

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 75
июнь
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Структурні особливості кубічних твердих розчинів системи $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ 71
- ПРОКОПІВ В.В., ГОРІЧОК І.В., ПИСКЛИНЕЦЬ У.М. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe 77
- ГОНЧАРУК В.В., ОРЕХОВА О.А., МАЛЯРЕНКО В.В. Кластерна структура важкої, звичайної і легкої води САВИЦЬКИЙ Д.П., МАКАРОВ А.С., ЗАВГОРОДНІЙ В.А., КОБИТОВИЧ О.М. Структурно-реологічні властивості висококонцентрованих гідросуспензій вугілля в присутності магнієвих сульфолігнінів і моносахаридів 80
- ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ЩЕНКО О.В., ГАЙДАЙ С.В., ДЮК В.Є., КАРТАШОВА Т.В. Оксидні $Cu-Co-Fe$ каталізатори, нанесені на КАВ, у реакції окиснення CO 85
- БАРАН Б.А., БУБЕНЩИКОВА Г.Т., ХРЯЩЕВСЬКИЙ В.М. Вплив електричного поля на кінетику окисно-відновних реакцій та процесів гідролізу 91
- ПОКУЦА О.П., ПРИСТАНСЬКИЙ Р.С., КОПИЛЕЦЬ В.І., МЮЗАРТ Ж. Вплив конкурентних реакцій продовження ланцюга на селективність промотованого гліоксалем окиснення циклогексану 94

Електрохімія

- ПРАВДА А.О., РАДЧЕНКОВА Г.П., ЛАРИН В.І. Вплив комплексоутворення на електроосадження міді з розчинів азотнокислої солі 97
- БОШТАН О.А., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧ В.В., ТКАЧУК М.М. Поведінка електрохімічних систем із специфічною співдсорбцією компонентів 101

Органічна хімія

- БРИЦУН В.М., РУСАНОВ Е.Б., ЧЕРНЕГА О.М., ШИШКІН О.В., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Незвичайна конформація N,N'-ди(1-алкіл-5-бензоіл-2-оксо-3-етоксикарбоніл-1,2-дигідропіридин-6-іл)-1,2-діаміноетану: дані РСА і квантово-хімічних розрахунків 105
- ДЯЧЕНКО В.Д., ТКАЧОВ Р.П., ДЯЧЕНКО О.Д. 2-(4-Фенілтіазол-2-іл)тіоацетамід у синтезі функціональнозаміщених 2-меркаптопіридинів 113
- ЧЕРНЮК О.М., ТОЛМАЧОВА В.С., ВОВК М.В. 2-Заміщені 8,9-циклоалкілтієно[3,2-e][1,2,4]тріазоло[1,5-c]-піримідин-5(6H)-они 118

Інформація. Хроніка

- ЛЕВ МУСІЙОВИЧ ЯГУПОЛЬСЬКИЙ 121

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА Е.В., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Структурные особенности кубических твердых растворов системы $ZrO_2—Y_2O_3—Fe_2O_3$	71
ПРОКОПИВ В.В., ГОРИЧОК И.В., ПИСКЛИНЕЦ У.М. Константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в $CdTe$	77
ГОНЧАРУК В.В., ОРЕХОВА Е.А., МАЛЯРЕНКО В.В. Кластерная структура тяжелой, обычной и легкой воды	80
САВИЦКИЙ Д.П., МАКАРОВ А.С., ЗАВГОРОДНИЙ В.А., КОБИТОВИЧ О.М. Структурно-реологические свойства высококонцентрированных гидросуспензий угля в присутствии магниевых сульфоглигнинов и моносахаридов	85
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ИЩЕНКО Е.В., ГАЙДАЙ С.В., ДИЮК В.Е., КАРТАШОВА Т.В. Оксидные $Cu—Co—Fe$ катализаторы, нанесенные на КАУ, в реакции окисления CO	91
БАРАН Б.А., БУБЕНЩИКОВА Г.Т., ХРЯЩЕВСКИЙ В.М. Влияние электрического поля на кинетику окислительно-восстановительных реакций и процессов гидролиза	94
ПОКУЦА А.П., ПРИСТАНСКИЙ Р.Е., КОПИЛЕЦ В.И., МЮЗАРТ Ж. Влияние конкурентных реакций продолжения цепи на селективность промотированного глиоксалем окисления циклогексана	97

Электрохимия

ПРАВДА А.А., РАДЧЕНКОВА А.П., ЛАРИН В.И. Влияние комплексообразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли	101
БОШТАН А.А., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧ В.В., ТКАЧУК М.М. Поведение электрохимических систем со специфической соадсорбцией компонентов	105

Органическая химия

БРИЦУН В.Н., РУСАНОВ Э.Б., ЧЕРНЕГА А.Н., ШИШКИН О.В., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Необычная конформация N,N' -ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминноэтана: данные РСА и квантово-химических расчетов	113
ДЯЧЕНКО В.Д., ТКАЧОВ Р.П., ДЯЧЕНКО О.Д. 2-(4-Фенилтиазол-2-ил)тиоацетамид в синтезе функциональнозамещенных 2-меркаптопиридинов	118
ЧЕРНЮК О.М., ТОЛМАЧОВА В.С., ВОВК М.В. 2-Замещенные 8,9-циклоалкилтиено[3,2- <i>e</i>][1,2,4]-триазоло[1,5- <i>c</i>]-пиримидин-5(6 <i>H</i>)-оны	121

Информация. Хроника

ЛЕВ МОИСЕЕВИЧ ЯГУПОЛЬСКИЙ	127
-------------------------------------	-----

Contents № 6

Inorganic and Physical Chemistry

KRAVCHYK K.V., PASHKOVA Ye.V., VJUNOV O.I., BELOUS A.G. Structure peculiarities of cubic solid solutions of ZrO_2 — Y_2O_3 — Fe_2O_3 system	71
PROKOPIV V.V., GORICHOK I.V., PYSKLYNETS U.M. Constants of equilibrium of the quasichemical reactions of defects creation in CdTe	77
GONCHARUK V.V., OREHOVA Ye.A., <u>MALYARENKO V.V.</u> Cluster structure of heavy, usual and easy water	80
SAVITSKII D.P., MAKAROV A.S., ZAVGORODNII V.A., KOBITOVICH O.M. A structure-rheological properties of high concentration water-coal suspensions with presence of lignosulfonate magnesium and monosaccharide's	85
YATSIMIRSKY V.K., ISCHENKO Ye.V., GAYDAY S.V., DIYUK V.Y., KARTASHOVA T.V. Oxide Cu—Co—Fe catalysts supported on carbon carriers for CO oxidation	91
BARAN B.A., BUBENSCHIKOVA G.T., KHRYASCHEVSKIY V.M. Influence of the electric field on kinetics of red-ox and hydrolisis reactions	94
POKUTSA A.P., PRYSTANSKY R.E., KOPYLETS V.I., MUZART J. The influence of competition propagation reactions on selectivity of promoted by glyoxal oxidation of cyclohexane	97

Electrochemistry

PRAVDA A.A., RADCHENKOVA A.P., LARIN V.I. The influence of the complex compounds on the electric precipitation of the copper from the solutions of the nitric acid salt	101
BOSHTAN O.A., NECHIPORUK V.V., TKACH V.V., TKACHUK M.M. The behaviour of the electrochemical systems with the specific coadsorption of the components	105

Organic Chemistry

BRITSUN V.N., RUSANOV E.V., CHERNEGA A.N., SHISHKIN O.V., LOZINSKII M.O. Unusual conformation of N,N'-di(1-alkyl-5-benzoyl-2-oxo-3-ethoxycarbonyl-1,2-dihydropyridine-6-yl)-1,2-diaminoethanes: data of X-ray structural analysis and quantum-chemical calculations	113
DYACHENKO V.D., TKACHOV R.P., DYACHENKO O.D. 2-(4-Phenylthiazol-2-yl)thioacetamide in the synthesis of functional substituted 2-pyridinethianes	118
CHERNJUK O.M., TOLMACHOVA V.S., VOVK M.V. 2-Substitutive 8,9-cycloalkylthieno[3,2-e][1,2,4]-triazolo[1,5-c]pyrimidine-5(6H)-ones	121

Information. News Items

LEV MOISEEVICH YAGUPOLSKII	127
--------------------------------------	-----

УДК 546.831/665:541.18.053

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ

КУБІЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$

Досліджено вплив оксиду заліза на поліморфний склад і тонку структуру кубічних твердих розчинів у системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Методом мессбауерівської спектроскопії встановлено, що гранична розчинність Fe_2O_3 у досліджуваному розрізі потрійної системи складає 2 % мол. Показано, що самотійно Fe_2O_3 не стабілізує високотемпературні модифікації ZrO_2 , але суттєво підвищує стабілізуючу дію Y_2O_3 та стабільність структури у часі за рахунок утворення сполуки YFeO_3 , що ізоморфна до $c\text{-ZrO}_2$.

Матеріали на основі кисеньпровідних кубічної та тетрагональної фаз діоксиду цирконію представляють значний науковий та практичний інтерес, що пов'язано з можливістю їх використання у різноманітних електрохімічних пристроях, зокрема паливних комітках та кисневих сенсорах [1, 2]. Для їх стабілізації при кімнатних температурах використовують різноманітні стабілізатори (оксиди лужно- та рідкоземельних елементів), серед яких найбільш поширеним на сьогодні є оксид ітрію. Однак матеріали на основі діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, мають ряд недоліків, зокрема високі температури спікання, низьку стабільність у часі та у вологій атмосфері. Тому зараз проводиться пошук та дослідження комплексних стабілізаторів, які б зменшували температуру спікання кераміки, підвищували її стабільність у часі. Серед них активно досліджується система оксидів цирконію, ітрію та заліза, де оксид заліза часто використовують тільки для зменшення температури спікання кераміки [3]. Вплив оксиду заліза на структурні особливості діоксиду цирконію досліджений у багатьох роботах [4—8], де було показано, що залізо як легуюча домішка може входити в кристалічну структуру стабілізованого діоксиду цирконію до 4—6 % мол. Проте в залежності від хімічного складу його розчинність може змінюватись [6]. При надлишку оксиду заліза він може виділятися як окрема фаза у вигляді аморфного чи нанокристалічного оксиду. Однак у літературі досі залишаються не з'ясованими причини зміни розчинності оксиду заліза від хімічного складу та питання впливу оксиду заліза на стабілізацію діоксиду цирконію у часі.

Тому метою даної роботи було дослідити

вплив оксиду заліза на стабілізацію, стабільність у часі стабілізованого оксидами ітрію та заліза діоксиду цирконію.

Досліджували порошкоподібні зразки складних оксидів, що відповідають хімічним композиціям $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0, 0.1, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$). Оксиди одержували відпадом системи гідроксидів $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ і FeOOH , осаджених з концентрованих розчинів ZrOCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ розчином аміаку.

Осадження проводили у дві стадії: спочатку сумісно осаджували $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ та FeOOH , а потім — $\text{Y}(\text{OH})_3$. Осади фільтрували і відмивали від маточного розчину дистильованою водою до відсутності у промивних водах йонів Cl^- та NO_3^- і сушили при температурі 353 К. Одержані ксерогелі відпалювали у камерній печі в інтервалі температур $(1223\text{—}1623) \pm 1$ К.

Зразки досліджували методами рентгенофазового та повнопрофільного рентгенівського аналізів на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, зйомка проводилась у дискретному режимі з кроком 0.02° з часом зйомки у кожній точці 10 с). В якості зовнішніх стандартів використовували SiO_2 (стандарт 2 θ) та сертифікований стандарт інтенсивності Al_2O_3 [9]. Для рентгенофазового аналізу використовували базу даних PDF.

Кількісний рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили шляхом оцінки інтегральної інтенсивності рефлексів відповідних фаз із застосуванням рівнянь для розділення поліморфних модифікацій ZrO_2 , наведених у роботі [6]. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда з використанням комп'ютерної програми FullProf. Рентгенівські дослідження проводили на

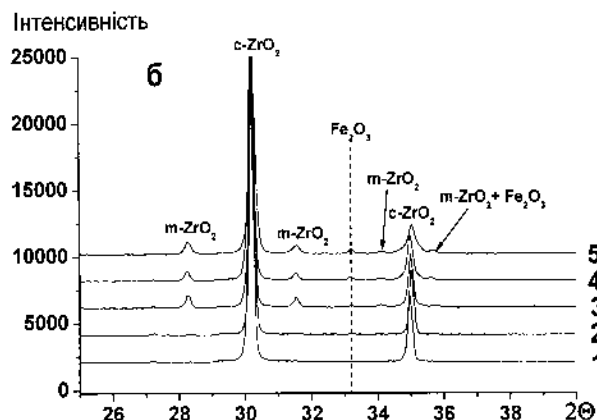
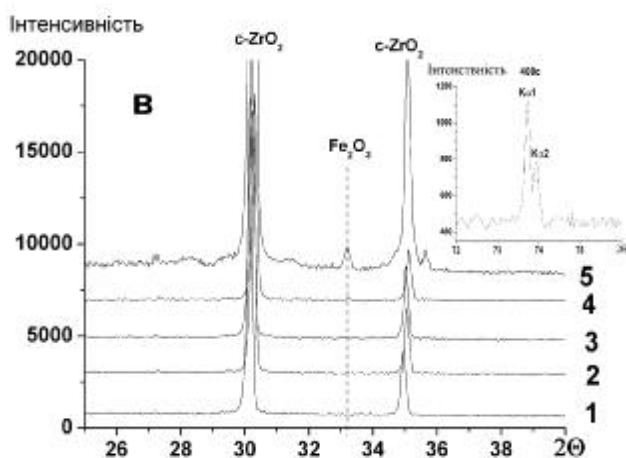
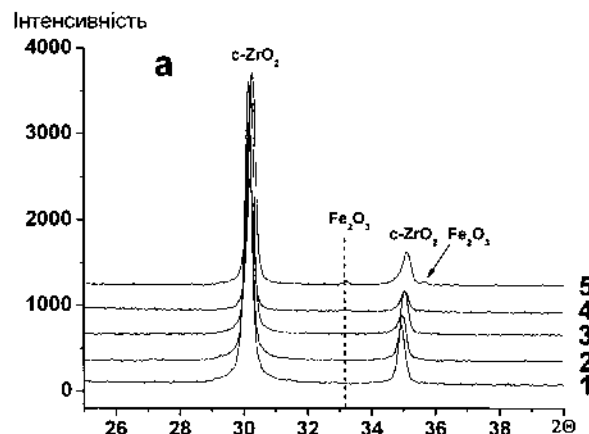


Рис. 1. Дифрактограми зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ відпалених при різних температурах: а — 1223; б — 1473; в — 1623 К; $x = 0.01$ (1); 0.02 (2); 0.03 (3); 0.04 (4); 0.05 (5).

вставку на рис. 1, в) обумовлені розщепленням рефлексу 400 ($c\text{-ZrO}_2$) на $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ [10]. Однофазні зразки $c\text{-ZrO}_2$ у дослідженій області температур (1223—1573 К) спостерігалися в інтервалі $x = 0\text{—}0.02$. Зі збільшенням x (≥ 0.03) та температури відпалу зразків від 1223 до 1623 К, окрім фази $c\text{-ZrO}_2$, з'являлися фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 1).

Температурна залежність $m\text{-ZrO}_2$ для зразків в інтервалі $x = 0.03\text{—}0.05$ представлена на рис. 2. У процесі термообробки цих зразків відбувався процес дестабілізації ZrO_2 (збільшувалась кількість $m\text{-ZrO}_2$) в області температур $\sim 1373\text{—}1473$ К та стабілізації при температурах вище 1473 К.

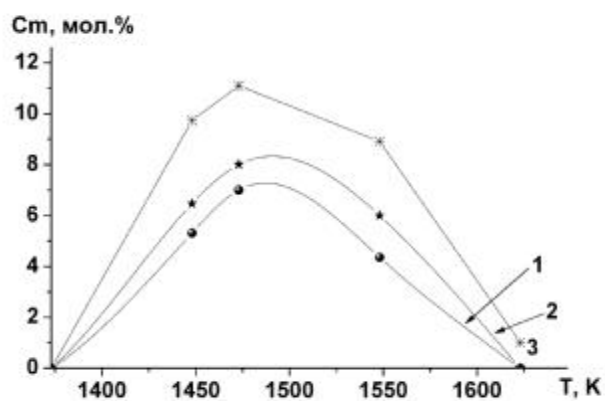


Рис. 2. Температурна залежність вмісту моноклінної модифікації ZrO_2 у зразках $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ від кількості Fe_2O_3 ; $x = 0.03$ (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

зразках безпосередньо після відпалу, а також після зберігання на повітрі протягом трьох років.

Мессбауерівські спектри зразків одержували на спектрометрі електродинамічного типу, що працює в режимі постійних прискорень, з джерелом γ -квантів ^{57}Co у матриці Rh. Вимірювання проводили при кімнатній температурі. Калібрування шкали швидкостей у магнітному діапазоні вимірювань виконували з допомогою $\alpha\text{-Fe}$ та нітропрусиду натрію відповідно. Ізомерні зсуви для спектрів кожного з діапазонів визначали відносно нітропрусиду натрію. Обробку МС проводили з допомогою програми, що реалізує метод найменших квадратів.

На рис. 1 приведені дифрактограми зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.01\text{—}0.05$), відпалених при температурах 1223, 1473 та 1623 К. Основною фазою в досліджуваному інтервалі температур є кубічний діоксид цирконію зі структурою флюориту ($c\text{-ZrO}_2$). Тетрагональна фаза ($t\text{-ZrO}_2$) відсутня, два піки в інтервалі $2\theta = 73.5\text{—}74$ (див.

Концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки $c\text{-ZrO}_2$ зразків, відпалених при температурах 1223, 1473 та 1623 К, в межах однофазності відповідають правилу Вегарда (рис. 3).

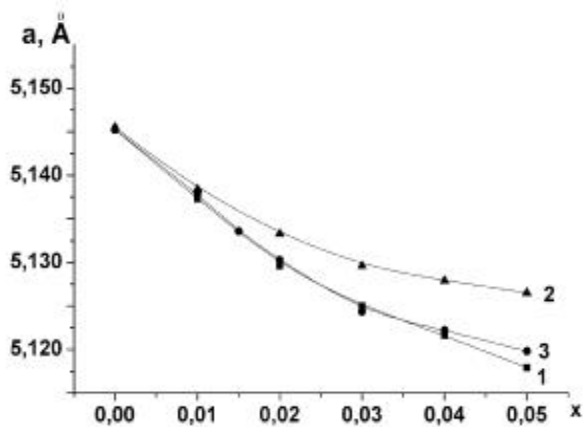


Рис. 3. Концентраційна залежність параметрів кристалічної ґратки зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ від температури відпалу: 1 — 1223; 2 — 1473; 3 — 1623 К.

Це вказує на утворення ТР заміщення ($r\text{Y}_{\text{к.ч.6}}^{3+} = 0.892$, $r\text{Fe}_{\text{к.ч.6}}^{3+} = 0.645$) у катіонній підґратці. За результатами РФА розчинність Fe_2O_3 у досліджуваному інтервалі складів та температур становить 2 % мол. при температурі 1473 К та 3 % мол. — при температурі 1673 К. Тому з метою уточнення механізму та границі розчинності Fe_2O_3 у ZrO_2 були досліджені МС зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ та $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ відпалених при температурах 1473 та 1623 К (зразки I, II та I', II' відповідно).

На рис. 4 наведені отримані на магнітному діапазоні МС вище вказаних зразків, а їх параметри — в таблиці. МС зразка I представлений суперпозицією секстету магнітного розщеплення, МС зразка II — суперпозицією двох секстетів зееманівського розщеплення та двома дублетами квадрупольного розщеплення, МС зразка I' — уширеним дублетом квадрупольного розщеплення, а зразка II' — суперпозицією аналогічного дублету та секстету магнітного розщеплення. На основі порівняння значень параметрів секстетів з опублі-

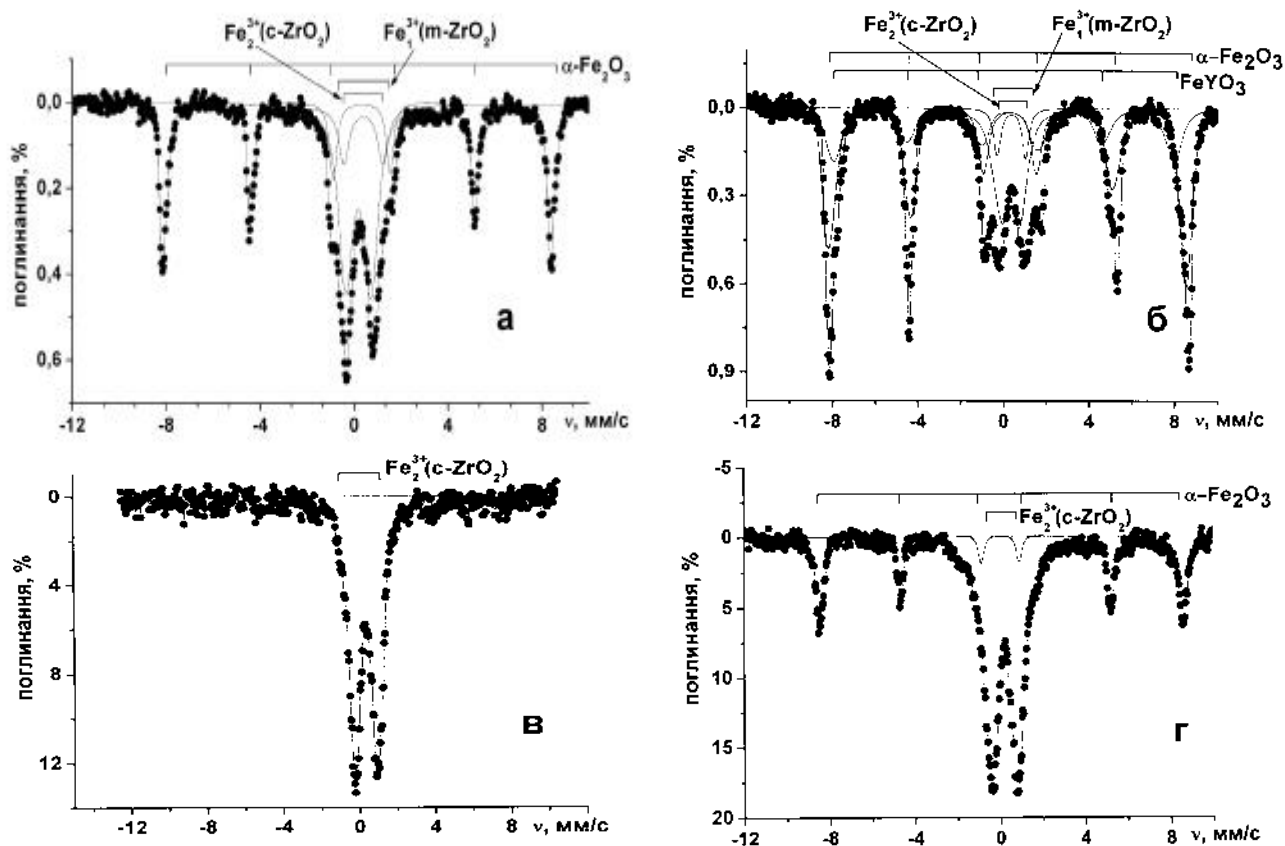


Рис. 4. МС зразків I, II, I', II' (а–г відповідно), що отримані на магнітному діапазоні вимірювань.

Параметри МС, отриманих на магнітному діапазоні вимірювань зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ та $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ відпалених при різних температурах

Зразок	T, К	Йон, фаза	$H_{\text{эф.}}$ кЕ	I.З.	K.P.	Г	S, %
				мм/с			
I	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.64	0.21	0.27	39.2
		Fe^{3+} (<i>m</i> -ZrO ₂)	0	0.70	1.77	0.55	10.2
		Fe^{3+} (<i>c</i> -ZrO ₂)	0	0.63	1.10	0.63	50.6
I'	1623	Fe^{3+} (<i>c</i> -ZrO ₂)	0	0.60	1.17	0.65	100.0
II	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	514	0.64	0.21	0.31	45.0
		YFeO ₃	493	0.53	0.04	0.45	27.6
		Fe_1^{3+} (<i>m</i> -ZrO ₂)	0	0.66	1.58	0.38	5.6
		Fe_2^{3+} (<i>c</i> -ZrO ₂)	0	0.65	0.97	0.63	21.8
II'	1623	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.61	0.20	0.36	29.0
		Fe^{3+} (<i>c</i> -ZrO ₂)	0	0.63	1.18	0.67	71.0

П р и м і т к и. $H_{\text{эф}}$ — ефективне магнітне поле; I.З. — ізомерний зсув нітропрусида натрію; К.Р. — квадрупольне розщеплення; Г — ширина лінії поглинання на половині висоти; S — відносна площа компоненти. Похибки вимірювань I.З., К.Р. та Г — ± 0.04 мм/с, $H_{\text{эф}}$ — ± 5 кЕ, S — ≤ 10 %.

кованими даними для оксидів заліза [11, 12] та Fe-Y-O-сполук [13] секстети з величинами $H_{\text{эф}}$ 510—514 та 493 кЕ нами приписані до резонансного поглинання йонів Fe^{3+} у структурах гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та ортофериту (YFeO₃) відповідно (див. рис. 4, таблицю). Присутність двох дублетів на МС зразків I та II (рис. 4) можна пояснити наявністю декількох залізовмісних фаз у складі дослідженої системи або декількох структурно-нееквівалентних позицій резонансних йонів, що відрізняються катіонним та аніонним оточенням. На основі аналізу параметрів МС та результатів РФА (рис. 1, б, в) ми дійшли висновку, що парамагнітні дублети Fe_1^{3+} та Fe_2^{3+} відносяться до модифікацій ZrO₂. Так, за даними РФА (див. рис. 1), зразок, що містить 3 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.03$), характеризується присутністю двох модифікацій ZrO₂ (*c*-ZrO₂ та *m*-ZrO₂) після відпалу при температурі 1473 К та 100 % *c*-ZrO₂ — після відпалу при температурі 1623 К. За результатами МС, вказаним модифікаціям ZrO₂ відповідають дублети Fe_2^{3+} та Fe_1^{3+} (таблиця, зразки II та II'). Аналогічне віднесення дублетів, очевидно, буде справедливим і для зразків, що містять 2 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.02$) як наслідок близькості параметрів відповідних дублетів МС зразків I–II та I'–II' (таблиця). Відсутність на дифрактограмах зразка I ($x=0.02$) рефлексів фази *m*-ZrO₂

(рис. 1, б) може бути пов'язане з її малою кількістю або з рентгеноаморфним станом, що викликаний великою дисперсністю та дефектністю структури в порівнянні зі зразком II ($x=0.03$). На останнє вказують більш високі значення К.Р. та Г відповідного дублету (див. таблицю). Відсутність на дифрактограмах зразка II рефлексів фази YFeO₃, очевидно, пояснюється її малою кількістю (рис. 1, б).

Встановлено, що йони Fe^{3+} розчиняються як в *c*-ZrO₂, так і в *m*-ZrO₂. З огляду на кількісний вміст поліморфних модифікацій ZrO₂ (рис. 1) і вміст у них йонів Fe^{3+} (S у таблиці) легко розрахувати ізоморфну ємність цих модифікацій. Остання при температурі відпалу 1473 К у *m*-ZrO₂ приблизно у 2 рази більша, ніж у *c*-ZrO₂. Це підтверджують результати роботи [8], у якій при дослідженні бінарної системи ZrO₂-Fe₂O₃ на дифрактограмах відпалених ($T=1773$ К) зразків, що містять Fe₂O₃ до 10 % мол., показана присутність тільки ліній *m*-ZrO₂, а

при кількості Fe₂O₃ більше 10 % мол., крім рефлексів *m*-ZrO₂, з'являються рефлекси фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На підставі цих результатів і досліджень, проведених нами раніше [6], можна стверджувати, що Fe₂O₃ обмежено розчиняється в кристалічній ґратці ZrO₂, але стабілізатором його високотемпературних модифікацій не являється. Однак у потрібній системі ZrO₂-Y₂O₃-Fe₂O₃ присутність Fe₂O₃ сприяє стабілізації ZrO₂, істотно збільшуючи ефективність Y₂O₃ як стабілізатора високотемпературного ZrO₂. Це добре видно при порівнянні поліморфних перетворень у процесі термообробки прекурсорів однієї природи (гідроксидів) у бінарній ZrO₂-Y₂O₃ [14] і потрібній ZrO₂-Y₂O₃-Fe₂O₃ [6] системах. Так, у бінарній системі, що містить 2 % мол. Y₂O₃, стабілізація високотемпературних модифікацій не спостерігається [14], а в потрібній системі, що містить 2 % мол. Y₂O₃ та 2 % мол. Fe₂O₃, має місце часткова стабілізація ZrO₂ з вмістом *m*-ZrO₂ не більше 4—5 % мол. [6]. Причому, як це видно з таблиці і результатів [6], Fe₂O₃ сприяє стабілізації *c*-ZrO₂.

Той факт, що Fe₂O₃ є стабілізатором ZrO₂ тільки в присутності Y₂O₃ наводить на думку про стеричний фактор (фактор толерантності), при якому забезпечується стабілізація високотемпературних модифікацій, або про утворення стабі-

лізуючої сполуки Y-Fe-O. Автори [15, 16] вважають, що вирішальна роль у механізмі стабілізації високотемпературних модифікацій ZrO_2 пов'язана зі зменшенням електростатичного відштовхування між йонами кисню за рахунок гетеровалентного заміщення йонів Zr^{4+} на йони більшого розміру (Y^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{2+}), що приводить до збільшення періоду кристалічної ґратки. Однак це не узгоджується з нашими результатами. Зі збільшенням ступеня заміщення йонів Y^{3+} на Fe^{3+} параметр кристалічної ґратки ZrO_2 зменшується (див. рис. 3) при збереженні фази $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1). Нами проведений аналіз впливу стеричного фактору на поліморфний стан при кімнатній температурі ТР на основі $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ ($\bar{r}$ для розрахунків згідно з [17]). Так, $m\text{-ZrO}_2$ реалізується при середньому йонному радіусі катіонів $\bar{r} = 0.84\text{—}0.85$; $t\text{-ZrO}_2$ — при $\bar{r} = 0.857\text{—}0.86$; $c\text{-ZrO}_2$ — при $\bar{r} \leq 0.87$. Для досліджуваної системи $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ зі структурою $c\text{-ZrO}_2$ $\bar{r}$ змінюється в межах $0.837\text{—}0.86$, що відповідає $\bar{r}$, характерному для $m\text{-ZrO}_2$ та $t\text{-ZrO}_2$, але не $c\text{-ZrO}_2$. Крім безперечного впливу розмірного фактору на стабілізацію високотемпературного ZrO_2 , очевидним є також вплив інших факторів. Ми вважаємо, що стабілізація $c\text{-ZrO}_2$ у системі $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки, ізоморфної до $c\text{-ZrO}_2$. Відповідно до досліджень [18, 19], у бінарній системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термообробці ксерогелів (гідроксидів і алкогольтів) встановлено утворення двох сполук — ортофериту YFeO_3 зі структурою деформованого перовскиту та ферогранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Ідентифікація фази ортофериту YFeO_3 на МС зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ відпалених при температурі 1473 К, та її відсутність на МС цих же зразків, відпалених при температурі 1623 К, вказує на розчинність YFeO_3 у $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 4, таблиця). Відомо, що YFeO_3 з гексагональною елементарною коміркою ($a=3.511$, $c=11.72$, $V=125.12$, $Z=2$, легко трансформується в ромбоєдричну того ж об'єму з кутом Y-Y-Y , рівним 60°) утворюється при термообробці ксерогелів в інтервалі 993—1073 К, а з підвищенням температури до 1153—1203 К гексагональна комірка трансформується в орторомбічну ($a=5.280$, $b=5.592$, $c=7.602$, $V=224.76$, $Z=4$). Згідно з [20], при високих температурах YFeO_3 може переходити в кубічний, причому ромбоєдрична фаза є проміжною між ромбічною та кубічною. Відомо [21], що гранецентрована кубічна ґратка (типу CaF_2) має примітивний паралелепіпед повторюваності у формі гост-

рого ромбоєдра з кутом 60° . З огляду на вище викладене та близькі розміри об'ємів елементарної комірки $c\text{-ZrO}_2$ (див. рис. 3) та H-YFeO_3 можна з упевненістю сказати про їх ізоморфізм.

З аналізу результатів (рис. 1,2) випливає, що гексагональний YFeO_3 може утворювати тверді розчини з ZrO_2 уже при порівняно низьких температурах (при температурах утворення H-YFeO_3), що сприяє утворенню широкої області $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1) [6]. Дестабілізація $c\text{-ZrO}_2$ у зразках, що містять $\geq 3\%$ мол. Fe_2O_3 (рис. 2) в інтервалі температур 1373—1473 К, імовірно, обумовлена сегрегацією незв'язаних йонів Y^{3+} та Fe^{3+} на границі зерен [21], а стабілізація при температурах вище 1473 К — з розчиненням YFeO_3 у кристалічній ґратці $c\text{-ZrO}_2$, що утворюється на границі зерен. Це узгоджується зі зміною параметра кристалічної ґратки $c\text{-ZrO}_2$ у залежності від температури (рис. 3). На наш погляд, утворення зв'язку Y-Fe з більшим ступенем ковалентності у порівнянні зі зв'язком Y-O може бути перешкодою сегрегації Y_2O_3 до границі зерна та фазового переходу типу $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

У роботі [22] було показано, що при зберіганні зразків стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію відбувається деградація структури, що обумовлена переходом $c\text{-ZrO}_2$ та $t\text{-ZrO}_2$ у $m\text{-ZrO}_2$. Рентгенографічні дослідження зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ після зберігання їх на повітрі протягом трьох років показали, що їх фазовий склад зовсім не змінився (рис. 5). Це свідчить про те, що часткове заміщення йонів Y^{3+} на Fe^{3+} сприяє стабільності структури високотемпературно-

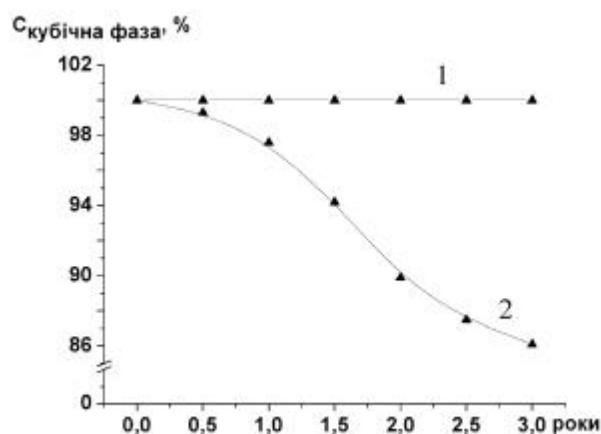


Рис. 5. Залежність концентрації кубічної фази для зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (1) та $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (2) від часу.

го ZrO_2 у часі. Автори [23] пов'язують деградацію структури стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію із мартенситним перетворенням $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, що обумовлено адсорбцією води. Стабільність структури високотемпературного ZrO_2 у залізовмісних системах, імовірно, можна пояснити зменшенням її гідрофільності через утворення сполуки YFeO_3 .

Таким чином, на основі проведених досліджень було вивчено вплив оксиду заліза на поліморфний склад і тонку структуру кубічних твердих розчинів у системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Відмічено, що Fe_2O_3 розчиняється у ZrO_2 , але стабілізатором його високотемпературних фаз не являється. Стабілізація високотемпературного ZrO_2 відбувається тільки при одночасному вмісті оксидів Y_2O_3 та Fe_2O_3 . Встановлено, що гранична розчинність Fe_2O_3 у досліджуваному розрізі потрібної системи становить 2 % мол. Визначено присутність тільки йонів Fe^{3+} в октаедричній координації. Встановлено, що при частковому заміщенні йонів Y^{3+} у твердому розчині системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ на йони Fe^{3+} відбувається утворення сполуки YFeO_3 , що ізоморфна до $c\text{-ZrO}_2$.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние оксида меди на полиморфный состав и тонкую структуру кубических твердых растворов в системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что предельная растворимость Fe_2O_3 в исследованном разрезе тройной системы составляет 2 % мол. Показано, что самостоятельно Fe_2O_3 не стабилизирует высокотемпературные модификации ZrO_2 , но существенно повышает стабилизирующее действие Y_2O_3 и стабильность структуры во времени за счет образования соединения YFeO_3 , изоморфного $c\text{-ZrO}_2$.

SUMMARY. The effect of iron oxide on the polymorphic composition and thin structure of cubic solid solutions of $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system has been investigated. The maximum Fe_2O_3 solubility in the studied cut of the ternary system has been determined by Mossbauer spectroscopy to be 2 % mol. It has been shown that Fe_2O_3 is not a stabilizer of the high-temperature modifications of ZrO_2 , but it promotes the stabilizing action (efficiency) of Y_2O_3 and structure stability in time due to the formation of the compound YFeO_3 with structure isomorphic to $c\text{-ZrO}_2$.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 06.10.2008

1. Lee J.H., Kim J., Kim S.W. et al. // Solid State Ionic. -2004. -**166**. -P. 45.
2. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. // Ibid. -2001. -**144**. -P. 11.
3. Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. // J. Materials Science. -1982. -**17**. -P. 3113—3122.
4. Nakajima H., Itoh K., Kaneko H., Tamura Y. // J. Physics and Chemistry of Solids. -2007. -**68**. -P. 1946—1950.
5. Hartmanova M., Poulsen F.W., Hanic F. et al. // J. Materials Science. -1994. -**29**. -P. 2152—2158.
6. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P. // Ibid. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
7. Караваев Ю.Н., Мартеньянова З.С., Зырянов В.Г. // Неорган. материалы. -1995. -**31**, № 7. -С. 937—941.
8. Нейймин А.Д., Котляр А.Г., Пальгуев С.Ф. и др. // Тр. ин-та электрохимии УФ АН СССР. -1969. -Вып. 12. -С. 92—112.
9. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
10. Zhou Yu., Lei Ting-Chuan. // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -**74**, № 3. -P. 633—640.
11. Kistner O.C., Sunyar A.W. // Phys. Rev. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
12. Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L. // Ibid. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
13. Eibschutz M., Shtrikman S., Treves D. // Ibid. -1967. -**156**, № 2. -P. 562—577.
14. Белоус А. Г., Пашкова Е.В., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 52—55.
15. Ольховик Г.А., Наумов И.И., Великохатный Н.Н. // Там же. -1993. -**29**, № 5. -С. 636—640.
16. Стрелков К.К., Сумин В.И., Плинер С.Ю. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов. -Свердловск, 1989.
17. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1969. -**25**. -P. 925—946.
18. Лукачина Е.П., Стеценко В.И., Ермоленко И.В. // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 1. -С. 102—105.
19. Yamagudii Q., Takimura H., Yamashita M. // J. Electrochem. Soc. -1991. -**138**. -P. 1492.
20. Keth M.L., Roy R. // Amer. Miner. -1954. -**39**, № 1.
21. Бокій Т.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
22. Белоус А.Г., Макаренко А.Н., Пашкова Е.В., Хоменко Б.С. // Неорган. материалы. -1999. -**35**, № 11. -С. 1341—1343.
23. Алексеенко В.И., Волкова Г.К. // Журн. техн. физики. -2000. -**70**. -Вып. 9. -С. 57—62.

КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В CdTe

Розраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe методом термодинамічних потенціалів. Проведено моделювання структури точкових дефектів методом квазіхімічних реакцій дефектоутворення. З використанням уточнених значень констант визначено залежності концентрації вільних носіїв заряду та переважаючих точкових дефектів від технологічних умов отримання кристалу.

Велика зацікавленість у вирощуванні і дослідженні монокристалів кадмій телуриду викликана перспективністю застосування цього матеріалу для виготовлення ряду високоефективних приладів оптоелектроніки та детекторів йонізуючого випромінювання [1].

Для створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно контролювати структуру точкових дефектів у кристалах в процесі їх вирощування і обробки, оскільки саме вони визначають основні електричні параметри. Одним з ефективних методів контрольованого формування дефектної структури кристалів є двотемпературний відпал. При двотемпературному відпалі в один кінець запаяної, попередньо вакуумованої кварцевої ампули поміщають кристал, а в інший кінець — додатковий компонент (Cd або Te) для створення надлишкового тиску (тиск компонентів визначається з відомих експериментальних залежностей $P(T)$, а температура кристалу та додаткового компонента задаються двома різними нагрівачами). При заданих температурах кристалу та додаткового компонента встановлюється рівновага в системі кристал—пара, при якій у кристалі утворюється певна кількість дефектів, концентрація яких буде залежати від тиску пари та температури кристалу.

Природу точкових дефектів визначають шляхом моделювання дефектної структури з використанням квазіхімічних реакцій дефектоутворення. При цьому однією з найважливіших проблем є визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій. Переважно їх встановлюють експериментальним шляхом, що не завжди дає точні значення, особливо коли в матеріалі є кілька домінуючих дефектів з близькими концентраціями.

У даній роботі теоретично розраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, з їх використанням проведено моделювання структури точкових дефектів у CdTe та виз-

начено залежності електричних властивостей матеріалу від технологічних умов його отримання.

Ефективне формування дефектного стану матеріалу відбувається в умовах високотемпературного відпалу. Рівноважний стан дефектів у CdTe при відпалі в парі кадмію описано квазіхімічними реакціями (таблиця).

Для визначення констант рівноваги утворення точкових дефектів із газової фази виходили з умов рівноваги у гетерогенній системі при заданих тиску P і температурі T . Такою умовою є рівність хімічних потенціалів кожного компонента в газі g та кристалі s :

$$\mu_i^s = \mu_i^g, \quad i - \text{Cd, Te}. \quad (1)$$

Хімічний потенціал дефекту, що дорівнює хімічному потенціалу компоненту, взятому із знаком “+” або “-” в залежності від типу дефекту, визначали шляхом диференціювання енергії Гібса по концентрації дефектів [2]:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s = E_i - kT \ln \left(\frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[n \left(\frac{E_c}{kT} - \ln \left(\frac{N_c - n}{n} \right) \right) + \right. \\ \left. + p \left(\frac{E_v}{kT} + \ln \left(\frac{N_c - p}{p} \right) \right) \right] \cdot \frac{kTZ_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g/kT)}}, \quad (2) \end{aligned}$$

де E_i — енергія утворення дефекту [2]; $[D]$ — концентрації дефекту; D , n та p — концентрації електронів та дірок; E_c , E_v — енергія дна зони провідності та верху валентної зони; J — концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект; Z — зарядовий стан дефекту; N_c , N_v — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно; E_g — ширина забороненої зони.

Хімічний потенціал газу [3]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0; \quad (3)$$

Квазіхімічні реакції дефектоутворення та константи рівноваги реакцій

Рівняння реакції	Константа рівноваги $K=K_0\exp(-\Delta H/kT)$	Числові значення константи рівноваги	
		K_0	ΔH , eB
$O \leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np = N_c N_v \exp(-E_g/kT)$	$8.5 \cdot 10^{31}$	1.6
		$3 \cdot 10^{40}$ [4]	1.6 [4]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^+ + e^-$	$K'_{Te,V} = [V_{Te}^+] n P_{Cd}^{-1} = JN_c \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G)/kT)$	$2.52 \cdot 10^{42}$ [5]	1.96 [5]
		$0.60 T^{0.75} \cdot 10^{31}$	0.13
$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K''_{Te,V} = [V_{Te}^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} = JN_c^2 \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G)/kT)$	$8.04 \cdot 10^{40}$ [5]	1.73 [5]
		$0.38 T^{2.25} \cdot 10^{46}$	0.48
$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K'_{Cd_i} = [Cd_i^+] n P_{Cd}^{-1} = JN_c \exp(\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$3 \cdot 10^{57}$ [4]	1.30 [4]
		$9.36 \cdot 10^{59}$ [5]	2.35 [5]
$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K''_{Cd_i} = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1} = JN_c^2 \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$0.29 T^2 \cdot p B 10^{38}$	2.10
		$8.22 \cdot 10^{42}$ [5]	1.89 [5]
		$0.99 T^{3.5} 10^{52}$	2.24
		$7 \cdot 10^{63}$ [4]	2.5 [4]
$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K'_{Cd} = [V_{Cd}^-] n^{-1} P_{Cd} = JN_v K_i^{-1} \exp((- \mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$9.57 \cdot 10^{61}$ [5]	2.21 [5]
		$0.36 T^2 \cdot 10^7$	1.08
		$8 \cdot 10^5$ [4]	2.08 [4]
$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K''_{Cd} = [V_{Cd}^{2-}] n^{-2} P_{Cd} = JN_v^2 K_i^{-2} \exp((- \mu_0^{Cd} - E_i)/kT)$	$1.07 \cdot 10^9$ [5]	2.34
		$0.66 T^{3.5} \cdot 10^{-9}$	0.26
		$2 \cdot 10^{-15}$ [4]	1.28 [4]
$Cd_{Te} + e^- = Te_i^- + Cd^V$	$K'_{Te_i} = [Te_i^-] n^{-1} P_{Cd} = JN_v K_i^{-1} \exp((- \mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT)$	$3.44 \cdot 10^{-14}$ [5]	0.893 [5]
		$0.13 T^{0.75} \cdot 10^{22}$	5.04
$Cd_{Te} + 2e^- = Te_i^{2-} + Cd^V$	$K''_{Te_i} = [Te_i^{2-}] n^{-2} P_{Cd} = JN_v^2 K_i^{-2} \exp((- \mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT)$	$9.17 \cdot 10^{-3}$ [5]	0.427 [5]
		$0.1 T^{2.25} \cdot 10^6$	4.00
		$2.93 \cdot 10^{-25}$ [5]	-0.815 [5]

П р и м і т к и. Індекс V — пара; Cd_{Cd} — атоми кадмію у вузлі; Cd_i , Te_i — міжвузлові атоми кадмію і телуру; V_{Cd} , V_{Te} — вакансії в обох підгратках відповідно; e^- — електрони; h^+ — дірки; $\Delta G = \mu_{Cd}^g + \mu_{Te}^g$.

для одноатомного газу Cd:

$$\mu_0^{Cd} = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2})); \quad (4)$$

для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0^{Te} = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2}) + \ln(h^2/8\pi I kT) + \ln(hv/kT)), \quad (5)$$

де m — маса атома або молекули; $I = m l^2$ — момент інерції молекули; l — відстань між ядрами молекули; v — внутрішня частота коливань молекули.

Якщо власна концентрація носіїв заряду значно менша від концентрації носіїв, утворених у результаті йонізації дефектів ($Z[D] \gg n_i$), та домінуючим є один тип дефектів, то вираз (2) спроститься і можна вивести аналітичні вирази для констант рівноваги реакцій утворення дефектів

(таблиця) та отримати систему рівнянь для визначення їх концентрацій:

$$\begin{aligned} [V_{Te}^+] &= K'_{Te,V} P_{Cd} n^{-1} = \\ &= \left(JN_c P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G/kT)) \right)^{1/2}; \\ [V_{Te}^{2+}] &= K''_{Te,V} P_{Cd} n^{-2} = \\ &= \left(1/4 JN_c^2 P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i - \Delta G/kT)) \right)^{1/3}; \\ [Cd_i^+] &= K'_{Cd_i} P_{Cd} n^{-1} = \\ &= \left(JN_c P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT) \right)^{1/2}; \\ [Cd_i^{2+}] &= K''_{Cd_i} P_{Cd} n^{-2} = \\ &= \left(1/4 JN_c^2 P_{Cd} \exp((\mu_0^{Cd} - E_i)/kT) \right)^{1/3}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[V_{Cd}^-] &= K'_{Cd} n P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(JN \sqrt{P_{Cd}^{-1}} \exp\left((- \mu_0^{Cd} - E_i)/kT\right) \right)^{1/2}; \\
[V_{Cd}^{2-}] &= K''_{Cd} n^2 P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(1/4 JN^2 \sqrt{P_{Cd}^{-1}} \exp\left((- \mu_0^{Cd} - E_i)/kT\right) \right)^{1/3}; \\
[Te_i^-] &= K'_{Te_i} n P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(JN \sqrt{P_{Cd}^{-1}} \exp\left((- \mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT\right) \right)^{1/2}; \\
[Te_i^{2-}] &= K''_{Te_i} n^2 P_{Cd}^{-1} = \\
&= \left(1/4 JN^2 \sqrt{P_{Cd}^{-1}} \exp\left((- \mu_0^{Cd} - E_i + \Delta G)/kT\right) \right)^{1/3}. \quad (6)
\end{aligned}$$

При розв'язуванні системи рівнянь враховували також рівняння повної електронейтральності кристалу:

$$\begin{aligned}
n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] + 2[Te_i^{2-}] = \\
= p + [Cd_i^+] + 2[Cd_i^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]. \quad (7)
\end{aligned}$$

Числові значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення, розраховані за цими формулами, наведено у таблиці. Важливо відзначити, що при розрахунку констант використовувалися не модельні (отримані шляхом апроксимації експериментальних даних модельними залежностями), а реальні (розраховані методами ab initio або визначені з експерименту) параметри точкових дефектів (енергії утворення та йонізації). Це дозволяє краще зрозуміти фактори, що обумовлюють процеси дефектоутворення, а, отже, і ефективніше впливати на процеси приготування кристалів з наперед заданими властивостями.

Використання розрахованих нами констант дозволяє досить точно прогнозувати концентрації носіїв у матеріалі в залежності від умов його обробки (рис. 1). При певних відмінностях у структурі точкових дефектів, обчислений за визначеними нами константами та емпіричними константами, запропонованими у роботі [4], розраховані концентрації носіїв у матеріалі n -типу в цих моделях є однаковими.

При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал p -типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p , інверсія провідності з p - на n -тип (термодинамічний p - n -перехід) і подальше зростання концентрації електронів n . Під-

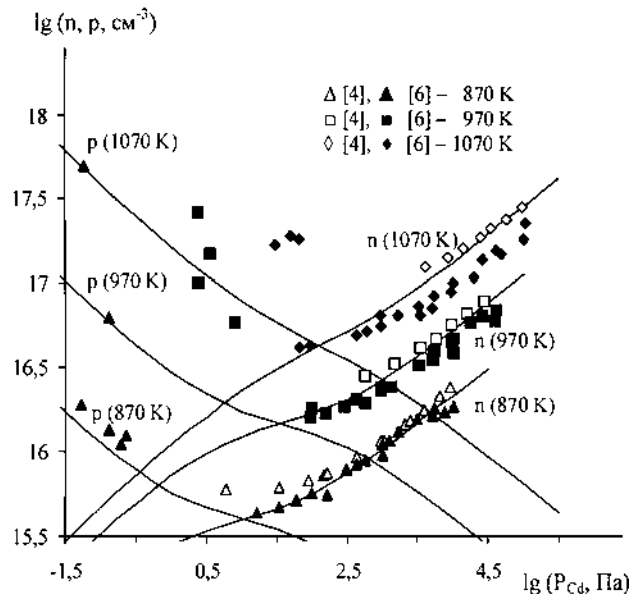


Рис. 1. Залежність концентрацій електронів та дірок від парціального тиску пари кадмію в CdTe при двотемпературному відпалі.

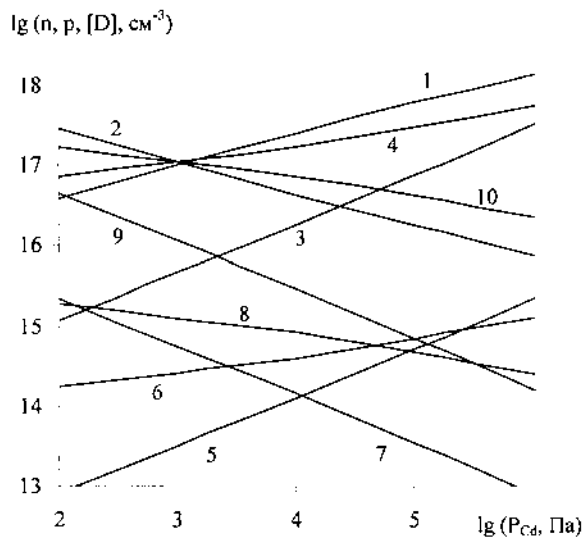


Рис. 2. Залежність концентрацій електронів, дірок і власних точкових дефектів від парціального тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при температурі відпалу 1170 K у CdTe: 1 — n ; 2 — p ; 3 — Cd_i^+ ; 4 — Cd_i^{2+} ; 5 — V_{Te}^{2+} ; 6 — V_{Te}^{2+} ; 7 — V_{Cd}^- ; 8 — V_{Cd}^{2-} ; 9 — Te_i^- ; 10 — Te_i^{2-} .

вищення температури відпалу T змінює значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному p - n -переходу в бік більш високих значень. Такий характер залежності концентрацій

носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію зумовлених некомпенсованими власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу чи халькогену та міжвузловими атомами (рис. 2).

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі *n*-типу, згідно з результатами наших розрахунків (рис. 2), є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870 \text{ K}$ та двократно йонізована вакансія кадмію V_{Te}^{2+} при $T < 870 \text{ K}$. У матеріалі *p*-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200 \text{ K}$ домінує однократно йонізована вакансія кадмію V_{Cd}^{1-} , а при вищих температурах — Te_i^{1-} . Подібні залежності концентрацій точкових дефектів від технологічних факторів двотемпературного відпалу отримано також у роботі [4], з використанням емпірично визначених констант.

Отже, знайдено аналітичні вирази для констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe. На основі квазіхімічних рівнянь утворення власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду проведено аналіз їх дефектного стану при двотемпературному відпалі у парі кадмію. Визначено технологічні умови, при яких відбувається *p-n*-перехід у матеріалі та зроблено порівняння з експериментальними даними.

РЕЗЮМЕ. Рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в CdTe ме-

тодом термодинамических потенциалов. Проведено моделювання структури точечних дефектов методом квазихимических реакций дефектообразования. С использованием уточненных значений констант установлены зависимости концентрации свободных носителей заряда и преобладающих точечных дефектов от технологических условий получения кристалла.

SUMMARY. The constants of equilibrium of quasichemical reactions of defects creation in CdTe are calculated by the method of thermodynamics potentials. The structure of point defects is modeling by the method of quasichemical reactions of defects creation. Dependences of concentration of free transmitters of charge and prevailing point defects from technological factors are calculated with the use of the specified values of constants.

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисик М.М. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. -Київ: Іван Федоров, 2000.
2. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак Є.В. // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -8, № 2. -С. 380—387.
3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. -М.: Наука, 1972.
4. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. // J. Electron. Materials. -2006. -35, № 6. -P. 1354—1359.
5. Yujie Li., Guoli Ma., Wanqi Jie. // J. Crystal Growth. -2003. -256. -P. 266—275.
6. Grill R., Franc J., Hoschl P. et al. // IEEE transactions on nuclear science. -2005. -52, № 5. -P. 1925—1931.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 24.10.2008

УДК 546.212

В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, **В.В. Маляренко**

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ТЯЖЕЛОЙ, ОБЫЧНОЙ И ЛЕГКОЙ ВОДЫ

Содержание в воде гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ) изучено при изменении концентрации в воде тяжелого изотопа (дейтерия). Для определения размеров и содержания ГГКВ использовался метод дифракции лазерного луча от лазера с длиной волны 633 нм и мощностью 3 мВт. Измерения проводились в температурном интервале от 10 до 38 °С при термостатировании измерительной ячейки с погрешностью 0.2 °С. Установлено, что количество ГГКВ зависит от содержания в воде дейтерия, как при повышенных его концентрациях, так и при ppm дейтерия ниже обычного содержания в воде (при ppm менее 150).

Ранее [1, 2] нами изучалось влияние температуры выше и ниже комнатной на гигантские ге-

терофазные кластеры воды (ГГКВ). Была обнаружена тенденция гигантских кластеров к разруше-

© В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, **В.В. Маляренко**, 2009

нию при нагревании воды, что проявляется уменьшением содержания ГГКВ более крупных размеров (30—40 мкм). Расчетами определены значения энергии активации разрушения кластеров, составляющие 95—140 кДж/моль и зависящие от природы водной системы. Сравнение кривых зависимости содержания кластеров от нагревания и охлаждения показало, что они не совпадают по форме и имеют вид гистерезисной петли.

Уменьшенное в результате нагревания воды содержание ГГКВ может сохраняться некоторое время (в течение нескольких часов) после охлаждения образца до комнатной температуры. Как показали опыты, интенсивное восстановление содержания ГГКВ в воде происходило только при охлаждении образца до температуры 8—10 °С.

В данной работе продолжено изучение ГГКВ в различных водных системах, в частности рассмотрено влияние изменения температуры на содержание кластеров в тяжелой воде (99.99 %-й D₂O) и в образцах воды с различным содержанием дейтерия.

Для изучения кластерной структуры воды был использован микроскоп, снабженный лазером с длиной волны $\lambda=633$ нм. Применяли следующую методику. В термостат помещали жестко закрепленную спектрометрическую кювету. Лазерный луч после системы линз с общим 20-кратным увеличением проходил через заполненную жидким образцом кювету и проецировался на экран размером 10×15 см². Температуру в термостате доводили до постоянного значения 22 °С и во время измерения поддерживали с погрешностью ± 0.2 °С. 1 мл тяжелой воды (99.99 % D₂O) помещали в предварительно высушенную кювету прибора и проводили измерение пробы. Опыт продолжался 30 мин, точки снимали через каждые 5 мин.

Малая глубина резкости (~1 мкм) использованного объектива микроскопа позволяла наблюдать контрастные элементы в выбранном сечении раствора. Проецируемое на экран изображение является результатом рассеяния света лазерного луча от фазовых границ элементов жидкости, имеющих микроскопические размеры. Такими элементами могут служить частицы пыли, пузырьки воздуха и т.п. или, как в нашем случае, ассоциаты молекул воды, отличающиеся на границе раздела фаз от неассоциированной воды показателем преломления света.

С экрана прибора дифракционное изображение считывали видеокамерой и подавали на ком-

пьютер. Из суммарного изображения вычитали изображение пустой ячейки и других элементов, оставляя детали, относящиеся только к жидкому образцу. Цветное изображение дифрактограммы приводили в черно-белое, преобразовывали в матрицу двоичной системы и анализировали компьютерной программой. Результат анализа получали в виде общей концентрации наблюдаемых объектов (кластеров) и концентрации кластеров определенных размеров (от 4 до 40 мкм). Используемое увеличение микроскопа ограничивало нижний размер наблюдаемых объектов величиной 2 мкм, что позволяло исключить автоматический счет компьютерной программой микропримесей типа микропузырьков газов, коллоидных частиц и т.п. Микроскоп градуировали с использованием объект-микрометра ОМП-2. Шкала объект-микрометра проецировалась на экран микроскопа и затем видеокамерой передавалась на ПК. Таким образом достигалась калибровка размеров элементов изображения на экране ПК, выраженных в пикселях (в данном случае 1 пиксель = 2 мкм).

В экспериментах была использована легкая, тяжелая и обычная вода. Используемая нами легкая вода — это вода с содержанием дейтерия 54 ppm или 0.0053997 %. Тяжелая вода содержала 99.99 % D₂O (то есть $9.999 \cdot 10^9$ ppm, получена на ООО Топ-стей). Обычная вода (бидистиллированная, дистиллированная, бюветная) имела 154 ppm, что соответствует 0.015398 % D₂O.

Тяжелую воду разбавляли дистиллированной водой в соотношениях, приведенных в табл. 1, получая, таким образом, пробу с определенным со-

Т а б л и ц а 1

Приготовление образцов растворов для эксперимента

W, % об.*	V _{р-ра} , мл	V _{H₂O} , мл **
99.9900	1.0	—
90.9014	1.1	0.1
76.9189	1.3	0.2
66.6651	1.5	0.2
58.8240	1.7	0.2
50.0027	2.0	0.3
40.0052	2.5	0.5
25.0090	4.0	1.5

* Содержание D₂O; ** объем дистиллированной воды, добавляемый в образец D₂O.

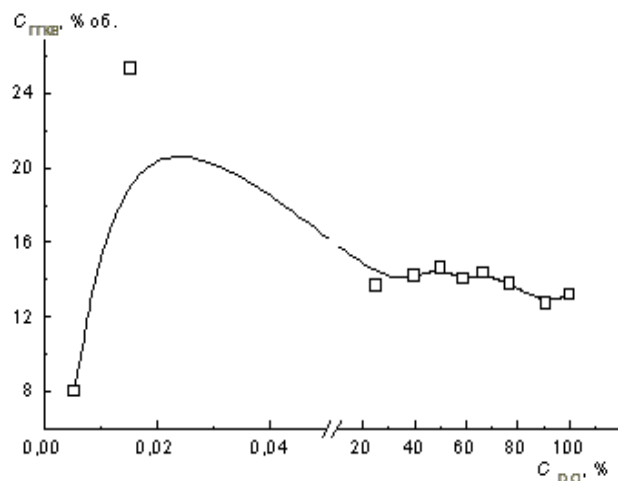


Рис. 1. Зависимость содержания ГГКВ в воде от концентрации D_2O в образце.

держанием дейтерия. Полученную пробу помещали в измерительную спектрометрическую кювету и проводили эксперименты аналогично предыдущему. Каждый опыт продолжался 30 мин, точки снимали с интервалом 5 мин.

Для изучения температурной зависимости содержания кластеров типа ГГКВ в 99,99 %-й тяжелой воде выполняли режим нагревания воды или режим охлаждения. Термостатом устанавливали температуру в интервале от 15 до 37 °С (при изучении влияния нагревания) и от 37 до 10 °С (при режиме охлаждения) и поддерживали с погрешностью $\pm 0,2$ °С. Дифрактограммы измеряли через каждые три градуса (в режиме нагревания образца и отдельно в режиме охлаждения), выдерживая пробу при одной и той же температуре не менее 10 мин.

На рис. 1 показана зависимость содержания ГГКВ в воде от процентного содержания D_2O для широкой области концентраций дейтерия. На рис. 2 приведена температурная зависимость содержания кластеров в образцах воды с различным содержанием дейтерия. На рис. 3 показано влияние нагревания и охлаждения на ГГКВ в 99,99 %-й D_2O . Расчетные кривые для содержания в воде кластеров типа ГГКВ и зависимости вязкости воды от температуры приведены на рис. 4, 5 и 6.

Поскольку дейтериевые связи тяжелой воды являются более прочными, чем обычные водородные связи [3], то следовало бы ожидать, что в тяжелой воде будет выше концентрация ГГКВ или их размеры. Опыты показали, что такие ожидаемые эффекты не наблюдаются.

Известно [4], что дейтерий в обычной воде на 99 % находится в виде DHO . Одновременное существование дейтериевых и водородных связей в растворах DHO , по нашему мнению, способствует кластерообразованию вследствие более высокого поляризирующего действия смешанных диполей.

Судя по графикам, добавление в D_2O обычной воды практически не изменяет содержание гигантских кластеров в области концентраций от 99,99 до 25 % об. D_2O . Это относится к фракциям ГГКВ от 4 до 40 мкм.

Представляло интерес определить для сравнения содержание кластеров типа ГГКВ в обычной (дистиллированной, бидистиллированной), тяжелой и облегченной водах. В природе довольно широко встречаются воды с различным содержанием дейтерия и роль дейтерия, его влияние на структуру и свойства воды остается пока слабо изученной. В частности, до конца не ясно, является ли биологически полезной облегченная вода, то есть вода, в которой ppm дейтерия ниже 100. По некоторым опубликованным данным, вода с меньшим против обычного содержанием дейтерия оказывает благотворное влияние на организм человека [5, 6]. Судя по нашим результатам [2], в первую очередь на организм человека может воздействовать нагревание и охлаждение воды, так как при этом изменяется кластерный состав (по размерам ГГКВ), что влияет на ее физико-химические свойства.

На рис. 2 представлена температурная зависимость содержания кластеров в различных водах.

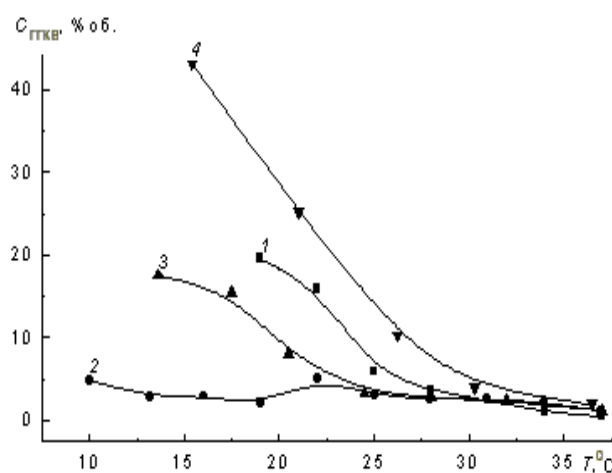


Рис. 2. Температурная зависимость содержания кластеров типа ГГКВ в различных водах: 1 — тяжелая вода, 99,99 % об. D_2O ($2 \cdot 10^6$ ppm D_2O); 2 — бидистиллированная (154 ppm D_2O); 3 — легкая (54 ppm D_2O); 4 — дистиллированная вода (154 ppm D_2O).

Из рисунка видно, что в дистиллированной воде наблюдается максимальное количество кластеров по сравнению с другими водами. В бидистиллированной воде, напротив, количество кластеров находится на очень низком уровне и практически не зависит от температуры. Такие данные можно объяснить тем, что использовалась свежеприготовленная бидистиллированная вода, то есть предварительно она была термически обработана. Как показывают наши предыдущие эксперименты [2], в результате термической обработки ГГКВ разрушаются. Для восстановления исходного количества кластеров типа ГГКВ необходимо такой воде дать определенное время отстояться в спокойном состоянии, чтобы могли осуществляться медленные процессы ориентационной и миграционной поляризации, способствующие самоорганизации молекул воды в кластеры.

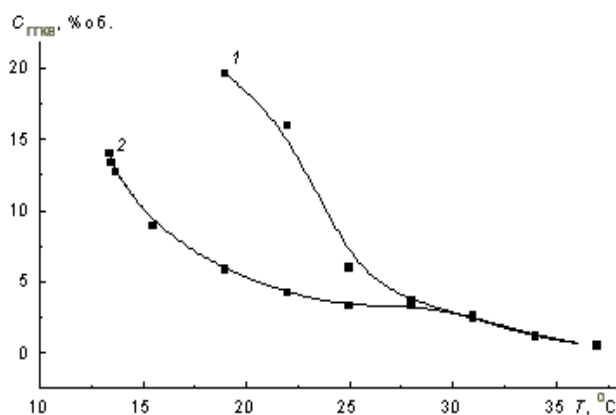


Рис. 3. Температурная зависимость содержания кластеров в тяжелой воде (99.99 % D₂O): 1 — нагревание; 2 — охлаждение.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по влиянию нагревания и охлаждения воды на содержание ГГКВ в тяжелой воде (99.99 % D₂O). Общая концентрация ГГКВ вследствие нагревания уменьшается от 20 до 0.5 % об. Если проводить охлаждение этой воды от 37 до 28 °C, можно заметить, что практически не происходит никаких изменений, то есть произошедшее разрушение кластеров и изменение температуры в этом интервале не влияет на возобновление их исходного количества.

При охлаждении образца кривая 2 (рис. 3) не совпадает с кривой 1, свидетельствуя об образовании кластеров в значительно меньшем количестве. Наличие гистерезисной петли указывает на

то, что образование кластеров идет по другому механизму по сравнению с процессом их разрушения (кривая 1).

Обе кривые, по-видимому, сливаются в одну кривую при более низких температурах. Кривые для дистиллированной воды (154 ppm) соединяются при температуре 8—10 °C. Согласно полученным нами результатам, максимальное количество кластеров, восстановленных после разрушения предварительным нагреванием, составляет 14 % об. ГГКВ при температуре 13.4 °C.

Следует отметить еще одну особенность, которую приобретает вода благодаря наличию гигантских кластеров. Воду, содержащую ГГКВ, можно считать дисперсной системой, в которой роль дисперсной фазы выполняют кластеры воды. Размеры изучаемых нами ГГКВ находятся в пределах от 2 до 40 мкм и выше. Такие размеры частиц типичны для дисперсных систем. Седиментационной и агрегативной устойчивости кластерных суспензий способствует очень малое различие в плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Одной из важных характеристик воды является вязкость. Известно [7], что температурная зависимость вязкости описывается экспоненциальным уравнением и приведена на рис. 4. Нами построена графическая зависимость по этим данным и математическими методами найдена аппроксимирующая кривая этой зависимости. Уравнение аппроксимирующей кривой имеет вид:

$$y = 1.6599e^{-0.0243x} \quad (1)$$

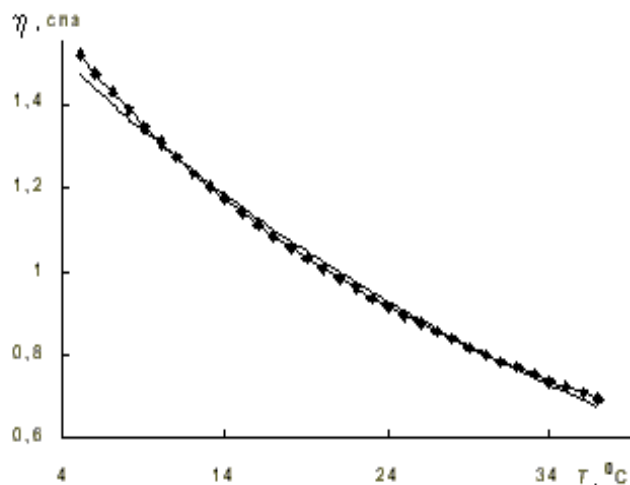


Рис. 4. Аппроксимирующая кривая зависимости вязкости воды от температуры; уравнение: $y = 1.6599e^{-0.0243x}$; $R^2 = 0.996$.

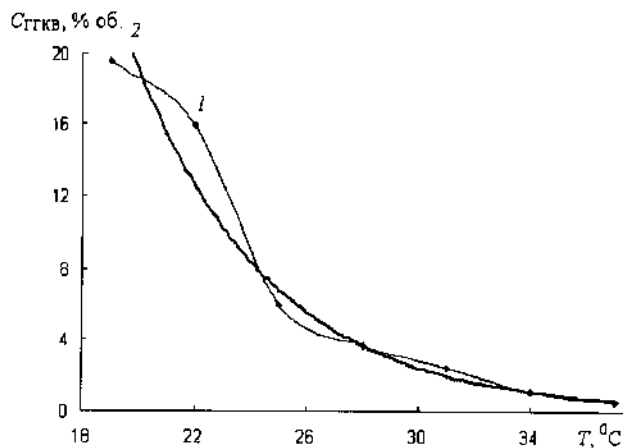


Рис. 5. Аппроксимирующая кривая экспериментальных данных нагревания тяжелой воды: 1 — экспериментальные данные; 2 — линия тренда, уравнение: $y = 1186e^{-0.2065x}$; $R^2 = 0.9838$.

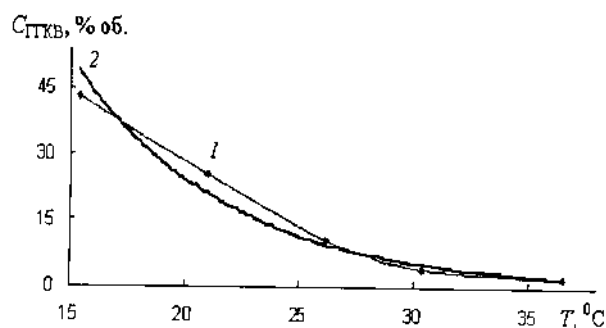


Рис. 6. Аппроксимирующая кривая экспериментальных данных нагревания дистиллированной воды: 1 — экспериментальные данные; 2 — линия тренда; уравнение: $y = 525.9e^{-0.1539x}$; $R^2 = 0.9827$.

Экспоненциальный характер зависимости обусловлен тем, что в межмолекулярном взаимодействии, обуславливающим вязкость, принимают участие водородные связи. Поскольку в воде наблюдается сильное кластерообразование, представляло интерес сравнить температурные закономерности кластерообразования и вязкости воды.

На рис. 5 и 6 показана полученная математическими методами аппроксимирующая зависимость для кривых нагревания тяжелой и дистиллированной воды, ниже приведены уравнения, описывающие эти кривые.

Для тяжелой воды (99.99 % D₂O) при нагревании уравнение имеет вид:

$$y = 1186e^{-0.2065x}, \quad (2)$$

для дистиллированной воды —

$$y = 525.9e^{-0.1539x}. \quad (3)$$

Из приведенных на рис. 5 и 6 расчетных кривых и соответствующих им уравнений следует, что закономерность изменения содержания кластеров типа ГГКВ для тяжелой и дистиллированной воды хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Это означает, что разрушение кластеров при нагревании воды подчиняется общим закономерностям процесса как для обычной, так и для тяжелой воды. К таким закономерностям относится разрушение структурного льдоподобного каркаса воды, освобождение свободных (не связанных) молекул воды из полостей льдоподобного каркаса и образование в результате однородной массы не связанной в ГГКВ воды. Отличие для дистиллированной и тяжелой воды, наблюдаемое в величине коэффициентов в уравнениях (2) и (3), говорит о существенном различии энергии связывания молекул воды в случае водородной и дейтериевой связи.

Сравнение этих уравнений (2) и (3) с уравнением для вязкости (1) позволяет видеть, что изучаемые процессы хорошо описываются экспоненциальными кривыми. По-видимому, в основе наблюдаемых явлений лежат схожие закономерности, а в образовании кластеров значительную роль играют водородные связи.

РЕЗЮМЕ. Вміст у воді гігантських гетерофазних кластерів води (ГГКВ) вивчено при зміні концентрації у воді важкого ізотопу (дейтерію). Для визначення розмірів і вмісту ГГКВ використовували метод дифракції лазерного променя від лазера з довжиною хвилі 633 нм і потужністю 3 мВт. Вимірювання проводилися в температурному інтервалі від 10 до 38 °С при термостатуванні вимірювальної кювети з похибкою ± 0.2 °С. Встановлено, що кількість ГГКВ залежить від вмісту у воді дейтерію як при високих його концентраціях у воді, так і при ppm дейтерію нижче його звичайного вмісту у воді (при ppm менше 150).

SUMMARY. The contents in water giant heterophase clusters of water (GGCW) are investigated at change of concentration in water of a heavy isotope (deuterium). For definition of the sizes and contents of GGCW the method of diffraction of a laser beam from the laser with length of a wave 633 nanometers and power 3 mWt was used. Measurements were carried out in a temperature interval from 10 up to 38 °C at thermostatic a measuring cell with error ± 0.2 °C. It is established, that quantity GGCW depends on the contents in water deuterium as at its high concentration in water, and at ppm deuterium is lower than its usual contents in water (at ppm less than 150).

1. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. // Химия и технол. воды. -2007. -29, № 1. -С. 3—17.
2. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Там же. -2008. -30, № 2. -С. 150—158.
3. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998.

4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1969.
5. Пат. 2083210 РФ, МКИ6 А61К33/40. -Опубл. 10.07.97.
6. Пат. 2139062 РФ, МКИ6 А61К33/00, 7/00, 9/00. -Опубл. 10.10.99.
7. Справочник химика / Под ред. С.А. Зониса, Г.А. Симонова. -Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1962. -Т. 1.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 06.03.2008

УДК 541.183:622.33+622.693

Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, О.М. Кобитович

СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОСУСПЕНЗИЙ УГЛЯ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЕВЫХ СУЛЬФОЛИГНИНОВ И МОНОСАХАРИДОВ

Изучены процессы структурообразования и взаимодействия частиц твердой фазы в высококонцентрированных гидросуспензиях угля. Предложен способ достижения высокой концентрации угля в гидросуспензии с помощью механохимической модификации поверхности твердой фазы и структурирования дисперсионной среды магниевым сульфолигнинном и моносахаридами. Рассмотрено взаимодействие и формирование адсорбционных контактов между органической и неорганической составляющими угля под влиянием механоактивации в водной среде.

Главным фактором при получении высококонцентрированных дисперсных систем являются процессы коагуляционного структурообразования, а основными свойствами — структурно-реологические. Комплексное изучение этих свойств, а также влияния на них физико-химических факторов во многом определяет и закладывает основу создания многих промышленных дисперсий и высококонцентрированных коллоидных систем.

Высококонтрированные угольные дисперсии используются для гидрогенизации газификации или как водоугольное и дизельное топливо [1—4]. Для того чтобы они обладали необходимыми теплотехническими характеристиками, содержание дисперсной фазы, то есть угля, либо отходов углеобогащения в дисперсионной среде должно быть максимально возможным. В случае применения в качестве водоугольного топлива уровень эффективной вязкости η не должен превышать 2 Па·с при скорости сдвига $D_r=9\text{ с}^{-1}$, кроме того, системы должны быть седиментационно и агрегативно устойчивыми (для возможности их транспортировки, хранения и сжигания).

Образование пространственной структурной

сетки и ее резкое упрочнение по мере роста концентрации и дисперсности твердой фазы и невозможность эффективного разрушения связей за счет теплового движения становятся главными препятствиями на пути управления структурно-реологическими свойствами угольных гидросуспензий и степенью их однородности. Для устранения этих препятствий необходимо создать в структурированной дисперсной системе такое динамическое состояние, при котором все обратимые по прочности контакты между частицами дисперсной фазы либо разрушены, либо уменьшена сила взаимодействия между ними и реализуется наибольшая текучесть при наименьшем уровне эффективной вязкости [5].

Для достижения такого состояния в высококонцентрированных гидросуспензиях угля была использована механохимическая модификация поверхности угольных частиц, изменение свойств дисперсной фазы и структуры дисперсионной среды с помощью магниевых сульфолигнин (СЛМg) и моносахаридов (глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы, арабинозы).

В качестве высококонцентрированных дис-

© Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, О.М. Кобитович, 2009

персных систем изучались гидросуспензии угля марки Г зольностью $A^d=8.2\%$ и угольных шламов той же марки угля зольностью $A^d=34\%$ и $A^d=47.2\%$, которые получали механоактивацией угля в дисперсионной среде, в шаровой мельнице. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду.

Органическая масса углей содержит следующие структурные фрагменты: *Ar* — ароматические конденсированные кольца (число колец колеблется в среднем от 1 до 5); *CA* — циклоалкановые фрагменты; *X* — функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$); *R* — алкильные заместители (C_1-C_n); *M* — “мостик” ($-(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CA}-$). Минеральная часть углей представлена в основном глинистым материалом, в одном случае практически не связанным с органической частью, в другом — находящемся в тесном контакте с ней в виде углеминеральных образований. Три основных класса минералов образуют основное количество веществ, сопровождающих ископаемые угли: 1) силикаты, в основном алюмосиликаты, то есть глины и сланцы; 2) сульфиды, в которых преобладает сульфид железа; 3) карбонаты кальция, магния, железа. Эти три класса минералов составляют 95—98 % всей минеральной части угля. Неорганическая составляющая угольного шлама в основном представлена глинистым конгломератом аргиллитом. Аргиллит содержит от 7 до 16 % органического вещества, его плотность (ρ) может колебаться от 2.37 до 2.67 г/см³, минеральная часть аргиллита представлена оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , карбонатами CaCO_3 , MgCO_3 и сульфатом кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реологические параметры водоугольных гидросуспензий определяли на приборе Rheotest-2 с помощью измерительной системы S/S_2 (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига $D_{\dot{\gamma}}=1.0\text{—}437.4\text{ с}^{-1}$.

В случае применения лигносульфонатов натрия (ЛСТNa), феррохромовых лигносульфонатов (ФХЛС) и магниевых лигносульфонатов (ЛСТMg), в состав которых не входят моносахариды, оптимальными являются концентрации добавки 0.8—1.2 %, для которых наблюдаются минимальные значения эффективной вязкости (η) при повышении концентрации шлама в ВУТ. Гидросуспензии на основе угольных шламов при концентрации твердой фазы 70 % с добавкой ЛСТNa и NaOH имеют наименьшую вязкость ($\eta=1.02\text{ Па}\cdot\text{с}$) и сдвиговую прочность ($\tau=9.18\text{ Па}$) по сравнению с остальными

Т а б л и ц а 1

Состав и реологические параметры высококонцентрированных гидросуспензий угольных шламов марки Г ($W^d=7\%$, $A^d=34\%$) в присутствии различных добавок

Состав высококонцентрированных гидросуспензий	η , Па·с	τ , Па
67 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ЛСТNa + (30%) NaOH]	0.83	7.47
67 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ФХЛС + (30 %) NaOH]	0.89	8.01
67 % Угольный шлам + 1 % добавки [ЛСТMg]	0.95	8.55
70 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ЛСТNa + (30 %) NaOH]	1.02	9.18
70 % Угольный шлам + 1 % добавки [(70 %) ФХЛС + (30 %) NaOH]	1.07	9.63
70 % Угольный шлам + 1 % добавки [ЛСТMg]	1.10	9.90

ми лигносульфонатами (табл. 1), но наилучшей стабильностью на протяжении месяца характеризуется ВУТ с добавкой ЛСТMg.

Для изучения влияния моносахаридов в составе магниевых лигносульфонатов на структурно-реологические свойства высококонцентрированных гидросуспензий угольных шламов применяли магнийбисульфитный щелок (MgБСЩ). Водный раствор MgБСЩ до упаривания содержит 9 % сухого вещества и имеет такой состав: СЛМg — 6.6 %, моносахариды (частично сульфированные) — 2.2 %, прочие — 0.2 %, вода — 91.0 %. После нейтрализации щелок имеет pH 5 [6].

Важным является то, что сульфогруппа присоединена к ароматическому кольцу лигнина через углеродный мостик, и это определяет более высокую степень свободы диссоциированных молекул. По молекулярной массе сульфолигнин можно разделить на три основные фракции: низко — 320—560 (содержание 44.23 %), средне — 810—3590 (содержание 27.26 %) и высокомолекулярную 11900—26200 (содержание 27.80 %), прочие — 0.71 %.

В состав MgБСЩ входят в основном такие моносахариды, как глюкоза, манноза, галактоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), а также ксилоза и арабиноза ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$). Часть сахаридов сульфированы. По активности к сульфированию моносахариды располагаются в следующий ряд: арабиноза > ксилоза > галактоза > глюкоза.

Для получения сахаридов 200 г MgБСЩ плотностью 1.27 г/см^3 (массовая доля сухого вещества 40 %) смешивали с 300 см^3 этилового спирта, загружали в колбу с обратным холодильником и кипятили на протяжении 3 ч 30 мин. После тщательного перемешивания (30 мин) смесь выдерживали еще 3 ч, жидкую фракцию отделяли от осадка и получали спиртовый раствор с экстрагированными сахаридами. В дальнейшем раствор упаривали и получали 86 г концентрата сахаридов с массовой долей сухого вещества 50.4 %. Необходимо отметить, что, кроме сахаридов, концентрат содержит незначительное количество низкомолекулярных карбоновых и альдоновых кислот, которые тоже перешли в спиртовый раствор.

Для отделения органической компоненты угольного шлама от минеральной проводили плотно-гравитационную флотацию, для этого в стакан емкостью 2 дм^3 загружали 500 г сухого угольного шлама и 0.7 дм^3 дистиллированной воды. Смесь периодически перемешивали на протяжении 3 сут. После расслоения смеси воду сливали и определяли ее объем. В качестве флотореагента использовали водный раствор натриевой соли кремний-вольфрамовой кислоты $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, плотностью 2.3 г/см^3 . Вследствие разбавления флотореагента остаточной водой шлама плотность его снизилась до 1.93 г/см^3 . В этих условиях угольные частицы, имеющие плотность $1.55\text{—}1.75 \text{ г/см}^3$ остаются на поверхности жидкости, а минеральные частицы ($\rho=2.1\text{—}2.5 \text{ г/см}^3$) выпадают в осадок. После десятикратной промывки образцов дистиллированной водой получали отдельно угольную и минеральную составляющую шламов, которые применяли для получения гидросуспензий.

Анализ реологических свойств гидросуспензий А, Б (табл. 2) при концентрации твердого вещества в системе (C_T) 72 % и концентрации добавки

на массу твердого вещества (C_d) 3 % показал, что вязкость системы А напрямую зависит от прочности сдвига в исследуемом диапазоне скоростей сдвига (D_r) и характеризует течение неньютоновских жидкостей.

Для системы А скорость сдвига $D_r=5.4 \text{ с}^{-1}$ является критической, поскольку после разгрузки $P_m^D=0$ (P_m^D — параметр, характеризующий длительную прочность структуры и определяющийся нагрузкой, которую может выдержать разрушенная или восстановленная структура в статических условиях). Это означает, что система была частично разрушена и необходимы статические условия для ее восстановления. Дальнейшее увеличение скорости сдвига до $D_r=27.0 \text{ с}^{-1}$ приводит к проявлению релаксационных процессов.

Система Б при малых скоростях ($D_r=1.8\text{—}3.0 \text{ с}^{-1}$) не создает сопротивления сдвигу, поскольку в отличие от системы А имеет другой уровень организации структуры. Первое отличие такой структуры — одинаковый уровень величин предельной, статичной и динамичной сдвиговой прочности в условиях ламинарного течения ($D_r=1.8\text{—}9.0 \text{ с}^{-1}$). Это означает, что вследствие действия динамической нагрузки в указанных границах структура системы изменяется синхронно с величиной сдвига, поэтому скорость нагрузки и скорость релаксации уравновешены на всех участках этого диапазона. Второе отличие — отсутствие длительной прочности системы Б после снятия нагрузки. Появление граничной сдвиговой прочности при нагрузке в турбулентном режиме ($D_r=16\text{—}27 \text{ с}^{-1}$) свидетельствует о значительной интенсификации межчастичного взаимодействия в системе Б за счет влияния энергетического фактора на перестройку структуры. В интервале скоростей сдвига $D_r=1.8\text{—}27 \text{ с}^{-1}$ вязкость системы изменяется мало и не имеет четко выраженной скорости сдвига, что ха-

Т а б л и ц а 2

Зависимость вязкости (η , Па·с) высококонцентрированных гидросуспензий угольных шламов марки Г ($A^d=47.2$) в присутствии MgБСЩ и моносахаридов от скорости сдвига (D_r , с^{-1})

Состав	η , Па·с					
	$D_r=1.8$	$D_r=3.0$	$D_r=5.4$	$D_r=9.0$	$D_r=16.0$	$D_r=27.0$
Угольный шлам, MgБСЩ, вода (А)	4.32	3.71	2.26	1.29	0.90	0.66
Угольный шлам, моносахариды, вода (Б)	0.93	1.11	1.55	1.48	1.57	1.85

Т а б л и ц а 3

Зависимость вязкости (η) высококонцентрированных гидросуспензий от концентрации реологической добавки (C_d)

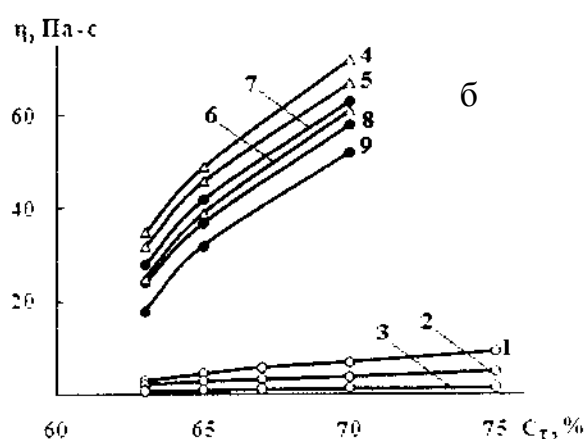
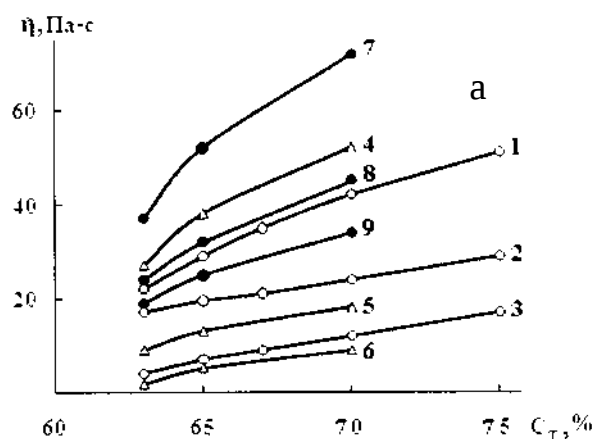
Состав системы	C_r , %	η , Па·с при C_d		
		0.5 %	1.5 %	3.0 %
Угольный шлам, MgБСЩ, вода (А)	72.0	7.2	3.8	1.29
Угольный шлам, моносахариды, вода (Б)	72.2	4.3	2.4	1.48
Минеральная составляющая угольного шлама, MgБСЩ, вода (В)	69.9	6.5	5.7	5.3
Минеральная составляющая угольного шлама, моносахариды, вода (Г)	70.1	7.1	4.4	3.7
Органическая составляющая угольного шлама, MgБСЩ, вода (Д)	70.0	7.2	6.9	6.2
Органическая составляющая угольного шлама, моносахариды, вода (Е)	70.3	5.1	1.8	1.2

рактенно для слабоструктурированной системы, промежуточной между ньютоновской и неньютоновской жидкостями. Седиментационная устойчивость системы Б в статических условиях ограничена 1.6 сут, что почти в 15 раз меньше, чем для системы А.

Для понимания механизма действия составляющих MgБСЩ на высококонцентрированные гидросуспензии также изучали структурно-реологические свойства систем В—Е (табл. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что разжижающие свойства в составе MgБСЩ в первую очередь проявляют моносахариды. Эта группа химических соединений эффективно действует на гидросуспензии угля и угольных шламов (рисунок, а, кривые 2,3,5,6). Менее эффективным является их действие на минеральную гидродисперсию (рисунок, а, кривые 7—9), вязкость которой резко

возрастает с повышением концентрации аргиллита в дисперсной системе, в отличие от угольных и шламоугольных гидросуспензий. Высококонцентрированные гидросуспензии Б, Г, Е с добавкой моносахаридов хотя и отличаются низкой вязкостью, являются слабоструктурированными и седиментационно неустойчивыми.

При добавлении MgБСЩ к водоугольным и минеральным гидросуспензиям эффективного разжижения не наблюдается (рисунок, б, кривые 4—6, 7—9). По отношению к гидросуспензиям на основе угольного шлама Г ($A^d=47.2\%$) эта добавка комплексного действия является уникальной, ее присутствие способствует образованию лабильной структуры в высококонцентрированных дисперсиях, содержащих как минеральную, так и органическую составляющую в соотношениях 2:1—1:1 соответственно (рисунок, б, кривые 1—3).



Зависимость вязкости высококонцентрированных гидросуспензий от содержания твердой фазы при концентрации моносахаридов (а) и MgБСЩ (б) 0.5, 1.5, 3 %. 1—3 — угольный шлам марки Г ($A^d=47.2\%$); 4—6 — уголь марки Г ($A^d=8.2\%$); 7—9 — аргиллит.

Модифицируя поверхность угольных шламов Г зольностью $A^d=47.2\%$ с помощью магнийбисульфитного щелока, удалось получить текучую гидросуспензию с концентрацией твердой фазы 75% , вязкостью $1.5\text{ Па}\cdot\text{с}$ при скорости сдвига 9 с^{-1} , седиментационная устойчивость — 26 сут [7].

Эффективность действия MgБСЩ как разжижающей и стабилизирующей добавки к гидросуспензиям угольных шламов обусловлена особенностью взаимодействия угольных и минеральных частиц. Исходя из полидисперсности молекул лигносульфоната магния, мы считаем, что структура его мицеллы имеет ряд отличий, обусловленных объединением молекул различной молекулярной массы. В первую очередь это означает, что в мицелле объединены молекулы различной длины и массы, которые могут отличаться почти на два порядка. Кроме того, ион магния может соединять две сульфогруппы, принадлежащие сегментам смежных комплексов. Гидрофобные цепи, сворачиваясь в мицеллу, затягивают с собой внутрь часть лиофильных функциональных групп, ослабляя тем самым адсорбционную активность лигносульфонового комплекса к полярной поверхности, которая может формироваться при механоактивации глинистых частиц в гидросуспензиях. Учитывая, что в молекуле ЛСТМg гидрофильно-липофильный баланс смещен в сторону неполярных групп, корона мицеллы имеет рыхлое строение, поскольку количества полярных цепей недостаточно для формирования классической закрытой мицеллы. Поэтому некоторое количество молекул воды, а вместе с ней и ионов, проникает в приповерхностный слой ядра мицеллы [8]. Хотя концентрация ЛСТМg в дисперсионной среде гидросуспензий угольных шламов в целом выше критической концентрации мицеллообразования, в системе локально увеличивается количество несвязанных диссоциированных молекул, что облегчает сорбцию ЛСТМg на полярной поверхности — как известно, катионные и неионогенные поверхностно-активные вещества хорошо сорбируются из воды на полярных поверхностях [9—11].

Молекулы сульфированных моносахаридов достаточно быстро сорбируются на поверхности угля, формируя сорбционный слой с помощью ионов Mg^{2+} . На такой модифицированной поверхности угля сорбируются молекулы магниевого сульфолигнина, образуя второй сорбционный слой, соединенный с минеральной поверхностью сульфогруппой через Mg^{2+} . Отрицательный заряд мине-

рала удерживает анион сульфогруппы второго сорбционного слоя на дальнем энергетическом уровне. Образованный часток из групп — SO_3^- фиксирует частицы на определенном расстоянии и не позволяет им сблизиться, что обеспечивает системе низкую вязкость, но не исключает ее седиментацию из-за слабых структурно отдаленных связей.

Химическая связь сульфогрупп с поверхностью минерала в нашем случае не очень сильная [12] и имеет склонность быстро восстанавливаться, если разрыв связи произошел вследствие энергетических флуктуаций.

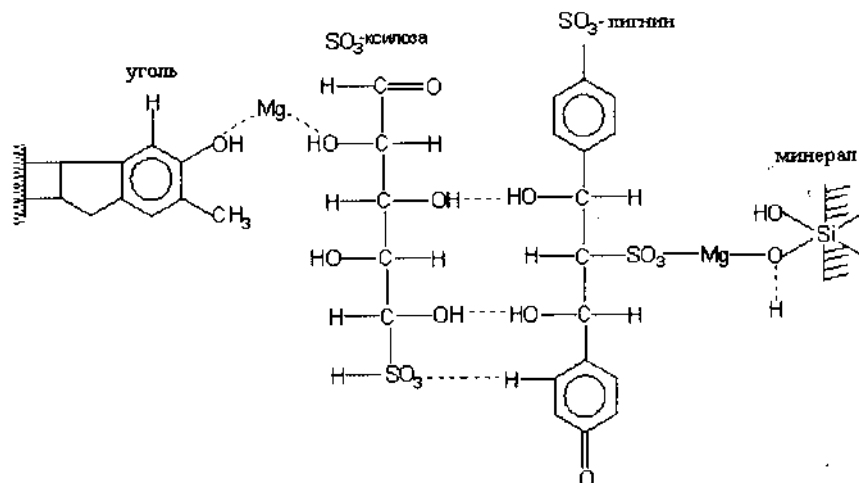
Что касается адсорбции составляющих MgБСЩ на гидрофобной поверхности угля, более активными к адсорбции являются сульфированные моносахариды, которые в отличие от СЛМg не образуют мицелл. Образование цельного моносорбционного слоя из молекул СЛМg осложняется тем, что сорбционно незаполненная поверхность угля имеет как гидрофильные, так и гидрофобные участки, поэтому мономолекулярный сорбционный слой из сульфолигнина если бы и образовался, то имел бы неоднородную структуру, то есть предусловие для образования второго сорбционного слоя. Формирование второго сорбционного слоя из молекул СЛМg поверх первого неоднородного наталкивается на определенные трудности, связанные с тем, что взаимодействие между молекулами СЛМg и воды несколько больше, чем между молекулами сульфолигнинов. Поэтому второй слой может состоять преимущественно из молекул воды [9].

Наиболее вероятно, что первый сорбционный слой на поверхности угольных частиц образуют сульфированные моносахариды. Отрицательный заряд поверхности угля энергично отталкивает сульфогруппы сорбата в сторону дисперсионной среды, где формируется слой противоионов из магния и протонов водорода. Сольватированный ион магния в окружении молекул воды можно представить в виде мостика, который соединяет поверхность угля и минерала через молекулы сульфированных моносахаридов, с одной стороны, и молекулы сульфолигнина, с другой. Это позволяет частицам сблизиться и сформировать стерическую структуру, образованную водородными связями между гидроксилами моносахаридов и лигносульфонатами. Такая структура характеризуется низкой вязкостью и седиментационной устойчивостью (табл. 3, система А; рисунок, б, кривые 1—3). Адсорбция молекул СЛМg в виде ми-

целл сопутствует налипанию высокодисперсных сорбционно насыщенных частиц минеральной составляющей угольного шлама на поверхности грубодисперсных частиц угля. Только интенсивная механоактивация, при которой изменяются физико-химические свойства и структура ассоциатов, приводит к модификации поверхности твердой фазы [14].

В случае формирования сорбционных связей при контакте угля с минеральными частицами под влиянием механоактивации возможно образование в системе угольный шлам—MgБСЦ—вода структуры, приведенной на схеме.

Избыток протонов в кислой дисперсионной среде MgБСЦ (рН 5) приводит к тому, что в отдельных сегментах молекул сульфолигнина два протона замещают ион магния, но в целом структура сохраняется. На первом этапе, в результате взаимодействия магниевого сульфолигнина с минеральной поверхностью, между ионами Mg^{2+} и гидроксидными группами поверхности минерала образуется связь.



Далее, “свободный” ион магния может сшивать OH^- группы угля и сульфомоносахаридов, вытесняя протоны.

Такая особенность структурообразования позволяет считать, что в дисперсионной среде формируется лабильная структура из твердой фазы. Она легко разрушается в условиях сдвига, однако обладает свойствами быстрого восстановления, поскольку образована недостаточно сильными связями, что обеспечивает ее стабильность в статических условиях.

РЕЗЮМЕ. Доведено можливість підвищення концентрації твердої фази гідросуспензій вугільних шламів із хімічно неоднорідною поверхнею за рахунок механохімічної модифікації поверхні та структурування дисперсійного середовища магнійбісульфітним шолоком. Розглянуто механізм взаємодії вугільних і глинистих частинок із адсорбційними шарами, сформованими за допомогою магнієвого сульфолігніну і моносахаридів.

SUMMARY. The possibility a high concentration of solid phase coal-water suspensions having different chemical surfaces from mechanochemical activations surface of coal with lignosulfonate magnesium has been proved. The mechanism of coals and clays particles interactions in presence of adsorption layers lignosulfonate magnesium and monosaccharides was established.

1. Макаров А.С., Янко С.В. // Уголь Украины. -1992. -№ 3. -С . 3—5.
2. Ходаков Г.С. // Теплоэнергетика. -2007. -№ 1. -С. 35—45.
3. Kosuke Aiuchi, Ryo Moriyama, Shohei Taked et al. //

- Fuel Processing Technology. -2007. -**88**. -Р. 325—331.
4. Tao Wu, Mei Gong, Ed Lester et al. // Fuel. -2007. -**86**. -Р. 972—982.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980.
6. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А. Переработка сульфатного и сульфитного шлоков. -М.: Лесн. пром., 1989.
7. Пат. України №78404. Гідросуспензія С10 L 1/32. -Опубл. 15.12.2006.
8. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Блинов А.П., Быкова В.В. // Коллоид. журн. -2006. -**68**, № 3. -С. 318—326.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. -М.: Мир, 1979.
10. Брутко В.В., Тарасевич Ю.И., Малыш Г.Н. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 5—6. -С. 24—26.
11. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 4. -С. 199—215.
12. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. // Коллоид. журн. -2006. -**68**, № 3. -С. 384—390.
13. Joao B. Rodrigues Neto, Rodrigo Moreno // Appl. Clay Science. -2008. -**38**. -Р. 209—218.
14. Макаров А.С., Янко С.В., Дегтяренко Т.Д., Завгородній В.А. // Химия тв. топлива. -1993. -№ 3. -С. 41—46.

ОКСИДНІ Cu–Co–Fe КАТАЛІЗАТОРИ, НАНЕСЕНІ НА КАВ, У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Cu–Co–Fe оксидні каталізатори на кістчковому активованому вугіллі (КАВ) та окисненому КАВ досліджено в реакції окиснення СО. Попереднє окиснення КАВ H_2O_2 та HNO_3 приводить до того, що нанесена оксидна маса ініціює реакцію горіння вугілля. Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів показано, що процесу горіння вугілля сприяє інтенсивне попереднє окиснення носія і формування поверхневих кисневмісних груп, які розкладаються з виділенням атомарного кисню та O_2 .

Окиснення СО є екологічно важливою реакцією, яка має перспективи широкого застосування для очищення газів від домішок. З іншого боку, вона є зручною для встановлення загальних закономірностей процесів глибокого окиснення в газовій фазі за участю молекулярного кисню. Оксиди перехідних металів — відомі каталізатори реакції окиснення СО. Пошук носіїв для каталізаторів, які б не зменшували активність каталітично активної фази, є актуальним питанням. Слід зазначити, що вуглець постійно знаходиться в центрі уваги дослідників [1]. Розвинена пориста структура, хімічна і термічна стійкість, можливість спрямованого регулювання та зміни хімічної природи поверхні, висока електропровідність та інші властивості активованого вугілля (АВ) зумовлюють його широке застосування в адсорбції та каталізі [2, 3]. Досить розповсюдженим методом модифікування поверхні АВ є його окиснення. В останні роки були відкриті нові цікаві та важливі для практики властивості окисненого вугілля, такі як винятково висока йонообмінна селективність, здатність до утворення поверхневих комплексів з йонами металів, здатність вугілля і таких комплексів каталізувати певні реакції.

У попередніх роботах нашої лабораторії [4, 5] був знайдений високоактивний Cu–Co–Fe оксидний каталізатор окиснення СО, співвідношення металів у якому складало $\text{Cu} : \text{Co} : \text{Fe} = 90.25 : 4.75 : 5.00$ % мас. Висока активність його обумовлена наявністю фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, в якій йони купруму частково заміщені йонами феруму та кобальту. Відомо, що модифікування поверхні носія може впливати на активність каталізатора. Метою даної роботи був синтез Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів на кістчковому активованому вугіллі (КАВ) та КАВ, що модифіковане різними способами, і дослідження їх активності в реакції окиснення СО.

Каталізатори синтезували в декілька етапів. Спочатку відбувалась підготовка поверхні КАВ. Для модифікування поверхні проводили окиснення носія 30 %-м розчином H_2O_2 або 50 %-м розчином HNO_3 з подальшим промиванням та висушуванням при 100°C . Активну фазу наносили, просочуючи носій розчином нітратів Cu, Co, Fe з відповідним співвідношенням металів. Тривалість просочення — 1 год. Кількість нанесеної активної фази (АФ) на КАВ складає 5, 10 та 15 % мас. На окиснений КАВ наносили 10 % активної маси. Далі просочений КАВ сушили при температурі $80\text{—}100^\circ\text{C}$ протягом 24 год. Ця температура значно нижча за температуру розкладу фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Каталітичну активність нанесених на КАВ Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів окиснення карбон монооксиду молекулярним киснем досліджували у проточному реакторі при атмосферному тиску в надлишку кисню (2 % СО, 20 % O_2 , 78 % He). Хроматографічний аналіз газів проводили з використанням детектора за теплопровідністю (ЛХМ-8МД). Активність каталізаторів визначалася в режимі підйому температури в потоці газової суміші. Мірою каталітичної активності була температура 100%-го перетворення СО у CO_2 (t^{100}).

Стан поверхневого шару зразків вивчали термодесорбційним (ТД) методом при лінійному нагріві (0.17 K/s) з використанням мас-спектрометра MX7304A як реєстратора частинок, що десорбуються. Мас-спектрометричний аналіз газової фази з безперервною реєстрацією декількох фіксованих мас у пам'яті ЕОМ дозволяє побудувати термодесорбційні криві для кожної речовини окремо. Об'єм реактора був таким, щоб кількість каталізатора, з одного боку, відповідала чутливості реєстраційної системи, а, з іншого боку, була б мінімальною, щоб уникнути реадсорбції. Температура зразка вимірювалась термопарою, яка знаходилась у щільному контакті з каталізатором.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого $\text{CoK}\alpha$ -випромінювання. Дифракційні спектри обробляли методом повнопрофільного аналізу з використанням оригінального пакета прикладних програм [6].

Необроблене та оброблене КАВ без каталітичної фази є неактивним у реакції окиснення СО при 350 °С.

Склад оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів, нанесених на КАВ, та результати досліджень наведені в таблиці.

Для всіх вивчених систем на температурних залежностях каталітичної активності в реакції окис-

Склад зразків, температури 100%-го перетворення СО (t^{100}) та температури максимумів десорбції (T_m) H_2O , CO_2 , O_2

Зразки КАВ/АФ *, % мас.	t^{100} , °С	T_m , °С		
		H_2O	CO_2	O_2
5	265	84 (β_1)інт., 119 (β_2)	115 (β_2)інт., 180 (β_2)інт., 290 (β_3)	—
10	214	96 (β_1)д.інт., 177 (β_2), 210, 275 (β_3)	106 (α_1), 243 (α_3)інт., 377 (α_4)	—
15	175	90 (α_1), 150 (α_2)інт., 220 (α_3)	150 (β_2)інт., 230 (β_3)інт.	—

* КАВ/АФ — кількість активної фази (%), нанесеної на КАВ.

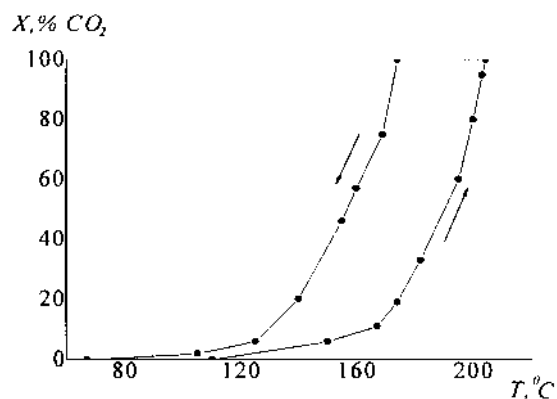


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення СО в CO_2 (X) від температури зразка КАВ/АФ15 %.

нення СО спостерігали гістерезис „проти годинникової стрілки”, який можна пояснити присутністю в поверхневому шарі активної фази зв'язаних форм води [7]. На рис. 1 представлена залежність ступеня перетворення СО (X) від температури. Для каталізаторів, носії яких не були оброблені окисниками, спостерігалось 100 % перетворення СО у CO_2 . Каталітичні дослідження показали, що зразок КАВ/АФ5 % (5 % активної фази, нанесеної на КАВ) має t^{100} 265 °С; для зразка КАВ/АФ10 % t^{100} дорівнює 214 °С, для зразка з найбільшою кількістю активної маси (15 %) t^{100} становить 175 °С (рис. 1). Вимірювання каталітичної активності каталізаторів з модифікованим носієм показало, що такі зразки в реакційному середовищі згорають. Проведені вимірювання свідчать, що каталізатор, у якого носій окиснений H_2O_2 , має температуру 100 %-го перетворення СО у CO_2 202 °С та при подальшому збільшенні температури починає горіти ($t_{\text{гор}} = 220$ °С). Процес горіння перебігає дуже швидко при вимкненому нагріві — 90 % маси зразку вигорає за 7 хв. Якщо каталізатор примусово не охолодити, то він вигорає повністю. Якщо цей зразок не нагрівали до температури $t_{\text{гор}}$, процес згорання вугілля не спостерігався. Зразок, носій якого модифікували HNO_3 , починав горіти вже при 70 %-му ступені перетворення СО в CO_2 при 246 °С.

Для з'ясування причин такої поведінки зразків у реакції окиснення СО було досліджено стан хемосорбованих молекул на поверхні каталізаторів методом термодесорбції. З ТД-спектрів видно, що з поверхні всіх зразків десорбується H_2O та CO_2 .

Десорбційні піки води мають симетричний характер. Це свідчить про те, що на поверхні знаходяться кисневмісні групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), які при десорбції рекомбінують у молекулу H_2O . За температурами максимумів піків десорбції (T_m) можна виділити два типи ТД-піків: β_1 -форму (≤ 250 °С та β_2 -форму (≥ 250 °С). Наявність у ТД-спектрах β_1 -форми H_2O обумовлює температурні гістерезиси та залежності ступеня перетворення від температури.

На ТД-спектрі зразка КАВ/АФ5 % спостерігається інтенсивний пік H_2O ($T_m = 84$ °С); для КАВ/АФ10 % T_m дорівнює 96 °С (β_1) та для КАВ/АФ15 % T_m становить 150 °С (β_2) (рис. 2).

Десорбційні піки CO_2 мають асиметричний характер. Це вказує на десорбцію з поверхні молекули CO_2 , тобто карбон діоксид у газовій фазі

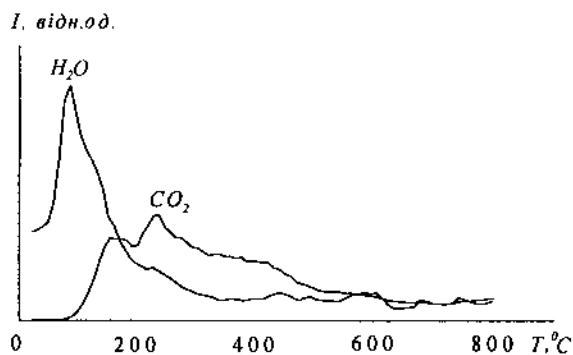


Рис. 2. ТД-спектр зразка КАВ/АФ 15 %.

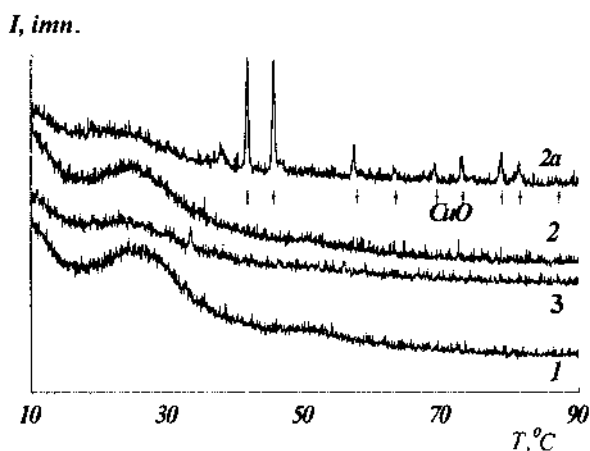


Рис. 3. Рентгенограми досліджуваних зразків: 1 — КАВ/АФ 10 %; 2 — КАВ/Н₂О₂/АФ 10 %, не доведений до горіння; 2а — КАВ/Н₂О₂/АФ 10 %, доведений до горіння; 3 — КАВ/ННО₃/АФ 10 %, не доведений до горіння.

утворюється із поверхневого інтермедіату СО₂ (карбосильні групи), а не в результаті рекомбінації сорбованих частинок при десорбції. За ТД-даними можна виділити такі форми СО₂: α₁ — до 110, α₂ — 110–200, α₃ — 200–300, α₄ — вище 300 °С.

На ТД-спектрі зразку КАВ/АФ 5 % спостерігається невисокої інтенсивності пік СО₂ при 180 °С (α₂) та менш інтенсивні — при 115 (α₂) і 290 °С (α₃). Для зразка КАВ/АФ 10 % у ТД-спектрі були знайдені піки СО₂ однаково невеликої інтенсивності при 245 (α₃), 106 (α₁) і 370 °С (α₄). На спектрі КАВ/АФ 15 % (рис. 2) були знайдені такі піки СО₂: інтенсивні при 150 (α₂) та 230 °С (α₃). ТД-дані показують, що при збільшенні кількості активної фази в зразках, температури максимумів десорбції СО₂ зменшуються, що приводить до підвищення каталітичної активності.

На термодесорбційних спектрах зразків, одержаних на основі модифікованих носіїв, спостерігаються Н₂О, СО₂ та NO. Також, окрім цих молекул, на ТД-спектрі каталізатора КАВ/Н₂О₂/АФ 10 % (10 % активної фази нанесено на КАВ, окиснений Н₂О₂) знайдений молекулярний кисень, а на спектрі КАВ/ННО₃ 10 % — атомарний кисень. З попередніх робіт [4, 5] відомо, що активна фаза Cu₂(ОН)₃NO₃ розкладається в інтервалі 180–200 °С, вивільняючи при цьому оксид нітрогену. Можна припустити, що NO, який утворюється при розкладі, разом з атомарним чи молекулярним киснем спричиняють реакцію горіння карбону відповідного носія.

Рентгенофазовий аналіз (рис. 3) показав, що всі каталізатори мають дуже дрібнодисперсну структуру. Тільки зразки, що горять, показали на рентгенограмах присутність фази CuO, в якій йони Cu частково заміщені на йони Co та Fe.

Таким чином, можна зробити висновок, що збільшення кількості активної маси покращує каталітичну активність. Попереднє окиснення КАВ Н₂О₂ та ННО₃ приводить до того, що нанесена оксидна маса ініціює реакцію горіння карбону носія. Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів показано, що процесу горіння вугілля сприяє попереднє інтенсивне окиснення носія і формування поверхневих кисневмісних груп, які розкладаються з виділенням атомарного кисню або О₂.

РЕЗЮМЕ. Cu–Co–Fe оксидные катализаторы на косточковом активированном угле (КАУ) и модифицированном КАУ исследованы в реакции окисления СО. Предварительное окисление КАУ Н₂О₂ и ННО₃ приводит к тому, что углерод носителя с нанесенной оксидной фазой горит. Методом термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов показано, что процессу горения углерода способствует предварительное интенсивное окисление носителя и образование поверхностных кислородсодержащих групп, которые разлагаются с выделением атомарного и молекулярного кислорода.

SUMMARY. Oxide Fe–Co–Cu catalysts supported on pit activated carbon (PAC) was studied in CO oxidation. Preoxidation of the PAC by Н₂О₂ and ННО₃ leads to the combustion of support's carbon in supported oxide catalysts during the catalytic process. The process of PAC's combustion is promoted by OH and other oxygen-containing surface groups, which are registered in TPD-spectra. Such groups appear on the surface of PAC during preoxidation.

1. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. *Marjolein L., Toebe Jos A. van Dilen, Krijn P. de Jong* // J. Molecular Catal. A: Chemical. -2001. -**173**. -P. 75—98.
3. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.О., Яцимирский В.К.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
4. *Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2004. -Вип. 10. -С. 128—131.
5. *Ischenko E.V., Yatsimirsky V.K., Dyachenko A.G. et al.* // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 291—297.
6. *Markiv V., Belyavina N.* // Proc. 2nd Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials". -Lviv, 14—16 October 1997. -P. 260.
7. *Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В.* // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 323—327.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2008

УДК 504.75 (477)

Б.А. Баран, Г.Т. Бубенщикова, В.М. Хрящевський

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА КІНЕТИКУ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ТА ПРОЦЕСІВ ГІДРОЛІЗУ

Досліджено вплив електричного поля на воду та кінетику хімічних реакцій у водних розчинах. Як модельні реакції вивчено окиснення тіоктової кислоти йодом та гідроліз крохмалю в присутності ферменту. В умовах дослідів змінюються такі параметри води, як рН та електропровідність. Показано, що обробка води або розчинів електричним полем змінює кінетику реакцій; за ефективністю впливу електричного поля на воду розчини розміщуються в ряд: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

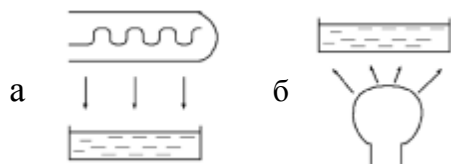
Завдяки наявності низькоенергетичних водневих зв'язків вода є дуже чутливою до зовнішніх фізико-хімічних та енергоінформаційних впливів. Внаслідок цього вода є лабільною системою (іноді її навіть вважають нерівноважною [1]) з великою кількістю метастабільних станів і тому може легко змінювати форму структурних одиниць під дією зовнішніх факторів. Число можливих способів з'єднання тетраедричних молекул води між собою та різних конфігурацій рідких кристалів на їх основі не обмежено. Згідно з роботою [2] можливе структурне утворення $(H_2O)_{57}$ у формі додекаедричного тетраедру і об'єднання 16 таких структурних одиниць в єдиний конгломерат $(H_2O)_{912}$. Під впливом тих чи інших факторів кількість різноманітних квазікристалічних фракцій у воді може змінюватися.

У ході різних експериментів було виявлено, що магнітні та електричні поля діють як на воду, так і на розчинені в ній речовини. В роботі [3] це було показано на прикладі впливу постійного магнітного, електромагнітного та електричного полів на проростання квасолі у воді та в розчині мінеральних добрив.

У даній роботі досліджувався вплив електричного поля на воду та кінетику хімічних реакцій у водних розчинах. Для дослідів ми вибрали дві модельні реакції: окиснення тіоктової (ліпоевої) кислоти йодом та деякі реакції гідролізу. Це зумовлено тим, що під дією магнітного поля швидкість окисно-відновних реакцій прискорюється, а реакцій гідролізу навпаки — сповільнюється, що пов'язано зі збільшенням потенціалу електролітичного розкладу води і, відповідно, зменшенням константи її дисоціації [4].

Опромінення води в окремих дослідях проводили за допомогою двох генераторів високочастотного електричного поля, які відрізнялися параметрами та конфігурацією поля (пристрої ВЕП-1 і ВЕП-2, рисунок).

Пристрій ВЕП-1 створює рівномірне електричне поле з постійним напрямком поширення. Електричне поле пристрою ВЕП-2 є нерівномірним з хаотичною зміною векторів. Нами були проведені дослідів з впливу високочастотного електричного поля (110 кГц) при напрузі 10 кВ (ВЕП-1) на дистильовану воду. Тривалість експозиції — 40 хв. Дія такого поля на воду до певної міри



Схеми векторів електричного поля в пристроях ВЕП-1 (а) та ВЕП-2 (б).

нагадує дію магнітного поля, тобто приводить до зростання “структурної температури”. Виявилося, що температура кипіння дистильованої води після такої обробки є на 0.3 °C нижчою, ніж дистильованої води без опромінювання.

Для виявлення впливу попередньої обробки розчинів височастотним електричним полем на перебіг окисно-відновних реакцій нами було вибрано окиснення тіоктової кислоти йодом у присутності крохмалю. За ходом цієї реакції можна слідкувати фотометричним методом. Ефективні константи швидкості реакції визначали згідно з методикою, наведеною в роботі [5]. Середньостатистичні похибки визначення констант становили $\pm 7\%$. Дослідження кінетики реакції окиснення тіоктової кислоти йодом показало, що співвідношення ефективної константи швидкості такої реакції в опроміненій воді k' до аналогічної константи в контрольному розчині k становить 2.2, тобто швидкість такої реакції зростає в 2.2 рази. Після обробки дистильованої води електричним полем з іншими параметрами (ВЕП-2) протягом 1 год співвідношення $k'/k = 2.3$, а після двохгодинної обробки $k'/k = 2.6$. Значення рН при цьому зросло від 6.75 до 6.90, а електропровідність води зменшилася на 53.0 %.

Дослідження кінетики гідролізу крохмалю в присутності ферменту амілази показали, що після обробки розчину крохмалю протягом 40 хв (ВЕП-1) $k'/k = 1.33$. Після обробки такого ж розчину з допомогою пристрою ВЕП-2 протягом 60 хв $k'/k = 1.21$, а після двохгодинної обробки $k'/k = 1.39$. Отже, в обох випадках якісно дія електричного поля на воду аналогічна. Попередня обробка височастотним електричним полем самої дистильованої води практично не впливає на швидкість гідролізу крохмалю, в той час як така ж попередня обробка магнітним полем сповільнює цю реакцію [6]. Окрім того, нами було досліджено вплив одночасної дії магнітного та електричного полів на кінетику окиснення тіоктової кислоти йодом. Для цього дистильована вода під

час опромінення одночасно, за допомогою помпи, циркулювала протягом 2 год через систему постійних магнітів з максимальною індукцією магнітного поля 250 мТл. Водневий показник води дещо підвищився — від 6.75 до 6.95, тобто $\Delta \text{pH} = 0.2$. Електропровідність води при цьому зменшилася на 61.0 %. Виявилося, що в середовищі такої води кінетика даної реакції змінюється: $k'/k = 1.85$, тобто, ця величина є меншою, ніж після обробки дистильованої води самим електричним полем протягом такого ж часу.

Досліджували також кінетику хімічних реакцій після дії постійного електричного струму на воду. Внаслідок великого опору дистильованої води досліди проводили не в самій воді, а в розведених розчинах сульфатів лужних металів. Обробку розчину постійним електричним полем проводили в протічній електролітичній термостатованій комірці з двома плоскопаралельними платиновими електродами. Оскільки напруга, яка подавалась на електроди, не перевищувала 2.2 В, то в розчинах сульфатів лужних металів електроліз води практично був відсутній. Відповідний розчин за допомогою перистальтичної помпи циркулював через цю комірку протягом заданого часу зі швидкістю 10 см³/хв. Потім у середовищі такого розчину досліджували швидкості деяких хімічних реакцій. Вплив електричного поля на розчин оцінювали за співвідношенням ефективної константи швидкості реакції в розчині K_2SO_4 після обробки електричним полем протягом 60 хв (k') і такої ж константи в контрольному розчині без дії електричного поля (k). Результати експериментів наведені в таблиці.

Найбільші зміни кінетики реакції спостерігаються при концентрації K_2SO_4 , рівній 0.02 н., тому аналогічні досліди було проведено з 0.02 н. розчинами Na_2SO_4 і Li_2SO_4 при напрузі електри-

Вплив попередньої обробки електричним полем розчину K_2SO_4 на швидкість окиснення тіоктової кислоти йодом при різних напругах поля

Концентрація K_2SO_4 , н.	k'/k			
	0.4 В	1.0 В	1.6 В	2.2 В
0.01	1.8	1.9	1.2	1.3
0.02	2.3	2.4	2.1	2.0
0.03	2.0	2.1	1.3	1.4

чного поля 1 В. Виявилося, що співвідношення k'/k становить відповідно 1.7 та 1.5, тобто в загальному випадку за ефективністю впливу електричного поля на кінетику реакції, а отже і на воду, розчини розміщуються в ряд: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

Збільшення швидкості окисно-відновних реакцій спостерігалось і після попередньої дії магнітного поля на воду [3]. В той же час дія магнітного поля приводила до зменшення константи дисоціації молекул води і, відповідно, до сповільнення реакцій гідролізу. Тому нами було досліджено попередній вплив електричного поля при напрузі 1 В на гідроліз сахарози в 0.02 н. розчині K_2SO_4 . В результаті гідролітичного розщеплення сахарози утворюються дві монози — глюкоза і фруктоза. Ці продукти гідролізу оптично активні і мають різні кути обертання площини поляризації, тому за перебігом даної реакції можна слідкувати поляриметричним методом. Вимірювання проводилися за допомогою кругового поляриметра СМ-3 з точністю 0.02°. Досліди показали, що внаслідок попередньої дії електричного поля на 0.02 н. розчин K_2SO_4 швидкість гідролізу сахарози в ньому зростає в 1.6 рази. Це вказує на істотні відмінності в механізмах дії магнітного та електричного полів на воду та водні розчини. Крім того, як показали наші досліді, при одночасній дії постійного електричного та магнітного полів на 0.02 н. розчин K_2SO_4 ефект зростання швидкості окиснення тіоктової кислоти йодом є меншим, ніж після окремої дії електричного та магнітного полів на воду. Таке ж явище спостерігалось і після сумісної дії постійного магнітного та високочастотного електричного полів.

На даний час існує більше 20 різних моделей структури рідкої води, однак жодна з них не може повністю описати всю сукупність її властивостей. У більшості випадків рідку воду розглядають як сукупність різних полімерів (олігомерів, кластерів), що утворені водневими зв'язками між окремими молекулами води.

Результати багатьох дослідів з впливу фізичних полів на воду можна до певної міри пояснити, якщо опиратися на кластерно-фрактальну модель [7], що розглядає воду як суміш вільних молекул і фрагментів з упорядкованою гексагональною структурою, у вершинах шестикутників якої знаходяться радикали $OH^\cdot$. Наявність у води кластерної структури дозволяє допустити, що при її руйнуванні виникнуть дисоційовані елементи

H^+ і OH^- . Вплив електричного поля приводить до посилення поляризації молекули H_2O (наведені диполі) і особливо сильно позначається на процесах, в яких відбувається самодисоціація молекул води. Окрім того, відбувається постійний обмін між двома фазами води: вказані елементи утворюють молекулу і переходять у вільну воду, а молекули вільної води — в кластери. Так само зміна концентрації йонів H^+ і OH^- позначається на структурі асоціатів води та на кінетиці хімічних реакцій, які в ній відбуваються.

В той же час реакція протону H^+ на дію магнітного і електричного полів є різною. В електричному полі збільшується швидкість переміщення протону вздовж ліній поля, а магнітне поле відхиляє рух протону в бік від магнітних силових ліній [8].

Існує й інша версія, яка не суперечить розглянутій. Речовини, які містять ланцюги водневих зв'язків з трьохмірною структурою, назвали об'ємними в'язаними структурами [9]. Електричні і магнітні поля впливають на положення точок фазового переходу клубок — глобула. При зіткненні двох таких мікросистем вони можуть об'єднуватися або розпадатися, що залежить від зовнішніх факторів, якими можуть бути електричні чи магнітні поля.

Зовсім не суперечить законам квантової механіки гіпотеза про те, що під впливом магнітного поля в молекулах води можуть відбуватися орто-пара-переходи, тобто реверси ядерних спінів протонів. Необхідна для цього енергія є в сотні разів меншою, ніж енергія, що потрібна для розриву водневих зв'язків. Вагомим аргументом на допущення того, що під дією магнітного поля змінюється співвідношення орто- і парамолекул води може служити час релаксації після припинення дії поля. Так, час релаксації свіжосконденсованої води (після кип'ятіння) становить ~2 год, а в омагніченої цей час триває більше трьох діб. Окрім того, при переході від звичайної води до важкої D_2O частоти електромагнітної обробки, які відповідають екстремумам тих чи інших ефектів, при однакових амплітудах зменшуються вдвічі [10].

Враховуючи те, що вода як конденсоване середовище є складною просторовою молекулярною конфігурацією, яка здатна до самоорганізації, вона та електромагнітні поля відіграють роль універсального носія інформації в процесах життєдіяльності.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние электрического поля на воду и кинетику химических реакций в водных растворах. В качестве модельных реакций изучены окисление тиоктовой кислоты иодом и гидролиз крахмала в присутствии фермента. В условиях опыта изменялись такие параметры воды, как pH и электропроводность. Показано, что обработка воды или растворов электрическим полем изменяет кинетику реакций; по эффективности влияния электрического поля на воду растворы располагаются в ряд: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

SUMMARY. Influence of the electric field on water and kinetics of chemical reactions is investigated in water solutions. As model reactions oxidization of thioktic acid by an iodine and hydrolysis of starch in presence an enzyme have been studied. Such parameters of water as pH and conductivity change in the conditions of experience. It is rotined that after treatment of water or solutions by the electric field kinetics of reactions is changed; efficiency of influence of the electric field on water solutions take place in a row: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

1. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998.
2. *Зенин С.В., Тяглов Б.В.* // Журн.физ.химии. -1994. -**68**. -С. 636—641.
3. *Баран Б.А., Бубенищикова Г.Т., Хрящевський В.М.* // 36. "Відновлення порушених природних екосистем". -Донецьк: Донецький бот. сад НАН України, 2008. -С. 54—59.
4. *Baran B., Berezyuk O.* // Chem. technol. -2003. -№ 2. -Р. 51—55.
5. *Яцимирский К.Б.* Кинетические методы анализа. -М.: Химия, 1967.
6. *Баран Б.А.* // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 4. -С. 26—29.
7. *Головин Н.И., Курик М.В.* // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. -2001. -№ 8. -С. 32—34.
8. *Антонченко В.Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. -Киев: Наук. думка, 1983. -С. 139—142.
9. *Сусак И.П., Пономарев О.А., Шигаев А.С.* // Биофизика. -2005. -**50**, вып.2. -С. 367—370.
10. *Семихина Л.П., Кислев В.Ф.* // Изв. вузов. Физика. -1988. -№ 5. -С. 13—17.

Хмельницький національний університет

Надійшла 31.03.2009

УДК 541.459+541.87:547.592:547.441.2:546.215

О.П. Покуца, Р.Є. Пристанський, В.І. Копилиць, Ж. Мюзарт

ВПЛИВ КОНКУРЕНТНИХ РЕАКЦІЙ ПРОДОВЖЕННЯ ЛАНЦЮГА НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПРОМОТОВАНОГО ГЛЮКСАЛЕМ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ *

На основі розрахунків напівемпіричним методом АМ1 гіперповерхонь конкурентних реакцій продовження ланцюга зроблено припущення, що помітний промотуючий вплив гліюксалу на окиснення циклогексану може бути віднесений як до різної активності радикалів, обумовленої особливостями їх будови, так і до природи молекул субстрату.

Окиснення циклогексану (ЦГ) [1] характеризується низькими (3—5 %) виходами циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН). Останні є крупнотонажними напівпродуктами у промисловому виробництві капрону та найлону [2]. Проведенню реакції до більш високої, ніж 4—6 %, конверсії вихідного вуглеводню в жорстких умовах промислового процесу (160—180 °С, 1.3—1.5 МПа) перешкоджає ланцюговий вільно-радикальний механізм окиснення. Справа в тому, що при значних ступенях перетворення вихідного

субстрату в реакцію з вільними радикалами починають вступати також цільові продукти, що веде до різкого падіння селективності процесу.

Працюючи над розв'язанням даної проблеми, ми встановили, що добавки невеликих кількостей диальдегіду гліюксалу (ГЛ) проявляють помітну промотуючу дію, дозволяючи з високою швидкістю окиснювати ЦГ пероксидом водню при кімнатних умовах, збільшуючи в 10 разів число оборотів каталізатора (комерційний ацетилацетонат ванадилу) та виходи ЦОЛ і ЦОН [3]. У розробле-

* Роботу виконано за підтримки гранту НАТО GLG №982510.

ному нами процесі помітну роль відіграють вільні радикали, на що вказує часткове гальмування окиснення інгібіторами вільних радикалів [4]. Ми припустили, що в таких умовах, поряд із гідроксирадикалами та циклогексилперокси- і циклогексилоксирадикалами, з диальдегіду можуть генеруватися також і гліоксальперокси- та формілоксирадикали [5]. Останні, в свою чергу, можуть ініціювати окиснення, передаючи ланцюг перетворень як на ГЛ, так і на ЦГ. Виконане дослідження присвячене з'ясуванню та оцінці ролі цих проміжних нестабільних частинок у ключових конкурентних реакціях продовження ланцюга (таблиця).

Для конструювання структур перехідних станів, постулювання шляхів елементарних стадій та побудови поверхонь потенціальних енергій (ППЕ) ми використали квантово-хімічні методи [6], зокрема AM1 [7]. Коректність результатів розрахунку просторово-електронної будови та ентальпій утворення реактантів по даному напівемпіричному варіанті МО ЛКАО з експериментальними даними підтверджена на великій кількості сполук. Розрахункова схема була реалізована в

програмному пакеті MOPAC Fugitsu (версія Trial, доступна в Інтернеті). На першому етапі розв'язок задачі на власні значення гамільтоніана з оптимізацією геометрії по методу BFGS [8] було виконано для реактантів — пероксигліоксильних, формілоксидних, пероксициклогексильних, циклогексилоксидних, гідроксильних радикалів та молекул циклогексану і гліоксалу. Результати квантово-хімічного моделювання елементарних актів процесу і термодинамічних властивостей реактантів приведені в таблиці. На доповнення до цифрових даних вкажемо, що максимальна спінова густина в радикалах $\text{HO}^\bullet$, $\text{HC(O)C(O)OO}^\bullet$, $\text{CH(O)O}^\bullet$, $\text{CH(O)OO}^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ та $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$ локалізована на p_z -АО атома кисню. Результати розрахунків електронно-просторової будови проміжних частинок були використані при наступному визначенні оптимальних шляхів реакції продовження ланцюга. Розрахункова схема реакції будувалася наступним чином. Молекула, яка атакується радикалом, розміщувалася вздовж осі OX. Розташування атакуючого радикалу задавалося відстанню $\text{O}^\bullet \dots \text{N}$ та кутом атаки $\angle \text{XOH}$ (де $\text{X} = \text{C}, \text{O}, \text{H}$), ідентичним утворюваному продукту. Варіювання відстані між

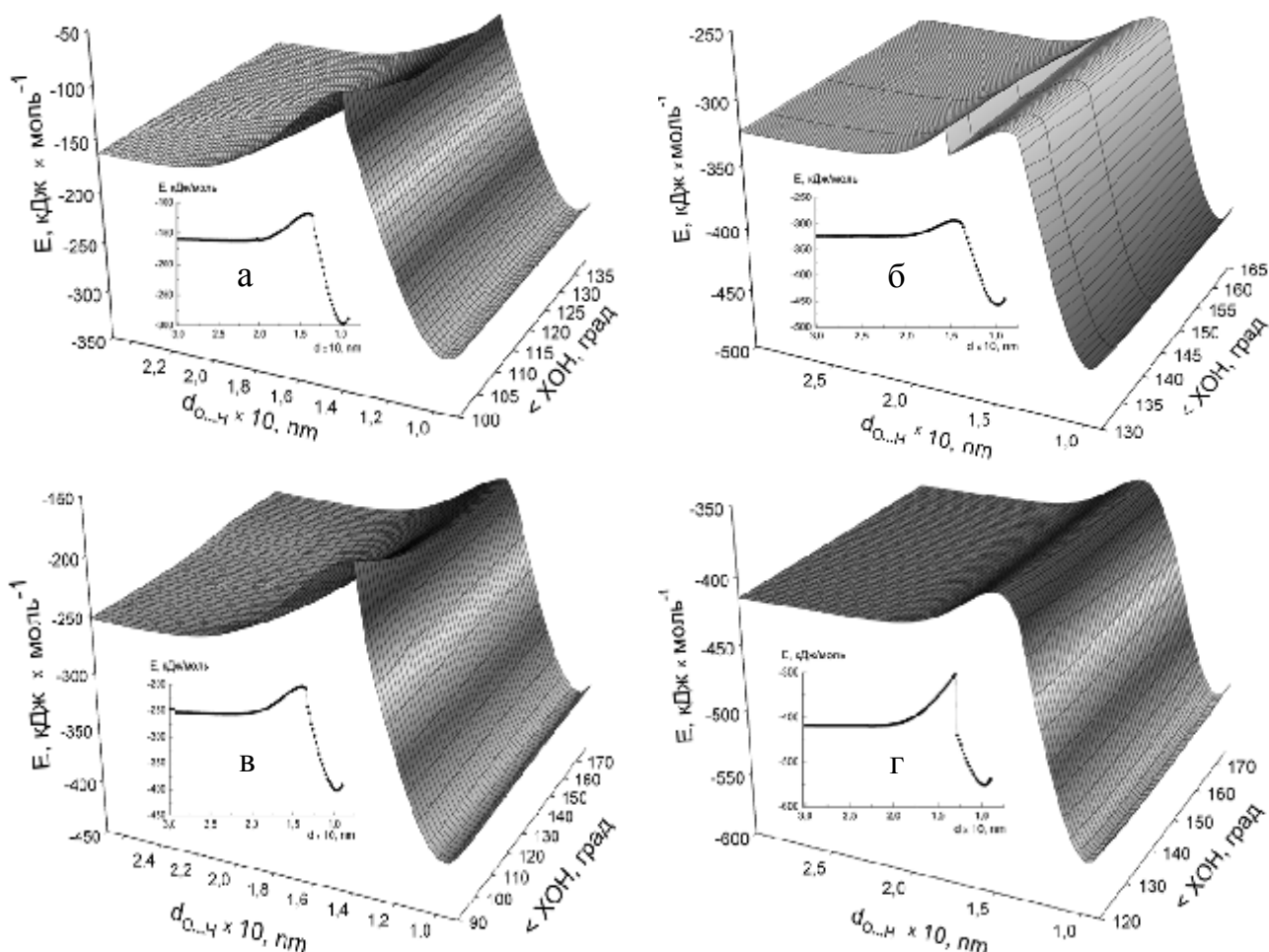
частинками проводилося в межах від 0.09 до 0.3 нм, а кут атаки змінювався від 0 до 180° . Інтервал зміни кута атаки складав 10° , а інтервал зміни відстані був 0.002 нм. Здійснити, однак, повний розрахунок для крайніх значень кута (0 і 180°) не вдалося через стеричні затруднення. Як функція відгуку бралася ентальпія утворення ΔH_f° , яка виявилася найбільш чутливою до зміни відстані між реагуючими частинками і кута атаки. Максимум енергії на ППЕ відповідає перехідному стану (TS) (рисунок), який описується відстанню між реагуючими частинками та кутом атаки (таблиця). Помітний бар'єр на ППЕ (рисунок, а,в) та присутність на ньому точки максимуму (вставки на рисунку) однозначно вказують на те, що перетворення частинок при перебігу реакції продовження ланцюга проходить через утворення TS.

Для встановлення термодинамічних характеристик реагуючих компонентів та визначення енергетичних параметрів елементарних стадій системи був проведений розрахунок координати реакції (КР) по відстані $\text{O}^\bullet \dots \text{N}$ з оптимізацією

Енергії активації та геометричні параметри ключових реакцій продовження ланцюга в промотованому гліоксалем окисненні циклогексану

Реакція	$d_{\text{O} \dots \text{H}}$ в TS, нм	** Кут атаки $\angle \text{XO} \dots \text{H}$, град	E_a , кДж·моль ⁻¹
$(\text{HCO})_2$ ^(-245.81) + $\text{HO}^\bullet$ ^(2.64) *	0.136	103.3	47.53
c- C_6H_{12} ^(-161.59) + $\text{HO}^\bullet$	0.140	29.7	40.50
$(\text{HCO})_2$ + $\text{HC(O)C(O)OO}^\bullet$ ^(-228.36)	0.130	32.0	98.83
c- C_6H_{12} + $\text{HC(O)C(O)OO}^\bullet$	0.128	33.5	108.32
$(\text{HCO})_2$ + $\text{HC(O)OO}^\bullet$ ^(-145.73)	0.128	113.4	103.39
c- C_6H_{12} + $\text{HC(O)OO}^\bullet$	0.128	111.2	25.69
$(\text{HCO})_2$ + $\text{HC(O)O}^\bullet$ ^(-161.50)	0.130	176.8	103.85
c- C_6H_{12} + $\text{HC(O)O}^\bullet$	0.146	162.3	29.41
$(\text{HCO})_2$ + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ ^(-147.99)	0.126	115.3	111.46
c- C_6H_{12} + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$	0.124	103.4	134.18
$(\text{HCO})_2$ + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$ ^(-143.59)	0.134	111.4	59.08
c- C_6H_{12} + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$	0.136	112.2	70.12

* У верхньому індексі (в дужках) наведено значення ентальпії утворення (ΔH_f°) відповідного реактанту, кДж·моль⁻¹; ** X = C, O, H.



Поверхня потенціальної енергії реакції передачі ланцюга гідроксильними (а,в) та формілокси- (б,г) радикалами на молекулу циклогексану (а,б) та гліоксалу (в,г). На вставках — координата реакції.

геометричних параметрів. Координата реакції визначалась як класична траєкторія руху по ППЕ, яка проходить через гребінь останньої, відповідає нескінченно-малому спуску з цієї точки в долину реактантів чи продуктів, починається з вказаного максимуму, а напрямком КР визначається напрямком вектора TS. За результатами даного розрахунку (рисунок, таблиця) можна зробити висновок, що енергії активації взаємодії гідроксильних радикалів з ГЛ та ЦГ приблизно рівні. Однакові, хоча і значно більші за попередню величину, енергії активації (E_a) відриву атома водню від гліоксалу та циклогексану гліоксальпероксирадикалами. Дана різниця в енергії активації є очікувана і пояснюється вищою активністю та меншими стеричними затрудненнями при взаємодії $\text{HO}^\bullet$ -радикалів з молекулами субстрату. При переході до формілоксидних радикалів для E_a від-

риву атомів водню від інертного ЦГ цими частинками попередня залежність зберігається і близька до величини, що розрахована для гідроксильних радикалів. Проте енергія активації реакції відриву водню формілоксидними та формілоксидними радикалами від молекул ГЛ виявилася більш ніж втричі вищою за аналогічну для молекул ЦГ (таблиця). Пояснення даному феномену, на наш погляд, полягає в значних стеричних та енергетичних затрудненнях для перебігу даної реакції, викликаних особливістю будови молекул ГЛ. Справа в тому, що існує сильне відштовхування між карбонільними атомами кисню гліоксалу та карбонільною групою радикалу з вільною валентністю на іншому атомі кисню. Це утруднює атаку даним типом радикалів атомів водню в молекулі ГЛ. Вказане припущення підтверджується також і обернено пропорційною

залежністю між E_a та величинами міжатомних відстаней у TS (таблиця).

Таким чином, існуванням значних енергетичних та стеричних затруднень у відриві атома гідрогену від молекул гліюксалу формілокси- та формілпероксирадикалами може бути пояснена вища, порівняно з ГЛ, селективність вказаних радикалів по відношенню до молекул циклогексану. Як наслідок, у промотованому гліюксалем окисненні ЦГ пероксидом водню зростає вихід цільових продуктів (ЦОЛ та ЦОН), а процес стає можливим проводити при кімнатних температурах та атмосферному тиску. Встановлена особливість дії ГЛ у даному процесі перекликається із здатністю аліфатичних моноальдегідів промотувати окиснення органічних субстратів [9]. В останньому випадку E_a реакції передачі ланцюга пропіонілоксидними радикалами на ЦГ також менша, ніж на пропіоновий альдегід [10]. Представлена робота започатковує системне вивчення механізму та кінетики окиснення субстратів з міцними С–Н зв'язками в “м'яких” умовах.

РЕЗЮМЕ. На основе расчетов полуэмпирическим методом AM1 гиперповерхностей конкурентных реакций продолжения цепи высказано предположение, что заметное промотирующее влияние глюксала на окисление циклогексана может быть отнесено как к различ-

ной активности радикалов, обусловленной особенностями их строения, так и к природе молекул субстрата.

SUMMARY. Based on the calculated by semiempirical method AM1 hypersurfaces of competition propagation reactions has been assumed, that prominent promoting influence of glyoxal on cyclohexane oxidation can be attributed as to the different activity of radicals stipulated with the features of their structure as well as nature of substrate molecule.

1. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. // Adv. Synth. Catal. -2001. -**343**. -P. 393—427.
2. Томилов А.П., Смирнов С.К. Адиподинитрил и гексаметилендиамин. -М.: Химия, 1974.
3. Покуца А.П., Ле Брас Ж., Мюзарт Ж. // Изв. АН. Сер. хим. -2005. -№ 2. -С. 307—310.
4. Покуца А.П., Ле Брас Ж., Мюзарт Ж. // Кинетика и катализ. -2007. -**48**. -С. 32—37.
5. Yardley J.T. // J. Chem. Phys. -1972. -**56**. -P. 6192—6198.
6. Parr R.G. // Int. J. Quantum Chem. -1994. -**49**. -P. 739—770.
7. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**. -P. 3902—3909.
8. Fletcher R. // Computer J. -1970. -**13**. -P. 317—322.
9. Murahashi S.-I. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1995. -**34**. -22. -P. 2444—2448.
10. Тимохин В.И., Лисовска М.Т., Покуца А.П. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**. -С. 179—185.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів

CNRS – університет Реймс Шампань-Арденн,
Реймський Інститут молекулярної хімії, Франція

Надійшла 21.04.2009

УДК 541.135

А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОЙ СОЛИ

Изучено влияние процесса комплексообразования меди с различными лигандами на кинетику и механизм ее электроосаждения из растворов азотнокислой соли. Методами меченых атомов, жидкостной экстракции, спектрофотометрическим и другими установлено включение в электролитические осадки меди вводимых в нитратный электролит меди комплексантов, их комплексов с медью, а также продуктов восстановления NO_3^- -ионов. Высказано предположение, подтверждаемое экспериментально, об образовании в процессе электролиза смешанных комплексов меди и участии последних в процессе осаждения ее блестящих слоев.

Многие свойства ионов металла могут существенно изменяться вследствие их обратимой ассоциации с лигандами. Возникающие при взаимодействии ионов металла и лигандов комплексы характеризуются различной устойчивостью, поверхностной активностью и другими физико-химическими характеристиками. Отличие в способностях анионов к комплексообразованию, разному смещению ионных равновесий в растворах приводит к тому, что состав и строение частиц, непосредственно участвующих в катодном процессе, и их концентрация в зоне катодной реакции могут сильно отличаться в растворах, содержащих один и тот же ион металла, но различные анионы [1]. Это учитывалось нами при изучении электроосаждения меди из нитратного электролита в присутствии различных лигандов.

Актуальность применения комплексантов в качестве добавок при электроосаждении меди из исследуемого нами нитратного электролита меднения (НЭМ) объясняется их способностью элиминировать параллельно протекающий процесс восстановления нитрат-ионов. Проблема заключается в том, что в НЭМ, не содержащем комплексантов, на межфазной границе катод—раствор одновременно с электроосаждением меди идет многостадийный процесс восстановления нитрат-ионов с образованием различных продуктов [2]. Цель настоящей работы — изучение закономерностей электроосаждения меди из НЭМ в присутствии малых количеств лигандов, которые позволяют элиминировать вышеупомянутый процесс.

Образование наиболее устойчивых ионов NO_2^- и NH_4^+ в НЭМ без добавок доказано прямым ана-

лизом растворов после электролиза (табл. 1). Установлено, что с увеличением продолжительности электролиза концентрация как NO_2^- , так и NH_4^+ -ионов возрастает. Но следует отметить, что катодные выходы по току (ВТ_κ) NO_2^- и NH_4^+ при этом уменьшаются. Вероятно, при продолжительном электролизе идет более глубокое восстановление NO_3^- -ионов и NH_3 частично улетучивается.

Поскольку ионная обкладка двойного электрического слоя (ДЭС) на границе медь—раствор состоит из легко восстанавливающихся NO_3^- -ионов или образующихся при координации их ионами меди комплексов [3], то причиной получения некачественных медных покрытий из НЭМ без добавок является включение NO_3^- -ионов и продуктов их восстановления в катодные осадки меди. Экстракцией при получасовой выдержке образцов в кипящей дистиллированной воде было установлено, что медь, электролитически выделенная из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ (рН 0.9 и 1.5), содержит включения NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ -ионов. Как видно из табл. 1, количество их зависит от массы электроосажденной меди и рН раствора. Содержание NH_4^+ в экстрактах выше, чем NO_2^- , в то время как в растворе наблюдается обратная зависимость.

Из вышесказанного следует, что электроосаждение плотных слоев меди из растворов нитрата можно осуществить, лишь элиминируя параллельно протекающие реакции восстановления NO_3^- -ионов. Решить эту задачу можно введением в раствор нитрата меди лигандов, связывающих ионы Cu^{2+} в более прочные комплексы, чем нитратные [4].

Применяемые нами добавки для НЭМ прина-

Т а б л и ц а 1

Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов в растворе состава $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$, $i_k = 200 \text{ А/м}^2$ после электролиза и количества включений в медные осадки от продолжительности электролиза, исходного значения pH электролита

pH	t, мин	δ , мкм	ВТ _к Сu, %	Содержание в растворе, ммоль/см ³		ВТ _к NO ₂ ⁻	ВТ _к NH ₄ ⁺	Содержание включений в осадке, ммоль/см ² ·10 ⁻⁵		
				NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
0.9	15	1.0	18.2	26.0	5.0	13.9	2.67	0.2	3.8	5.0
0.9	30	2.0	19.0	42.0	6.5	11.3	1.76	0.9	4.7	9.4
0.9	34	3.0	18.6	56.0	8.0	13.2	1.90	1.6	4.0	8.0
0.9	36	3.3	19.4	56.0	9.6	12.5	2.13	2.1	3.2	14
0.9	45	4.3	21.3	63.0	10.0	11.3	1.79	4.8	1.4	17
0.9	60	5.4	21.8	69.0	12.0	9.25	1.60	6.2	0.5	19
0.9	90	7.1	21.0	70.0	13.8	6.25	3.15	9.3	1.0	20
1.5	5	1.5	67.0	7.0	Следы	11.26	0.10	0.1	0.1	Нет
1.5	10	3.0	68.4	8.0	0.4	6.43	0.30	0.1	0.2	1.0
1.5	15	4.5	70.0	9.0	0.4	5.89	0.2	0.1	0.3	1.0
1.5	20	6.5	73.0	11.0	0.4	4.42	0.15	0.12	0.25	5.0
1.5	30	10.5	75.7	14.0	0.4	3.75	0.10	0.15	0.35	6.9

длежат к разным классам химических соединений. Следовательно, и влиять на процесс разряда-ионизации меди в НЭМ они будут по-разному. По влиянию на ВТ_кСu и на качество получаемых покрытий мы условно разделили лиганды на 2 группы: I — добавки, позволяющие увеличить ВТ_кСu до 80–100 % и получать при этом матовые медные покрытия; II — добавки, повышающие ВТ_кСu до 50–75 % и способствующие выделению меди в виде блестящих слоев.

В первую группу изучаемых добавок вошли пирофосфат-, гидрофосфат-, хлорид- и сульфат-ионы, которые добавляли в НЭМ в виде кислот или солей. При введении в раствор какого-либо из указанных анионов I группы наблюдается снижение скорости восстановления NO₃⁻-ионов, о чем свидетельствует резкое уменьшение количества продуктов их восстановления в растворе после электролиза.

Ко второй группе лигандов относятся уксусная, винная, лимонная кислоты и Трилон Б. Они принадлежат к разным классам органических соединений: уксусная — предельная одноосновная карбоновая кислота, винная — двухосновная и лимонная — трехосновная оксикарбоновые кислоты, Трилон Б — динатриевая соль четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты. Введение этих лигандов позволяет частично вытеснить

из ДЭС NO₃⁻-ионы, а, следовательно, снизить скорость параллельного процесса их восстановления и получить медь в виде блестящих слоев различной окраски. Исключением является цитрат-ион: в зависимости от pH НЭМ в его присутствии можно получать как блестящие, так и матовые осадки меди.

Благодаря образованию прочных комплексов меди с добавками этой группы концентрация металло-ионов в ДЭС удерживается на постоянном, оптимальном для заданной скорости процессов, уровне. Этим обеспечивается равномерное осаждение металла в виде плотного с хорошей адгезией осадка.

Как и следовало ожидать, изученные добавки включаются в электролитический осадок меди. Наличие их было обнаружено методами меченых атомов и экстракции купрокомплексов в водную фазу [6]. Полученные данные свидетельствуют о том, что количество включений зависит от химической природы и концентрации комплексанта, pH раствора и массы электроосажденной меди. Содержание в осадках лигандов первой группы на порядок меньше, чем второй. NO₃⁻- и NO₂⁻-ионы отсутствуют как в матовом, так и в блестящем покрытии. Кроме этого, следует подчеркнуть, что методом экстракции из осадков, полученных в присутствии блескообразующих лигандов, было об-

наружено экстрагирование не только купрокомплексов, но и NH_4^+ -ионов (рис. 1). Причем из меди, осажденной в присутствии этих лигандов, указанные соединения экстрагируются в больших количествах, чем из осадков, выделенных из НЭМ, без добавок. Этот факт, очевидно, объясняется тем, что исследуемые лиганды не полностью элиминируют протекание реакций восстановления нитрат-ионов, так как $\text{ВТ}_k\text{Cu} < 100\%$. В растворе образуются NO_2^- - и NH_4^+ -ионы, а при появлении NH_4^+ -ионов в комплексообразование вовлекаются молекулы аммиака. Аммиак относится к лигандам слабого поля. Поэтому он не будет вытеснять другие группы из координационной сферы комплексообразователя. Тем самым возникают условия для образования смешанных комплексов с одновременным вовлечением в координационную сферу всех групп [7]. Было установлено [8], что при разных рН и количествах NH_4^+ -иона, вводимого в электролит меднения стали и цинковых сплавов, величина деполяризации электролита остается неизменной. Следовательно, наличие в ДЭС NH_4^+ -иона облегчает разряд отрицательно заряженных комплексов меди. Таким образом, полученные различными методами результаты исследований, а также литературные данные [9] дают основание предполагать, что основным блескообразователем в НЭМ с добавками второй группы являются смешанные

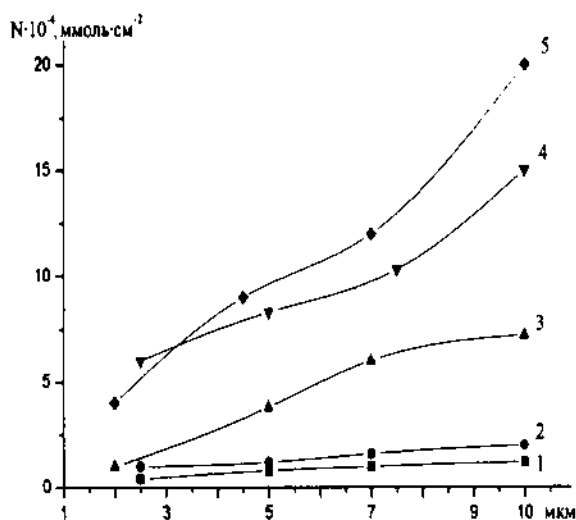


Рис. 1. Количество медь- и аммонийсодержащих комплексов (N), экстрагированных из осадков меди, полученных из растворов $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ + добавка (моль/дм^3): 1 — $3 \cdot 10^{-3} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 2, 4 — $2 \cdot 10^{-2} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; 3, 5 — $5 \cdot 10^{-3}$ Трилон Б; 1–3 — NH_4^+ ; 4, 5 — Cu^{2+} ; рН 0.9 (1,3,5); рН 1.5 (2,4).

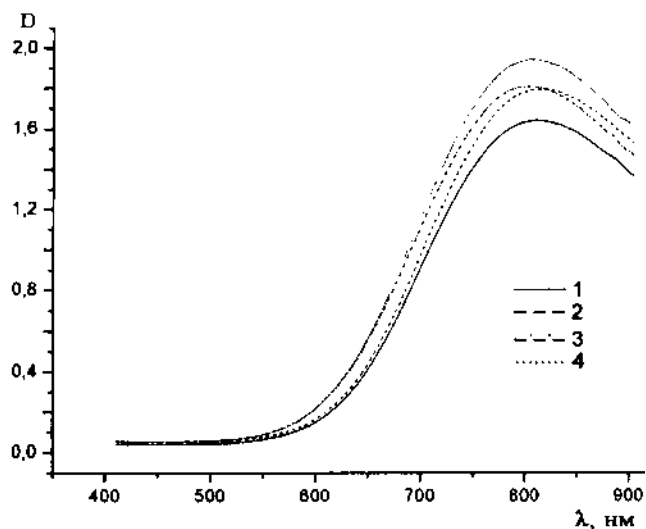


Рис. 2. Оптическая плотность растворов $0.125 \text{ M Cu(NO}_3)_2 + 0.25 \text{ M HNO}_3 + n \text{ M Трилон Б} + k \text{ M NH}_4\text{Cl}$: 1 — $n=0$; $k=0.1$; 2 — $n=0$; $k=0.25$; 3 — $n=0.01$; $k=0.1$; 4 — $n=0.01$; $k=0.25$.

комплексы, образующиеся в процессе электролиза. Экспериментально это предположение подтверждено исследованиями на спектрофотометре Hitachi-U3210. Для определения наличия комплексов сняты спектры поглощения $\text{Cu(NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , $\text{Cu(NO}_3)_2$ + Трилон Б, $\text{Cu(NO}_3)_2$ + Трилон Б + NH_4NO_3 . Установлено, что введение Трилона Б в НЭМ не влияет на оптическую плотность раствора. Спектрограммы НЭМ без добавок и с добавкой Трилона Б сходны между собой и с приведенными в работе [3] для раствора $0.5 \text{ M Cu(NO}_3)_2$. Как видно из рис. 2, оптическая плотность растворов возрастает с увеличением концентрации NH_4^+ -ионов, а введение Трилона Б в НЭМ с NH_4^+ , кроме того, приводит еще и к смещению пика в коротковолновую область.

Как известно [10], образование комплексов в растворе смещает равновесный потенциал металла в отрицательную сторону за счет уменьшения концентрации его свободных ионов. На поляризационных кривых в НЭМ с добавками такой сдвиг отсутствует (рис. 3). Объяснить этот факт можно следующим образом. Поскольку в исследуемый электролит лиганды вводятся в малых количествах, то их концентрации не хватает для того, чтобы в объеме раствора в результате реакции комплексообразования ощутимая доля Cu^{2+} присутствовала в виде сложных ионов.

Это подтверждают расчеты ионного равнове-

Т а б л и ц а 2

Состав нитратного электролита меднения в объеме раствора в зависимости от концентрации лиганда (моль/дм³) и исходного pH раствора при общей концентрации меди 0.125 моль/дм³

рН раст- вора	Концен- трация лиганда	Концентрация электролита, моль/дм ³										
		Трилон Б	Cu ²⁺	L ⁴⁻	HL ³⁻	H ₂ L ²⁻	H ₃ L ⁻	H ₄ L	H ₅ L ⁺	H ₆ L ²⁺	CuL ²⁻	CuHL ⁻
0.9	0.005		1.24·10 ⁻¹	1.00·10 ⁻²²	4.17·10 ⁻¹³	1.44·10 ⁻⁷	1.58·10 ⁻⁵	3.79·10 ⁻⁴	2.87·10 ⁻³	5.47·10 ⁻⁴	4.93·10 ⁻⁶	1.18·10 ⁻³
1.5	0.005		1.20·10 ⁻¹	2.89·10 ⁻²¹	1.76·10 ⁻¹²	8.95·10 ⁻⁸	1.44·10 ⁻⁶	5.04·10 ⁻⁶	5.59·10 ⁻⁶	1.56·10 ⁻⁷	1.38·10 ⁻⁴	4.85·10 ⁻³
	C ₆ H ₈ O ₇		Cu ²⁺	L ³⁻	HL ²⁻	H ₂ L ⁻	H ₃ L	CuHL	CuH ₂ L ⁺	CuL ₂ ⁴⁻	Cu ₂ L ₂ ²⁻	
0.9	0.003		1.24·10 ⁻¹	2.09·10 ⁻¹⁴	2.56·10 ⁻⁹	1.43·10 ⁻⁵	2.66·10 ⁻³	8.39·10 ⁻⁷	3.25·10 ⁻⁴	6.83·10 ⁻²¹	1.07·10 ⁻¹⁶	—
0.9	0.013		1.23·10 ⁻¹	8.93·10 ⁻¹⁴	1.10·10 ⁻⁸	6.19·10 ⁻⁵	1.15·10 ⁻²	3.58·10 ⁻⁶	1.39·10 ⁻³	1.24·10 ⁻¹⁹	1.93·10 ⁻¹⁵	—
1.5	0.003		1.23·10 ⁻¹	5.81·10 ⁻¹²	8.97·10 ⁻⁸	6.34·10 ⁻⁵	1.48·10 ⁻³	2.92·10 ⁻⁵	1.43·10 ⁻³	5.25·10 ⁻¹⁶	8.16·10 ⁻¹²	—
1.5	0.013		1.19·10 ⁻¹	1.82·10 ⁻¹¹	3.22·10 ⁻⁷	2.61·10 ⁻⁴	6.98·10 ⁻³	1.01·10 ⁻⁴	5.66·10 ⁻³	4.98·10 ⁻¹⁵	7.48·10 ⁻¹¹	—
1.7	0.003		1.23·10 ⁻¹	5.38·10 ⁻¹¹	3.24·10 ⁻⁷	8.91·10 ⁻⁵	8.12·10 ⁻⁴	1.05·10 ⁻⁴	1.99·10 ⁻³	4.48·10 ⁻¹⁴	6.93·10 ⁻¹⁰	—
1.7	0.013		1.17·10 ⁻¹	9.49·10 ⁻¹¹	8.58·10 ⁻⁷	3.54·10 ⁻⁴	4.84·10 ⁻³	2.64·10 ⁻⁴	7.55·10 ⁻³	1.33·10 ⁻¹³	1.96·10 ⁻⁹	—

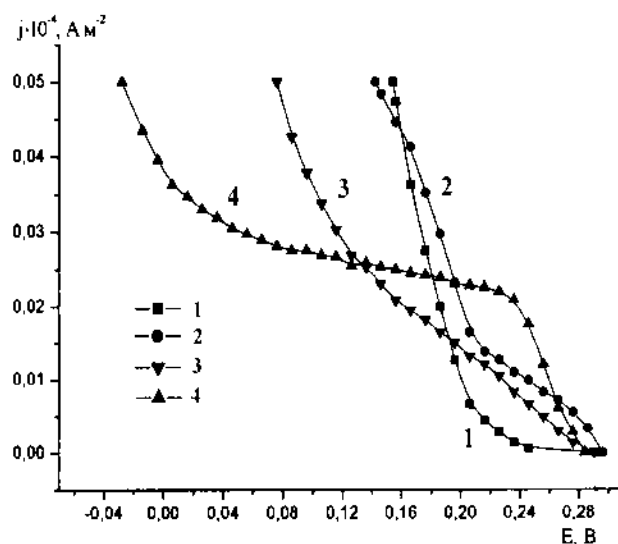


Рис. 3. Влияние добавок I группы на катодную поляризацию меди в растворе (моль/дм³): 0.125 Cu(NO₃)₂ + HNO₃ + добавка (pH 0.9). 1 — без добавки, pH 9; 2 — 0.01 H₂SO₄; 3 — 0.01 K₄P₂O₇; 4 — 0.01 Na₂HPO₄.

сного состава НЭМ в присутствии Трилона Б и лимонной кислоты при различных значениях pH. Они осуществлены для указанных добавок, поскольку с достаточной достоверностью известны константы образования присутствующих в растворе комплексов. Как видно из табл. 2, преобладаю-

щей формой нахождения меди в растворе являются ионы Cu²⁺. Следовательно, влияние лигандов начинает проявляться на следующих стадиях процесса электрокристаллизации меди, поскольку при малом их количестве комплексы, способные разряжаться на электроде, отсутствуют в объеме электролита и образуются в приэлектродном слое.

Таким образом, объяснить влияние природы анионов на кинетику катодных процессов, протекающих в НЭМ, и структуру меди одним лишь различием констант устойчивости комплексов нельзя. Очевидно, решающую роль здесь играют структурные и химические свойства лигандов и восстанавливающихся на катоде частиц, их окислительно-восстановительные, кислотно-основные и другие характеристики.

РЕЗЮМЕ Встановлено включення в електролітичні осаді міді комплексантів, введених у нітратний електроліт міді, їх комплексів з міддю, а також продуктів відновлення NO₃⁻ йонів. Виявлено зміну кінетики електроосадження міді в електроліті в присутності малої кількості лігандів. Експериментально підтверджено утворення у процесі електролізу змішаних комплексів міді та участь останніх у процесі осадження блискучих шарів міді.

SUMMARY. Complexantes inputed into nitrate copper electrolyte, their copper complexes as well as NO₃⁻ ion reduction products has been established to include into elec-

trolytic copper electroprecipitation kinetics in electrolyte contained small additions of ligand has been revealed. The formation of mixed copper complexes through the electrolysis and their participation in precipitation process of glittering copper layers has been confirmed experimentally.

1. *Кравцов В.И.* Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
2. *Кварацхелия Р.К.* // Сообщ. АН Груз. ССР. Сер. хим. -1968. -№ 3. -С. 631—636.
3. *Донченко М.И., Барсуков В.З., Мотронюк Т.И.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -2001. -IX, № 2. -С. 16—21.
4. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stabiliti constants of metal-

ion complexes. Suppl. № 1. Inorganic ligands. - London, 1974.

5. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. -М.;Л.: Химия, 1966.
6. *Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А.* // Журн. прикл. химии. -1989. -№ 1. -С. 33—37.
7. *Орехова В.В., Андриященко Ф.К.* Полилигандные электролиты в гальваностегии. -Харьков: Виц. шк., 1979.
8. *Пилавов И.Г., Егорова А.И.* // Электрохимия. -1979. -XV. -Вып. 2. -С. 283—284.
9. *Матулис Ю.Ю.* Блестящие электролитические покрытия. -Вильнюс: Минтис, 1969.
10. *Антропов Л.* Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.

Научно-исследовательский институт химии при
Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 16.04.2007

УДК 544.4.018:544.723

О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, В.В. Ткач, М.М. Ткачук

ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ ІЗ СПЕЦИФІЧНОЮ СПІВАДСОРБЦІЄЮ КОМПОНЕНТІВ

Досліджено поведінку електрохімічних систем із супутньою специфічною співадсорбцією двох неелектроактивних речовин та однієї електроактивної речовини з неелектроактивною речовиною. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу вивчено умови виникнення нестійкості стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною може бути притягуюча адсорбат-адсорбат взаємодія та відновлення сильних окисників на катоді і окиснення сильних відновників на аноді.

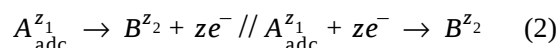
У зв'язку із вичерпністю запасів нафти і газу все більше вчених привертають свою увагу до альтернативних джерел енергії. Такими джерелами є, наприклад, вітрова енергія, енергія припливів і відпливів, сонячна енергія, біоенергетика, а також паливні елементи.

Найбільш активно зараз досліджуються паливні елементи. Є дані, що до 2010 року паливні елементи складуть достойну конкуренцію нікель-кадмієвим та іншим елементам живлення. Найбільш корисну роботу виходу можна отримати у випадку квазірівноважного процесу. Проте більшість реальних процесів відбуваються в області, далекій від рівноваги. Найбільш наближеним до стану термодинамічної рівноваги є процес релаксаційних осциляцій (коливань) у системі. Щоб теоретично вивчити можливість існування осциляцій у системі, необхідно побудувати та дослідити з допо-

могою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу її адекватну математичну модель.

Досить часто в якості анолітів для паливних елементів використовуються малі органічні молекули (метанол, формальдегід, мурашина кислота та інші). Щоб пройшло окиснення цих молекул, їм необхідно адсорбуватись на поверхні електрода. Зараз відомо дуже багато систем з окисненням малих органічних молекул, в яких відбуваються осциляції [1—5].

Розглянемо систему, в якій процес електрохімічного перетворення відбувається через стадію специфічної адсорбції:



в присутності специфічної адсорбції неелектроак-

© О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, В.В. Ткач, М.М. Ткачук, 2009

тивної речовини:



Припускаємо, що в системі відбувається активне перемішування розчину, тому конвективний потік у дифузійному шарі відсутній. Міграційним потоком нехтуємо (надлишок фоновго електроліту). Також припускається лінійний розподіл концентрацій у дифузійному шарі. Можна показати, що динаміка системи моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_0}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_1 - c_0) \right); \\ F_2 \equiv \frac{d\theta}{dt} = \Gamma_{\text{max1}}^{-1} (w_1 - w_{-1} - w_2); \\ F_3 \equiv \frac{dq}{dt} = i - i_F, \end{cases} \quad (4)$$

де w_1, w_{-1} — швидкості адсорбції та десорбції процесів (1); w_2 — електрохімічного процесу (2); D — коефіцієнт дифузії йонів A^{z_1} ; δ — товщина дифузійного шару; c_0, c_1 — концентрації йонів A^{z_1} біля поверхні електрода і в об'ємі розчину відповідно; q — густина заряду металічної обкладки електрода; i_F — густина фарадєївського струму; Γ_{max1} — максимальна поверхнева концентрація речовини А.

$$q = K_0 \phi_0 (1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1 (\phi_0 - \phi_{N1}) \theta_1 + K_2 (\phi_0 - \phi_{N2}) \theta_2, \quad (5)$$

K_0, K_1, K_2 — інтегральні ємності щільної частини ПЕШ відповідно при $\theta_1 = \theta_2 = 0$, $\theta_1 = 1, \theta_2 = 0$ та $\theta_1 = 0, \theta_2 = 1$; ϕ_0 — потенціал нульового заряду; ϕ_{N1} і ϕ_{N2} — стрибок потенціалу в щільній частині ПЕШ електрода при переході від $\theta_1 = \theta_2 = 0$ відповідно до $\theta_1 = 1$ та $\theta_2 = 1$; θ_1 і θ_2 — ступені заповнення поверхні електрода речовинами А та Х.

Якщо розглядати нашу систему у гальваностатичному режимі, можна записати:

$$i = i_0 // i = -i_0, \quad i_F = i_a - i_k = zFw_2 // -zFw_2. \quad (6)$$

З урахуванням основного постулата хімічної кінетики рівняння для швидкості електрохімічного процесу виглядає так:

$$\begin{aligned} w_2 &= k_2 \theta_1 \exp(\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0) / w_2 = \\ &= k_2 \theta_1 \exp(-\alpha \frac{zF}{RT} \phi_0), \end{aligned} \quad (7)$$

де k_2 — константа швидкості електрохімічного процесу; α — коефіцієнт переносу; z — кількість

електронів, що беруть участь у елементарній електрохімічній стадії.

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \cdot \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_1\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\text{max1}}} \gamma\right) \cdot \\ &\cdot \exp(a\theta_1) \cdot c_0 (1 - \theta_1 - \theta_2), \\ w_{-1} &= k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_1\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\text{max1}}} (1 - \gamma)\right) \cdot \\ &\cdot \exp(a\theta_1) \cdot \theta_1, \end{aligned}$$

$0 \leq \gamma \leq 1$ — константа.

Одночасна адсорбція речовин А і Х підкоряється системі змішаних ізотерм Фрумкіна:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_{01} \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_1\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\text{max1}}} \gamma\right), \\ \beta_2 c_2 &= \frac{\theta_2}{n_2 (1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \cdot \exp(-2n_2 g_{22} \theta_2 - \\ &- 2n_2 g_{12} \theta_1), \\ \beta_1 c_1 &= \frac{\theta_1}{n_1 (1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \cdot \exp(-2n_1 g_{11} \theta_1 - 2n_1 g_{12} \theta_2). \end{aligned} \quad (8)$$

У цих рівняннях c_1 і c_2 — об'ємні концентрації речовин А та Х; n_1, n_2 — коефіцієнти витіснення з поверхні молекул води (або їх асоціатів) відповідними молекулами адсорбату; β_1 і β_2 — константи адсорбційної рівноваги речовин А та Х; g_{11}, g_{12}, g_{22} — безрозмірні параметри, що характеризують енергію міжмолекулярної взаємодії в адсорбційному шарі відповідно молекул 1-1, 1-2 та 2-2.

Поведінку в електрохімічній системі будемо досліджувати за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Розрахуємо функціональну матрицю Якобі для системи (4):

$$I = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Елементи функціональної матриці Якобі, обчислені в стаціонарному стані, мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c_0} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right); & a_{12} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \\ &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} \right); & a_{13} &= \frac{\partial F_1}{\partial q} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial q} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} \Big); \quad a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_0} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial c}; \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \\
& = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right); \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial q} = \\
& = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial q} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} - \frac{\partial w_2}{\partial q} \right); \quad a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_0} = 0; \\
& a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = - \frac{\partial i_E}{\partial \theta} = - zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta} // a_{32} = zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta}; \\
& a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = - \frac{\partial i_E}{\partial q} = - zF \frac{\partial w_2}{\partial q} // a_{33} = zF \frac{\partial w_2}{\partial q},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{де} \quad \frac{\partial w_1}{\partial c_0} &= \frac{w_1}{c_0}, \quad \frac{\partial w_1}{\partial \theta} = aw_1 - \frac{w_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} - \\
& - \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0^2 + K_1\varphi_{N1}}{RT\Gamma_{\max 1}} \gamma \frac{d\varphi_0}{d\theta}, \quad \frac{\partial w_1}{\partial q} = \\
& = - \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_N}{RT\Gamma_{\max}} \gamma w_1 \frac{d\varphi_0}{dq}, \quad \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} = -aw_{-1} + \\
& + \frac{w_{-1}}{\theta_1} + \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}}{RT\Gamma_{\max 1}} (1 - \gamma) \frac{d\varphi_0}{d\theta}, \\
& \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} = \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}}{RT\Gamma_{\max 1}} (1 - \gamma) \frac{d\varphi_0}{dq}, \\
& \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta} + \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} // \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta} - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta}, \\
& \frac{\partial w_2}{\partial q} = \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} // \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \varphi_0}{\partial q}, \\
& \varphi_0 = \frac{q + K_1\varphi_{N1}\theta_1 + K_2\varphi_{N2}\theta_2}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2}, \\
& \frac{d\varphi_0}{d\theta} = \frac{\varphi_0(K_0 - K_1 - K_2) + K_1\varphi_{N1} + K_2\varphi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2}, \\
& \frac{d\varphi_0}{dq} = \frac{1}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2}.
\end{aligned}$$

Як відомо, стійкість характеризується власними значеннями матриці Якобі ω , які є коренями характеристичного рівняння:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \omega & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \omega \end{vmatrix} = 0$$

або

$$\omega^3 + p\omega^2 + q\omega + s = 0,$$

де коефіцієнти p, q, s визначаються із співвідношень:

$$\begin{aligned}
p &= -(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\
q &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \\
s &= - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.
\end{aligned}$$

Якщо всі власні значення ω мають від'ємні дійсні частини, то стаціонарний стан стійкий, необхідну і достатню умову цього дає критерій Рауса-Гурвіца. Він вимагає, щоб були позитивні всі головні діагональні мінори матриці Гурвіца:

$$\begin{pmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{pmatrix}.$$

Головні діагональні мінори матриці Гурвіца:

$$\Delta_1 = p, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} p & 1 \\ s & q \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} p & 1 & 0 \\ s & q & p \\ 0 & 0 & s \end{vmatrix}.$$

Таким чином, умова Гурвіца виглядає так:

$$\Delta_1 > 0, \quad \Delta_2 > 0, \quad \Delta_3 > 0.$$

Відмітимо, що оскільки $\Delta_3 = \Delta_2 s$, то остання із умов може бути замінена вимогою $s > 0$.

Для даної системи існують області параметрів, де ці умови порушуються, що приводить до виникнення нестійкостей. У залежності від коренів характеристичного рівняння (ХР) для розглянутої нами триваріантної системи мають місце 4 випадки:

1. Всі корені ХР дійсні і одного знаку; стан рівноваги — стійкий (нестійкий) вузол, якщо всі корені від'ємні (додатні).

2. Один із коренів ХР дійсний, а два інших — спряжені комплексні, причому їхня дійсна частина має той же знак, що і дійсний корінь; стан рівноваги — стійкий (нестійкий) фокус, якщо дійсні частини коренів від'ємні (додатні).

3. Всі корені ХР дійсні, але неоднакових знаків; стан рівноваги — сідло.

4. Один із коренів ХР дійсний, а два інших — спряжені комплексні, причому дійсна їх частина має знак, протилежний знаку дійсного кореня. В цьому випадку через стан рівноваги проходить сепаратрисна поверхня, траєкторії якої — спіралі, що

прямують до нього при $\tau \rightarrow \infty$ ($\tau \rightarrow -\infty$). На сепаратрисній поверхні буде відповідно стійкий (нестійкий) фокус. Дві траєкторії лежать по різні боки від сепаратрисної поверхні і називаються сепаратрисами, що прямують до стану рівноваги при $\tau \rightarrow -\infty$ ($\tau \rightarrow \infty$) з визначеною загальною дотичною. Цей стан рівноваги — сідло-фокус (СФ).

Межею областей з одним дійсним коренем і з трьома дійсними коренями є поверхня, яка в просторі pqs визначається співвідношенням:

$$\Delta \equiv -p^2q^2 + 4p^3s + 4q^3 - 18qps + 27s^2 = 0.$$

Якщо $\Delta > 0$, ХР має один дійсний корінь і два комплексних спряжених корені, якщо $\Delta < 0$ — ХР має три дійсних кореня. Аналітично тип стаціонарного стану в системі визначається із виконання комплексу однієї з наступних умов:

1. $\Delta_1 > 0$, $\Delta_2 > 0$, $s > 0$ — реалізується критерій Рауса–Гурвіца і система приходить у стійкий стаціонарний стан: для $\Delta < 0$ — це стійкий вузол (тип 1), а для $\Delta > 0$ — стійкий фокус (тип 2).

Порушення критерію Рауса–Гурвіца приводить до виникнення нестійких стаціонарних станів таких типів:

2. $\Delta_1 < 0$, $\Delta_2 < 0$, $s < 0$: для $\Delta < 0$ — нестійкий вузол (тип 3), а для $\Delta > 0$ — нестійкий фокус (тип 4);

1) область із $s < 0$ за виключенням області 2, тобто з урахуванням умов

$$\begin{cases} \Delta_1 < 0, \Delta_2 > 0 \\ \text{або для } \Delta < 0 \text{ — сідло (тип 5), а для } \Delta > 0 \text{ —} \\ \text{сідло-фокус з стійкою } \Delta_1 \geq 0 \text{ сепаратрисною} \\ \text{поверхнею (тип 6).} \end{cases}$$

2) область із $s > 0$ за виключенням області 1, тобто з урахуванням умов

$$\begin{cases} \Delta_1 > 0, \Delta_2 < 0 \\ \text{або для } \Delta < 0 \text{ — сідло (тип 7), а для } \Delta > 0 \\ \text{— сідло-фокус з нестійкою } \Delta_1 \leq 0 \text{ сепаратри-} \\ \text{сною поверхнею (тип 8).} \end{cases}$$

Необхідна і достатня умова реалізації біфуркації Хопфа аналітично може бути виведена із необхідності межування областей стійкості і нестійкості типів 2 і 8. Звідки одержуємо:

$$\Delta > 0, \Delta_1 > 0, s > 0 \quad \text{і} \quad \Delta_2 = 0.$$

Справді, характеристичний многочлен в точці БХ має два чисто уявних кореня $\omega_{1,2} = \pm i\omega_0$ і один дійсний ω_3 . Тому може бути записаний як

$$(\omega + i\omega_0)(\omega - i\omega_0)(\omega - \omega_3) = \omega^3 - \omega_3\omega^2 + \omega_0^2\omega - \omega_0^2\omega_3.$$

Порівнявши вирази для ХР, отримаємо для граничного циклу: $\Delta_2 = pq - s = 0$, $q > 0$, який буде стійким при $s > 0$. Тому $\Delta_1 > 0$ і, використавши умову $\Delta_2 = 0 \Leftrightarrow s = pq$, отримаємо $\Delta = 4q(p^2 + q)^2 > 0$.

Більш зручно умову БХ представити в коефіцієнтах ХР: $p, q, s > 0$ і $s = pq$.

Автоколивання в системі через біфуркацію Хопфа наступають при умові наявності в головних діагональних елементах позитивних складових (позитивний зворотний зв'язок), оскільки негативні складові (негативний зворотний зв'язок) притаманні всім системам. Виявивши ці позитивні доданки, можна говорити про причини виникнення позитивного зворотного зв'язку, який буде приводити до осциляційної поведінки.

У виразі для головного діагонального елемента маємо дві позитивні складові:

$$\begin{aligned} a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max}^{-1} (a(w_1 + w_{-1}) - \frac{w}{1 - \theta_1 - \theta_2} - \\ - \frac{w}{\theta_1} - \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}]^2}{RT\Gamma_{\max}[K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]} \cdot \\ \cdot ((\gamma w_1 + (1 - \gamma)w_{-1}) - \frac{w^2}{\theta} - \\ - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}]}{[K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]}) \end{aligned}$$

(для анодного процесу) або

$$\begin{aligned} a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max}^{-1} (a(w_1 + w_{-1}) - \frac{w}{1 - \theta_1 - \theta_2} - \\ - \frac{w}{\theta_1} - \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_{N1}]^2}{RT\Gamma_{\max}[K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]} \cdot \\ \cdot ((\gamma w_1 + (1 - \gamma)w_{-1}) - \frac{w^2}{\theta} + \\ + \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{[(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}]}{[K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta]}) \end{aligned}$$

(для катодного).

Позитивний доданок:

$$- \Gamma_{\max}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta} > 0 //$$

$$\Gamma_{\max}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_0\varphi_{N1}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta} > 0$$

зумовлює осциляційну поведінку при негативних значеннях φ_0 , що має місце для систем, де елект-

роактивна специфічно адсорбована речовина на аноді є сильним відновником (для катоду необхідні позитивні значення ϕ_0 , електроактивна речовина — сильний окисник). Він демонструє ефект самоприскорення процесу зміни ступеня заповнення. Щоб показати, чому так відбувається, розглянемо, які процеси відбуваються при зміні ступеня заповнення поверхні електрода електроактивною речовиною. Вони моделюються другим диференціальним рівнянням системи (4) та системою алгебраїчних рівнянь (8), звідки видно, що зміна ступеня заповнення електроактивної речовини виникає внаслідок неспівпадання потоків даної речовини, зумовлених процесами адсорбції-десорбції та електрохімічного перетворення. Для визначеності розглянемо позитивний приріст ступеня заповнення. Якщо при цьому зміна сумарного потоку речовини позитивна:

$$\Gamma_{\max}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) > 0,$$

маємо ефект самоприскорення, якщо негативна, то система повернеться до стаціонарного стану. Виділимо позитивні складові зміни сумарного потоку речовини: збільшення ступеня заповнення поверхні електрода електроактивною речовиною зменшує скачок потенціалу в ПЕШ аноду (збільшує скачок потенціалу в ПЕШ катода):

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \theta} = \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_{N1} + K_1\phi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)} < 0 //$$

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \theta} = \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_{N1} + K_1\phi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)} > 0.$$

Це зумовлює два протилежних ефекти — перший ефект прискорює швидкість електрохімічного процесу за рахунок зростання ступеня заповнення: $\frac{w_2}{\theta_1 + \theta_2}$, другий сповільнює її за рахунок зменшення електричних сил взаємодії електронів з металічною поверхнею: $\alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \theta} // - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \theta}$. Сумарна зміна швидкості електрохімічного перетворення:

$$\frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta_1 + \theta_2} + \alpha \frac{zF}{RT} w_2.$$

$$\frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_{N1} + K_1\phi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)} // \frac{\partial w_2}{\partial \theta} = \frac{w_2}{\theta_1 + \theta_2} -$$

$$- \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \cdot \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_{N1} + K_2\phi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\theta_1 + \theta_2)}.$$

Другий ефект відображається позитивною складовою у виразі для треку Якобіану:

$$- \Gamma_{\max}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_{N1} + K_2\phi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2} > 0 //$$

$$\Gamma_{\max}^{-1} \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_{N1} + K_2\phi_{N2}}{K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2} > 0.$$

У вищевказаній області параметрів системи останній ефект переважає і система осцилює.

Друга область осциляцій виникає при додатному значенні $\Gamma_{\max 1}(a(w_1 + w_{-1}))$ у випадку притягуючої адсорбат-адсорбат взаємодії. Причому ця взаємодія може відбуватися не лише між молекулами електроактивного компонента, а і між електроактивним компонентом і неелектроактивними домішками.

Умовою виникнення множинності стаціонарних станів (статична біфуркація) $\text{Tr } J < 0$ і $\text{Det } J = 0$,

$$\begin{aligned} \text{Tr } J|_s &= a_{11} + a_{22} + a_{33} = \\ &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) - \\ &- zF \frac{\partial w_2}{\partial q} // \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) + zF \frac{\partial w_2}{\partial q}. \end{aligned}$$

$$\text{Det } J|_s = a_{11}a_{22}a_{13} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{12}a_{21}a_{33} -$$

$$- a_{23}a_{32}a_{11} = a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{21}(a_{32}a_{13} -$$

$$- a_{12}a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) \left[\Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \right. \right.$$

$$\left. - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) - \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial q} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} - \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) \times$$

$$\left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) \left[\frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \right] +$$

$$\left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) - \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} \right) \left(-zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) \left[\right.$$

$$\left. // \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) \left[\Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta} - \right. \right. \right.$$

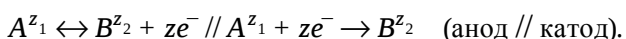
$$\left. - \frac{\partial w_2}{\partial \theta} \right) \left(zF \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) - \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial q} - \frac{\partial w_{-1}}{\partial q} - \frac{\partial w_2}{\partial q} \right) \times$$

$$\left(zF\frac{\partial w_2}{\partial \theta}\right) + \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial c_0} \left[\frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial q} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial q}\right) \cdot \left(zF\frac{\partial w_2}{\partial \theta}\right) - \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w_1}{\partial \theta} + \frac{\partial w_{-1}}{\partial \theta}\right) \left(zF\frac{\partial w_2}{\partial q}\right)\right].$$

Для будь-якої системи майже завжди (для більшості значень параметрів) реалізується $\text{Tr } J < 0$, тому визначальною умовою буде $\text{Det} = 0$. З аналізу отриманого виразу для якобіану можна зробити наступний висновок. У даному виразі немає членів, які можуть бути рівними нулю, проте у виразі є позитивні та негативні доданки, що у сумі можуть бути рівними нулю при певних значеннях параметрів системи. Звичайно, їх можна обчислювати для окремо взятої системи, проте для загального аналізу це є непрактичним через громіздкість розрахунків.

Окрім паливних елементів, важливе значення мають також катодні та анодні процеси, що відбуваються на поверхні електрода без специфічної адсорбції електроактивних компонентів. Щоб оптимізувати дані процеси, досить часто в систему додають неелектроактивні домішки (поверхнево-активні речовини та ін.). Розглянемо систему, у якій дві неелектроактивні домішки адсорбуються на поверхні електрода [7—8].

Електрохімічна система складається з наступних реакцій:



У системі також відбувається специфічна адсорбція двох неелектроактивних речовин виду:



В припущенні лінійного розподілу концентрації в дифузійному шарі та відсутності у ньому конвективного та міграційного потоку даного компонента можна показати, що система моделюється наступними рівняннями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_1}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(-w + \frac{D}{\delta} (c_1 - c_0)\right) \\ F_2 \equiv \frac{dq}{dt} = i - i_F, \end{cases}$$

$$q = K_0\varphi_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1})\theta_1 + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2})\theta_2.$$

Розглядаючи нашу систему у гальваностатичному режимі, можна записати:

$$i = i_0 // i = -i_0, \quad i_F = i_a - i_k = zFw_2 // -zFw_2.$$

Одночасна адсорбція речовин X і Y підкоряється системі змішаних ізотерм Фрумкіна [6]:

$$\beta_1 = \beta_{01} \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\varphi_0^2 + 2K_1\varphi_0\varphi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}}\right),$$

$$\beta_2 c_2 = \frac{\theta_2}{n_2(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2n_2 g_{22}\theta_2 - 2n_2 g_{12}\theta_1),$$

$$\beta_1 c_1 = \frac{\theta_1}{n_1(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \exp(-2n_1 g_{11}\theta_1 - 2n_1 g_{12}\theta_2),$$

$$w = kc_0(1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) //$$

$$w = kc_0(1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right).$$

Функціональна матриця Якобі для такої системи матиме вигляд:

$$I = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}.$$

Коефіцієнти функціональної матриці Якобі для цієї системи виглядають наступним чином:

$$b_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_0} \Big|_s = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta}\right); \quad b_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial q} \Big|_s = \frac{2}{\delta} \frac{\partial w}{\partial q};$$

$$b_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_0} \Big|_s = \frac{\partial i_F}{\partial c_0} = -zF \frac{\partial w}{\partial c_0} // a_{21} = zF \frac{\partial w}{\partial c_0};$$

$$b_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial q} \Big|_s = -\frac{\partial i_F}{\partial q} = -zF \frac{\partial w}{\partial q} // b_{22} = zF \frac{\partial w}{\partial q},$$

$$\text{де } \frac{\partial w}{\partial c_0} = k(1 - \theta_1 - \theta_2) \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) // k(1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot$$

$$\exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) > 0,$$

$$\frac{\partial w}{\partial q} = -kc_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial q} + \frac{\partial \theta_2}{\partial q}\right) + \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} //$$

$$-kc_0 \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \varphi_0\right) \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial q} + \frac{\partial \theta_2}{\partial q}\right) - \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q},$$

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = \left\{ K_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1 + K_2\theta_2 + \frac{(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)}{RT \Gamma_{\max}} \cdot \right.$$

$$\left. \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)^2}{1 - 2\alpha(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} \right\} > 0,$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial q} = \frac{\partial \theta_1}{\partial \varphi_0} \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = \frac{(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)}{RT \Gamma_m} \cdot$$

$$\times \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} \times \frac{\partial \varphi_0}{\partial q},$$

$$\begin{aligned} \text{Tr } J|_s &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) - zF \frac{\partial w}{\partial q} // \text{Tr } J|_s = \\ &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial w}{\partial c_0} - \frac{D}{\delta} \right) + zF \frac{\partial w}{\partial q}, \end{aligned}$$

$$\text{Det } J|_s = \frac{2D}{\delta^2} zF \frac{\partial w}{\partial q}.$$

Умова множинності стаціонарних станів $\text{Tr } J|_s$ і $\text{Det } J|_s$ еквівалентна умові $\partial w / \partial q = 0$ або

$$-\frac{w}{(1 - \theta_1 - \theta_2)} \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial \varphi_0} + \frac{\partial \theta_2}{\partial \varphi_0} \right) \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} + \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = 0 //$$

$$-\frac{w}{(1 - \theta_1 - \theta_2)} \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial \varphi_0} + \frac{\partial \theta_2}{\partial \varphi_0} \right) \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} - \alpha \frac{zF}{RT} w \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} = 0.$$

Враховуючи, що обернена інтегральна ємність ПЕШ додатня величина $\frac{\partial \varphi_0}{\partial q} > 0$, отримуємо:

$$\begin{aligned} -\frac{\theta_1 + \theta_2}{\Gamma_{\max}} \times \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} + \\ + \alpha zF = 0 // \frac{\theta_1 + \theta_2}{\Gamma_{\max}} \times \end{aligned}$$

$$\times \frac{(K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0)}{1 - 2a(\theta_1 + \theta_2)(1 - \theta_1 - \theta_2)} + \alpha zF = 0.$$

Звідки необхідна умова статичної біфуркації даної системи:

$$K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0 > 0 //$$

$$K_1(\varphi_0 - \varphi_{N1}) + K_2(\varphi_0 - \varphi_{N2}) - K_0\varphi_0 < 0.$$

Адсорбція неелектроактивних речовин завжди зменшує інтегральну ємність ПЕШ ($K > K_1$, $K > K_2$), і їх молекули зміщують потенціал нульового заряду хіба що в негативну сторону (точніше, для неполярних молекул $\varphi_N = 0$, для полярних $\varphi_N > 0$). Тому така поведінка системи буде спостерігатися при $\varphi_0 < 0$ ($q > 0$) — на аноді (сильні відновники), або $\varphi_0 > 0$ ($q < 0$) — на катоді (сильні окисники).

Умова виникнення осциляцій через біфуркацію Хопфа $\text{Tr } J|_s = 0$ і $\text{Det } J|_s > 0$ виконується ли-

ше, якщо $\frac{\partial w}{\partial q} < 0 // \frac{\partial w}{\partial q} > 0$.

З урахуванням наведеного вище, ми отримаємо такий же результат: осциляційна поведінка для системи із специфічною адсорбцією двох сторонніх неелектроактивних речовин буде мати місце в певній області параметрів, коли на аноді окиснюються сильні відновники, а на катоді відновлюються сильні окисники.

При аналізі вищенаведених систем нами встановлено умови переходу систем в автоколивний режим через біфуркацію Хопфа. Даний перехід відбувається за умови окиснення сильних відновників на аноді і відновлення сильних окисників на катоді.

Для системи із специфічною адсорбцією електроактивного компоненту умовою для реалізації біфуркації Хопфа є притягуюча адсорбат-адсорбат взаємодія, причому вона може відбуватися як між двома молекулами електроактивної речовини, так і між молекулами електроактивної та неелектроактивної речовини. Реалізація множинності стаціонарних станів (статична біфуркація) для даної системи є досить складною і її можна визначити для окремо взятої системи, проте пошук загальної закономірності є досить громіздким. Статична біфуркація для системи з двома неелектроактивними компонентами є такою ж, як і умова реалізації біфуркації Хопфа.

РЕЗЮМЕ. Исследовано поведение электрохимических систем с попутной коадсорбцией двух неэлектроактивных веществ, а также одного электроактивного с одним неэлектроактивным. С использованием линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа исследованы условия возникновения неустойчивости стационарных состояний и осцилляторного поведения. Показано, что причиной последних может служить притягивающее адсорбат-адсорбат взаимодействие и катодное восстановление сильных окислителей и анодное окисление сильных восстановителей.

SUMMARY. The behavior of the electrochemical systems with the simultaneous co-adsorption of one electroactive and one non-electroactive components and two non-electroactive components is observed. Using the linear unstableness theory and the bifurcation analysis, we've studied the conditions of unstableness of stationary states and of the oscillatory behavior and it's shown, that it can be caused by attractive adsorptive-adsorptive co-action and the cathodic reduction of the strong oxidants and the anodic oxidation of the strong reductants.

1. *Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M.* // J. Electroanal. Chem. -1990.-№ 286. -P. 279—283.
2. *Kodera T., Yamazaki T., Masuda M., Ohnishi R.* // Electrochim. acta. -1988. -**33**, № 4. -P. 537—540.
3. *Wang X., Hsing I.-M.* // J. Electroanal. Chem. -2003. -№ 556. -P. 117—126.
4. *McCarnin M.A., Aris R., Schmidt L.D.* // Proceed. of the royal society of London. Ser. A. Mathematical and Phys. Sciences. -1988. -**415**. -№ 1849. -P. 363—387.
5. *Подловченко Б.И., Колядко Е.А.* // Электрохимия. -2003. -**39**, № 8. -С. 915—919.
6. *Дамаскин Б.Б., Батурина О.А., Сафонов В.А., Сафонов Н.В.* // Там же. -2003. -**39**, № 6. -С. 758—765.
7. *Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Сафонов Н.В.* // Там же. -2004. -**40**, № 8. -С. 899—905.
8. *Сазоу Д., Пагитсас М.* // Там же. -2006. -**42**. -№ 5. -С. 535—550.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 17.09.2008

УДК 547.812.6 + 547.824 + 548.737

В.Н. Брицун, Э.Б. Русанов, А.Н. Чернега, О.В. Шишкин, М.О. Лозинский

НЕОБЫЧНАЯ КОНФОРМАЦИЯ N,N'-ДИ(1-АЛКИЛ-5-БЕНЗОИЛ-2-ОКСО-3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-6-ИЛ)-1,2-ДИАМИНОЭТАНА: ДАННЫЕ РСА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Методом РСА установлено, что N,N'-ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтаны существуют в синклиальной конформации, которая, по данным квантово-химических расчетов, выполненных в рамках теории функционала плотности методом M05-2X/cc-pvdz, энергетически выгоднее антиперипланарной конформации.

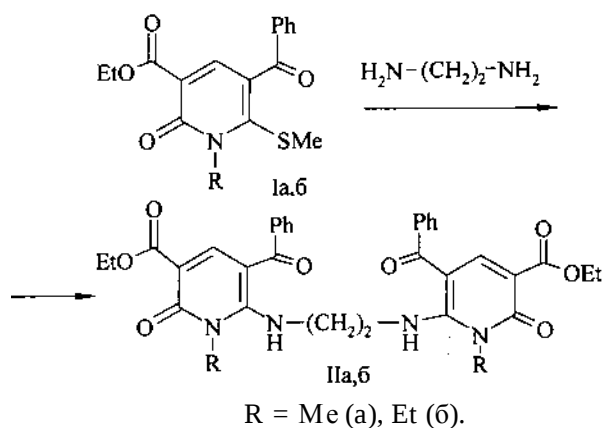
Молекулы органических соединений с нежесткой структурой, фрагменты которых обладают несколькими степенями свободы, способны образовывать устойчивые межмолекулярные водородные связи с биологическими субстратами. Поэтому они привлекают повышенное внимание исследователей как возможные объекты для целенаправленного поиска физиологически активных веществ, и, в первую очередь, лекарств [1]. Однако для выяснения возможностей контактирования органических молекул с биологическими "мишенями" необходима информация о пространственном строении как первых, так и последних [2]. Эти данные могут быть получены методом РСА, а также современными квантово-химическими расчетами [3].

Примером перспективных соединений для биологических и фармацевтических исследований могут быть производные никотиновой кислоты [4, 5], которая, как известно [6], является витамином РР и играет заметную роль в жизнедеятельности организма человека.

Цель настоящей работы — синтез и исследование молекулярного строения методами РСА и квантовой химии ранее неизвестных N,N'-ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтанов, содержащих в своей структуре фрагмент никотиновой кислоты. Следует отметить, что наличие полиметиленовой цепочки, соединяющей два гетероциклических ядра, обеспечивает относительную конформационную подвижность, а следовательно, и способность координироваться с биологическими субстратами.

N,N'-Ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтаны

(II а,б) синтезированы аминированием 1-алкил-5-бензоил-6-метилтио-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-2-онов (I а,б) 1,2-диаминоэтаном (выход 69—73 %). Их физические и спектральные свойства приведены в экспериментальной части. Подобные 6-алкиламино-2-пиридоны, не содержащие полиметиленовой цепочки, получены ранее в работах [7—10], однако их молекулярная структура также не изучалась.



Известно, что для производных этана (к которым относятся и соединения II а,б) наиболее устойчивыми являются те конформеры, в которых вицинальные объемные группы расположены в анти-положениях (так называемая антиперипланарная конформация), тогда как синклиальные конформеры (в которых заместители находятся рядом) богаче энергией [11]. Кроме того, в антиперипланарной конформации *n*-алканов заместители, расположенные на концах цепи с четным количеством атомов углерода, имеют трансoidное, а в цепи с нечетным числом атомов углерода —

цисоидное расположение [11]. Поэтому было логичным предположить существование молекул N,N'-ди(1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтанов (II а,б) (по крайней мере, в твердой фазе) в антиперипланарной (трансоидной) конформации.

С целью изучения особенностей строения молекулы N,N'-ди(1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтана (II а) нами было проведено исследование кристалла этого соединения рентгеноструктурным методом.

Данные РСА соединения II а (общий вид молекулы и ее основные геометрические параметры) приведены на рис. 1 и в табл. 1. Установлено, что молекула II а симметрична. Необычной и интересной особенностью данной молекулярной структуры является то, что центральный этандиаминовый фрагмент имеет стерически невыгодную синклиальную (гош) конформацию (рис. 1): торсионный угол $N^2-C^{17}-C^{17'}-N^{2'}$ -63.8° , межатомное расстояние $N^2...N^{2'}$ составляет 2.910(2) Å (удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома N 3.0 Å). Цикл N^1C^{1-5} слегка неплоский (отклонение атомов от соответствующей среднеквадратической плоскости достигает 0.078 Å). Атом N^1 имеет плоско-тригональную конфигурацию связей, конфигурация связей атома N^2 — заметно уплощенная пирамида (сумма валентных углов при этих атомах 359.6 и 349.5°). В результате эффективного сопряжения неподеленных электронных пар этих атомов с π -системой связи $C^4=C^5$ формально одинарные связи N^1-C^5 1.359(2) и N^2-C^5 1.333(2) Å сущест-

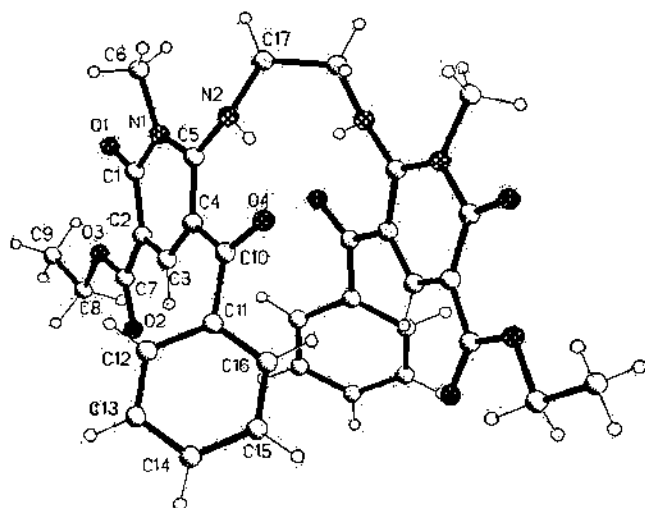


Рис. 1. Общий вид молекулы N,N'-ди(5-бензоил-1-метил-2-оксо-3-этоксикарбонил)-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-этандиамина (II а).

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры молекулы N,N'-ди-(5-бензоил-1-метил-2-оксо-3-этоксикарбонил)-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтана (II а), полученные методом РСА и квантово-химическими расчетами (DFT/M05-2X/cc-pvdz)

Связи	Длины связей, Å		
	РСА	DFT/M05-2X/cc-pvdz	
		Синклиальная конформация	Антиперипланарная конформация
C^1-O^1	1.214(2)	1.212	1.213
C^1-N^1	1.426(2)	1.438	1.437
C^1-C^2	1.439(3)	1.453	1.453
C^2-C^3	1.366(3)	1.367	1.367
C^3-C^4	1.396(3)	1.414	1.413
C^4-C^5	1.421(2)	1.417	1.411
C^4-C^{10}	1.462(3)	1.467	1.469
C^5-N^1	1.359(2)	1.352	1.357
C^5-N^2	1.333(2)	1.373	1.373
N^2-C^{17}	1.463(3)	1.463	1.467
$C^{17}-C^{17'}$	1.516	1.530	1.533
Углы (град.)			
$C^1N^1C^5$	124.3(2)	124.6	124.6
$C^5N^2C^{17}$	125.9(3)	122.5	118.4

венно укорочены по сравнению с интервалом 1.43—1.45 Å, характерным для чисто одинарной связи $N(sp^2)-C(sp^2)$ [12, 13]. Двугранный угол между циклами N^1C^{1-5} и C^{11-16} составляет 53.5° . Еще одной особенностью молекулярного строения соединения II а является образование весьма прочной [14] внутримолекулярной водородной связи $N^2-H^2...O^4$ [$O...N$ 2.631(2), $O...H$ 1.87(3) Å; OHN 143(2)°], замыкающей шестичленный цикл $N^2C^5C^4C^{10}O^4H^2$.

Для получения дополнительной информации, способствующей пониманию причин сближения гетероциклических ядер в молекулах 1,2-диаминоэтанов (II а,б) друг с другом, нами были проведены расчеты энергетических и пространственных параметров наиболее вероятной антиперипланарной (трансоидной) конформации и наиболее устойчивой (как следует из данных РСА) синклиальной (цисоидной) конформации соединения II а.

Расчеты осуществлялись в рамках теории функционала плотности [15] с использованием функ-

Т а б л и ц а 2

Энергетические характеристики конформаций N,N'-ди(5-бензоил-1-метил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтана (II а)

Характеристики энергии *	Синклиальная конформация	Антиперипланарная конформация
Полная энергия с учетом электронной корреляции	-2136.962060824254	-2136.948547860081
Одноэлектронная энергия	-15435.128761488588	-14057.083098997711
Кулоновская энергия	7302.749561044162	6612.860429464493
Обменно-корреляционная энергия	-293.542666279667	-293.492248025538
Энергия отталкивания остовов	6288.959805899839	5600.766369698676
Число электронов (по численному интегрированию <i>DFT</i>)	330.000548282621	329.999957801140
Относительная энергия конформаций, ккал/моль	0.00	8.63
Дипольный момент, μ (D)	7.0	2.8

* Все энергии в атомных единицах (а.е. = 627.5095 ккал/моль); число оболочек — 378; число базисных функций — 860; заряд системы — 0; число электронов — 330.

ционала M05-2X в базисе *cc-pvdz*. Как было показано ранее [16, 17], этот метод расчета, в отличие от других, более ранних функционалов, позволяет достаточно хорошо описывать дисперсионные взаимодействия в молекулах и молекулярных комплексах, давая геометрические и энергетические параметры в хорошем согласии с высокоррелированными методами (например MP2, MP4, CCSDT) и экспериментальными данными. Расчеты выполнялись с помощью программы NWChem [18].

Базис *cc-pvdz* является минимальным базисом, который пригоден для проведения расчетов [19]. Он достаточно компактный и, к тому же, дает вполне надежную геометрию для большинства органических молекул. Поскольку молекула N,N'-ди(5-бензоил-1-метил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтана (II а) имеет довольно значительные размеры, то использование больших базисов представляется затруднительным вследствие резко возрастающих вычислительных трудностей.

Геометрические параметры обоих конформеров были полностью оптимизированы без всяких ограничений.

Полученные результаты приведены в табл. 1, 2 и на рис. 2, 3 (на рис. 1—3 атомы водорода имеют ту же нумерацию, что и связанные с ними атомы углерода). Следует отметить, что геометрические параметры замещенного 1,2-диаминоэтана (II а), рассчитанные с использованием метода функционала матрицы плотности, хорошо коррелируют с экспериментальными величинами, полученными

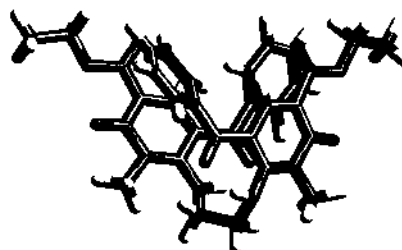


Рис. 2. Синклиальная конформация молекулы соединения II а по данным расчетов методом M05-2X, угол N-CH₂-CH₂-N равен 73.7°.

для указанного соединения методом PCA.

Как следует из расчетных данных, синклиальный конформер замещенного 1,2-диаминоэтана (II а) оказывается на 8.63 ккал/моль более выгодным по сравнению с антиперипланарным конформером. Синклиальная (sc) форма характеризуется весьма высокой, а антиперипланарная — умеренной полярностью (соответственно μ равно 7.0 и 2.8 D).

Анализ геометрических параметров молекулы показал, что оба конформера являются достаточно стерически напряженными. В частности, наблюдается отталкивание между атомами водорода N-метильной группы и этанового фрагмента (расстояния H⁶...H¹⁷ составляют 2.218 Å в антиперипланарном конформере и 2.208 Å — в синклиальном при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2.32 Å [20]). Кроме того, в синклиальном конформере пространственно сближенными оказываются

атомы водорода двух фенильных колец (расстояние Н12...Н12' составляет 2.280 Å).

Стерической напряженностью молекулы обусловлено и некоторое разуплощение пиридоновых фрагментов. Ранее [21] было показано, что такие дигидроароматические циклы обладают достаточно высокой конформационной гибкостью, то есть способностью переходить из плоской равновесной конформации в неплоскую без существенного повышения энергии молекул. Это свойство гетероцикла позволяет минимизировать неблагоприятные стерические взаимодействия в молекуле за счет перехода гетероцикла в неплоскую конформацию, которая может быть описана с помощью торсионного угла $C^5-N^1-C^1-C^2$, равного 7.4° в антиперипланарном и 10.4° в синклинальном конформере.

На основании приведенных данных можно предположить, что синклинальный конформер является более стерически напряженным и, следовательно, должен быть менее выгодным, чем антиперипланарный.

Однако пространственная сближенность планарных заместителей, содержащих π -систему, может способствовать возникновению в *sc*-конформере специфических взаимодействий между ними (так называемый стэкинг-эффект — форма нековалентного π - π -связывания фрагментов органических молекул, содержащих ароматические заместители). Такое контактирование обусловлено межмолекулярным перекрыванием *p*-орбиталей π -сопряженных систем, которое способствует делокализации π -электронов. Общепринятым является представление о том, что стэкинг-взаимодействия существуют между сопряженными системами на расстояниях меньше 3.5—3.6 Å. Следует отметить, что в π - π -взаимодействия вовлечены исключительно плоские ароматические соединения.

Поскольку в пиридоновом фрагменте фенильное кольцо бензоильного заместителя располагается над этоксикарбонильной группой (рис. 2), то кратчайшее расстояние от атома C^7 до атома углерода C^{12} близлежащего ароматического кольца составляет 3.276 Å, что существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.42 Å) и указывает на наличие достаточно сильного стэкинг-взаимодействия между π -системами. Аналогичные, но более слабые взаимодействия, по всей видимости, существуют также между карбонильной группой бензоильного заместителя и соседним пиридоновым фрагментом (кратчайшее расстояние $C^{10}...C^{4'}$ составляет 3.46 Å).

Кроме того, синклинальная конформация молекулы может дополнительно стабилизироваться аттрактивными взаимодействиями между N-метильными атомами водорода и карбонильными группами бензоильных фрагментов (расстояние $H^6...O^4$ 2.673 Å, угол $C-N...O$ 139.0°), а также π -системой пиридонового цикла (расстояние $H^6...C^3$ 2.757 Å, угол $C-N...C$ 124.4°). Подобные взаимодействия отсутствуют в антиперипланарном конформере (рис. 3), что, по-видимому, и обуславливает его меньшую стабильность.

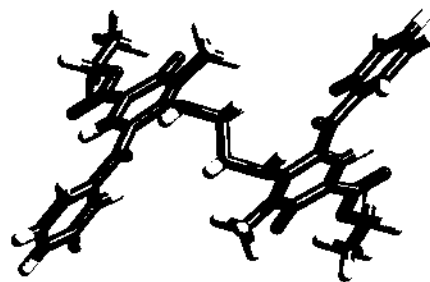


Рис. 3. Антиперипланарная конформация молекулы соединения II а по данным расчетов методом M05-2X, угол $N-CH_2-CH_2-N$ равен 174.3° .

Таким образом, N,N'-ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтаны (II а,б), согласно экспериментальным и расчетным данным, в твердой фазе существуют в *sc*-конформации. Наиболее вероятной причиной большей стабильности синклинального конформера по сравнению с антиперипланарным является возникновение внутримолекулярных стэкинг-взаимодействий и слабых $C-N...O$ и $C-N...H$ водородных связей между частями молекулы, содержащими внутримолекулярные водородные связи $N-H...O=C$, которые отсутствуют в антиперипланарном конформере.

Можно также сделать вывод, что сопоставление информации о структуре органических соединений, полученной в рамках теории функционала плотности методом M05-2X/cc-pvdz, с данными метода РСА дает удовлетворительные результаты. Этот факт свидетельствует о применимости современных теоретических методов для решения конформационных задач и проблем относительной устойчивости изомеров.

Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на приборе Varian VXR 300, рабочая частота 300 МГц (1H), 75 МГц (^{13}C), в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт — ТМС. ИК-спектры были получены на

приборе UR-20 в таблетках KBr.

Синтез N,N'-ди(1-алкил-5-бензоил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтанов (II а,б). К раствору 1 ммоль 1,2-дигидропиридин-2-она (I а,б) в 3 мл 2-пропанола при перемешивании по каплям добавляли раствор 0.5 ммоль диаминоэтана в 3 мл 2-пропанола. Реакционную массу выдерживали 3 ч при 20 °С и отфильтровывали осадок соединения II а,б.

N,N'-ди(5-бензоил-1-метил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтан II а. Выход 0.228 г (73 %), т.пл. 220—222 °С (нитрометан). ИК-спектр, см⁻¹: 1440, 1500, 1540, 1580, 1660, 1680, 1720, 3050, 3200, 3400. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.15 т (6H, 2OCH₂Me, J=6.9 Гц), 3.40 с (6H, 2NMe), 3.65 уш. с (4H, 2NCH₂), 4.07 кв (4H, 2OCH₂Me, J=6.9 Гц), 7.45—7.56 м (10H, 2Ph), 8.04 с (2H, 2H⁴), 9.34 с (2H, 2NH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 14.7 (OCH₂Me), 33.4 (NMe), 48.0 (NCH₂), 60.1 (OCH₂Me), 101.5, 104.5, 128.8, 129.1, 132.0, 138.9, 148.2, 159.0, 160.2, 164.6, 193.1 (PhC=O).

Найдено, %: С 65.32; Н 5.22; N 9.07. C₃₄H₃₄N₄O₈. Вычислено, %: С 65.17; Н 5.47; N 8.94.

N,N'-Ди(5-бензоил-2-оксо-1-этил-3-этоксикарбонил-1,2-дигидропиридин-6-ил)-1,2-диаминоэтан (II б). Выход 0.224 г (69 %), т.пл. 155—158 °С (этанол). ИК-спектр, см⁻¹: 1420, 1460, 1520, 1590, 1620, 1660, 1720, 3000, 3100, 3300. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.14 м (12H, 4CH₂Me), 3.46 уш. с (4H, 2NCH₂), 4.05 м (8H, 4CH₂Me), 7.48—7.57 (м, 10H, 2Ph), 8.05 с (2H, 2H⁴), 8.76 с (2H, 2NH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 12.8 (NCH₂Me), 14.2 (OCH₂Me), 37.9 (NCH₂Me), 47.3 (NCH₂), 59.5 (OCH₂Me), 101.1, 103.6, 128.4, 128.8, 131.9, 138.1, 147.8, 157.4, 157.8, 164.2, 191.3 (PhC=O).

Найдено, %: С 65.83; Н 6.02; N 8.65. C₃₆H₃₈N₄O₈. Вычислено, %: С 66.04; Н 5.85; N 8.56.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения II а с линейными размерами 0.25×0.30×0.51 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом CCD дифрактометре Bruker Apex II (MoK_α-излучение, θ_{макс} = 28.7°). Количество отражений: всего собрано 6984, независимых 3689, в уточнении использовано (I ≥ 3σ(I)) 2048. Область съемки по индексам -30 ≥ h ≥ 33, -11 ≥ k ≥ 11, -2334 ≥ l ≤ 8, R_{merge} 0.02, R₁(F) 0.044, R_w(F) 0.047, GOF 1.077. Параметры элементарной ячейки: a = 26.396(3) Å, b = 8.8113(7) Å, c = 17.614(2) Å; α = 90°, β = 131.58(2)°, γ = 90°; V = 3064.5(7) Å³; Z = 8; d_{выч} = 1.36 г·см⁻³; сингония моноклин-

ная; пространственная группа C2/c; μ = 0.98 см⁻¹; F(000) 1320. Весовые коэффициенты 0.23, -0.12, -0.11, -0.16. Максимум и минимум остаточной электронной плотности составляют 0.23 и -0.20 е·см⁻³ соответственно.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [22]. Все атомы водорода были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Лишь атомы H², участвующие в образовании Н-связей, были уточнены изотропно. При уточнении использована весовая схема Чебышева [23]. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения II а задепонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 671856).

РЕЗЮМЕ. Методом РСА встановлено, що N,N'-ди(1-алкіл-5-бензоїл-2-оксо-3-етоксикарбоніл-1,2-дигідропіридин-6-іл)-1,2-діаміноетани існують в синклінальній конформації, яка, за даними квантово-хімічних розрахунків, виконаних в рамках теорії функціоналу щільності методом M05-2X/cc-pvdz, енергетично вигідніша за антиперипланарну конформацію.

SUMMARY. It is established by the X-ray method that N,N'-di(1-alkyl-5-benzoyl-2-oxo-3-ethoxycarbonyl-1,2-dihydropyridine-6-yl)-1,2-diaminoethanes exist in synclinal conformation. In accordance to the data of quantum-chemical calculations, executed by the M05-2X method within the framework of the functional DFT XC, it is energetically more advantageous than antiperiplanar conformation.

1. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. // Adv. Drug Delivery Rev. -1997. -23. -Р. 3—25.
2. Брицун В.Н., Емец А.И., Лозинский М.О., Блюм Я.Б. // Ukr. Bioorgan. Acta. -2009. -7. -Вып 1. -С. 3—16.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. -Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
4. Haripah M.A., Sharifuddin M.Z., Wan J.B., Rahuma S.M. // Malaysian J. Sci. -2004. -23, № 1. -Р. 129—136.
5. Parkesh R., Vasudevan S.R., Berry A., Galione A. // Org. Biomol. Chem. -2007. -5, № 3. -Р. 441—443.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -Харьков: Торсинг, 1998. -Т. 2.
7. Schirok H., Alonso-Alija C., Michels M. // Synthesis. -2005. -18. -Р. 3085.
8. Neelakantan P., Rahman M.F., Bhalarao U.T. // Ind. J. Chem. -1987. -26B. -Р. 1086—1090.
9. Schirok H., Alonso-Alija C., Benet-Buchholz J. // J. Org. Chem. -2005. -70. -Р. 9463—9469.

10. Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Чернега А.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2007. -№ 11. -С. 1660—1665.
11. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. // Органическая химия. -М.: Химия, 1979.
12. Burke-Laing M., Laing M. // Acta Crystallogr. (B). -1976. -32. -P. 3216—3220.
13. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin II. -1987. -12. -Suppl. 1—19.
14. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. (B). -1981. -37. -P. 1363—1368.
15. Parr R.G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. -Oxford: Oxford University Press, 1989.
16. Zhao Y., Schults N.E., Truhlar D.G. // J. Chem. Theory Comput. -2006. -2, № 2. -P. 364—382.
17. Zhao Y., Truhlar D.G. // Org. Lett. -2006. -8, № 25. -P. 5753—5755.
18. Straatsma T.P., Apra E, Windus T.L. et al. // NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.6 (2004), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
19. Woon D.E., Dunning Jr. T.H. // J. Chem. Phys. -1993. -98. -№ 4. -P. 1358—1362.
20. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. -1989. -58. -№ 5. -С. 713—729.
21. Shishkin O.V. // J. Mol. Struct. -1998. -447. -№ 3. -P. 217—222.
22. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. // CRYSTALS. Issue 10. Chemical Crystallography Laboratory. -Univ. of Oxford, 1996.
23. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Crystallogr. (A). -1979. -35. -P. 698.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
НТК Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступила 05.03.2009

УДК 547.789; 547.824; 547.825

В.Д. Дяченко, Р.П. Ткачов, О.Д. Дяченко

2-(4-ФЕНИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)ТІОАЦЕТАМІД У СИНТЕЗІ ФУНКЦІОНАЛЬНОЗАМІЩЕНИХ 2-МЕРКАПТОПІРИДИНІВ *

Конденсацією етоксиметиліденпохідних СН-кислот з 2-(4-фенілтіазол-2-іл)тіоацетамідом у присутності етилату натрію синтезовано заміщені β-(4-фенілтіазол-2-іл)-2-меркаптопіридини, які здатні до алкілювання за меркаптогрупою та подальшого анелування.

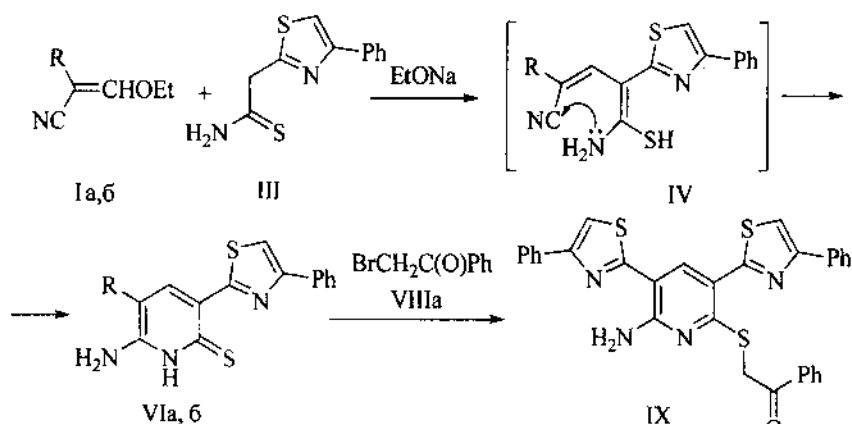
Як піридиновий, так і тіазольний цикли входять до складу багатьох природних та синтетичних ліків, спектр біологічної дії яких вельми широкий — психотропні, снодійні та протибактеріальні препарати, холінолітики, антиоксиданти, нейромедіатори та ін. [1]. Сполуки цих класів давно привертають увагу хіміків-синтетиків, про що свідчать оглядові роботи, опубліковані останнім часом [2, 3]. В той же час наявність тіоамідної групи в піридиновому кільці дозволяє трансформувати одержані сполуки в інші похідні, в тому числі — анелювані [4].

З метою пошуку нових методів синтезу 4-незаміщених 2-піридинтіонів [5] ми дослідили взаємодію етоксиметиліденпохідних СН-кислот I а,б

та II з 2-(4-фенілтіазол-2-іл)тіоацетамідом III у присутності етилату натрію (схеми 1 та 2). Реакція проходить, імовірно, з утворенням проміжних продуктів нуклеофільного винільного заміщення (S_NVin) відповідно IV та V. Останні зазнають регіоспецифічної внутрішньомолекулярної гетероциклізації у відповідні 4-незаміщені 3-(4-фенілтіазол-2-іл)-піридин-2-іони VI а,б та VII. Будову продуктів підтверджено спектральними та іншими фізичними дослідженнями. Алкілювання одержаних сполук алкілгалогенідами VIII б-г відбувається регіоспецифічно по S-атому з утворенням відповідних тіоетерів IX та X а-в.

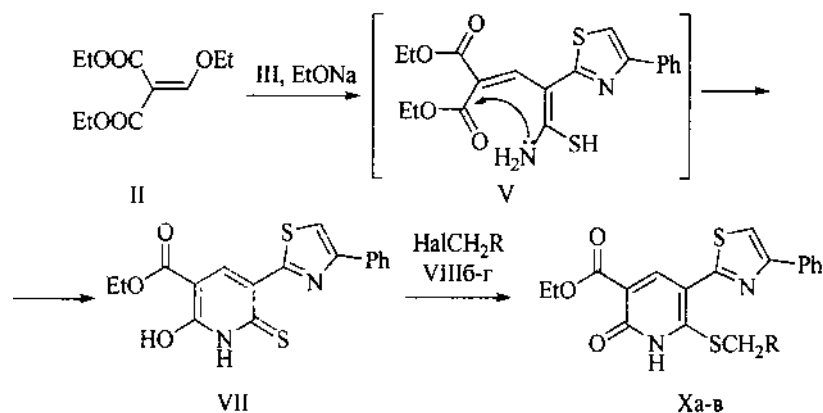
Подальше анелювання одержаних сполук привело до несподіваних результатів. При дії триетил-

* Робота виконана за фінансової підтримки гранта Президента України наукових досліджень молодих учених GP/F26/0039.



I, VI a: R = C(O)NHPh; I, VI б: R = 4-фенілтіазол-2-іл.

Схема 1.



VIII б: Hal = I, R = H; VIII в: Hal = Br, R = 4-ClC₆H₄C(O); VIII г: Hal = I, R = C(O)NH₂; X а: R = H; X б: R = 4-ClC₆H₄C(O); X в: R = C(O)NH₂.

Схема 2.

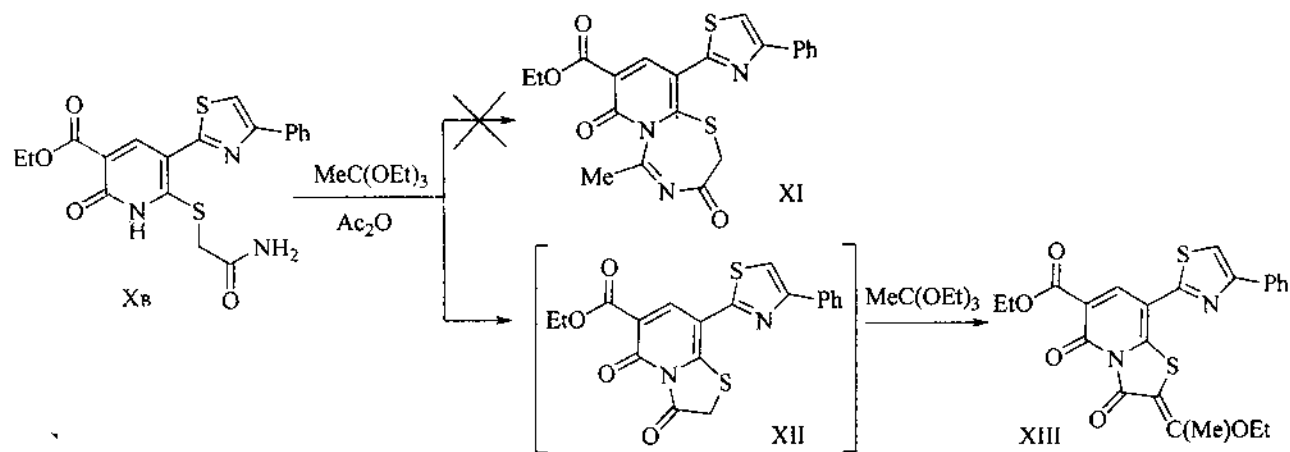


Схема 3.

ортоацетату на тіоетер X в у присутності трикратного надлишку оцтового ангідриду не спостерігається характерного в таких випадках [6] зв'язування метиновим містком двох аміногруп. Замість утворення на першій стадії реакції сполуки XI, імовірно, перебігає внутрішньомолекулярне переамінування, яке супроводжується формуванням похідного тіазоло[3,2-а]піридину XII (схема 3). Останній в умовах реакції взаємодіє з триетилортоацетатом із утворенням сполуки XIII.

В спектрі ЯМР ¹H одержаної сполуки XIII відсутні характеристичні сигнали протонів SCH₂-, NH₂- та NH-груп. Сигнал протонів групи CH₃ знаходиться у незвичайно слабкому полі — 4.21 м.ч., що можна пояснити наявністю частково позитивного заряду на ковалентно зв'язаному з нею атомі карбону.

Температури топлення синтезованих сполук були виміряні на блоці Кофлера. Мас-спектри записані на спектрометрі Crommas GC/MS-Hewlett-Packard 5890/5972 колонка HP-5MS (70 eV). ІЧ-спектри зареєстровані на приладі ІК С-40 у вазеліновому маслі. Спектри ЯМР ¹H розчинів сполук в DMSO-d₆ одержані на приладах

Gemini-200 (199.975 МГц) (сполуки X а,б), Bruker AM-300 (300.13 МГц) (сполуки VI а,б, IX), Varian Mercury-400 (399.9601 МГц) (сполуки VII, X в, XIII), внутрішній стандарт ТМС. Контроль за ходом реакції та індивідуальністю одержаних речовин здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254, елюент — суміш ацетон–гексан (3:5), проявник — пари йоду.

Вихідні етоксисалкени I а,б одержували з відповідних СН-кислот за відомою методикою [7]. Діетилетоксиметиленмалонат II — комерційний, фірми Aldrich. Тіоамід III був одержаний за методикою [8] при використанні замість малонодитрилу (4-фенілтіазол-2-іл)ацетонітрилу.

2-Аміно-3-фенілкарбамоїл-5-(4-фенілтіазол-2-іл)-піридин-6-тіон (VI а). У 30 мл безводного етанолу розчиняли 0.23 г (10 ммоль) натрію, додавали 2.34 г (10 ммоль) 2-(4-фенілтіазол-2-іл)тіоацетаміду III і перемішували до повного розчинення. Додавали 2.16 г (10 ммоль) етоксисолефіну I а і перемішували ще 10 хв до утворення осаду. Суміш залишали на 1 год, осад відфільтровували, промивали етанолом та гексаном. Вихід 3.51 г (87 %), т.топл. 259—260 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3336, 3422 (NH_2), 1650 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 6.87 (1H, ш.с, NH_2); 7.27–7.71 (м, 6H, $\text{H}_{\text{аром}}$ та 1H, NH_2); 8.07 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.15 (1H, с, C^5H тіазолу); 8.86 (1H, с, C^4H); 10.11 (1H, ш.с, CONH); 10.46 (1H, ш.с, NH). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$ %): 405 [$\text{M}+1$] (100), 373 (10).

Знайдено, %: C 62.49, H 4.19, N 13.69. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_2$. Обчислено, %: C 62.35, H 3.99, N 13.85.

6-Аміно-3,5-біс(4-фенілтіазол-2-іл)піридин-2-тіон (VI б) та етиловий естер 2-оксо-6-тіоксо-5-(4-фенілтіазол-2-іл)-1,2-дигідропіридин-3-карбонової кислоти (VII) одержували аналогічно сполуці VI а з олефінів I б та II.

VI б: вихід 3.55 г (80 %), т.топл. 274—275 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3108, 3272 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.29—8.21 (14H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ C^5H тіазолів та NH_2); 8.87 (1H, с, C^4H). Сигнал протону групи NH не реєструється внаслідок дейтерообміну. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$ %): 446 [$\text{M}+2$] (20), 445 [$\text{M}+1$] (100).

Знайдено, %: C 62.48, H 3.59, N 12.79. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_3$. Обчислено, %: C 62.13, H 3.63, N 12.60.

VII: вихід 3.18 г (89 %), т.топл. 279—281 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3362 (NH_2), 1698 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.40 (3H, т, CH_3 , $J=7.1$); 4.33 (2H, к, CH_2); 7.25 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.5$); 7.41 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.45 (1H, с, C^5H тіазолу); 7.95 (2H, д,

$\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.9$); 9.14 (1H, с, C^4H); 11.37 (1H, ш.с, NH). Сигнал протону групи OH не реєструється внаслідок дейтерообміну.

Знайдено, %: C 57.21, H 4.29, N 7.59. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. Обчислено, %: C 56.96, H 3.94, N 7.82.

6-Аміно-3,5-біс(4-фенілтіазол-2-іл)-2-бензоїлметилтіопіридин (IX). До суспензії 4.45 г (10 ммоль) піридинтіону VI б в 30 мл етанолу при розмішуванні додавали 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного розчину КОН. До розчину, що утворився, додавали 1.99 г (10 ммоль) фенацилброміду і перемішували протягом 1 год. Осад відфільтровували, промивали етанолом та перекристалізовували з льодяної оцтової кислоти. Вихід 4.38 г (78 %), т.топл. 158—162 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3112, 3298 (NH_2), 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 4.94 (2H, с, SCH_2); 7.35–8.17 (м, 15H, C_6H_5 , 2H, NH_2 , 2H, C^5H тіазолів); 8.33 (1H, с, C^4H). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$ %): 563 [$\text{M}+1$] (100), 443 (48).

Знайдено, %: C 66.01, H 4.09, N 9.75. $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OS}_3$. Обчислено, %: C 66.17, H 3.94, N 9.96.

Етиловий естер 6-(метилтіо)-2-оксо-5-(4-фенілтіазол-2-іл)-1,2-дигідропіридин-3-карбонової кислоти (X а), етиловий естер 6-(2-(4-хлорфеніл)-2-оксоетилтіо)-2-оксо-5-(4-фенілтіазол-2-іл)-1,2-дигідропіридин-3-карбонової кислоти (X б) та етиловий естер 6-(2-аміно-2-оксоетилтіо)-2-оксо-5-(4-фенілтіазол-2-іл)-1,2-дигідропіридин-3-карбонової кислоти (X в) одержували аналогічно сполуці VII а, використовуючи 3.58 г (10 ммоль) піридинтіону VII та 10 ммоль відповідного алкілюючого агента.

X а: вихід 2.64 г (71 %), т.топл. 145—146 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3118 (NH), 1668 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.42 (3H, т, CH_2CH_3 , $J=7.1$); 2.62 (3H, с, SCH_3); 4.40 (2H, к, CH_2); 7.33 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.0$); 7.45 (2H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.7$); 8.02 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.06 (1H, с, C^5H тіазолу); 8.48 (1H, с, C^4H); 11.85 (1H, ш.с, NH).

Знайдено, %: C 55.51, H 4.79, N 12.02. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. Обчислено, %: C 58.04, H 4.33, N 7.52.

X б: вихід 3.73 г (73 %), т.топл. 153—155 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3360 (NH), 1700, 1644 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.31 (3H, т, CH_2CH_3 , $J=7.1$); 3.53 та 3.70 (2H, обидва д, SCH_2 , $J^2=12.4$); 4.24 (2H, к, CH_2); 7.31–7.47 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.78–8.01 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.05 (1H, с, C^5H тіазолу); 8.48 (1H, с, C^4H). Сигнал протону групи NH не реєструється внаслідок дейтерообміну.

Знайдено, %: C 58.56, H 3.69, N 5.29. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Обчислено, %: C 58.76, H 3.75, N 5.48.

Х в: вихід 3.57 г (86 %), т.топл. 210—212 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 3408, 3273 (NH, NH₂), 1730, 1715, 1693 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.25 (3H, т, CH₂CH₃, $J=7.1$); 3.69 (2H, с, SCH₂); 4.20 (2H, к, CH₂CH₃); 6.99 (1H, ш.с, NH₂); 7.35 (1H, т, H_{аром}, $J=7.5$); 7.46 (2H, т, H_{аром}); 7.86 (1H, ш.с, NH₂); 7.92 (1H, с, C⁵H тіазолу); 8.02 (2H, д, H_{аром}, $J=7.9$); 8.09 (1H, с, C⁴H). Сигнал протону групи NH не реєструється внаслідок дейтерообміну.

Знайдено, %: С 54.59; Н 4.37; N 10.32. C₁₉H₁₇N₃O₄S₂. Обчислено, %: С 54.92; Н 4.12; N 10.11. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 416 [M+1]⁺ (100), 400 (12), 357 (24), 138 (10), 99 (8).

Етиловий естер 2-(1-етоксиетиліден)-3,5-діоксо-8-(4-фенілтіазол-2-іл)-3,5-дигідро-2H-тіазоло[3,2-а]піридин-6-карбонової кислоти (XIII). Розчин 2.08 г (5 ммоль) піридону Х в у 1.43 мл (10 ммоль) триетилортоацетату та 1.42 мл (15 ммоль) оцтового ангідриду кип'ятили із зворотним холодильником 1 год. Витримували при кімнатній температурі 1 добу, осад відфільтровували, промивали етанолом. Вихід 2.62 г (56 %), т.топл. 238—240 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 1.65 (3H, т, C(O)OCH₂CH₃); 1.78 (3H, т, =C(CH₃)OCH₂CH₃); 3.10 (2H, к, =C(CH₃)OCH₂CH₃); 4.21 (3H, с, =CCH₃); 4.71 (2H, к, C(O)OCH₂CH₃); 7.76 (4H, м, H_{аром}); 7.92 (2H, м, H_{аром} та C⁵H тіазолу); 8.27 (1H, с, C⁴H).

Знайдено, %: С 59.06; Н 4.17; N 5.64. C₂₃H₂₀N₂O₅S₂. Обчислено, %: С 58.96; Н 4.30; N 5.98. Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 469 [M+1]⁺ (100), 138 (10), 99 (32).

РЕЗЮМЕ. Конденсацией этоксиметилденпроизводных СН-кислот с 2-(4-фенилтиазол-2-ил)тиоацетамидом в присутствии основания синтезированы замещенные β-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-тиоксопиридины, способные к алкилированию по тиаомидной группе и дальнейшему аннелированию.

SUMMARY. By condensation of etoxymethyliden derivatives of CH-acids with 2-(4-phenylthiazol-2-yl)thioacetamide in presence of basis synthesized substituted β-(phenylthiazol-2-yl)-2-thioxopyridines, that can to alkylating on thioamidic group and next annelation.

1. Швайка О. Основи синтезу лікарських речовин та їх проміжних продуктів. -Донецьк: Східний видавничий дім, 2004. -С. 352, 366.
2. Литвинов В.П. // Успехи химии. -2006. -75, № 7. -С. 645—668.
3. Смирнова Н.Г., Заварзин И.В., Краюшкин М.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2006. -№ 2. -С. 167—190.
4. Дяченко В.Д. // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 3. -С. 483—492.
5. Ткачев Р.П., Битюкова О.С., Дяченко В.Д. и др. // Там же. -2007. -77, вып. 1. -С. 125—132.
6. Войтехович С.В., Воробьев А.Н., Гапоник П.Н., Иващев О.А. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -№ 8. -С. 1174—1179.
7. Межерский В.В., Олехнович Е.П., Лукьянов С.М., Дорофеев Г.Н. Ортоэфиры в органическом синтезе. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1976. -С. 92.
8. Schmidt U., Kubitzek H. // Chem. Ber. -1960. -93, № 7—9. -S. 1559.

Луганський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 12.11.2008

УДК 547.736 + 547.792.9 + 547.859

О.М. Чернюк, В.С. Толмачова, М.В. Вовк

2-ЗАМІЩЕНІ 8,9-ЦИКЛОАЛКІЛТІЄНО[3,2-е][1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-с]ПІРИМІДИН-5(6H)-ОНИ

Розроблено зручний метод синтезу 2-заміщених 8,9-циклоалкілтієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5(6H)-онів, який ґрунтується на конденсації 3-ціано-(4-R¹-5-R²-тієн-2-іл)фенілкарбаматів з гідразидами карбонових кислот.

Серед похідних конденсованої гетероциклічної системи тієно[3,2-е]-[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідину виявлені речовини з високим бактерицид-

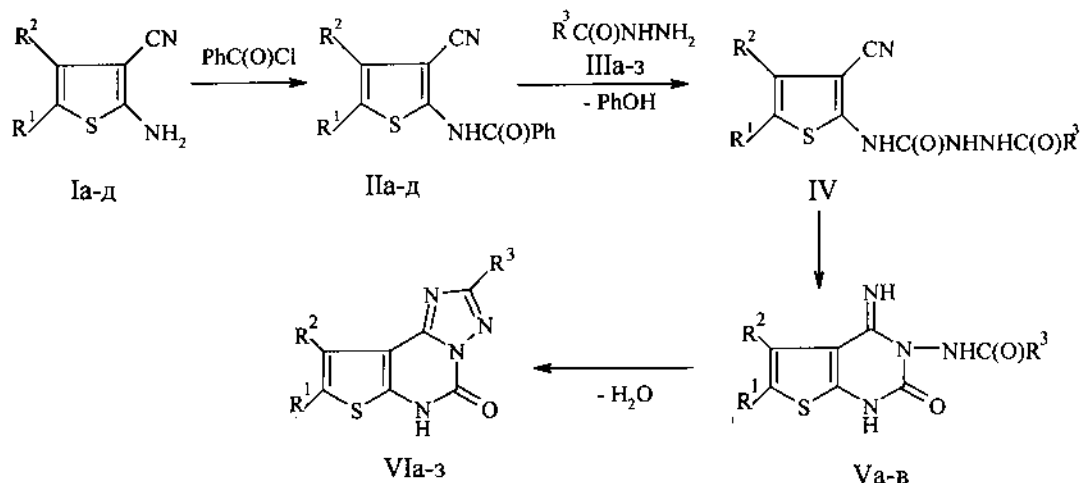
ним ефектом [1], противірусною та протипухлинною активністю [2], а також протизапальною дією [3]. Один із описаних в літературі синтетичних під-

© О.М. Чернюк, В.С. Толмачова, М.В. Вовк, 2009

ходів до їх одержання [1—5] базується на використанні 4,5-циклоалкілзаміщених 2-аміно-3-ціанотіофенів і включає первинну модифікацію аміногрупи в іміноетерну, наступну циклоконденсацію під дією гідрозину до 3-аміно-4-іміно-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідинів та подальше формування триазольного циклу за допомогою ортоетерів. Другий підхід [6, 7] передбачає анелювання піримідинового циклу до важкодоступних 2-аміно-3-(1,2,4-триазоліл-3-іл)тіофенів за допомогою сірководню або хлороацетилхлориду. Суттєвим недоліком обох методів є неможливість введення в положення 2 конденсованої трициклічної системи широкого кола замісників, що істотно знижує їх придатність для отримання малих хімічних бібліотек для раціонального пошуку потенційних лікарських препаратів. Окрім цього, описані способи придатні для одержання вищеназваних сполук тільки з ароматичним піримідиновим циклом. В той же час особливу цінність як прекурсори для потенційних біоактивних систем мають частково гідровані гетероциклічні сполуки, схильні до подальшої функціоналізації. Зазначимо, що спрямоване введення в положення 5 структурно близького 9-хлоро-2-(2-фураніл)[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]хінолізинового циклу аміногрупи лежить в основі синтезу нового антагоніста аденозину CGS 15943 [8], який приблизно в 500 раз активніший за теофілін. Саме тому предметом даного дослідження стало створення препаративно простого методу добування широкої низки 2-заміщених 8,9-циклоалкілтієно[3,2-*e*][1,2,4]триазоло[1,5-*c*]піримідин-5(6*H*)-онів.

Раніше [9] було показано, що 2-ціанофенілїзоціанат є зручним реагентом для анелювання піримідинового та 1,2,4-триазольного циклів. Використання в подібних перетвореннях його гетероциклічних аналогів, зокрема 3-ціано-2-тієнілізоціанатів, у літературі не описано через відсутність методів їх синтезу. Нами розроблена нова синтетична методологія, що базується на легкодоступних 4,5-дизаміщених 3-ціано-2-амінотіофенах (I а-д), схильних при підвищеній температурі до ацилювання хлорофенілформіатом. Встановлено, що при нагріванні реагентів впродовж 2 год у ксилені майже з кількісними виходами утворюються 4,5-циклоалкіл-3-ціано(тієн-2-іл)карбамати (II а-д), які є свого роду “блокованими” фенолом формами відповідних ізоціанатів, а, отже, при високих температурах можуть їх генерувати. На такому допущенні ґрунтувалось подальше використання у взаємодії з карбамидами (II а-г) поліфункціональ-

них гідразидів карбонових кислот (III а-з). При детальному дослідженні реакції сполук II а-д та III а-з з'ясовано, що на її перебіг істотно впливає як характер замісників R^1 та R^2 в карбатах, так і R^3 — у гідрازیдах. Так, карбамат II а, який не містить замісників у тієнільному циклі, реагує з гідрازیдами арилкарбонових кислот III д,е при кип'ятінні в ксилені впродовж 4 год з утворенням 4-іміно-3-карбоксамідо-1,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідинів (V а,б). В аналогічних умовах взаємодія 3-ціано-(5,6-дигідро-4*H*-циклопента[*b*]тієн-2-іл)-фенілкарбамату (II б) з ацетогідразидом (III а) зупиняється на стадії 2-ацетил-N(5,6-дигідро-4*H*-циклопента-*[b]*тієн-2-іл)гідразінокарбоксаміду (V а). Реакція цього ж карбамату з гідразидом пірослизевої кислоти (III ж) при 6 год кип'ятіння в ксилені приводить до тієнопіримідину (V в), який при подальшому експонуванні впродовж 3 год у киплячому *o*-дихлоробензені (178—180 °С) перетворюється в 2-фурилтієно[3,2-*e*][1,2,4]триазоло[1,5-*c*]піримідин-5(6*H*)-он (VI а). Натомість карбамати з анелюваними циклогексильним або циклогептильним ядрами (II в-д) реагують з гідрازیдами аліфатичних (III б), ароматичних (III в-є) та гетероароматичних (III ж,з) кислот при кип'ятінні впродовж 4 год у ксилені з утворенням 2-заміщених 8,9-циклоалкілтієно-[3,2-*e*][1,2,4]триазоло[1,5-*c*]піримідин-5(6*H*)-онів (VI а-з) з виходами 78—94 %. Аналіз цієї реакції методами ІЧ- та ЯМР ^1H спектроскопії, а також хроматомас-спектрометрії дозволяє стверджувати, що вона проходить як доміно-процес через стадії проміжних продуктів типу IV та V. При цьому найлегше відбувається формальне заміщення фенокиської групи на ацилгідразидну, свідченням чого є наявність у реакційній суміші після 2 год нагрівання продуктів тієно[2,3-*d*]піримідинової та тієно[3,2-*e*][1,2,4]триазоло[1,5-*c*]піримідинової структури. Наступне кип'ятіння впродовж 2 год приводить до утворення виключно останніх сполук з високими виходами. Отримані експериментальні результати дають підстави стверджувати, що лімітуючою стадією ланцюга перетворень (IV $\rightarrow$ V $\rightarrow$ VI) є анелювання 1,2,4-триазольного циклу, яке значною мірою контролюється як основністю екзоциклічної іміногрупи, так і кислотністю карбоксамідної групи тієнопіримідинів (V). При цьому істотний вплив на основність іміногрупи має розмір карбоциклу, який анелюваний з тіофеновим ядром. Саме тому найменш напружені циклогексанове та циклогептанове кільця сприяють перебігу циклоутворення. Сто-



I, II: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ (а), $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_3$ (б), $(\text{CH}_2)_4$ (в), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2$ (г), $(\text{CH}_2)_5$ (д); III: $\text{R}^3=\text{Me}$ (а), $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ (б), Ph (в), $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (г), $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ (д), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (е), $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (е), 2-фурил (ж), 3-піридил (з); IV: $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}^3=\text{Me}$ (а); V: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (а), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (б); $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}^3=2\text{-фурил}$ (в); VI: $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}^3=2\text{-фурил}$ (а), $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^3=4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ (б), $\text{R}^3=2\text{-фурил}$ (в); $\text{R}^1\text{R}^2=\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})-(\text{CH}_2)_2$, $\text{R}^3=4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ (г), Ph (д), $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (е), 3-піридил (е); $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^3=4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (ж); $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^3=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (з).

совно впливу природи замісника R^3 , то акцепторний характер ароматичних або гетероароматичних груп значно підвищує кислотність карбоксамідного фрагмента, тим самим полегшуючи процес внутрішньомолекулярної циклоконденсації.

Будова синтезованих проміжних та цільових сполук доведена з використанням комплексу фізико-хімічних методів: ІЧ-, ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопії та хроматомас-спектрометрії. Оскільки для ізомерних структур IV та V резонанс N–H-протонів не є строго доказовим, вони були надійно ідентифіковані за допомогою ІЧ-спектрів, в яких для сполук IV а наявна смуга середньої інтенсивності групи $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2230 cm^{-1} . Спектри ЯМР ^1H сполук V а–в характеризуються трьома синглетними сигналами відповідно в ділянці 8.3, 8.6 та 11.1 м.ч. З них синглет при 11.1 м.ч. можна надійно віднести до N–H-протона в положенні 1 піримідинового циклу. В сполуках VI а–з вказаний протон за рахунок акцепторного впливу триазольного кільця стає більш кислим і поглинає в діапазоні $12.75\text{--}12.90$ м.ч. Для спектрів ЯМР ^{13}C сполук V а, б типовими є сигнали атомів C^2 у ділянці 165 м.ч. та C^5 — 154 м.ч. Для сполук VI а, г, д сигнали атомів C^2 прописуються при 150, C^5 — 155—162, C^{12a} — 143—145 м.ч.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C в $\text{DMSO-}d_6$ ви-

міряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCIXAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та EL50J.

3-Ціано(4- R^1 -5- R^2 -тієн-2-іл) фенілкарбамати (II а–д). До суспензії 0.04 моль 2-аміно-3-ціанотієну (I а–д) у 50 мл ксилену (суміш ізомерів) додавали 7 г (0.045 моль) фенілхлороформіату і нагрівали при кип'ятінні в реакторі, обладнаному системою для поглинання хлороводню, впродовж 2 год. Реакційну суміш охолоджували, утворений осад відфільтровували, промивали діетиловим етером (2×15 мл) і висушували.

3-Ціано(тієн-2-іл) фенілкарбамат (II а). Вихід 82 %, т.топл. $162\text{--}163^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3255 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.07—7.4 м (7 $\text{H}_{\text{аром}}$), 11.88 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 59.29; H 3.14; N 11.63. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: C 59.01; H 3.30; N 11.47.

3-Ціано(5,6-дигідро-4H-циклопента[b]тієн-2-іл) фенілкарбамат (II б). Вихід 78 %, т.топл. $189\text{--}190^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3240 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 2.38 т (2H, CH_2), 2.75 т (2H, CH_2), 2.86 т (2H, CH_2), 7.26—7.45 м (5 $\text{H}_{\text{аром}}$), 11.62 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 63.70; H 4.12; N 9.61.

$C_{15}H_{12}N_2O_2S$. Вирахувано, %: С 63.36; Н 4.25; N 9.85.

3-Ціано(4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотієн-2-іл)-фенілкарбамат (II в). Вихід 86 %, т.топл. 185—186 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1745 (C=O), 2230 (C≡N), 3250 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 1.76 м (4H, $2CH_2$), 2.51—2.59 м (4H, CH_2), 7.24–7.47 м (5H_{аром}), 11.76 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 64.70; Н 4.59; N 9.60. $C_{16}H_{14}N_2O_2S$. Вирахувано, %: С 64.41; Н 4.73; N 9.39.

3-Ціано-6-метил(4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотієн-2-іл)фенілкарбамат (II з). Вихід 89 %, т.топл. 175—177 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (C=O), 2230 (C≡N), 3260 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 1.05 д (3H, CH_3), 1.14 гепт (1H, CH), 1.86–2.72 м (6H, CH_2), 7.21–7.45 м (5H_{аром}), 11.70 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 65.60; Н 5.29; N 9.00. $C_{17}H_{16}N_2O_2S$. Вирахувано, %: С 65.36; Н 5.16; N 8.97.

3-Ціано-6-метил(5,6,7,8-тетрагідро-4H-циклопента[b]тієн-2-іл)фенілкарбамат (II д). Вихід 89 %, т.топл. 157—158 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (C=O), 2225 (C≡N), 3250 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 1.63—1.85 м (6H, CH_2), 2.62–2.68 м (4H, CH_2), 7.21–7.42 м (5H_{аром}), 11.56 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 65.18; Н 5.09; N 9.12. $C_{17}H_{16}N_2O_2S$. Вирахувано, %: С 65.36; Н 5.16; N 8.97.

2-Ацетил-N(5,6-дигідро-4H-циклопента[b]тієн-2-іл)гідразінокарбоксамід (IV а), N-(4-іміно-2-оксо-1,4-дигідротієно[2,3-d]піримідин-3-(2H)-карбоксаміди (V а-в), 8,9-циклоалкілтієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]-піримідин-5-(6H)-они (VI а-ж). Суспензію 0.02 моль 3-ціано-(4- R^1 -5- R^2 -тієн-2-іл)-фенілкарбамату (II а-д) та 0.02 моль гідразиду карбонової кислоти (III а-з) в 20 мл ксилену (суміш ізомерів) нагрівали при кип'ятінні впродовж 4 год. Реакційну суміш охолоджували, осад відфільтровували, додавали до нього 15 мл етанолу, нагрівали до кипіння, охолоджували, відфільтровували і висушували. У випадку сполуки V в її нагрівали 3 год у киплячому о-дихлоробензені, реакційну суміш охолоджували, осад відфільтровували, промивали етанолом і висушували.

2-Ацетил-N(5,6-дигідро-4H-циклопента[b]тієн-2-іл)гідразінокарбоксамід (IV а). Вихід 72 %, т.топл. 245—247 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1660, 1710 (C=O), 2225 (C≡N), 3240, 3445 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 1.87 с (3H, CH_3), 2.37 т (2H, CH_2), 2.71–2.81 м (2H, CH_2), 2.96 кв (2H, CH_2), 8.47 с (1H, NH), 9.85 с (1H, NH), 10.12 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 50.25; Н 4.41; N 21.52. M^+ 263.2. $C_{11}H_{12}N_4O_2S$. Вирахувано, %: С 49.99; Н

4.58; N 21.20. M 264.31.

4-Хлоро-N(4-іміно-2-оксо-1,4-дигідротієно[2,3-d]піримідин-3(2H)-іл)бензамід (V а). Вихід 80 %, т.топл. 263—265 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 3310 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 6.82 д (1H тієніл), 7.29 (1H тієніл), 7.57 д (2H_{аром}), 8.03 д (2H_{аром}), 8.35 с (1H, NH), 8.67 с (1H, NH), 11.10 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 103.53 (C^5), 116.34 (C^{4a}), 120.05 (C^6), 126.29, 129.75, 131.22, 132.02 (C_{Ar}), 150.19 (C^{7a}), 154.15 (C^4), 165.89 (C^2), 172.19 (C=O).

Знайдено, %: 48.35; Н 2.81; N 17.32. M^+ 320.1. $C_{13}H_9ClN_4O_2S$. Вирахувано, %: С 48.68; Н 2.86; N 17.47. M 320.76.

4-Бromo-N(4-іміно-2-оксо-1,4-дигідротієно[2,3-d]піримідин-3(2H)-іл)-бензамід (V б). Вихід 84 %, т.топл. 286—289 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=O), 3310 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 6.81 д (1H тієніл), 7.30 (1H тієніл), 7.72 д (2H_{аром}), 7.98 д (2H_{аром}), 8.36 с (1H, NH), 8.68 с (1H, NH), 11.11 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 103.54 (C^5), 116.75 (C^{4a}), 119.91 (C^6), 128.27, 128.48, 129.54, 130.11 (C_{Ar}), 150.17 (C^{7a}), 154.16 (C^4), 165.72 (C^2), 172.10 (C=O).

Знайдено, %: 42.55; Н 2.21; N 15.62. M^+ 364.5. $C_{13}H_9BrN_4O_2S$. Вирахувано, %: С 42.75; Н 2.48; N 15.34. M 365.21.

N-(4-Метилєн-2-оксо-1,5,6,7-тетрагідро-2H-циклопента-[4,5]тієно-[2,3-d]піримідин-3(4H)-іл)-2-фурамід (V в). Вихід 87 %, т.топл. 259—262 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=O), 3325 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 2.20–2.26 м (2H, CH_2), 2.77–2.92 м (4H, CH_2), 6.66 т (1H фурил), 7.34 д (1H фурил), 7.90 д (1H фурил), 7.66–7.93 м (2H, N–H), 10.83 с (1H, N–H).

Знайдено, %: 47.58; Н 2.81; N 20.42. M^+ 277.5. $C_{11}H_8N_4O_3S$. Вирахувано, %: С 47.82; Н 2.92; N 20.28. M 365.21.

2-(Фурил-2)-7,8,9,10-тетрагідропенталено[1,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5(6H)-он (VI а). Вихід 75 %, т.топл. >300 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 3220 (N–H). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч.: 2.46–2.49 м (2H, CH_2), 2.91–3.00 м (4H, CH_2), 6.65 д (1H фурил), 7.13 д (1H фурил), 7.84 д (1H фурил), 12.90 ш.с (1H, N–H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 21.38 (CH_2), 22.53 (CH_2), 23.77 (CH_2), 24.55 (CH_2), 108.95 (C^{12}), 111.62, 111.89, 128.07, 128.34, 142.84 (C^{11a}), 143.47 (C^{7a}), 144.86 (C^{6a}), 145.33 (C^{12a}), 150.67 (C^2), 155.79 (C^5).

Знайдено, %: С 56.18; Н 3.92; N 18.79. M^+ 299.6. $C_{14}H_{12}N_4O_2S$. Вирахувано, %: С 55.99; Н

4.03; N 18.65. М 300.34.

2-(4-Хлорофеніл)-8,9,10,11-тетрагідро[1]бензотієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI б). Вихід 85 %, т.топл. 300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1705 (C=O), 3200 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.85 с (4Н, CH_2), 2.68 с (2Н, CH_2), 2.92 с (2Н, CH_2), 7.49 д (2Н_{аром}), 8.13 д (2Н_{аром}), 12.83 ш.с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 57.56; Н 3.79; N 15.55. М⁺ 357.0 $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{OS}$. Вирахувано, %: С 57.22; Н 3.67; N 15.70. М 356.84.

2-(Фурил-2)-8,9,10,11-тетрагідро[1]бензотієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI в). Вихід 78 %, т.топл. >300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1705 (C=O), 3220 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.84 с (4Н, CH_2), 2.68 с (2Н, CH_2), 2.92 м (2Н, CH_2), 6.64 с (1Н фурил), 7.11 с (1Н фурил), 7.83 (1Н фурил), 12.91 ш.с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 57.83; Н 3.99; N 17.75. М⁺ 313.2. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 57.68; Н 3.89; N 17.94. М 312.35.

2-[(2-Флуорофенокси)метил]-9-метил-8,9,10,11-тетрагідро[1]бензотієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI з). Вихід 81 %, т.топл. 220—222 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1710 (C=O), 3200 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.10 д (3Н, CH_3), 1.45 гепт (1Н, CH), 1.93–3.01 м (6Н, CH_2), 6.95–7.32 м (4Н_{аром}), 12.75 ш.с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 21.12 (CH_3), 24.38 (CH_2), 28.99 (CH_2), 29.71 (CH_2), 31.87 (CH_2), 64.00 (CH_2O), 109.06 (C^{12}), 115.47, 115.99, 116.13, 121.63, 124.69, 127.93, (C_{Ar}), 128.07 ($\text{C}^{11\text{a}}$), 128.68 ($\text{C}^{7\text{a}}$), 142.62 ($\text{C}^{6\text{a}}$), 143.16 ($\text{C}^{12\text{a}}$), 150.93 (C^2), 161.36 (C^5).

Знайдено, %: С 59.04; Н 4.59; N 14.35. М⁺ 385.0. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FN}_4\text{O}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 59.36; Н 4.46; N 14.57. М 384.44.

2-Феніл-9-метил-8,9,10,11-тетрагідро[1]бензотієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI д). Вихід 91 %, т.топл. 300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1705 (C=O), 3210 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.08 д (3Н, CH_3), 1.46 гепт (1Н, CH), 1.92–3.14 м (6Н, CH_2), 7.48–7.51 м (3Н_{аром}), 8.17–8.21 м (2Н_{аром}), 12.90 ш.с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 20.98 (CH_3), 24.25 (CH_2), 28.33 (CH_2), 29.54 (CH_2), 31.67 (CH_2), 108.90 (C^{12}), 128.65, 128.53, 129.87, 129.98 (C_{Ar}), 127.56 ($\text{C}^{11\text{a}}$), 127.98 ($\text{C}^{7\text{a}}$), 142.62 ($\text{C}^{6\text{a}}$), 143.49 ($\text{C}^{12\text{a}}$), 150.79 (C^2), 162.51 (C^5).

Знайдено, %: С 64.08; Н 4.69; N 16.89. М⁺ 336.1. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$. Вирахувано, %: С 64.27; Н 4.79; N 16.65. М 336.42.

2-(4-Нітрофеніл)-9-метил-8,9,10,11-тетрагідро[1]бензотієно[3,2-е]-[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI е). Вихід 94 %, т.топл. 300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1715 (C=O), 3240 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.12 д (3Н, CH_3), 1.50 гепт (1Н, CH), 1.99–3.19 м (6Н, CH_2), 8.33 д (2Н_{аром}), 8.41 д (2Н_{аром}), 12.90 ш.с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 56.93; Н 3.79; N 18.59. М⁺ 382.5. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вирахувано, %: С 56.68; Н 3.96; N 18.36. М 381.42.

2-(3-Піридил)-9-метил-8,9,10,11-тетрагідро[1]бензотієно[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI є). Вихід 90 %, т.топл. >300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1705 (C=O), 3230 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.10 д (3Н, CH_3), 1.46 гепт (1Н, CH), 1.95–3.16 м (6Н, CH_2), 7.49 т (1Н піридил), 7.94 т (1Н піридил), 8.22 д (1Н піридил), 8.73 (1Н піридил), 12.96 ш.с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 60.28; Н 4.59; N 20.53. М⁺ 338.2. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$. Вирахувано, %: С 60.52; Н 4.48; N 20.76. М 337.41.

2-(4-Флуорофеніл)-6,8,9,10,11-гексагідро-5Н-циклопента[4,5]тієно[3,2-е]-[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI ж). Вихід 79 %, т.топл. >300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1710 (C=O), 3205 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.70 м (4Н, CH_2), 1.91 м (2Н, CH_2), 2.80 м (2Н, CH_2), 3.34 м (2Н, CH_2), 7.29 т (2Н_{аром}), 8.24 м (2Н_{аром}), 12.83 ш.с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 60.39; Н 4.65; N 15.69. М⁺ 357.1. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{FN}_4\text{OS}$. Вирахувано, %: С 60.66; Н 4.81; N 15.72. М 356.42.

2-(4-Бромфеніл)-6,8,9,10,11-гексагідро-5Н-циклопента[4,5]тієно[3,2-е]-[1,2,4]триазоло[1,5-с]піримідин-5-(6Н)-он (VI з). Вихід 87 %, т.топл. >300 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1710 (C=O), 3205 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 1.72 м (2Н, CH_2), 1.92 м (2Н, CH_2), 2.80 м (2Н, CH_2), 3.05 м (2Н, CH_2), 3.34 м (2Н, CH_2), 7.68 д (2Н_{аром}), 8.11 д (2Н_{аром}), 12.82 ш.с (1Н, NH).

Знайдено, %: С 51.97; Н 4.99; N 13.69. М⁺ 418.0. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{OS}$. Вирахувано, %: С 51.81; Н 4.11; N 13.43. М 417.33.

РЕЗЮМЕ. Розробтан удобный метод синтеза 2-замещенных 8,9-циклоалкилтиено[3,2-е][1,2,4]триазоло[1,5-с]пиридин-5(6Н)-онов, основанный на конденсации 3-циано(4- R^1 -5- R^2 -тиен-2-ил)фенилкарбаматов с гидразидами карбоновых кислот.

SUMMARY. The convenient method of the synthesis of 2-substitutive 8,9-cycloalkylthieno[3,2-е][1,2,4]triazolo[1,

5-с]pyrimidin-5(6*H*)-ones based on the condensation of 3-
cyano(4- R^1 -5- R^2 -thieno-2-yl)phenylcarbamates with carbo-
xylic acids hydrazides has been developed.

1. Hozien Z.A., Abdel-Wahb A.A., Hassan K.M. et al. // Pharmazie. -1997. -**52**, № 10. -P. 753—758.
2. El-Sherbeny M.A., Youssef K.M., Al-Shafein F.S., Al-Obaid A.M. // Med. Chem. Res. -2000. -**10**, № 2 -P. 122—136.
3. Rashad A.E., Heikal O.A., El-Nezhawy A.O.H., Abdel-Megeid F.M.E. // J. Heteroatom Chem. -2005. -**16**, № 3. -P. 226—234.
4. Shishoo C.J., Devani M.B., Ullas G.V. et al. // J. Heterocycl. Chem. -1981. -**18**, № 1. -P. 43—46.
5. Sauter F., Stanetty D.C. // Monatsh. Chem. -1975. -**106**, № 5. -S. 1111—1116.
6. Shishoo C.J., Devani M.B., Ullas G.V. et al. // J. Heterocycl. Chem. -1987. -**24**, № 4. -P. 1125—1131.
7. Shishoo C.J., Devani M.B., Ullas G.V. et al. // Ibid. -1988. -**25**, № 2. -P. 615—622.
8. Gelotte K.O., Mason D.N., Mecker H. et al. // Ibid. -1990. -**27**, № 5. -P. 1549—1552.
9. Pfeiffer W.-D., Hetzheim A., Pazdera P. et al. // Ibid. -1999. -**36**, № 5. -P. 1327—1336.

Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, Київ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 18.03.2009

ЛЕВ МУСІЙОВИЧ ЯГУПОЛЬСЬКИЙ



5 квітня 2009 року пішов із життя видатний вчений, засновник добре відомої у світі української наукової школи з хімії фтороорганічних сполук, доктор хімічних наук, професор, Заслужений діяч науки УРСР, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, премії Ради Міністрів СРСР, іменної премії

академіка А.І. Кіпріанова, член редколегії та науковий редактор Українського хімічного журналу — Лев Мусійович Ягупольський.

Народився 6 лютого 1922 року в м. Умані Черкаської області. У 1938 р. вступив до Київського державного університету ім. Т.Г.Шевченка на хімічний факультет, але навчання довелося перервати у зв'язку з початком Великої Вітчизняної війни. Він добровільно пішов до армії і був направлений до Військової академії хімічного захисту, де навчався з жовтня 1941 по травень 1942 року. Після її закінчення одержав призначення начальником хімічної служби стрілкового полку в діючу армію на Калінінський фронт, де приймав участь у бойових діях, закінчив війну в званні капітана.

Продовжив навчання в Київському державному університеті в 1945 р., закінчив його з відзнакою (1947) і був прийнятий до аспірантури. Під науковим керівництвом академіка А.І.Кіпріанова захистив кандидатську дисертацію по фторовмісним тіаціаніновим барвникам, яка стала початком нового, надзвичайно перспективного напрямку в органічній хімії. Усе творче життя Л.М.Ягупольський присвятив дослідженням з хімії фтороорганічних сполук.

Наукова діяльність Л.М.Ягупольського пов'язана з Інститутом органічної хімії (ІОХ) НАН України, де він пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до завідувача відділу (1965–1987) та заступника директора з наукової роботи (1969–1973). З 1987 року він — головний науковий співробітник інституту.

Головним напрямком досліджень Л.М.Ягупольського стала хімія ароматичних і гетероциклічних сполук із фторовмісними замісниками. На

синтез і вивчення властивостей таких речовин і спрямував свою роботу і дослідження створеного ним у 1965 р. відділу хімії фтороорганічних сполук. У цьому ж році він успішно захистив докторську дисертацію. В 1967 р. йому присвоєно звання професора, а в 1982 — почесне звання “Заслужений діяч науки Української РСР”.

Ім'я Л.М.Ягупольського відоме науковій хімічній громадськості не тільки у нашій країні, але й далеко за її межами. Відкрита іменна реакція Бухвальда–Хартвіга–Ягупольського — пряме амінування галоідаренів у присутності паладієвого каталізатора.

Л.М.Ягупольським розроблено методи одержання і досліджено властивості різних типів ароматичних і гетероциклічних сполук з фторовмісними угрупованнями, визначена електронна природа більш ніж 60 нових фторованих замісників. Він запропонував оригінальний принцип побудови надсильних електроноакцепторних замісників та надсильних кислот, який названо його ім'ям.

Під керівництвом Л.М.Ягупольського знайдені нові реакції електрофільного перфтороалкілювання для введення перфтороалкільних груп в органічні та неорганічні сполуки, синтезовані нові фторовмісні реагенти для їх здійснення; іноземні вчені запропонували назвати ці реакції його ім'ям. Також винайдені реакції іон-радикального фтороалкілювання перфтороалкілідидами та більш дешевими бромідами.

Л.М.Ягупольський зробив вагомий особистий внесок у розвиток досліджень, розробку і впровадження новітніх речовин і технологій у народне господарство держави. Створено вискоєфективний сенсibilізатор, який у часи СРСР використовувався у виробництві кольорової позитивної кіноплівки (м. Шостка). Синтезовані фторовані люмінофори та ряд практично важливих фтороорганічних речовин, за що вчений отримав Державну премію України в галузі науки і техніки (1992) і премію Ради Міністрів СРСР (1982).

Під керівництвом Л.М.Ягупольського розроблена технологія одержання гербіциду Трефлан, яка спільно з Інститутом хлорної промисловості Мінхімпрому СРСР (м. Київ) була впроваджена на заводі м. Навої (Узбекистан) з потужністю 2250 тис. тонн у рік.

Результатом досліджень з хімії тетрафториду сірки, що проводились на Дослідному виробництві ІОХ НАН України Л.М.Ягупольським, стало створення установки для його виробництва, що забезпечувала потреби не тільки лабораторій Інституту, але й інших організацій країни.

Спільно зі співробітниками Всесоюзного науково-дослідного хіміко-фармацевтичного інституту (м. Москва) Лев Мусійович розробив та впровадив у виробництво технології одержання антибіотика левомецітину та практично усіх рентгеноконтрастних препаратів, які випускались у СРСР. За участю професора Л.М.Ягупольського в медичну практику впроваджені нестероїдний протизапальний препарат Мефенамінова кислота, гіпотензивний препарат Форидон (спільно з Інститутом органічного синтезу АН Латвії), протизапальний препарат Дифторант для дерматології та отоларингології. Створено антисклеротичний препарат Боризол для лікування хвороби Паркінсона та малотоксичний активатор каліє-

вих каналів Флокалін. Синтезовано новий клас фармакологічно гібридних сполук, які одночасно вміщують фрагменти блокатора кальцієвих каналів та активатора калієвих каналів.

Л.М.Ягупольський підготував 80 кандидатів та 11 докторів хімічних наук, 5 з яких стали професорами. Творчий доробок вченого становить більш ніж 800 наукових статей, 10 монографій, 15 оглядів та 260 авторських свідоцтв і патентів. Нагороджений орденом Вітчизняної війни II ступеня і орденом "За заслуги" III ступеня. Член редколегій міжнародного журналу *Dyes and Pigments*, Журналу органічної і фармацевтичної хімії.

Професор Л.М.Ягупольський користувався великим авторитетом як непохитно відданий науці вчений, вмілий організатор, вимогливий до себе і співробітників, мудрий педагог, чудова, уважна, добра і чуйна людина.

Світла пам'ять про Льва Мусійовича назавжди збережеться в серцях багатьох його учнів, колег і друзів.