_3O_4/γ -АПС (3), $Fe_3O_4/ДМСК$ (4) від рН середовища

Рис.2. Графік залежності ступеня вилучення катіонів Co^{2+} поверхнею Fe_3O_4 (1), $Fe_3O_4/ГА$ (2), Fe_3O_4/γ -АПС (3), $Fe_3O_4/ДМСК$ (4) від рН середовища

Основна частина йонів адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними. Як видно з Рис.1., ступінь вилучення (R, %) катіону Mn^{2+} поверхнею магнетиту R = 66,7 %, а A = 5,4 мг/г при рН = 6,7. Найкраще вилучення катіонів Mn^{2+} із розчинів відбувається при рН 6,7 – 8,9 нанокompозитом Fe_3O_4/γ -АПС, де R = 96,3 %, A = 7,8 мг/г (таблиця 1.)

Як видно з Рис.2., ступінь вилучення (R, %) катіону Co^{2+} поверхнею магнетиту R = 67,5 %, а A = 5,2 мг/г при рН = 9,0. Найкраще вилучення катіонів Co^{2+} із розчинів відбувається при рН 8,5 – 9,0 нанокompозитом Fe_3O_4/γ -АПС, де R = 95,3 %, A = 7,6 мг/г (таблиця 1.)

Таблиця 1.

Зведені дані щодо залежності ступеня вилучення катіонів Mn^{2+} та Co^{2+} з водних розчинів від рН середовища магніточутливими композитами

Катіон Композит	Mn^{2+}			Co^{2+}		
	рН	R, %	A, мг/г	рН	R, %	A, мг/г
Fe_3O_4	6,7	66,7	5,4	9,0	67,5	5,2
$Fe_3O_4/ГА$	8,9	99,5	8,1	9,0	92,4	7,3
Fe_3O_4/γ -АПС	8,9	96,3	7,8	9,0	95,3	7,6
$Fe_3O_4/ДМСК$	8,9	87,3	7,5	9,0	87,8	7,0

Наведені результати свідчать про перспективність використання нанорозмірного магнетиту та композитів на його основі для створення магніточутливих адсорбентів катіонів Mn^{2+} , Co^{2+} з водних розчинів, зокрема, при вирішенні проблем захисту довкілля.

Література

1. О.М.Камінський, Н.В. Кусяк, А.Л.Петрановська, М.В. Абрамов, С.П. Туранська, П.П.Горбик, В.Ф. Чехун. Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини наноструктурами на основі магнетиту //Металофізика новейших технологий. ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. – К. –2013. – Т. 35. №3. –С. 389 – 406.

2. Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Сторожук Л.П., Горбик П.П., Чуйко О.О., Дзюбенко Л.С, Оранська О.І. Модифікування наночастинок магнетиту γ -амінопропілтриетоксисиланом рідинно-фазовим методом // Доповіді НАН України. – 2006. - №1. – С. 157-162.

3. H. Aposhian, M. Aposhian. Meso-2,3-Dimercaptosuccinic acid: Chemical, Pharmacological and Toxicological Properties of an Orally Effective Metal Chelating Agent //Annu. Rev. Pharmacol. Toxiol. – 1990. – V. 30. – P. 279 - 306.

ХІМІКО-ДИНАМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te РОЗЧИНАМИ СИСТЕМИ HI–HNO₃–ГЛІЦЕРИН

Дзедзь А.В., Денисюк Р.О., Гвоздієвський Є.Є., Томашик В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

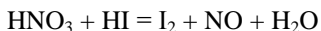
denisuk@zu.edu.ua

Кадмій телурид та тверді розчини Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te – найбільш широко використовувані напівпровідникові матеріали при виготовленні приладів сучасної електроніки. Напівпровідникові кристали твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te є перспективним матеріалом для виготовлення детекторів *x*-променів та γ -випромінювання, а основним матеріалом при створенні ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоелементні лінійки і матриці є тверді розчини Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te.

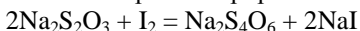
Однак, незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного, так і для хіміко-динамічного полірування з контрольованими низькими швидкостями розчинення монокристалів з формуванням якісної полірованої поверхні. Саме тому виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які проходять на границі розділу вказаних напівпровідників з різними активними середовищами з метою створення нових травильних композицій, які б володіли заданими властивостями.

Для проведення експерименту використовували напівпровідники CdTe, Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, а для приготування системи розчинів використовували такі реактиви: HNO₃ – 70 %, HI – 57% , C₃H₈O₃ – 20 % . Всі реактиви хімічно чисті.

Розчини після приготування витримували одну годину для встановлення хімічної рівноваги:



Після травлення зразки промивали спочатку у 0,5 М водному розчині натрій тіосульфату для повного видалення з поверхні непрореагованого йоду:



Для вивчення кінетики і механізму розчинення напівпровідників, розмежування характеру перебігу реакцій, їх стадій використовували методику диску, що обертається і відповідний пристрій для практичної її реалізації – установку для хіміко-динамічного полірування. За допомогою диску, що обертається, досягалися відтворювані гідродинамічні умови обтікання пластини травником, забезпечуючи однакову доступність поверхні в дифузійному відношенні. Експерименти по визначенню концентраційної залежності проводили при $298 \pm 0,5\text{K}$ та при швидкості обертання диску (γ) 80 об/хв.

В результаті експерименту було побудовано 4 діаграми Гіббса з використанням математичного планування на симплексах. Вивчення взаємодії

досліджуваних напівпровідників з розчинами системи $\text{HNO}_3\text{--HI--C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ проводили в концентраційному інтервалі із співвідношенням компонентів (об.%): (5-25) HNO_3 : (55-95) HI : (0-40) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Встановлено, що швидкість розчинення напівпровідників в досліджуваних травниках змінюється для CdTe від 1 до 11 мкм/хв., для $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ – 1-10, для $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ – 1-13, та для $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ 3-11 мкм/хв. Виявлено області розчинів з поліруючими (область I) і неpolіруючими (область II) властивостями (рис. 1)

Максимальні значення швидкості травлення спостерігаються в сумішах з найбільшим вмістом HI – біля кута А концентраційного трикутника. Підвищення концентрації HNO_3 в травильній композиції призводить до незначного сповільнення швидкості травлення, поверхня при цьому залишається полірованою. При підвищенні концентрації гліцерину в складі травильних розчинів $\text{HNO}_3\text{--HI--гліцерин}$ швидкості розчинення напівпровідників зменшуються, а якість полірування поверхні покращується до певної межі.

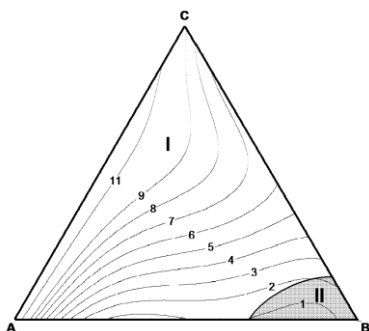


Рис. 1. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) CdTe ($T = 298\text{K}$, $\gamma = 80 \text{ хв.}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (HNO_3 : HI : гліцерин) у вершинах А, В, С відповідно:
 А – 5 : 95 : 0; В – 5 : 55 : 40; С – 25 : 75 : 0 (поліруюча область – I та неpolіруюча область – II).

Визначено, що ведення легуючого компоненту призводить до незначного збільшення швидкості розчинення напівпровідника по відношенню до кадмій телуриду в травильних композиціях однакового складу, тому що цинк має менший електродний потенціал і легше взаємодіє з кислотами та вільним йодом.

На основі одержаних експериментальних даних розроблено та оптимізовано склади поліруючих травильних композицій, розроблено методики і режими хімічного полірування для виготовлення напівпровідникових приладів (табл. 1)

**Склади поліруючих йодвиділяючих композицій на основі системи
HNO₃ – HI – гліцерин для ХДП
(T = 298 ± 0,5К, γ = 80 хв.⁻¹)**

Система розчинів	Склади травників, об. %	Швидкість ХДП, мкм/хв.
CdTe		
<i>HNO₃ – HI – C₃H₈O₃</i>	(5-25) : (55-95) : (0-40)	2-9
Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te		
<i>HNO₃ – HI – C₃H₈O₃</i>	(5-50) : (75-95) : (0-40)	1-10
Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te		
<i>HNO₃ – HI – C₃H₈O₃</i>	(15-25) : (75-95) : (0-40)	1-13
Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te		
<i>HNO₃ – HI – C₃H₈O₃</i>	(5-25) : (60-95) : (0-40)	3-11

Побудовані діаграми Гіббса для даних напівпровідникових матеріалів із застосуванням математичного планування експерименту та встановлені межі поліруючих, неполіруючих розчинів в травниках складу HNO₃–HI–C₃H₈O₃.

Досліджені травильні композиції можуть бути використані для хіміко-динамічного полірування Zn_xCd_{1-x}Te, Cd_xHg_{1-x}Te та CdTe з порівняно низькими швидкостями травлення при температурі 293 К, і швидкості обертання диску 80 хв⁻¹, після чого поверхню необхідно промивати 0,5 М розчині Na₂S₂O₃ і потім великою кількістю дистильованій воді і висушували на повітрі.

ВЗАЄМОДІЯ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ З ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ NaNO₂ – HI

Храпійчук І.В., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Денисюк Т.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

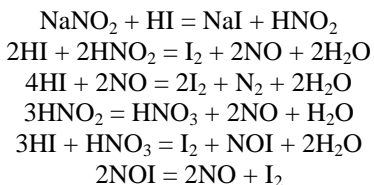
denisuk@zu.edu.ua

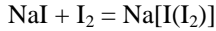
Кадмій телурид та тверді розчини Cd_{1-x}Zn_xTe використовуються для виготовлення детекторів радіаційного і рентгенівського випромінювання, а також як підкладки для епітаксійного вирощування монокристалічних плівок твердих розчинів Cd_xHg_{1-x}Te. В даний час CdTe і тверді розчини є одними з найбільш широко використовуваних напівпровідникових матеріалів для ІЧ-техніки. Тому формуванню якісної поверхні монокристалічних підкладок таких напівпровідникових матеріалів надається особливе значення.

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії напівпровідникових сполук на основі CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe і Cd_xHg_{1-x}Te з травильними композиціями NaNO₂-HI. Встановлення залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідників від вмісту йоду в травнику та визначення поліруючих та не поліруючих травильних розчинів. Попередні дослідження показали, що розчини системи NaNO₂-HI є перспективні для використання хімічного травлення поверхні кристалів типу A^{IV}B^{VI}, оскільки в результаті формування травильної суміші утворюється вільний йод, а також в більшості випадків після обробки напівпровідників утворюється полірована поверхня кристалів.

Для проведення експериментальних досліджень використовували монокристалічні зразки з площею пластин $\approx 0,5 \text{ см}^2$, а товщина – 1,5-2 мм. Після механічного полірування пластини приклеювали піцеїном неробочою стороною на кварцеві підкладки. Перед дослідженням з їх поверхні видаляли порушення при різці, шліфуванні і механічній обробці шар товщиною 100-150 мкм в травнику того ж складу, в якому проводили подальше розчинення. Одночасно розчиняли 3-4 зразки. Протравлені пластини промивали спочатку в 0,5 М розчині Na₂S₂O₃ для повного розчинення йоду з поверхні, потім в дистильованій воді і висушували на повітрі.

Для забезпечення стабільних температурних режимів процес травлення пластин проводили в термостатованій комірці, в якій витримували розчин протягом 60-90 хв для встановлення рівноважних процесів в реакційній суміші (точність стабілізації температури складала $\pm 0,5 \text{ K}$):





Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому розходження в вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5%. Час травлення вибирали таким чином, щоб за одну обробку знімалось 20-50 мкм матеріалу. Для того, щоб індикатор попадав в одну й ту ж точку пластини, застосовували спеціальний шаблон, який встановлювали на вимірювальний столик годинникового індикатору.

Залежності швидкості розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ (де $x = 0,04; 0,1$), $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ від концентрації NaNO_2 в НІ досліджували з використанням установки для ХДП при $T = 293$ К і швидкості обертання диску 80 хв^{-1} .

Встановлено, що для CdTe швидкість взаємодії є найбільшою і знаходиться в межах від 9,5 до 12 мкм/хв. (рис. 1). В усіх досліджуваних травильних композиціях системи $\text{NaNO}_2 - \text{НІ}$ спостерігається утворення якісної полірованої поверхні без ямок та інших дислокацій.

Для твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ та $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ швидкість хімічного травлення поверхні в досліджуваних розчинах є дещо меншою і перебуває в межах від 9,25 мкм/хв до 10,5 мкм/хв та 9 – 10, 25 мкм/хв відповідно. Використовуючи запропоновані розчини отримано поліровану поверхню з шорсткістю (R_z) менше 0,05 мкм. Також в усіх досліджуваних розчинах системи $\text{NaNO}_2 - \text{НІ}$ спостерігається залежність якості обробленої поверхні від вмісту цинку в твердому розчині, при чому його збільшення призводить до покращення якості поверхні напівпровідника.

Монокристали $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ розчиняються з найменшою швидкістю, яка перебуває в межах від 8 мкм/хв до 10 мкм/хв з формуванням полірованої поверхні.

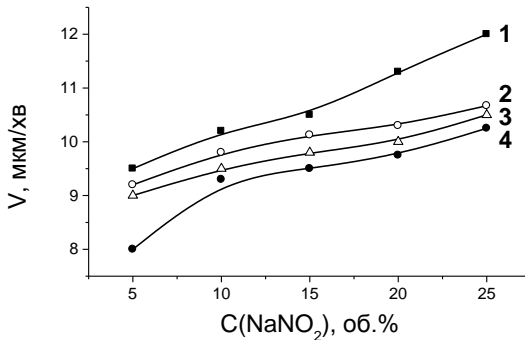


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (4) в розчинах $\text{NaNO}_2 - \text{НІ}$ ($T = 293$ К, $\gamma = 80 \text{ хв}^{-1}$)

Встановлено, що травники з невеликим вмістом NaNO_2 в НІ виявилися найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних

композицій для ХДП, оскільки після травлення такими сумішами практично на всіх досліджуваних зразках одержували поверхню з дзеркальним блиском.

Помітно, що внесення цинку та ртуті в склад напівпровідника призводить до сповільнення процесу полірування кристалів. Найнижчі швидкості полірування характерні для кристалу $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$, що може бути пов'язано з малою реакційною здатністю ртуті і найповільнішою взаємодією з йодом.

Досліджені травильні композиції можуть бути використані для хіміко-динамічного полірування $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ та CdTe з порівняно низькими швидкостями травлення при температурі 293 К, і швидкості обертання диску 80 хв^{-1} , після чого поверхню необхідно промивати 0,5 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і потім великою кількістю дистильованій воді і висушували на повітрі.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЛІНІЙ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ДІАГРАМ СТАНУ ЕВТЕКТИЧНОГО ТИПУ

Гриців В.І., Денисюк Р.О., Собко О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Хімічні елементи Sn і Pb утворюють сполуки сульфідів, селенідів і телуридів (так звані халькогеніди), що відіграють важливу роль в матеріалах електронної техніки. Ці елементи зручні для комп'ютерного моделювання, тому що тиск пари над простими речовинами залишається відносно низьким і вони перебувають у рідкому стані навіть при температурах топлення халькогенідів.

Проведенню термодинамічних розрахунків передувала підготовча робота: збір, критичний аналіз і узагальнення усіх наявних в літературі наукових праць, в яких описані результати дослідження термодинамічних властивостей простих речовин. У загальному списку літератури зафіксовано 156 джерел, що стосуються олова, та 74 джерел, що стосуються свинцю. Це ще неповний перелік літературних джерел, з кожним днем він доповнюється, проте зібраний матеріал вже може бути базою для наступних наукових досліджень. Подібна узагальнююча робота може виконуватися для інших хімічних елементів, сполуки яких використовуються в сучасному матеріалознавстві.

1. Збір, обробка, аналіз, узагальнення і використання наукової інформації (есесмент) про однокомпонентні системи. Термодинамічні властивості олова.

Важливою термодинамічною характеристикою речовини є її теплоємність. Значення теплоємності можуть бути використані для розрахунку інших термодинамічних характеристик: ентальпії $\Delta H^\circ(T)$, ентропії $S^\circ(T)$, вільної енергії Гіббса $\Delta G^\circ(T)$, тощо.

Вже стало науковою традицією для опису температурної залежності теплоємності використовувати емпіричне рівняння Майєра-Келлі [1979Gur_1_1, с. 74]:

$$C_p^\circ(T) = a + bT - cT^{-2} + dT^2, \quad (1-1)$$

де T - температура, К; a, b, c, d - коефіцієнти, встановлені експериментально.

В результаті пошуку та опрацювання літератури була виявлена робота [2012Per], в якій узагальнено термодинамічні властивості олова. В цій роботі рекомендовано [2012Per, р. 52] використати рівняння температурної залежності теплоємності олова у твердій фазі Sn_{sol} , встановлене авторами [1979Gur_2_1, с. 294]:

$$C_p^\circ(T) = 34,297 - 29,957 \times 10^{-3} T - 2,461 \times 10^5 T^{-2} + 50,794 \times 10^{-6} T^2 \\ (298 - T_m)(1-2)$$

Для рідкого олова автор [2012Per] результатів не наводить, проте логічно припустити, що якщо для Sn_{sol} використано результати [1979Gur_2_1, с. 294], то і для рідкого олова Sn_{liq} теж можна використати результати цього ж автора:

$$C_p^\circ(T) = 25,184 + 2,105 \times 10^{-3}T + 8,188 \times 10^5 T^{-2} - 0,163 \times 10^{-6} T^2 \quad (T_m-4700) \quad (1-3)$$

Враховуючи те, що

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = \int_{298,15}^T C_p^\circ(T) dT \quad (1-4)$$

та використовуючи рівняння (1-1) для Sn_{sol} можна записати вираз для температурної залежності ентальпії:

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = a(T - 298,15) + 0,5b(T - 298,15)^2 + c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right) + \frac{1}{3}d(T - 298,15)^3 \quad (1-5)$$

або у більш компактній формі

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = aT + 0,5bT^2 + cT^{-1} + \frac{1}{3}dT^3 + I_H \quad (1-6)$$

де I_H - постійна інтегрування.

З рівняння (1-6) стає зрозумілим походження коефіцієнтів у рівнянні температурної залежності ентальпії.

Подібним чином, із врахуванням рівняння (1-1) для Sn_{sol} , можна записати вираз для температурної залежності ентропії:

$$S^\circ(T) - S^\circ(298,15) = \int_{298,15}^T \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (1-8)$$

$$S^\circ(T) - S^\circ(298,15) = a \ln T + bT + 0,5cT^{-2} + 0,5dT^2 + I_S \quad (1-9)$$

Беручи до уваги те, що $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, на основі виразів (1-6, 1-9) можна вивести рівняння температурної залежності вільної енергії Гіббса:

$$\begin{aligned} G^\circ(T) - G^\circ(298,15) &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \\ &= aT + 0,5bT^2 + cT^{-1} + \frac{1}{3}dT^3 + I_H - \\ &(aT \ln T + bT^2 + 0,5cT^{-1} + 0,5dT^2 + TI_S) = \\ &= aT - aT \ln T - 0,5bT^2 + 0,5cT^{-1} - \frac{1}{6}dT^3 + (I_H - TI_S) \end{aligned} \quad (1-10)$$

Якщо порівняємо рівняння (1-6, 1-9, та 1-10) з виразом (1-1), то чітко побачимо джерело походження коефіцієнтів у виразах температурної залежності ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса.

Необхідні для розрахунків значення термодинамічних величин для олова у стандартному стані наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Порівняльна таблиця значень термодинамічних величин для олова у стандартному стані (тетрагональна модифікація кристалічного олова-біле олово).

Література	$C_p^{\circ}(298.15)$ <i>Дж/ моль×К</i>	$H^{\circ}(298.15) - H^{\circ}(0)$ <i>Дж/ моль</i>	$S^{\circ}(298.15)$, <i>Дж/ моль×К</i>	T_m, K	ΔH_m , <i>Дж/ моль</i>
[1979Gur_2_1, с. 294] [1979Gur_2_2, с. 293]	27,112	6323	51,180	505,118	7195 ± 20
[1989Cох, р. 206]	27,112	6323 ± 8	51,18 ± 0,08	505,118	7195
	[1989Cох, р. 206] на основі [1979Gur].				
[1995Bar, р. 1538]	26,989	-	51,195	505,06	7029
[2005Lid, р. 4-32,135;5-3,25].	26,99	6323 ± 8	51,18 ± 0,08	505,08	
[2012Per, р. 44, 52,81]	27,110 ± 0,08		51,180 ± 0,08	505,118 ± 0,015	
	[2012Per, р. 44, 52,81] на основі [1979Gur].				
Int	27,0	6323 ± 8	51,18 ± 0,08		
	https://www.webelements.com/tin/thermochemistry.html				
	26.986±0.125	6296.92±41.84	51.546±0.209	505.06 ± 0,03	7.196±0.125
Int_MSU	http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html				
	Рекомендовані значення на основі [1979Gur_2_1, с. 294], [1979Gur_2_2, с. 293] та [2012Per, р. 44, 52,81]				
	27,110 ± 0,08	6323 ± 8	51,180 ± 0,08	505,118 ± 0,015	7195 ± 20

Згідно [2013Wie], відносна атомна маса Sn становить 118,710(7).

З використанням результатів, наведених в табл. 1 та рівняння температурної залежності теплоємності розраховано значення термодинамічних властивостей олова у твердому (табл. 2) та в рідкому стані (табл. 3). Розрахунки представлені у форматі #.#####, що приблизно на порядок вище ніж необхідно для практичного використання, проте вживання такого формату показує точність сходження термодинамічних величин на границях фазових переходів. Для твердого олова

значення термодинамічних величин екстрапольовано в область рідини (табл. 2), а для рідкого олова- в область існування твердого стану (табл. 3).

Таблиця 2.

Значення термодинамічних властивостей олова у твердому стані.

T, K	$C_p^\circ(T),$ <i>Дж/ моль × К</i>	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ <i>Дж/ моль</i>	$S^\circ(T)$ <i>Дж/ моль × К</i>	$\Delta G^\circ(T)$ <i>Дж/ моль</i>
298,150	27,11209	6323,00146	51,18000	-8936,31934
300,000	27,14692	6373,18945	51,34782	-9031,15527
400,000	28,90312	9175,77051	59,39838	-14583,58203
456,150	30,01821	10829,14355	63,26468	-18029,03906
500,000	31,03260	12167,16699	66,06470	-20865,18555
505,118	31,16042	12326,31836	66,38139	-21204,11523
	значення термодинамічних властивостей для Sn _{sol} екстрапольовані в область високих температур			
600,000	33,92503	15407,95020	71,96536	-27771,26758
600,612	33,94541	15428,71875	71,99995	-27815,31836
700,000	37,71392	18982,12891	77,46749	-35245,11328
800,000	42,45503	22982,50391	82,80221	-43259,26172

Таблиця 3.

Значення термодинамічних властивостей олова у рідкому стані.

T, K	$C_p^\circ(T),$ <i>Дж/ моль</i>	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ <i>Дж/ моль</i>	$S^\circ(T)$ <i>Дж/ моль × К</i>	$\Delta G^\circ(T)$ <i>Дж/ моль</i>
298,150	35,00814	13014,36035	63,92566	-6045,07715
300,000	34,89861	13079,02148	64,14186	-6163,53662
400,000	31,11742	16351,41992	73,58178	-13081,29199
456,150	30,04544	18066,39648	77,59533	-17328,71484
500,000	29,47095	19370,63086	80,32574	-20792,24219
505,118	29,41485	19521,31836	80,62559	-21204,11719
	значення термодинамічних властивостей для Sn _{liq} екстрапольовані в область низьких температур			
600,000	28,66276	22272,79492	85,61924	-29098,74805
600,612	28,65930	22290,33594	85,64846	-29151,15625
700,000	28,24865	25116,07031	90,00299	-37886,02344
800,000	28,04305	27929,37891	93,75994	-47078,57422

Результати, наведені в табл. 2, 3 використані для комп'ютерного моделювання ліній фазових рівноваг діаграми стану системи Sn-Pb.

2. Термодинамічні властивості свинцю. В результаті аналізу літературних джерел з результатами експериментального дослідження та теоретичного аналізу встановлено достовірні значення термодинамічних властивостей свинцю. В результаті проведеного есесменту виявлена робота [2012Arb], в якій описано термодинамічні властивості свинцю. В цій роботі рекомендується для температурної залежності теплоємності використати рівняння полінома у виді:

$$C_p^\circ(T) = \sum_{i=0}^n a_{n-1} T^i, \quad (2-1)$$

де a_i - коефіцієнти полінома; n - степінь полінома.

Для аналітичного опису температурної залежності теплоємності свинцю у твердій фазі Pb_{sol} запропоновано використати рівняння [2012Arb]:

$$C_p^\circ = 24,0968 + 8,78751 \times 10^{-3} T - 6,88913 \times 10^{-6} T^2 + 1,46403 \times 10^{-8} T^3 (298 - T_m) \quad (2-2)$$

Для температурної залежності теплоємності свинцю у рідкій фазі Pb_{liq} рекомендовано використати рівняння вигляду [2012Arb]:

$$C_p^\circ = 34,7186 - 8,12110 \times 10^{-3} T + 2,707035 \times 10^{-6} T^2 (T_m - 1500) \quad (2-3)$$

Розраховані за цими рівняннями значення вільної енергії Гіббса до твердої та рідкої фаз наведено в табл. 4. Значення енергії Гіббса для твердої фази екстрапольовані в область високих температур, а для рідкої фази – в область низьких

температур. Для термодинамічних розрахунків використано значення стандартної ентальпії свинцю $H^\circ(298) - H^\circ(0) = 6846 \text{ Дж/моль}$, $S^\circ(298) = 64,874 \text{ Дж/моль} \times K$ та ентальпії топлення свинцю $\Delta H_m = 4782 \text{ Дж/моль}$. Більш детальнішу інформацію про термодинамічні властивості свинцю можна почерпнути з роботи [2012Arb].

Таблиця 4.

Значення вільної енергії Гіббса свинцю у твердій та рідкій фазах при різних температурах.

T, K	$C_p^\circ(T),$ $\text{Дж/моль} \times K$	$\Delta G^\circ(T),$ Дж/моль	$\Delta G^\circ(T),$ Дж/моль
	тверда фаза		рідка фаза
298,150	26,49242	-12496,18457	-10358,04199
300,000	26,50832	-12616,35156	-10487,97754
350,000	26,95621	-15973,59180	-14132,93359
400,000	27,44652	-19523,98242	-18008,79297
450,000	27,99023	-23246,32227	-22084,61719
456,150	28,06133	-23715,21484	-22598,52539
500,000	28,59831	-27124,45508	-26336,46289
505,118	28,66462	-27529,68945	-26780,82422
550,000	29,28175	-31145,79492	-30745,27344
600,000	30,05152	-35300,40234	-35295,53516
600,612	30,06153	-35352,05078	
		екстрапольовано ↓	↑ екстрапольовано
600,612			-35352,05078
650,000		-39580,35938	-39974,38672
700,000		-43979,33984	-44770,99219
750,000		-48492,31250	-49676,13672
800,000		-53115,32031	-54681,86719

Одержані термодинамічні результати використані для комп'ютерного розрахунку ліній фазових рівноваг діаграми стану системи Sn-Pb.

3. Комп'ютерне моделювання ліній фазових рівноваг діаграми стану системи Sn-Pb. Для термодинамічного розрахунку фазових діаграм надлишкову енергію Гіббса можна визначити експериментально, оцінити теоретично або знехтувати цією величиною [2008Tur]. При такому широкому діапазоні припущень, комп'ютерний розрахунок діаграм стану є актуальною і красивою задачею хімії твердого тіла.

В роботі [1981Nga] розраховано (що зроблено) системи Sn-Pb і для цього використано рівняння вільної енергії Гіббса у вигляді $\Delta G = A + BT$. Попереду було показано як навчитися бачити коефіцієнти рівняння теплоємності у рівнянні температурної залежності вільної енергії Гіббса. Навіть, якщо використати рівняння теплоємності у формі $C_p = a = const$, то вираз для ΔG одержується у вигляді

$$\Delta G = A + aT - aT \ln T, \quad (3-1)$$

тобто навіть у припущенні постійного значення теплоємності у вираз для температурної залежності енергії Гіббса буде входити три доданки. Розрахунки в [1981Nga] виконано не тільки у самому простому наближенні, першим кроком якого може бути $C_p = a = const$ а у наближенні, що не враховує теплоємності фаз.

Якщо знехтувати надлишковою енергією фаз, то в першому наближенні концентраційну залежність мольної енергії Гіббса при $T=const$ можна виразити рівнянням:

$$\overline{\Delta G}_i^M = x_1 x_2 \Delta G = x_1 (1 - x_1) \Delta G. \quad (3-2)$$

В цьому випадку припускаючи, що тверда фаза являє собою чистий компонент, склад лінії ліквідуса з сторони Pb менший від того, що спостерігається експериментально. Використана модель лише якісно описує лінію фазових рівноваг.

Висновки

На прикладі діаграми стану систем евтектичного типу складено і перевірено алгоритм розрахунку ліній фазових рівноваг. Складений алгоритм можна поширити на інші системи.

Показано, що для розрахунків основною термодинамічною функцією є теплоємність. Дослідження діаграм стану потребують створення ряду есесментів термодинамічних властивостей хімічних елементів, які є основними компонентами у важливих матеріалознавчих сплавах. Без цього неможливо ціленаправлено вивчати подвійні, потрійні та більш складні системи.

Література

1979Gur_2_1. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведьев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. в 4 т. Отв. редактор Глушко В.П. 3 изд. Т. 2. Элементы C, Si, Ge, Sn,Pb и их соединения. Кн. 1. Вычисление термодинамических свойств. -М.: Наука, -1979. Т.2. Кн.1. -440 с.

1979Gur_2_2. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведьев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. в 4 т. Отв. редактор Глушко В.П. 3 изд. Т. 2. Элементы C, Si, Ge, Sn,Pb и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. -М.: Наука, -1979. Т.2. Кн.2. -344 с.

1981Nga. Ngai T. L., Chang Y. A. A thermodynamic analysis of the Pb-Sn system and the calculation of the Pb-Sn phase diagram// Calphad. -1981. -V. 5. N 4.-P. 267-276.

1989Cox. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. -New York: Hemisphere, -1989. -271 p.

1995Bar. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Third edition. Two volumes. V. I: Ag-Kr. V. II: La-Zr. -VCH: Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo, -1995. -1885 p.

2005Lid. Lide D.R. (Editor). CRC Handbook of Chemistry and Physics. -CRC Press LLC, 2005. -2660 p.

2008Tur. Турчанин М.А., Агравал П.Г. Бондар А.А. Термодинамическое описание систем и расчет фазовых диаграмм. Материалы школы семинара 24-28 марта 2008 г. -Краматорск: Донбасская государственная машиностроительная академия. Лаборатория «Физико-химические свойства металлических расплавов». - 2008.

2012Per. Perrone J. (Volume Editor). Chemical thermodynamics of Tin. (Series “Chemical thermodynamics”. V. 12.) H.Gamsjäger (Chair). Edited by J. Perrone. OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, -Paris, France, -2012. -609 p.

2012Arb. Arblaster J.W. Thermodynamic properties of lead// Calphad. -2012.-V. 39. N 1. -P. 47–53.

2013Wie. Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., a.a. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)// Pure and Applied Chemistry. -2013. -V. 85. N 5. -P. 1047-1078.

1905 рік – «Рік чудес»

Камінський О.М., Гвоздієвський Є.С., Анічкіна О.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, e-mail: alexkamin@ukr.net

Всім з дитинства відомо,
що ті чи інші властивості речей такі, а не інакші;
які події можуть бути, а які – ні,
проте, знайдеться такий невіглас, який цього не знає –
і саме він робить наукове відкриття!
Альберт Ейнштейн.

В 2015 році виповниться 110 років з дати офіційного проголошення А. Ейнштейном найвідомішої фізичної формули, яка пов'язує масу та енергію, $E = mc^2$. Проте дана формула, як стверджують автори [1], в початковому варіанті мала зовсім інший вигляд. Сам Ейнштейн не одноразово підкреслював, що маса тіла (m) еквівалентна його енергії спокою E_0 , тому насправді формула, про яку говорив вчений $E_0 = mc^2$ – менш відома, ніж її попередньо згадана інтерпретація. E – це повна енергія, яка визначається сумою енергії спокою та кінетичної енергії вільного руху тіл. Одним із наслідків даної суми є широко розповсюджена оманлива думка про те,

що маса тіла збільшується зі збільшенням його швидкості, проте це не так. E_0 – енергія, якою володіє тіло, що знаходиться в стані спокою, а тому маса тіла не залежить від швидкості, з якою тіло рухається, а, отже, не залежить від кінетичної енергії. [1].

Нашою метою було ознайомити читачів з визначною пам'ятною датою в історії науки, що пов'язана з ім'ям видатного вченого – фізика А. Ейнштейна; а також з'ясувати практичну важливість формули $E = mc^2$.

1905 рік увійшов в історію фізики як «Рік чудес». В цьому році «Анали фізики» – провідний німецький фізичний журнал – опублікував три провідні статті Альберта Ейнштейна, що заклали початок нової наукової революції:

1. **«До електродинаміки рухомих тіл»**. З цієї статті починається теорія відносності. Вчений запропонував два постулати: всезагальний принцип відносності та сталості швидкості світла.

2. **«Про одну евристичну точку зору, що стосується виникнення і перетворення світла»**. Одна із праць, що заклала фундамент квантової теорії. В даній публікації вперше з'явилась славнозвісна формула $E = mc^2$.

3. **«Про рух завислих частинок у рідині, що знаходиться у стані спокою, потрібному молекулярно-кінетичної теоріїю теплоти»**. Робота, присвячена броунівському руху, яка суттєво розвинула статистичну фізику.

Отримана Альбертом Ейнштейном формула стала одним з головних практично важливих результатів спеціальної теорії відносності. Співвідношення $E = mc^2$ показало, що у речовині закладені величезні (завдяки квадрату швидкості світла) запаси енергії, які можуть бути використані у енергетиці і військових технологіях.

У міжнародній системі одиниць СІ відношення енергії і маси E/m виражається у джоулях на кілограм (Дж/кг), і чисельно дорівнює квадрату значення швидкості світла c у метрах за секунду (м/с):

$$E / m = c^2 = (299\,792\,458 \text{ м/с})^2 = 89\,875\,517\,873\,681\,764 \text{ Дж/кг} (\approx 9,0 \times 10^{16} \text{ Дж/кг}).$$

Таким чином, 1 кг маси еквівалентний наступним значенням енергії:

- ✓ 89,9 петаджоулів ($89,9 \cdot 10^{15}$ Дж або 89,9 ПДж);
- ✓ 25,0 тераватт·год ($25,0 \cdot 10^{12}$ Вт·год або 25 ТВт·год);
- ✓ 21 5 теракалорій ($21,5 \cdot 10^{12}$ кал або ≈ 21 Ткал);
- ✓ 21,5 кілотонн у тротиловому еквіваленті (≈ 21 кт).

У ядерній фізиці часто застосовується значення відношення енергії та маси, виражене у мегаелектронвольтах на атомну одиницю маси $E/m \approx 931,494 \text{ MeV/a.o.m.}$ [2].

З моменту відкриття формула $E = mc^2$ стала однією з найвідоміших фізичних формул і є символом теорії відносності. Незважаючи на те, що історично формула була вперше запропонована не Альбертом Ейнштейном, зараз вона асоціюється виключно з його ім'ям. Популярності формули сприяло широке використання популяризаторами науки контрінтуїтивного висновок, що маса тіла збільшується зі збільшенням його швидкості, хоча, як ми з'ясували, це не так. Крім того, з цією ж формулою асоціюється потужність атомної енергії. Так, у 1946 році журнал «Time»

на обкладинці зобразив Ейнштейна на тлі гриба ядерного вибуху з формулою $E = mc^2$ на ньому [2]. Можливості людства як і можливості даної формули є безмежними.

Література

1. Окунь Л.Б. Формула Эйнштейна: $E_0 = mc^2$. « Не смеётся ли Господь Бог»?// Журнал «Успехи физических наук». – Т.178, № 5. – 2008. – с. 541 – 555.
2. http://uk.wikipedia.org/wiki/формула_Ейнштейна.
3. Марио Льюцци. История физики./ перевод с итальянского Э. Л. Бурштейна. – М.: Мир. – 1970. – 464 с.
4. Спасский Б.И. История физики. Ч. II. Второе изд. – М.: Высшая школа. – 1977. – 309 с.

II. Органічна хімія, хімія високомолекулярних сполук

ВЗАЄМОДІЯ ФОСФОНІЄВИХ СОЛЕЙ З ХОЛЕСТЕРИЛХЛОРОФОРМАТОМ

Левченко І.В., Листван В.В., Листван В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Фосфоріліди (алкіліденфосфорани) – клас фосфорорганічних сполук, що досить широко застосовуються, зокрема, у відомій реакції Віттіга для синтезу ненасичених сполук, нерідко досить складної будови. Фосфоріліди містять подвійний зв'язок $P=C$, помітно поляризований, причому електронна густина зміщена до атома Карбону. Тому вони проявляють характер карбаніонів. Реакційним центром є атом Карбону, і за участю цього атома відбуваються різноманітні реакції сполук цього класу, в тому числі реакція ацилювання.

У даній роботі досліджувалась дія на фосфоріліди холестерилхлороформіату, хоча в ролі вихідних речовин використовувались фосфонієві солі. Реакція проводилась у двофазній системі: водний розчин натрій гідроксиду – метиленхлорид. На межі розподілу фаз луг взаємодіє з фосфонієвими солями, перетворюючи їх у фосфоріліди, які розчинні у метиленхлориді і в цьому розчині взаємодіють з холестерилхлороформіатом як ацилюючим засобом. В молекулу іліда вводиться холестерилловий залишок у вигляді холестерилоксихарбонільного фрагмента.

Показано, що реакцію можна проводити також в однофазній системі, в розчині хлороформу і за наявності триетиламіну в ролі основи.

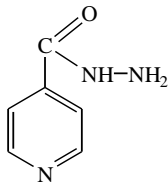
Отримані нові алкіліденфосфорани, сполуки з подвійним зв'язком $P=C$ і холестерилловим залишком у молекулі. Від них можна очікувати властивостей рідких кристалів (такі властивості притаманні багатьом похідним холестеролу). Попередні дослідження, зокрема, характер плавлення деяких з отриманих сполук, підтверджують наявність у них властивостей рідких кристалів.

РЕАКЦІЇ ІЗОНІАЗИДУ З АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

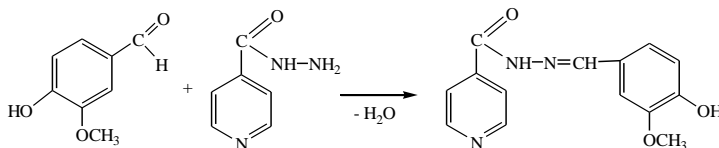
Томас О.В., Листван В.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Гідразиди карбонових кислот R-CO-NH-NH₂ викликають зацікавлення і досить широко досліджуються з огляду ні їх досить високу біологічну активність, перш за все з точки зору їх можливого використання у медицині [1-3]. Ізоніазид – це фармакологічна назва гідразиду 4-піридинкарбонової кислоти (ізонікотинової кислоти)



4-Ізонікотиноілгідразид вже багато років використовується як протитуберкульозний препарат саме під назвою “ізоніазид”. Подібним за фармакологічною дією лікарським засобом є продукт його взаємодії з одним із ароматичних альдегідів, а саме ваніліном – фтивазид

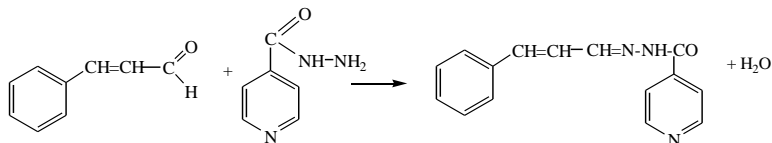


Деякі похідні ізонікотиноілгідразиду мають практичне застосування в інших галузях медицини, наприклад, відомий психотропний препарат – антидепресант ніаламід (ніамід). З метою пошуку нових протитуберкульозних препаратів досліджувались також продукти реакції інших гідразидів з ароматичними альдегідами – відповідні ароілгідразони [4].

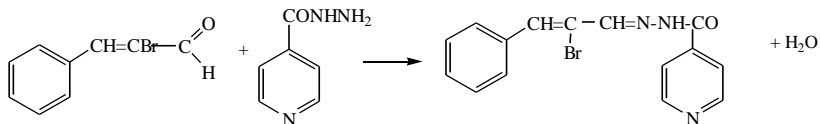
Ізонікотиноілгідразони гідроксибензальдегідів і гідроксиацетофенонів можуть виконувати роль лігандів при комплексоутворенні [5].

Отже, пошук нових ефективних протитуберкульозних препаратів, а також інших потенційних лікарських засобів серед похідних гідразидів і особливо похідних ізоніазиду залишається актуальним. З цією метою ми досліджували реакцію ізоніазиду з низкою ароматичних альдегідів. Продукти взаємодії ізоніазиду з деякими простими альдегідами вже описані в літературі. Тому ми використовували в реакціях вихідні альдегіди не найпростіші, а такі, що містять різні функціональні групи, які частіше зустрічаються у природних сполуках і тому можуть позитивно впливати на можливу фізіологічну дію речовин. Перш за все, це деякі альдегіди

природного походження, що зустрічаються в рослинах. Так, коричний альдегід, про походження якого свідчить сама назва, містить ароматичний цикл (бензенове кільце) і подвійний зв'язок у бічному ланцюзі (це характерно для багатьох природних сполук). Він реагує з ізонікотиноїлгідрозидом при нагріванні у водному розчині. Нагрівання потрібне головним чином для розчинення вихідних реагентів, особливо ізоніазиду (тверда речовина). При цьому можна застосовувати найдоступніший з розчинників – воду, у якій при нагріванні розчиняється ізоніазид, як і рідкий коричний альдегід. Продукт реакції – ізонікотиноїлгідрозон коричневого альдегіду – кристалічна речовина, у воді практично нерозчинна, випадає в осад ще з нагрітого розчину



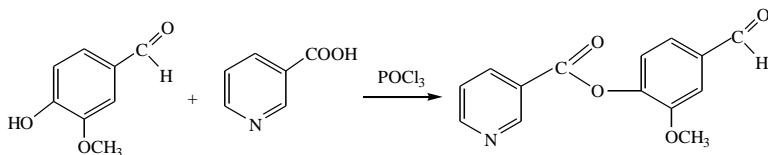
Бромозаміщений коричний альдегід (α -бромокоричний) – синтетична сполука, що не зустрічається у природі. При взаємодії з ізоніазидом дає відповідний гідрозон, що містить у молекулі атом бром, наявність якого у низці випадків позитивно впливає на біологічну активність речовин, особливо фармацевтичних препаратів.



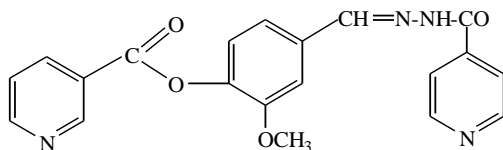
Наявність атома Броду у продукті визначається якісною реакцією (проба Бельштейна), що є одним з підтверджень будови отриманого продукту.

Інші карбонільні сполуки, що були нами використані в реакціях – це природні саліциловий і анісовий альдегіди, а також синтетичні п-диметиламіно- та п-хлоробензальдегід. Останній дає продукт реакції з атомом Хлору в молекулі, який теж визначається за допомогою якісних реакцій.

Нами були синтезовані також деякі ускладнені альдегіди, в молекули яких були введені фрагменти, цікаві з точки зору можливої біологічної активності. Такими фрагментами є, зокрема, гетероцикли. Наприклад, 3-метокси-4-нікотиноїлоксибензальдегід був добутий ацилюванням ваніліну 3-піридинкарбоною (нікотиною) кислотою у присутності POCl_3 :



Цей отриманий альдегід далі нормально реагує з ізоніазидом, утворюючи продукт (ацилгідрозон), що містить у молекулі два піридинові цикли



Наявність у молекулі отриманого ізонікотиноїлгідрозону двох піридинових циклів, причому заміщених у різних положеннях, до того ж сполучених між собою через фрагмент залишку ваніліну, може мати ефективну фізіологічну дію, наявність якої слід підтвердити відповідними біологічними дослідженнями.

Література

1. А.В.Долженко, Н.В.Колотова, В.О.Козьминых и др. Замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот. //Химико-фармацевтический журнал.- 2002.- Т.36, №4.- С.11-15.
2. Р.Ф.Афлятунова, Н.А.Алиев, М.П.Левкович и др. Реакции гидразинобензоксазола с карбонильными соединениями. // Химия гетероциклических соединений.- 2000.- №12.- С.1678-1683.
3. А.Г.Каплаушенко, О.І.Панасенко, Є.Г.Книш та ін. Синтез амідів і гідразидів ацетатних кислот. // Фармацевтичний часопис.- 2008.- №4.- С.6-9.
4. І.В.Українець, Дж.Нідаль Амін, П.О.Безуглий та ін. Бензиліденгідразиди хінолінкарбонових кислот – нова група потенційних протитуберкульозних засобів. // Вісник фармації.- 2000.- №1.- С.13-15.
5. M.R.Maurya, S.Khurana, C.Schulzke, D.Render. Dioxo- and oxovanadium complexes of biomimetic Hydrazone ONO donor ligands. // European Journal of Organic Chemistry.- 2001.- N3.- P.779-788.

РАДИКАЛЬНІ РЕАКЦІЇ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

Листван В.М., Листван В.В.

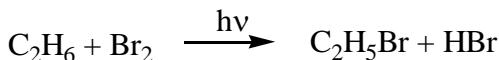
Житомирський державний університет імені Івана Франка

Вивчення механізмів реакцій в хімії, особливо в хімії органічних сполук почалося у 1930-х роках. Тоді були опубліковані перші роботи стосовно механізмів радикальних реакцій, в першу чергу реакцій хлорування, бромовання алканів. Було виявлено, що ці реакції прискорюються при освітленні, що, як зараз відомо, є незаперечною ознакою перебігу реакцій за радикальним механізмом. Також у першій половині 20-го століття виникли уявлення про іонні реакції в органічній хімії, які, залежно від реагента, діляться на електрофільні та нуклеофільні. Це можуть бути і реакції заміщення, і приєднання, а інколи відщеплення (елімінації). Вивчення

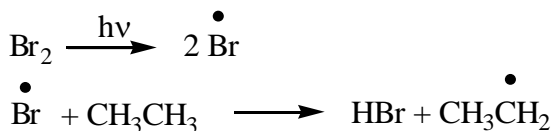
механізмів має не лише теоретичне значення, але і важливе для практики, оскільки дає змогу інколи на перший погляд різні реакції включати в одну групу (об'єднуючи їх за спільним механізмом). Це дає також змогу краще підбирати умови для проведення синтезів (підбір розчинника, температурний режим, каталізатори), що важливо не тільки у лабораторних синтезах, але, тим більше, і в промислових умовах (скорочення часу технологічних операцій, м'якші і безпечніші умови, здешевлення продукції).

В реакціях, які ми називаємо радикальними, відбувається гомолітичний розрив хімічного зв'язку між атомами, коли спільна електронна пара ділиться таким чином, що у кожного атома (електрично нейтрального) залишається неспарений електрон. Утворюються вільні радикали, дуже активні короткоживучі частинки (хіба що за особливими винятками), що дуже легко вступають далі в реакцію з іншими атомами або молекулами. Радикальний механізм реалізується передусім у реакціях заміщення атомів Гідрогену в насичених сполуках, зокрема, алканах (хлорування, бромовання, сульфохлорування, нітрування). За цим механізмом відбувається нітрування алканів розведеною нітратною кислотою при температурах близько 130°C (і підвищеному тиску), але вже нітрування аренів (бензен, його гомологи, поліциклічні ариени) йде за іонним механізмом.

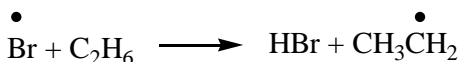
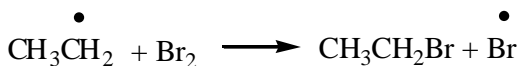
Якщо якась реакція прискорюється дією світла – це безпомилково вказує на радикальний механізм. Доведено, що роль світла полягає у тому, що під впливом поглинутого кванта енергії молекула галогену розпадається на атоми. Атоми Желю або Броду містять на зовнішньому рівні по сім електронів, один з яких є неспареним, отже, за означенням вони є вільними радикалами. Тому вони далі швидко реагують з молекулами алканів, відщеплюючи атом Гідрогену (з утворенням HCl чи HBr) і перетворюючи у свою чергу молекулу алкану на вільний радикал. Так, механізм бромовання етану, що відбувається згідно з рівнянням:



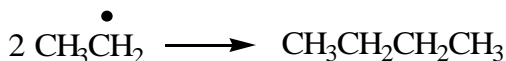
можна передати наступною схемою:



Етил-радикал вже має достатню енергію, щоб реагувати з нейтральною молекулою броду, утворюючи кінцевий продукт реакції – етилбромід, і даючи атом Броду, що далі реагує з наступною молекулою етану.

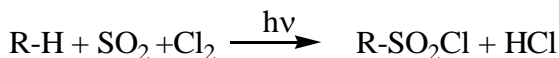


Ці дві стадії повторюються одна за одною, поки не прореагують повністю обидві вихідні речовини або одна з них. Одним з доказів цього механізму є утворення невеликої кількості бутану при бромованні етану. Молекула бутану може утворитись в результаті рекомбінації двох етильних радикалів.

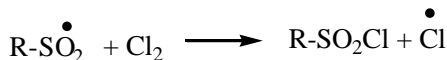
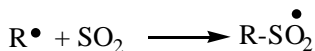
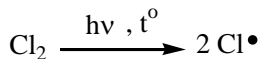


При наявності надлишку броду можна замістити 2, 3 і навіть усі 6 атомів Гідрогену в молекулі етану і отримати кінцевий можливий продукт бромовання – гексабромоетан C_2Br_6 , так само, як при повному хлорванні метану кінцевим продуктом є тетрахлорометан CCl_4 .

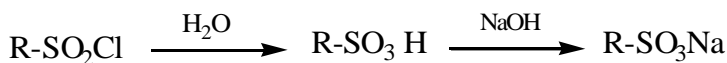
Сульфохлорування алканів використовується для одержання алкансульфохлоридів, які далі при дії води перетворюються в алкансульфоокислоти.



Початок реакції ініціюється розпадом молекули хлору на атоми, що далі відщеплюють атоми Гідрогену від молекули алкану:

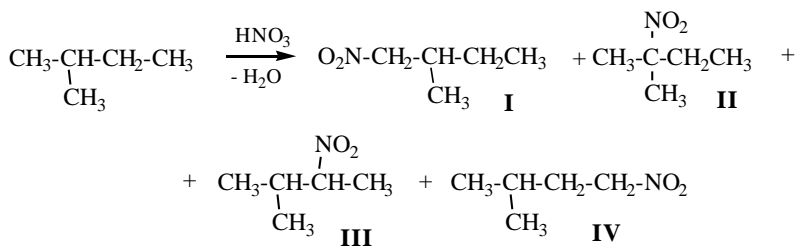


Сульфохлориди водою гідролізуються до сульфоокислот, а при дії лугу дають відповідні солі:



Солі вищих алкансульфоокислот, що містять в радикалі R не менше десяти атомів Карбону, мають високу поверхневу активність, і вони є основою для виготовлення деяких мийних засобів, наприклад, $C_{12}H_{25}SO_3Na$.

Радикальні реакції відзначаються тим, що у випадку складніших вихідних речовин, наприклад, вищих алканів, дають суміш різних можливих продуктів. Це стосується реакцій хлорування, бромовання, сульфохлорування, нітрування. Так, при нітруванні ізопентану (2-метилбутану) утворюється суміш чотирьох можливих продуктів. Заміщення може йти при будь-якому з п'яти атомів Карбону.

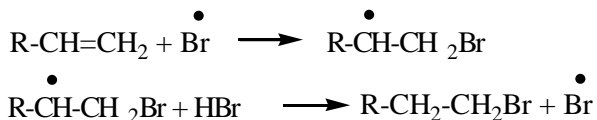


Однак легкість заміщення при первинному, вторинному і третинному атомах Карбону різна. Це пояснюється різною відносною стабільністю відповідних радикалів, що утворюються в ході реакції. Незважаючи на те, що всі вони є нестабільними високореакційноздатними частинками, найстійкішими і, відповідно, найбільш енергетично вигідними є третинні радикали, вторинні, і, далі, первинні радикали є менш стійкими.

У наведеному рівнянні нітрування ізопентану найлегше буде утворюватись продукт (II), потім (III), а повільніше – (I) і (IV); стосовно ж виходу продуктів реакції – окрім кінетичного фактору тут слід враховувати й імовірнісний, а саме – кількість відповідних реакційних центрів у молекулі.

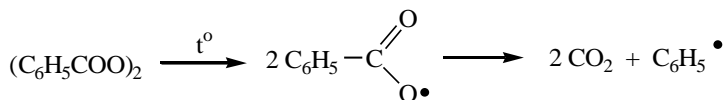
Інші реакції органічних сполук, що відбуваються за радикальним механізмом – це деякі реакції окиснення, наприклад, окиснення алканів чи алкілароматичних вуглеводнів киснем повітря. Деякі реакції приєднання теж відбуваються за цим механізмом. Відомо, що реакція приєднання гідрогенгалогенідів до алкенів та інших ненасичених сполук відбувається переважно за іонним механізмом (електрофільне приєднання, першою стадією якого є протонування). Проміжними продуктами в цьому випадку є карбокатиони, а кінцеві продукти у випадку несиметричних алкенів відповідають правилу Марковнікова. Такий механізм, однак, однозначно реалізується у випадку приєднання HF, HCl та HI. Що стосується гідроген броміду, то механізм його приєднання до алкенів залежить від умов. Як показали експерименти, HBr за звичайних умов (тобто у присутності кисню повітря) реагує з несиметричними алкенами проти правила Марковнікова. Причиною

цього, як виявилось, є саме перебіг цієї реакції за радикальним (а не іонним, як у випадку інших гідроген галогенідів) механізмом. Атомарний бром утворюється при окисненні киснем повітря, і вони далі приєднуються до алкена у напрямку, що веде до утворення більш стабільного радикала (вторинного чи третинного).

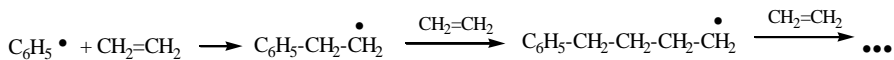


Підтвердженням цього є те, що при додаванні в реакційне середовище гідроген пероксиду реакція відбувається швидше і ще більш однозначно в цьому напрямку. Лише за відсутності кисню і пероксидів приєднання HBr іде згідно з правилом Марковнікова (за іонним механізмом).

Практично важливою є реакція полімеризації алкенів та інших ненасичених сполук, що відбувається за радикальним механізмом і ініціюється сполуками, що легко утворюють вільні радикали, або при освітленні (фотополімеризація). У ролі ініціатора радикальних реакцій застосовується бензоїлпероксид чи інші діалкіл- чи діацилперокси, що при підігріванні легко розпадаються з утворенням вільних радикалів.



Далі фенільні чи інші первинні радикали взаємодіють з молекулою алкена чи його похідної, викликаючи радикальну полімеризацію з ланцюговим механізмом.



Таким чином, радикальні реакції відіграють важливу роль в теорії і практиці органічного синтезу, як лабораторного, так і промислового.

НОВІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНИ З ДЕКАМЕТОКСИНОМ

Карпенко О.С., Кісельова Т.О., Галатенко Н.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна
karpenkoes@ukr.net

Необхідність розробки нових полімерних матеріалів для медицини та біології є вкрай актуальною проблемою хімії високомолекулярних сполук. Одним з підходів, які дають змогу створити біологічно активні полімерні матеріали медичного призначення, є іммобілізація лікарських речовин (ЛР) на полімерних матрицях природного та синтетичного походження, зокрема на поліуретанових матрицях, що мають велику перспективу завдяки високим експлуатаційним характеристикам, біосумісності та здатності до широкої зміни своїх властивостей залежно від складу, умов синтезу та модифікації. Полімерні лікарські плівки є альтернативою до таких лікарських засобів як мазі, пасти, гелі. В основі технології отримання полімерних лікувальних плівок лежить синтез полімерної основи та введення до її складу різних активнодіючих речовин, враховуючи фізико-хімічні, механічні, фармакологічні, терапевтичні та інші властивості компонентів. Оскільки полімерні плівкові матеріали медичного призначення функціонують в контакт з водним середовищем організму, тому для виходу лікарської речовини (ЛР) важливою характеристикою полімерної матриці є гідрофільність. Тому доцільним є введення до структури ПУС гідрофільних ланцюгів кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом (ВП-ВС), який широко використовується в медицині. Для створення нового полімерного матеріалу з лікарською дією нашу увагу привернув вітчизняний препарат декаметоксин (ДК), що належить до групи бісчвертинних амонієвих сполук та виявляє антисептичну дію.

Метою роботи було створення нових поліуретансечовин з лікарською речовиною – декаметоксином, що містять фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом, які в перспективі можуть бути використанні як полімерні матеріали для лікування ран та опіків.

Отримували нові поліуретансечовини у чотири стадії, на першій з яких синтезували макродізоціанат (МДІ) на основі поліоксипропіленгліколю з ММ 1052 та 2,4;2,6-толуїлендізоціанату (ТДІ 80/20) за мольного співвідношення компонентів 1:2. На другій стадії проводили реакцію поліпрієднання між синтезованим МДІ та 1,6-гексаметилендіаміном як подовжувачем полімерного ланцюга. Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп – до досягнення 50 % конверсії. Реакція відбувалась у середовищі ДМАА. На третій стадії проводили реакцію поліпрієднання між синтезованим полімером та кополімером ВП-ВС (схема 1). Хід реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп – до досягнення їхньої повної конверсії. На четвертій стадії вводили як наповнювач декаметоксин в кількості 1, 3 та 5 % (мас.).

Дослідження методом ІЧ-спектроскопії показали, що декаметоксин іммобілізований на полімерній матриці за рахунок фізичних зв'язків. Також були досліджені міцнісні характеристики синтезованих полімерних матеріалів.

Показники міцності на розрив всіх досліджуваних плівкових матеріалів лежать у діапазоні $\sigma = 0,65 - 1,2$ МПа, що задовольняє вимогам щодо використання в медичній практиці.

Таким чином, у результаті виконаної роботи були синтезовані нові поліуретансечовин з лікарською речовиною – ДК, що містять фрагменти кополімеру N-вінілпіролідону з вініловим спиртом. Отриманні результати свідчать про можливість надалі створення полімерних плівкових матеріалів для лікування ран та опіків.

ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНИ З ФІЗИЧНО ІММОБІЛІЗОВАНИМ ФОЛАТ-КОН'ЮГОВАНИМ ФЕРОЦЕНОМ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Макєєва Л.В., Гладир І.І., Закашун Т.Ю., Гриценко В.П.

Науковий керівник – *д.х.н. Рожнова Р.А.*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

lyudmila.makeeva@gmail.com

Важливим напрямком хімії високомолекулярних сполук є розробка полімерних матеріалів із заданими властивостями для потреб медицини, зокрема, полімерів із власною біологічною активністю.

Одним із шляхів надання біологічної активності є фізична іммобілізація на обраному полімерному носії лікарських речовин, вітамінів, металорганічних сполук, тощо. Як результат, отримані матеріали володіють здатністю пролонговано вивільняти біологічно активну речовину безпосередньо в місце використання, тим самим проявляючи свою лікувальну дію.

Поліуретансечовини (ПУС) є перспективними матеріалами, які можуть бути використані при створенні плівкових матеріалів, здатних стимулювати регенеративні процеси. Раніше нами був синтезований фолат-кон'югований фероцен (ФКФ) [1], який володіє біологічною активністю фолієвої кислоти та імуностимулюючими властивостями фероцену. ФКФ (схема 1) стимулює ріст фібробластичних і гістіоцитарних елементів в умовах тканинної культури [2]. Введення ФКФ до складу ПУС дозволить отримати нові плівкові матеріали, які будуть проявляти біологічну активність в місці використання.

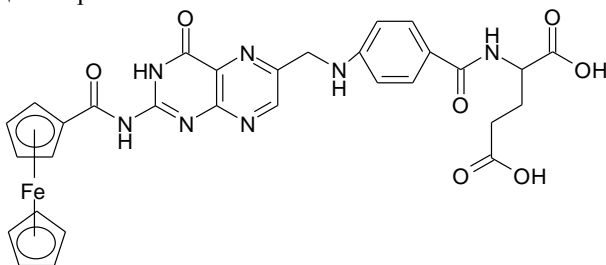


Схема 1. Фолат-кон'югований фероцен

Метою роботи є синтез нових плівкових матеріалів, отриманих на основі поліуретансечовин шляхом фізичної іммобілізації ФКФ, та дослідження їх біологічної активності.

Полімерні матеріали з фізично іммобілізованим фолат-кон'югованим фероценом отримували у дві стадії. На першій стадії синтезували діізоціанатний форполімер (ДФП) на основі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), з ММ 1000, і толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів 2,4-/2,6 у співвідношенні 80/20 % мас.) за мольного співвідношення ПОПГ:ТДІ=1:2. На другій стадії проводили подовження

макроланцюга діамінами, а саме, 1,6–гексамінілендіаміном (ГМДА) або 4,4' – діамінодифенілметаном (ДАДФ). Плівковий матеріал отримували із 20 %-го розчину полімеру у ДМАА з подальшим висушуванням у сушильній шафі при (70 ± 5) °С до сталої ваги.

На другій стадії здійснювали фізичну іммобілізацію фолат-кон'югованого фероцену. Наважки кон'югату у кількості 0,5 % від маси полімеру розчиняли у ДМАА, додавали до 20 %-го розчину полімеру, виливали на тефлонові підкладники та висушували у сушильній шафі при (70 ± 5) °С протягом 72 год.

Таким чином, були отримані полімерні матеріали у вигляді прозорих плівок жовтого кольору, розчинних у полярних розчинниках. Міцнісні характеристики синтезованих полімерів наведені у таблиці 1.

Таблиця 1.

Міцнісні характеристики синтезованих полімерів

№	Зразок	σ , МПа	ε , %
1	ДФП+ГМДА	$4,69\pm 0,08$	$139\pm 3,5$
2	ДФП+ГМДА+0,5%ФКФ	$4,80\pm 0,11$	219 ± 17
3	ДФП+ДАДФ	$2,74\pm 0,05$	$44\pm 8,2$
4	ДФП+ДАДФ+0,5%ФКФ	$2,50\pm 0,04$	$53\pm 0,8$

З метою дослідження біологічної активності розроблених матеріалів були проведені дослідження фармакокінетики пролонгованої форми ФКФ.

Для вивчення фармакокінетики поліуретансечовин з фізично іммобілізованим ФКФ була розроблена модель ураження печінки (жирова дистрофія) шляхом алкогольної інтоксикації [3]. Дослідження проводились на білих безпородних щурах-самцях вагою 150-200 г. Дослідних тварин розділили на 4 групи. Першій групі імплантували плівки на основі ДФП і ГМДА, які не містять ФКФ (контроль 1), другій групі – зразки ПУС на основі ДФП та ГМДА, що містять 0,5% ФКФ (дослід 1). Третій і четвертій групі тварин імплантували плівки на основі ДФП і ДАДФ, які не містять ФКФ (контроль 2) і містять 0,5% ФКФ (дослід 2) відповідно.

Тварин виводили з експерименту на 7, 14 та 30 добу методом декапітації. Сироватку крові одержували шляхом інкубування крові в термостаті протягом 30 хвилин за температури 37° С з наступним центрифугуванням при 3000 об/хв. Одержану сироватку використовували для визначення активності глутаматдегідрогенази (ГлДГ) спектрофотометричним методом [4].

Активність ферменту визначалась за зміною оптичної густини (ΔE) НАД-Н₂ при 340 нм за одиницю часу. Як субстрат використовували α -кетоглутарат та солі амонію.

Активність ГлДГ в сироватці крові визначається з метою діагностики захворювань печінки. При захворюваннях печінки може спостерігатися незначне або сильне підвищення активності ферменту ГлДГ, залежно від ступеня залучення паренхіматозних клітин до патологічного процесу.

Активність ферменту визначається у нмоль субстрату (α -кетоглутарової кислоти) перетвореного за 1хв 1см³ сироватки крові. Розрахунки проводили за формулою:

$$\bar{A}(\text{нмольсубстрату/см}^3/\text{хв}) = \frac{(E_1 - E_2) \times 1000}{5 \times 1,95},$$

де E_1 E_2 – екстинції при першому і другому вимірюваннях,

1000 – коефіцієнт перерахунку у нмоль,

5 – коефіцієнт перерахунку на 1 хв інкубації,

1,95 – коефіцієнт екстинції 1 мкмоль НАД-Н₂, розчиненого в інкубаційній суміші.

Результати досліджень представлені у таблиці 2 та 3.

Таблиця 2.

Активність ГлДГ у сироватці крові дослідних тварин, яким імплантували плівки з ДФП+ГМДА і ДФП+ГМДА+0,5%ФКФ (нмоль/см³·хв)

Норма*	7 діб		14 діб		1 місяць	
	Контроль**	Дослід***	Контроль**	Дослід***	Контроль**	Дослід***
0,41	1,23	0,62	1,44	0,62	1,03	0,51
0,51	1,23	0,41	1,12	0,72	1,44	0,41
0,51	0,92	0,72	1,23	0,92	1,95	0,41
0,41	1,33	0,82	1,23	0,82	1,23	0,72
$\bar{A}=0,43 \pm 0,06$	$\bar{A}=1,18 \pm 0,089$	$\bar{A}=0,64 \pm 0,099$	$\bar{A}=1,26 \pm 0,014$	$\bar{A}=0,77 \pm 0,065$	$\bar{A}=1,41 \pm 0,198$	$\bar{A}=0,51 \pm 0,073$
Коефіцієнт Стьюдента						
	$t_{\text{табл}}=3,75$	$t=4,06$		$t=5,25$		$t=4,26$

Таблиця 3.

Активність ГлДГ в сироватці крові дослідних тварин, яким імплантували плівки з ДФП+ДАДФ і ДФП+ДАДФ+0,5%ФКФ (нмоль/см³·хв)

Норма*	7 діб		14 діб		1 місяць	
	Контроль**	Дослід***	Контроль**	Дослід***	Контроль**	Дослід** *
0,41	1,74	0,92	1,44	0,72	1,65	0,41
0,51	2,05	0,41	1,44	0,51	1,74	0,62
0,51	1,65	0,41	1,03	0,62	2,26	0,41
0,41	1,74	0,41		0,62	1,23	0,41
$\bar{A}=0,43\pm$ 0,06	$\bar{A}=1,80\pm$ 0,088	$\bar{A}=0,54+$ 0,099	$\bar{A}=1,30\pm$ 0,137	$\bar{A}=0,62$ 0,043	$\bar{A}=1,85\pm$ 0,139	$\bar{A}=0,46\pm$ 0,053
Коефіцієнт Стьюдента						
	$t_{\text{табл}}=5,84$	$t=8,03$	$t_{\text{табл}}=4,26$	$t=4,70$	$t_{\text{табл}}=5,84$	$t=9,36$

Примітки: * - Активність ГлДГ в сироватці крові здорових щурів

** - Активність ГлДГ в сироватці крові дослідних тварин, яким імплантували плівку без ФКФ (контроль).

*** - Активність ГлДГ в сироватці крові дослідних тварин, яким імплантували дослідну плівку.

За результатами проведених досліджень, активність ГлДГ в сироватці крові дослідних тварин, яким імплантували поліуретанові композиції з фолат-кон'югованим фероценом, значно нижча ніж у крові дослідних тварин, яким імплантували контрольну плівку. За даними таблиць 2 і 3, активність ГлДГ у сироватці крові дослідних тварин, яким імплантували ПУС, наповнені фолат-кон'югованим фероценом зменшується, наближається до контролю і на 30 добу імплантації становить 0,51 та 0,46 нмоль/см³·хв при нормі активності даного ферменту в крові тварин контрольної групи – 0,43 нмоль/см³·хв. Тобто, пролонгована форма фолат-кон'югованого фероцену у складі ПУС проявляє біологічну активність.

Таким чином, синтезовано нові поліуретансечовини з фізично іммобілізованим фолат-кон'югованим фероценом. Проведено фізико-механічні та фармакокінетичні дослідження отриманих полімерів. Результати досліджень фармакокінетики ФКФ, іммобілізованого на ПУС, свідчать про біологічну активність синтезованих полімерних матеріалів. Розроблені плівкотвірні ПУС можуть бути запропоновані як біологічно активні покриття для лікування ран та опіків.

Література

1. Макеєва Л.В., Гладир І.І., Рожнова Р.А., Демченко І.Б. Розробка методу синтезу фолат-кон'югованого фероцену – Доповіді НАН України. – 2013. – №1. – с. 132-137.

2. Демченко І.Б., Галатенко Н.А., Макеєва Л.В., Рожнова Р.А., Наражайко Л.Ф., Гладырь І.І. Биологическая активность фолат-коньюгированного ферроцена – Доповіді НАН України – №3. – с. 143-148.

3. Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Андрюшина Е.С., Демченко И.Б., Кебуладзе И.М. Новые биологически активные пленочные покрытия // Пластична та реконструктивна хірургія. – 2013. – №1. – с. 45-54.

4. Комаров Ф.И., Коровкин Б.Ф., Меньшиков В.В. Биохимические исследования в клинике. — Ленинград: «Медицина», 1976. – 383 с.

РОСТОВІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ ПІРАЗОЛУ

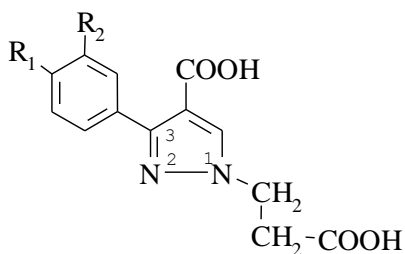
Дорохов В.І., Павлюк Г.В.

Житомирський національний агроекологічний університет,
м.Житомир, Старий бульвар 7, e-mail: VDorokhov@meta.ua

Швидкий розвиток досліджень в галузі стимуляторів росту рослин розпочався з відкриття стимулюючої дії природного фітогормону – гетероауксину (натрієвої солі індоліл-3-оцтової кислоти). Сьогодні відомі три класи природних фітогормонів: індолілкарбонові кислоти, цитокініни й гібереліни. Природні стимулятори росту рослин є одними із найбільш ефективних біологічно активних речовин. Однак практичне використання ендогенних фітогормонів через їх надзвичайно малий вміст у рослинах, важкість виділення та ідентифікації, робить його не завжди економічно доцільним й можливим, що стимулює широкі наукові дослідження в області пошуку нових активних і доступних екзогенних регуляторів росту [1,2].

Загальновідомою є роль піразолу як базової системи в створенні лікарських препаратів, пестицидів, барвників тощо [3]. Для похідних піразолу характерний широкий спектр біологічних властивостей. Серед них є речовини, які знайшли практичне застосування в сільському господарстві. Це, зокрема, відноситься до 1,2-диметил-3,5-дифенілпіразолінійсульфату (дифензоквет, авенж), який використовується як гербіцид у боротьбі з вівсюгом в посівах зернових злаків. Як гербіцид проти однодольних злакових і широколистяних бур'янів у сої, рапсі та картоплі застосовується N-(2,4-диметилфеніл)-N-(піразоліл-1-метил)хлорацетамід (метазахлор). Етиловий ефір 5-хлоріндазоліл-3-оцтової кислоти (етилхлозат, фінгарон) є ефективним регулятором росту рослин для збільшення врожайності пшениці, картоплі та бобових [4]. Висока фунгіцидна [5-7] та гербіцидна [8,9] дія виявлена для заміщених піразол-4-карбонових кислот.

В зв'язку з високою біологічною активністю 4-заміщених похідних піразолу нам видавалось доцільним провести дослідження ростових властивостей отриманих нами нових органічних кислот піразолу – піразолдикарбонових кислот (I-VI) [10] з різними за своєю природою ароматичними замісниками в положенні 3 піразольного кільця:



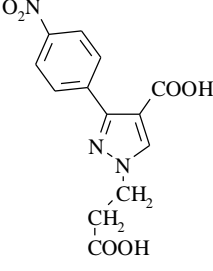
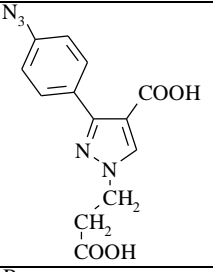
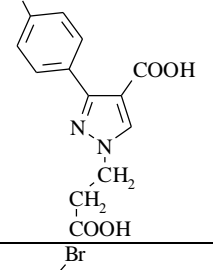
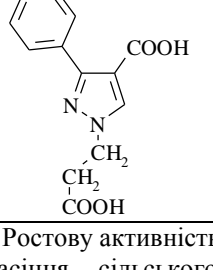
Отримані кислоти представляють собою кристалічні речовини, стійкі при довготривалому зберіганні, практично не розчинні у воді, але вони розчиняються в лужних розчинах у вигляді відповідних солей. Їх індивідуальність підтверджена методом тонкошарової хроматографії, склад – результатами елементного аналізу (табл.1), а будова – даними вимірів ІЧ та ПМР-спектрів.

Так, в ІЧ спектрах всіх речовин, записаних в таблетках КВг, в діапазоні 1690-1700 см⁻¹ наявні інтенсивні смуги поглинання груп С=О, а в діапазоні 2550-3100 см⁻¹ – широкі смуги поглинання груп ОН карбоксильного фрагмента, що є свідченням їх димерної природи в твердому стані. ПМР-спектри характеризуються мультиплетними сигналами арильних та фенільних замісників відповідно в положеннях 1 та 3 піразольного циклу в типовій для них області 6,5-8,8 м.д., синглетами піразольних С⁵-Н протонів при 8,9-9,1 м.д., а також широкими синглетами протонів карбоксильної групи при 12,5-12,7 м.д.

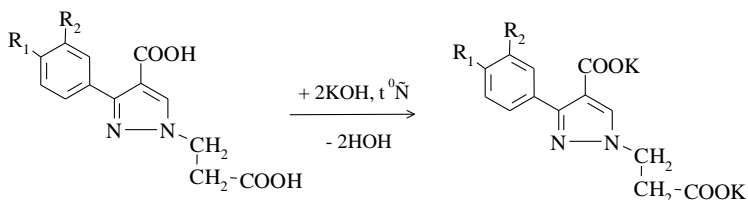
Таблиця 1

Характеристика отриманих кислот

№	Речовина	Брутто-формула	Т _{пл.} , °С	Знайдено, % Вирухувано, %				Вихід, %
				С	Н	Н	Br	
I		C ₁₁ H ₈ O ₄ N ₂	224-225 (вода: оцтова кислота, 5:1)	<u>56,63</u> 56,89	<u>3,25</u> 3,47	<u>12,23</u> 12,07	-	82
II		C ₁₄ H ₁₃ O ₇ N ₃	185-186 (оцтова кислота)	<u>50,10</u> 50,15	<u>3,68</u> 3,91	<u>12,47</u> 12,53	-	68

II I		$C_{13}H_{11}O_6N_3$	197- 198 (оцтова кислота)	$\frac{51,10}{51,15}$	$\frac{3,58}{3,63}$	$\frac{13,47}{13,77}$	–	66
IV		$C_{13}H_{11}O_4N_5$	169 (розкл) (оцтова кислота)	$\frac{51,67}{51,83}$	$\frac{3,58}{3,68}$	$\frac{23,47}{23,25}$	–	58
V		$C_{13}H_{11}O_4N_2Br$	174- 175 (оцтова кислота)	$\frac{45,86}{46,02}$	$\frac{3,18}{3,27}$	$\frac{8,47}{8,26}$	$\frac{23,4}{7}$ 23,5 8	70
VI		$C_{13}H_{11}O_4N_2Br$	169- 170 (оцтова кислота)	$\frac{45,95}{46,02}$	$\frac{3,29}{3,27}$	$\frac{8,17}{8,26}$	$\frac{23,3}{7}$ 23,5 8	65

Ростову активність сполук (I-VI) визначали методом скрінінгу по відношенню до насіння сільськогосподарських культур. Як контроль використовували дистильовану воду. Обробка насіння проводилась водними розчинами калієвих солей отриманих кислот:



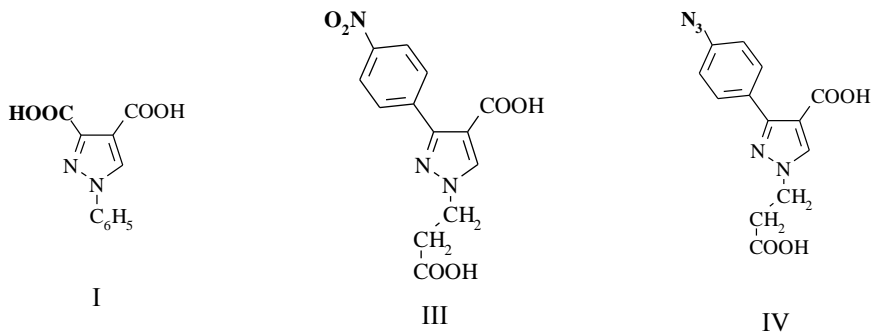
Розчини з різними концентраціями готували методом розведення вихідних 0,1% розчинів калієвих солей відповідних кислот в межах від 0,01% до 0,0005%. Приготували розчини з концентраціями: 0,01%, 0,005%, 0,0025%, 0,00125%, 0,001%, 0,0005%.

Час замочування змінювали в межах від 20 хвилин до 4 годин, всього п'ять повторностей – 20хв., 40хв, 1год., 2 год., 4 години.

Оброблені водними розчинами зернини (20 шт.) декантували й викладавали в чашки Петрі на змочений 5 мл дистильованої води фільтрувальний папір. Кожен день зернини в чашках Петрі додатково зволожувались додаванням 1 мл дистильованої води. Енергія проростання визначалась кількістю насіння, що проросло в термін, визначений державним стандартом (3-5 днів при заданому температурному режимі). Схожість – кількість насіння, що проросло на 7 день.

Вимірювання довжини стебел і коренів проводили на 7-8 день від дня замочування, всього провели для кожної досліджуваної речовини 4 повторності по 20 зернин у кожній.

Встановлено, що всі досліджувані речовини в концентраціях 0.00125% є біологічно активними сполуками й проявляють стимулюючу дію на жито. Оптимальний час замочування зернин – 2 години. Обробка зерна розчинами калієвих солей синтезованих кислот вказаної концентрації активізує всі ростові процеси. Особливо наглядно це проявляється на довжині та масі коренів рослин. Найбільш активними є сполуки I, III і IV, що містять у положенні 3 піразольного кільця карбоксильну групу –COOH, 3-нітрофенільний або 3-азидофенільний замісники :



При обробці водними розчинами калієвих солей даних речовин довжина коренів жита зростає на 32-36% порівняно з контролем. Заміна нітро- або азидогрупи

на атом бром (сполуки V,VI) або метоксильну групу (сполука II) супроводжується деяким зменшенням ростової активності піразолдикарбонових.

Ростову активність на житі піразолдикарбонових кислот III і IV наглядно підтверджує проведений нами в лабораторно-польових умовах дослід.

Оброблені протягом 2 годин водними розчинами речовин I, III і IV з оптимальною концентрацією 0,00125% зернини жита (100 шт) висаджувались у ґрунт. Контроль – дистильована вода. Через 14 днів рослини відмивались від ґрунту.

Таким чином, отримані нами результати ростової активності синтезованих піразолдикарбонових можуть бути вагомою підставою для подальшого їх дослідження на інших сортах жита, пшениці та інших зернових культур на ростову активність як в лабораторних, так і в польових умовах.

Література

1. Муромцев Г.С. Регуляторы роста растений. – М.: Колос. – 1979 – 245 с.
2. Грицаєнко З.М., Пономаренко С.П., Карпенко В.П., Леонтюк І.Б. Біологічно активні речовини в рослинництві. – К., ЗАТ «НІЧЛАВА». – 2008 – 352с.
3. Вовк М.В., Братенко М.К., Черноус В.О. 4-Функціонально заміщені піразоли. – Чернівці: Прут. – 2008 – 285с.
4. Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия. – 1987 – С. 567-571.
5. Заявка 1-113371, Япония. – Опубл. 02.05.89. РЖХим. – 1990 – 60648.
6. Pat. 0722404, Japan. – Publ. 02.08.95. – Chem. Abstr. – 1996 – 124. – 87005f.
7. Pat. 9529162, Japan. – Publ. 02.11.95. – Chem. Abstr. – 1996. – 124. – 176088c.
8. Pat. 4419517, Germany. - Publ. 07.12.95. – Chem. Abstr. – 1996 – 124. – 202245y.
9. Пат. 3808896, ФРГ. – Опубл. 28.09.89. – РЖХим. – 1990 – 160434
10. Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Федішин Б.М. Синтез нових біологічно активних піразолдикарбонових кислот. // Збірка матеріалів конференції «Житомирські хімічні читання 2012». – Житомир: ЖДУ. – 2012 – С.35-38.

ЗМІСТ

I. Загальна і неорганічна хімія

Адсорбційні властивості сокирницького кліноптилоліту та сапоніту, модифікованих хітозаном щодо катіонів Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Fe(II)

Кичкирук О.Ю., Закусило І.А., Амрахова І.В.,
Колесник Т.О.....3

Визначення залежності максимального вилучення йонів Co^{2+} , Mn^{2+} з водних розчинів від рН середовища магніточутливими композитами Fe_3O_4/γ – АПС, $Fe_3O_4/DMCK$ та $Fe_3O_4/ГА$

Камінський О.М., Кусяк Н.В., Хандрика Н.П., Андрощук В.В.,
Подзюбанчук І.О., Чайка М.В., Волошенюк О.О., Стефаненко В.П.,
Петрановська А.Л., Туранська С.П., Горбик
П.П.....4

Хіміко-динамічне полірування $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ розчинами системи $HI-HNO_3$ –гліцерин

Дзедзь А.В., Денисюк Р.О., Томашик В.М.,
Гвоздівський Є.Є.....9

Взаємодія $CdTe$ та твердих розчинів на його основі з травниками системи $NaNO_2 - HI$

Храпійчук І.В., Денисюк Р.О., Томашик В.М.,
Денисюк Т.М.....12

Комп'ютерне моделювання ліній фазових рівноваг діаграм стану евтектичного типу

Гриців В.І., Денисюк Р.О., Собко О.В.....15

1905 рік – «Рік чудес»

Камінський О.М., Гвоздівський Є.Є., Анічкіна О.В.....22

II. Органічна хімія, хімія високомолекулярних сполук

Взаємодія фосфонієвих солей з холестерилхлороформіатом

Левченко І.В., Листван В.В., Листван В.М.....25

Реакції ізоніазиду з ароматичними альдегідами

Томас О.В., Листван В.В.....26

Радикальні реакції в органічному синтезі

Листван В.М., Листван В.В.....28

Нові біологічно активні поліуретансечовини з декаметоксином

Карпенко О.С., Кісельова Т.О., Галатенко Н.А.....33

Поліуретансечовини з фізично іммобілізованим фолат-кон'югованим фероценом і дослідження їх біологічної активності

Макеева Л.В., Гладир І.І., Закашун Т.Ю., Гриценко В.П., Рожнова Р.А.....35

Ростові властивості нових органічних кислот піразолу

Дорохов В.І., Павлюк Г.В.....39

Матеріали четвертої регіональної науково-практичної конференції

ЖИТОМИРСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2014

Надруковано з оригінал-макета авторів
Підписано до друку 29.10.14. Формат 60х90/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 2,7. Обл. вид. арк. 2,5. Наклад 100. Зам. 196.

Видавництво Житомирського державного університету
імені Івана Франка
м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40
Свідоцтво про державну реєстрацію:
серія ЖТ № 10 від 07.12.04 р.
електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua