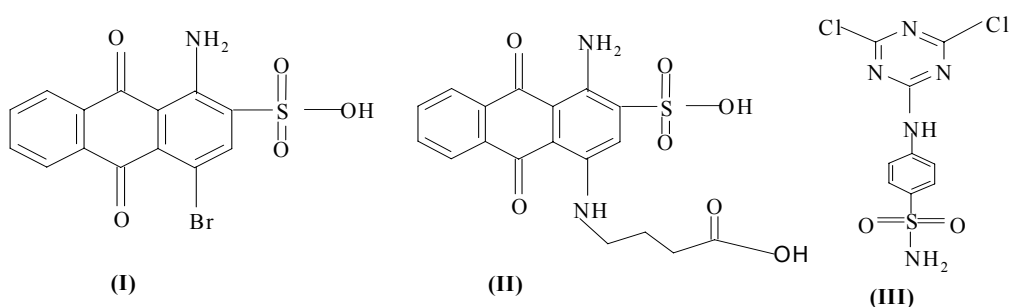


ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОХІДНИХ 9,10-АНТРАХІНОНУ ЗА ДОПОМОГОЮ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

Федорів М.З., Тарас Т.М., Федорів А.С.

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, ravush@rambler.ru

Заміщений 9,10-антрахінон є важливим структурним компонентом різноманітних антрациклінових антибіотиків, що володіють протипухлинними властивостями. Існують протипухлинні препарати, що містять S-триазиновий фрагмент, які проявляють широкий спектр фармакологічної активності. Саме тому нам було цікаво поєднати антрахіноновий та S-триазиновий фрагменти з метою одержання нових біологічно активних речовин. В якості антрахінонового фрагменту було заплановано застосувати 1-аміно-4-бромантрахінон-9,10-2-сульфокислоту (технічна назва - бромамінова кислота) (I) та бромамінову кислоту, в якій атом бромового заміщений нуклеофільним реагентом (II). В якості S-триазинового фрагменту використовується 4-(4,6-диіхлор(1,3,5)-триазин-іламіно)бензолсульфонамід (III).



З метою дослідження взаємодії методом комп'ютерного моделювання між сполуками (I) і (III) та (II) і (III) проведено обґрунтування можливості протікання реакції нуклеофільного заміщення за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

Розрахункові дані ефективних зарядів на реакційних центрах сполуки (I) та (II), показують, що позитивний заряд на атомі нітрогену в положенні 1 речовини (I) більший (0,085), ніж в положенні 1 речовини (II) (0,04). Цим самим можна припустити, що сполука (I) більш реакційно здатна. Щодо речовини (II), квантово-хімічними розрахунками показано наявність більш позитивного заряду атома нітрогену в положенні 4 – 0,049, що зумовлює виникнення реакційного центру даної сполуки саме в цьому положенні. Проте теоретично можна припустити, що стеричні затруднення будуть визначальними.

Практично отримано продукт взаємодії сполук (I) і (III). Реакція проходить в середовищі фенолу при 150°C протягом чотирьох годин.

При проведенні реакції між сполуками (II) і (III) в аналогічних умовах заміщення не проходить.

ВИКОРИСТАННЯ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ У МОДЕЛЮВАННІ МЕХАНІЗМІВ ФОРМУВАННЯ ЗАБОРОНЕНИХ ПЕРЕХОДІВ У МОЛЕКУЛІ ОЗОНУ

Хоменко О.М.

Черкаський державний технологічний університет, homenko@uch.net

В даній роботі показано роль нижніх збуджених триплетних станів молекули озону, а саме 3A_2 стану, в спектрі його поглинання. Значна увага до таких досліджень пояснюється тим, що триплетні стани озону пов'язані з кінетикою процесів утворення та дисоціації $O_2 + O \rightleftharpoons O_3$ і тому є важливими для фотохімії атмосфери [1,2]. Знання інтенсивності синглет-триплетних (S-T) переходів у спектрі поглинання озону дозволяють передбачати вплив спінових ефектів на реакції рекомбінації та розкладу молекули O_3 .

В роботі досліджено механізм формування інтенсивності забороненого за спіном $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переходу в молекулі O_3 на основі результатів квантово-хімічних розрахунків, оскільки 3A_2 стан є найбільш важливим триплетним збудженим термом, що визначає більшу частину інтенсивності смуги Вульфа. Тому інтенсивність вертикального $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переходу в молекулі O_3 повинна відповідати максимуму деформаційної прогресії (2_0^2 смуга). Ця довга прогресія, що починається зі смуги 2_0^0 при 9500 см^{-1} і до 15000 см^{-1} , була проаналізована Андерсеном [1] та її віднесення підтверджено за допомогою спектроскопії високого розрішення [3, 4]. З аналізу поперечних перерізів найменш розширених обертальних ліній одержано радіаційний час життя, що дорівнює $0,2\text{ рм}$ [4]. Це означає, що всі верхні вібронні рівні є переддисоціативними та ефективний час життя 3A_2 терму повинен бути набагато меншим.

Розрахунок інтенсивності $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переходу проведено методом багатоконфігураційного самоузгодженого поля (БК СУП) з використанням теорії квадратичного відгуку та різних базисних наборів. В роботі порівняно результати розрахунків інтенсивності S-T переходу в спектрі поглинання озону при використанні різних базисних наборів та повних активних просторів (ПАП). Для a_1 , b_1 , b_2 і a_2 орбіталей озону в групі симетрії c_{2v} обрано неактивним простором (4020) (табл. 1), що включає 12 електронів у всіх ПАП.

Таблиця 1 – Заповнення електронами орбіталей озону в різних повних активних просторах

a_1	b_1	b_2	a_2	ПАП
4	0	2	0	неактивний простір
4	3	3	1	ПАП-1; 53484
4	3	3	2	ПАП-2; 157016
4	3	4	1	ПАП-3; 213640
4	3	4	2	ПАП-4; 736464

Результати розрахунку наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Значення інтенсивностей вертикального $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переходу в молекулі озону, розраховані різними методами

Метод, базис	ΔE	$M_y(T^y)$	$M_x(T^x)$	$M_z(T^z)$	K_y	K_x	K_z	τ	$f \cdot 10^{-7}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПАП-1 6-311G*	1,43	0,00192	-0,00024	0,00135	11,50	0,19	5,69	0,06	1,96
ПАП-1 cc-pVTZ	1,17	0,00138	-0,00029	0,00361	3,22	0,14	21,85	0,04	4,28
ПАП-1 6-311++G (3df, 3pd)	1,05	0,00230	-0,00025	0,00135	10,88	0,19	5,45	0,06	1,91
ПАП-3 6-311G*	1,91	0,00684	-0,00005	0,000158	344,8	0,02	0,18	0,00	21,9
ПАП-3 cc-pVTZ	1,92	0,01269	-0,00015	0,000088	1205	0,17	0,05	0,001	75,7
ПАП-4 cc-pVTZ	1,89	0,00432	-0,00023	0,00011	133,7	0,37	0,09	0,007	8,67

Примітка. ΔE , eV – енергія переходу; $M_b(T^a)$, а.о. – момент переходу вздовж осі b до T^a спінових підрівнів; K_b , с^{-1} – коефіцієнт Ейнштейна для спонтанного випромінювання, поляризованого вздовж осі b ; τ , с – випромінювальний час життя для відповідного збудженого стану; f – сила осцилятора S-T переходу, що характеризує його інтенсивність.

Аналіз таблиці показує значну залежність результатів розрахунків методом БК СУП від обраного ПАП та базису. Наприклад, зміна енергії $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переходу відбувається від 1,1 до 1,9 еВ, проте відносні інтенсивності для S-T переходів до різних спінових підрівнів узгоджуються. Найбільш важливий момент $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ переходу M_y до T^y спінового підрівня, що складає близько 0,0043 а.е. в ПАП-4 (табл.), а в ПАП-1 та ПАП-3 ця величина суттєво відрізняється. Розрахунки в ПАП-1 дещо зменшують, а в ПАП-3 значно збільшують значення моменту переходу.

На основі результатів квантово-хімічних розрахунків можна зробити висновок, що $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ смуга поглинання є досить інтенсивною і система поглинання Вульфа може бути віднесена виключно до цього переходу. $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ перехід дає вклад головним чином в довгохвильову область смуги поглинання Вульфа.

- 1) *Anderson S.M., Mauersber K. // J. Geophys. Research. 1995. V.100. №2. P.3033.*
- 2) *Minaev B.F., Bilan E. // Bulletin of the Polish academy of sciences chemistry. 2001. V.49. №2. P.135.*
- 3) *Bouvier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H. // Spectrochimica Acta Part A. 2001. V.57. P.561.*
- 4) *Bouvier A.J., Inard D., Veyret V., Bussery B., Bacis R., Churassy S., Brion J., Malicet J., Judge R.H. // J.Molecular Spectrosc.Acta. 1998. V.190. P.189.*

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АНОДНОГО ОКИСЛЕННЯ АЛЮМІНІЮ

Янко Т.Б., *Фільченков А.С., Скачков В.О., Грицай В.П.

*ВАТ „Запорізький механічний завод”

Запорізька державна інженерна академія, colourmet@zgia.zp.ua

Використання процесу анодного окислення в сучасній промисловості вимагає значної автоматизації та комп'ютеризації. Сьогодні виникає потреба у створенні багатофункціональному обладнанні для створення анодних плівок різного гатунку, товщини, електро- та теплопровідних властивостей на одному й тому ж устаткуванні. Для якнайкращого завдання програми на обладнання необхідно створити математичну модель процесу, яка всебічно описує процес утворення анодної плівки в загальному вигляді.

Процес анодування й пов'язані з ним електродні процеси супроводжуються інтенсивним масоперенесенням [1,2].

Масоперенос хімічно активних часток може бути описаний наступним рівнянням:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \left(\frac{z_i F D_i}{RT} \right) \nabla (C_i \Delta \phi) - \vec{v} \nabla C_i, \quad (1)$$

де C_i – концентрація часток i -го сорту; D_i – коефіцієнт дифузії часток i -го сорту, $\Delta \phi$ – градієнт потенціалу, \vec{v} – швидкість руху гідродинамічного потоку, F – число Фарадея, Z_i – заряд часток i -го сорту, ∇ – знак дивергенції, t , T – час і температура процесу.

Перший член у рівнянні (1) являє собою перенесення часток i -го сорту, шляхом дифузії. Другий член характеризує перенесення часток i -го сорту, під впливом градієнта потенціалу $\Delta \phi$. Третій член відповідає перенесенню часток гідродинамічним потоком зі швидкістю v .

Загальне рівняння (1) можна спростити для кожної конкретної технологічної схеми. У випадку із пласкими анодом і катодом з відповідними площами поверхонь S_a і S_k і відстанню між електродами a рівняння (1) запишеться у вигляді для випадку коли процес здійснюється по нормалі до електродів: