

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова

**Odessa National University Herald**

•

**Вестник Одесского  
национального университета**

•

**ВІСНИК  
ОДЕСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ**

ТОМ 9. Випуски 2–3

*Хімія*

**2004**

**Редакційна колегія журналу:** В. А. Смінтина (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), Я. М. Біланчин, В. М. Білоус, А. С. Васильєв, Л. М. Голубенко, В. Г. Каретников, І. М. Коваль, В. Є. Круглов, В. В. Менчук, В. Н. Станко, В. М. Тоцький, Г. Г. Чемересюк, Н. М. Шляхова.

**Редакційна колегія випуску:** С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; З. І. Жиліна, д-р хім. наук, професор; Г. Л. Камалов, чл. кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; М. І. Гавриленко, канд. техн. наук, доцент (*відповідальний секретар*); Р. Є. Хома (*технічний секретар*)

Мова видання: українська, російська

(Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: серія КВ №1763 від 4.11.1995 р.)

**Адреса редколегії:** 65026, м. Одеса, вул. Дворянська, 2, Одеський національний університет.

Рекомендовано до друку вченого радою Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова.

*Протокол № 8 від 27 квітня 2004 року*

### ЗМІСТ

<b>I. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. Г. Пессарогло, О. П. Пожарицький</b> Біологічно активні комплексонати металів .....	5
<b>С. В. Водзінський, А. М. Кириченко, В. М. Ганевич</b> Потенційно водорозчинні стерично утруднені мезо-піридил- β-октафенілпорфірини .....	14
<b>Т. І. Давиденко, Г. І. Бондаренко, Р. І. Чаланова</b> Нейтралізуюча дія желатинової плівки .....	20
<b>Р. Є. Хома, М. І. Гавриленко, В. І. Нікітін</b> Напівемпіричні розрахунки рівноваг в системах діоксид сірки – карбамід – вода методом Монте-Карло .....	28
<b>С. В. Топоров, О. М. Чеботарьов, Ю. Ю. Бахмутська</b> Непряме поляграфічне визначення фторид-іонів у водах .....	46
<b>Л. М. Солдаткіна, В. В. Менчук, С. О. Левандовська</b> Флотаційне очищення стічних вод шкіряного підприємства .....	51
<b>А. П. Ранський, О. Г. Панаюк, А. Ф. Шадов, Є. І. Степаненков</b> Дослідження нових контактних матеріалів для ультразвукового контролю .....	59
<b>О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Л. С. Скороход, І. І. Сейфуллина, Ф. В. Макордей</b> Електровідновлення кисню на електродах з активним шаром на основі комплексів Ni(II), Co(II), Cu(II) з саліцилальазометіннафталіном .....	67
<b>Л. О. Сінькова, Ю. Ф. Сіньков</b> Флотаційне розділення іонів заліза та цинку .....	75

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, А. Ф. Пожарицкий</b>	
Биологически активные комплексонаты металлов .....	5
<b>С. В. Водзинский, А. М. Кириченко, В. Н. Ганевич</b>	
Потенциально водорастворимые стерические затрудненные мезо-пиридили- β-октафенилпорфирины .....	14
<b>Т. И. Давиденко, Г. И. Бондаренко, Р. И. Чаланова</b>	
Нейтрализующее действие желатиновой пленки .....	20
<b>Р. Е. Хома, М. И. Гавриленко, В. И. Никитин</b>	
Полуэмпирические исследования взаимодействия диоксида серы с карбамидом в воде методом Монте-Карло .....	28
<b>С. В. Топоров, А. Н. Чеботарев, Ю. Ю. Бахмутская</b>	
Косвенное полярографическое определение фторид-ионов в водах .....	46
<b>Л. М. Солдаткина, В. В. Менчук, С. А. Левандовская</b>	
Флотационная очистка сточных вод кожевенного предприятия .....	51
<b>А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. Ф. Шадов, Е. И. Степаненков</b>	
Исследование новых контактных материалов для ультразвукового контроля .....	59
<b>А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Ф. В. Макордей</b>	
Электровосстановление кислорода на электродах с активным слоем на основе комплексов Ni(II), Co(II), Cu(II) с салицилальазометиннафтилином .....	67
<b>Л. А. Синькова, Ю. Ф. Синьков</b>	
Флотационное разделение ионов железа и цинка .....	75

УДК 541.49 + 546.289 + 546.72

**І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. Г. Песарогло,****О. П. Пожарицький**Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

Одеський державний аграрний університет, кафедра неорганічної та органічної хімії, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039

## БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ КОМПЛЕКСОНАТИ МЕТАЛІВ

В оглядовій статті узагальнені літературні данні щодо корисних функціональних властивостей комплексонів — багатоосновних хелатоуттворюючих органічних кислот, зумовлених їх складом, будовою та координаційно-хімічною поведінкою. Проаналізовані відомості про використання біологічно активних комплексонів і комплексонатів металів як постачальників необхідних мікроелементів для лікування рослин від хлорозу та інших хвороб, регулювання росту та підвищення врожаю сільськогосподарських культур. Показана перспективність застосування однорідно- та гетероядерних комплексонатів біометалів у якості мікродобрив та екологічно безпечних регуляторів росту рослин.

**Ключові слова:** комплексони, мікроелементи, координаційні сполуки, біоактивність, регулятори росту.

Одна з головних задач дослідників в області координаційної хімії — створення нових комплексних сполук з заданими складом та властивостями. Особливу увагу привертають біологічно активні комплекси завдяки широким можливостям їх використання в медицині, мікробіології, сільському господарстві, тощо. Так, в системі дій, що спрямовані на підвищення продуктивності сільськогосподарських культур, велику роль відіграють фізіологічно активні речовини — регулятори росту рослин, які збільшують врожайність та покращують якість продукції за рахунок підвищення стійкості рослин до негативних факторів оточуючого середовища (нестача вологи, низькі та високі температури, хвороби, дія радіонуклідів та ін.).

В останні роки збільшується інтерес науковців до створення ефективних та екологічно безпечних регуляторів росту: розробляються методи їх синтезу, вивчаються механізми дії та засоби застосування.

Особливо важливим є збалансоване забезпечення рослин необхідними елементами живлення та раціональне використання біометалів (мікроелементів), роль яких у розвитку живих організмів загальновідома. Іони біометалів ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) доповнюють дію основних макроелементів, таких як C, O, N, P, S. Вміст мікроелементів в рослині залежить від біологічних особливостей самої рослини та від вмісту в ґрунті рухомих форм цього біометалу. Купрум, цинк, кобальт, манган та никель приймають участь в окисно-відновних процесах в організмі рослин, є складовою ряду найважливіших

окислювальних ферментів, беруть участь у вуглеводневому і білковому обміні рослин [4–6].

Нестача мікроелементів у ґрунті або їх існування у недоступній для рослин формі призводить не тільки до зниження врожаїв, але і до важких захворювань рослин — мікроелементозів (хлороз винограду, бактеріоз бавовни, пустозерність злаків та ін.), а в деяких випадках навіть до їх загибелі. Крім того, при знятті врожаю з ґрунту систематично виносяться деяка кількість мікроелементів, вміст яких необхідно постійно поповнювати. Застосування мінеральних солей металів для збагачення ґрунтів, як правило, є неефективним і економічно невигідним.

Скасувати патологічні явища, що викликані зниженням рівню біометалів в рослинах, можна шляхом введення в ґрунт мікроелементних добавок у формі, яка буде легко транспортуватися і засвоюватися живими організмами. Високі результати досягаються при використанні комплексних сполук металів, найбільш перспективними з яких є сполуки з біологічно активними комплексонами — багатоосновними хелатуючими органічними кислотами [7,8].

Встановлено, що в рослинництві можна ефективно застосовувати такі комплексони, як етилендіамінетраоцтова (ЕДТА), діетилентриамінпентаоцтова (ДТПА), етилендіаміндіянтарна (ЕДДЯК), нітрилтриметилфосфонова (НТФ) та оксіетилідендифосфонова (ОЕДФ) кислоти (рис.) та їх комплекси з біометалами — комплексонати.

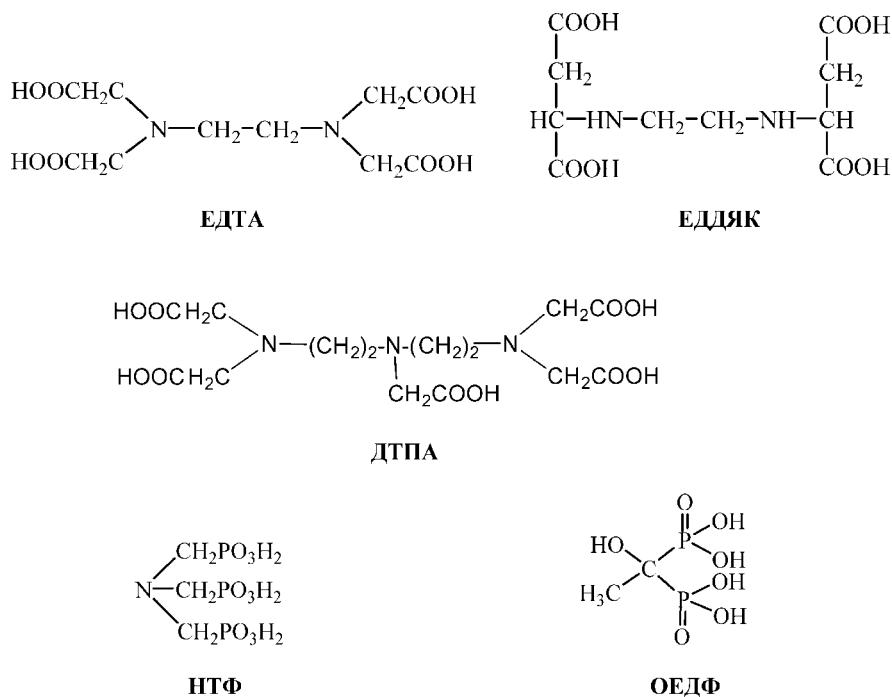


Рис. Перелік комплексонів, які використовуються у сільському господарстві.

## Біологічно активні комплексонати металів

Молекули комплексонів містять велику кількість реакційних центрів — донорних атомів, які при сполученні з іонами металів замикають стійкі металоцикли. При цьому утворюються міцні комплексні сполуки поліхелатного типу. У випадку карбоксилвмісних комплексонів найбільш характерним є замкнення супряжених п'яти та шестичленних циклів. Фосфоромісні комплексони містять фосфонову групу, яка має своєрідну стереохімію та більшу, порівняно з карбоксильною групою, дентатність. Ці комплексони утворюють з іонами металів одночасно як п'яти та шестичленні цикли, так і чотирьох та восьмичленні.

Вивчення процесу комплексоутворення ряду карбоксил- та фосфоромісних комплексонів з металами-мікроелементами ґрунту показало, що всі ці метали утворюють досить стійкі комплекси, що здатні існувати у розчині в широкому інтервалі pH (табл. 1).

Таблиця 1  
**Логарифми констант стійкості комплексонатів металів**

Комплексон	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
ЕДТА	8,83	10,61	14,04	25,10	10,59	18,52	19,80	16,40
ДТПА	9,05	10,75	15,60	27,50	10,89	20,17	21,50	18,55
ЕДДЯК	4,18	6,23	8,55	21,85	4,72	12,50	18,85	13,49
НТФ	6,49	6,68	10,20	14,60	7,50	12,00	17,40	16,37
ОЕДФ	6,55	6,00	9,16	16,21	6,04	9,20	12,48	10,73

Отже, ефективність застосування комплексонатів біометалів у сільському господарстві зумовлена рядом їх цінних властивостей: вони практично не токсичні, достатньо добре розчинні у воді, мають високу стійкість у широкому діапазоні pH, адсорбуються ґрунтом і не руйнуються мікроорганізмами, довгий час утримуються у ґрутовому розчині [9].

Крім того, комплексонати біометалів слід розглядати не тільки як джерело мікроелементів, а й як фактор, що впливає на рухомість мікроелементів ґрунту.

### **Комpleksi біометалів з ЕДТА та ДТПА**

Однією з найбільш поширених хвороб рослин є карбонатний хлороз — функціональне захворювання, що пов'язане з нестачею доступних для рослин біометалів, в першу чергу Fe, і виникає на ґрунтах з великим вмістом CaCO<sub>3</sub>. Причина виникнення хлорозу рослин — наявність у ґрунті органічних речовин, які зв'язують іони металів в біологічно неактивні комплекси, а також сорбція мікроелементів мінералами та CaCO<sub>3</sub>.

Внесення у ґрунт неорганічних солей феруму при лікуванні хлорозу є неефективним, тому що вони на карбонатних ґрунтах гідролізу-

ються. Тільки з появою комплексонатів феруму та інших біометалів, що здатні довгий час існувати без змін у ґрунтовому розчині і добре засвоюватися рослинами як через кореневу систему, так і через листя, з'явилась реальна можливість лікувати хлороз рослин.

Початком практичного використання комплексонатів у сільському господарстві можна вважати польові дослідження з застосуванням комплексу феруму з ЕДТА, який в наш час, поряд з іншими комплексонатами отримав широке розповсюдження як добрий антихлорозний засіб [7,10].

Однак в області  $\text{pH} > 9$  спостерігається осадження  $\text{Fe(OH)}_3$ , тому на лужних ґрунтах використання етилендіамінtetраацетату феруму у боротьбі з хлорозом є малоекективним. Як видно з таблиці 1, стійкість нормального комплексу ДТПА з Fe (ІІ) більша за відповідне значення для ЕДТА, тому ймовірність гідролізу комплексу феруму з ДТПА значно менша. Завдяки цьому дієтилентриамінпентаацетат феруму виявив себе як високоефективний препарат для запобігання та лікування хлорозу винограду, яблунь, груш, персиків, тощо, на будь-яких ґрунтах [11].

Введення таких хелатів, як Ni — ДТПА, Fe — ДТПА та інших в ґрунт збільшує рівень мікроелементів в бобових культурах і злаках та підвищує врожайність на 15–30%.

Значний вплив на організм рослин має і кальцій. Як показали дослідження, іон  $\text{Ca}^{2+}$  у складі комплексу  $\text{Ca}_5\text{Dtpa}_2$  набагато легше надходить в ґрунт та рослини, ніж з карбонату або нітрату кальцію. Комplexонати кальцію забезпечують також надходження цього необхідного рослинам елементу і через листя. Так, некоренева обробка рослин розчином  $\text{Ca}_5\text{Dtpa}_2$  підвищує врожай зеленої маси ячменю на ґрунтах з нестачею Ca (солонець) на 15–44% [7].

Хелати деяких металів з карбоксильмінними комплексонатами мають пестицидні властивості. Так, комплекси Fe, Cu та Zn з ЕДТА пригнічують утворення ляльок на капусті [7, 8].

### Комplexонати біометалів на основі ЕДЯК

В молекулі етилендіаміндіянтарної кислоти містяться природні фрагменти аспарагінової і янтарної кислот, тому ЕДЯК не тільки виступає транспортом мікроелементів в живих організмах, а й сама є біостимулюючим компонентом. В процесі фотохімічного розкладу комплексонатів Fe, Zn, Mn та Cu на основі ЕДЯК відбувається утворення незамінних амінокислот, що визначає їх біологічну активність та екологічну чистоту [12–14].

Застосування етилендіаміндисукцинатів біометалів як мікродобрив на проростках кукурудзи показало, що останні мають потужну рістстимулюючу дію на кореневу систему та листя проростків. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що препарати якимось чином активують синтез триптофану або безпосередньо включаються в цей процес, а триптофан є попередником ауксіну — гормону росту рослин [12, 13].

Комплексонати біометалів на основі ЕДДЯК — високоефективні рістстимулюючі мікродобрива. Так, в дослідах Української станції бджоловодства при обробці засіву люцерни розчинами комплексонатів феруму та цинку з ЕДДЯК врожай насіння збільшився на 20–60%, а вміст цукру в нектарі люцерни підвищився порівняно з контролем на 91% [9]. Обробка насіння бавовни, листя яблуні та лимону розчинами комплексів купруму та кобальту з ЕДДЯК позитивно вплинуло на врожайність та стійкість рослин до хвороб. Врожайність гречки, винограду, персиків та деяких овочевих культур підвищилася мінімум на 30-40 % [12].

### **Комплекси біометалів з НТФ та ОЕДФ**

Біологічні властивості комплексів біометалів на основі НТФ та ОЕДФ зумовлені не тільки наявністю в них мікроелементу, а й вмістом в їх молекулі атомів фосфору — елементу, необхідного для нормальної життєдіяльності рослин. Виявлено дві найважливіші біологічні функції фосфору: забезпечення необхідною енергією та участь в реалізації генетичної інформації. Відмічено, що недостатнє насичення ґрунтів рухомим фосфором знижує ефективність застосування в рослинництві добрив з нітрогеном та калієм.

Особливістю фосфоромісних комплексонів є також здатність утворювати як розчинні моноядерні комплекси, так і малорозчинні бі- та поліядерні комплекси металів [7]. Малорозчинні комплексонати представляють особливий інтерес: при введенні у ґрунт вони забезпечують рівноважну концентрацію комплексонату, що дозволяє пролонгувати його дію.

Встановлено, що під дією комплексонатів Fe, Zn, Cu та Co з НТФ та ОЕДФ збільшується врожайність картоплі, покращується якість клубнів. Обробка клубнів 0,001%-вим розчином суміші комплексонатів підвищує врожайність, порівняно з контролем, на 25–28%, некоренева обробка рослин 0,2%-вим розчином — на 30% [15].

Позитивно впливає обробка фосфоромісними комплексонатами біометалів на врожай та якість бавовни, злаків та деяких плодових культур [10].

Виявлено що фосфонові кислоти та їх комплекси мають рістстимулюючі властивості. Мінімальна тривалість процесів пророщування насіння гречки, ячменю та жита спостерігається, якщо спочатку проведена їх обробка розведеними розчинами комплексів НТФ та ОЕДФ [7, 16].

### **Роль рідкісних мікроелементів (Mo, V, Ge).**

Поряд з вище переліченими мікроелементами важливу роль у розвитку живих організмів мають і біометали, що необхідні рослинам в значно менших кількостях [4–6].

Серед таких мікроелементів важливе місце посідає **молібден**, який відрізняється своєрідними властивостями. Основна фізіологічна особ-

ливість Мо – здатність приймати участь в процесі фіксації молекулярного азоту бульбочковими бактеріями бобових рослин. В процесі біологічної фіксації атмосферного азоту головну роль відіграє фермент нітрогеназа, до складу якого входить молібден та ферум. Другою важливою особливістю Мо є участь у відновленні нітратів та синтезі амінокислот у рослинах у складі ферменту нітратредуктази. При нестачі Мо різко знижується її активність, затримується надходження нітратів у подальший азотний обмін, що в свою чергу сповільнює синтез амінокислот та білків.

Не менш важливою групою біохімічних процесів, які відбуваються за безпосередньою участю Мо, є синтез нуклеїнових кислот та білків. Молібден, що міститься в клітинах рослин, вступає у взаємодію з іншими елементами мінерального живлення, перш за все з фосфором, із утворенням достатньо розчинного фосформолібдатного комплексу, що призводить до підвищення вмісту в рослинах білкового фосфору і сприяє синтезу нуклеїнових кислот. Мо також позитивно впливає на вуглеводний обмін, синтез хлорофілу, каротину, аскорбінової кислоти. Як і інші полівалентні біометали, він чинить вплив на інтенсивність окисно-відновних процесів в рослинах [6].

До складу деяких металоферментів рослин, за допомогою яких відбуваються окисно-відновні реакції входить і *ванадій*. Так, V є складовою частиною ферменту ванадій-нітрогенази — одного з найважливіших азотфіксуючих мікроорганізмів ґрунту, що відновлює молекулярний азот до аміаку.

Внесення V у відповідній кількості (у середньому 50–250 мг/кг) в ґрунт призводить до покращення засвоювання рослинами азоту, підвищенню ефективності фотосинтезу, збільшенню вмісту хлорофілу в листях та накопиченню біомаси взагалі [5].

Роль германію в живленні рослин залишається не до кінця виявленою, але Ge із впевненістю можна віднести до самостійних біомікроелементів [17]. Виявлено зв'язок між вмістом Ge в рослинах та їх корисними фармакологічними властивостями.

Багато рослин (рис, соя, пшениця, томати, жень-шень, гречиха та ін.) здатні поглинати Ge з ґрунту. Відповідні концентрації діоксиду германію у ґрунті (5 мг Ge/кг) позитивно впливають на ріст ячменю, вівса, соняшнику та відвертають симптоми нестачі бору. Запропоновані композиції, що містять Ge, які прискорюють ріст рослин та покращують якість ґрунту [18]. Сполуки германію виявилися ефективними засобами для лікування пухлин деяких рослин. Ряд германієрганічних сполук запатентовано в якості стимуляторів росту рослин [19, 20]. Запропоновані методи підвищення вмісту Ge в лікарських рослинах, грибах, водоростях, різних овочах (бобах, гарбузах) і фруктах шляхом культивації їх в середовищах, що містять сполуки германію [21]. Біомасу або екстракти рослин з підвищеним вмістом Ge використовують для приготування препаратів, які виявляють тонізуючу та терапевтичну дію при лікуванні різних захворювань [22].

Аналіз літературних даних свідчить про перспективність створення нових мікродобрив на основі комплексонатів біометалів, що містять також і макроелементи N, P, тощо. Завдяки тому, що комплексони є поліфункціональними лігандами (іх дентатність сягає 8), існує можливість отримання великої кількості комплексів, до внутрішньої координаційної сфери яких входять одночасно два різні метали і більше [7, 23, 24]. Ймовірним є також утворення сполук, що складаються з моно(полі)ядерних катіонних та аніонних координаційних модулів [25]. Ефективність таких гетерометалічних препаратів, в яких одночасно присутні декілька мікроелементів, є очевидною. Використання біометалів з великим координаційним числом (6 та більше) відкриває можливості для отримання на основі комплексонів різнолігандних комплексів, що в якості вторинних лігандів містять інші біологічно активні сполуки: дикарбонові, аміно- та оксикислоти, тощо [26]. Особливий інтерес викликають координаційні сполуки, які є одночасно гетероядерними і різнолігандними.

Таким чином, створення комплексних регуляторів росту на основі фізіологічно активних моно- та гетероядерних однорідно- та різнолігандних комплексонатів біометалів та поєднання їх з екологічно безпечними засобами захисту рослин, створює можливості для отримання високих врожаїв з одночасним вирішенням екологічних проблем — зниженням пестицидного навантаження на довкілля та його оздоровлення.

## **Література**

1. Моргун В. В., Яворська В. К., Драговоз І. В. Проблема регуляторів росту у світі та її вирішення в Україні // Фізиогія и біохімія культурних растений. — 2002. — Т. 34, № 5. — С. 371–375.
2. Ковтун Т.І., Перепилица Л.О. Застосування екологічно чистих рістстимулюючих речовин // Вісн. аграр. ДААЗУ. — 2000. — № 2. — С. 84–89.
3. Musatenko L. Natural plant growth regulators and ecologically pure fertilizers from algal // Proc. Intern. symp. on microalgae and seaweed products in plant/soil system. — Mosonmagyarovar (Hungary), 2001. — Р. 33.
4. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / Под ред. Е. В. Барковского. — Минск.: Высшая школа, 1997. — 176 с.
5. Сейфуллина И. И., Гудимович Г. Ф., Скороход Л. С. Биологические аспекты неорганической химии. — Одесса.: Моряк, 2003. — 106 с.
6. Карнаухов О. І., Мельничук Д. О., Чеботько К. О., Конілевич В. А. Загальна та біонеорганічна хімія. — Київ.: Фенікс, 2002. — 578 с.
7. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. І. Комплексони и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.
8. Дятлова Н. М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1984. — Т. 29, № 3. — С. 7–19.
9. Ягодин Б. А., Державин Л. М., Литвак Ш. И., Дятлова Н. М. и др. Применение комплексонов в земледелии // Химия в сельском хозяйстве. — 1987. — Т. 25, № 7. — С. 42–46.
10. Островская Л. К. Биологически активные комплексонаты металлов для борьбы с хлорозом растений // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1984. — Т. 29, № 3. — С. 81–87.

11. Островская Л. К. и др. Комплексоны — для регулирования питания растения в борьбе с карбонатным хлорозом // Химия в сельском хозяйстве. — 1987. — Т. 25, № 1. — С. 49–52.
12. Мазуренко Е. А., Трунова Е. К. Биологически активные комплексоны 3d- металлов на основе янтарной кислоты // Укр. хим. журн. — 2001. — Т. 67, № 7. — С. 24–32.
13. Трунова Е. К., Роговцев А. А., Мазуренко Е. А., Штеменюк Н. И., Макотрик Т. А. Фотохимическая активность комплексов Mn(II) с этилендиамидянтарной кислотой // Укр. хим. журн. — 2001. — Т. 67, № 1. — С. 7–11.
14. Трунова Е. К., Роговцев А. А., Мазуренко Е. А., Макотрик Т. А. Исследование твердых комплексов марганца (II) с этилендиамидянтарной кислотой и тиомочевиной // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 9. — С. 3–7.
15. Кожемякин В. С. Влияние комплексонатов на величину и качество урожая картофеля. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — М.: 1986, 241 с.
16. Кореньков Д. А. Минеральные удобрения при интенсивных технологиях. — М.: Росагропромиздат, 1990. — 192 с.
17. Лукевич Э. Я., Гар Т. К., Игнатович Л. М., Миронов В. Ф. Биологическая активность соединений германия. — Рига.: Зинатне, 1990. — 191 с.
18. Pat 3961938 US (1976). Composition containing organogermanium compounds useful for profitable plant growing. Iizuka T., Fumoto C. Опубл. С. А. — 1976. — V. 84. — 131499b.
19. Pat 61-93105 Jpn (1986). Plant growth promoters. Muto H., Toda S. Опубл. С. А. — 1986. — V. 105. — 129473x.
20. Pat 60-06605 Jpn (1985). Organogermanium compounds as phytohormones. Yamagata D. Опубл. С. А. — 1985. — V. 102. — 199598d.
21. Pat 62-74268 Jpn (1987). Germanium-containing beverages. Yamaguchi T. Опубл. С. А. — 1987. — V. 107. — 38390t.
22. Pat 53-127882 Jpn (1978). Microbial cells containing germanium. Yamada K., Watanabe N., Karakawa T. Опубл. С. А. — 1979. — V. 90. — 136251v.
23. Марчинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Сергиенко В. С., Александров Г. Г. Гетероядерные диэтилентриаминпентаацетатные комплексы германия (IV) с Cu(II), Ni(II), Co(II) // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии. — Киев, 2003. — С. 306.
24. Марчинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Ткаченко В. Н. Моно- и гетероядерные оксиэтилиден-дифосфонаты германия и висмута // Вісник Одеського національного університету. — 2002. — Т. 6, № 7. — С. 86–94.
25. Сейфуллина И. И., Марчинко Е. Э., Александров Г. Г., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и строение полиядерных оксиэтилидендифосфонатогерманатов; кристаллическая и молекулярная структура двух солей на их основе // Журн. неорган. химии. — 2004. — Т. 49, № 6. (у друку).
26. Сейфуллина И. И., Марчинко Е. Э., Гудимович Т. Ф. Моно- и смешаннолигандные оксиэтадиендиfosfonаты германия // Вісник Одеського національного університету. — 2002. — Т. 6, № 6. — С. 184–189.

**І. І. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, А. Ф. Пожаринский**

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

Одесский государственный аграрный университет, кафедра неорганической и  
органической химии,  
ул. Канатная, 99, Одесса. 65039

## **БІОЛОГІЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСОНАТЫ МЕТАЛЛОВ**

### **Резюме**

В статье обобщены литературные данные о функциональных свойствах комплексонов — многоосновных хелатообразующих органических кислот, обусловленных их составом, строением и координационно-химическим поведением. Показана перспективность использования однородно- и гетероядерных комплексонатов биометаллов в качестве микроудобрений и экологически безопасных регуляторов роста растений.

**Ключевые слова:** комплексоны, микроэлементы, координационные соединения, биоактивность, регуляторы роста.

**I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. G. Pesaroglo, A. F. Pozharitsky**

Odessa national university, department of general chemistry and polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

Odessa state agrarian university, department of inorganic and organic chemistry,  
Kanatnaya St., 97, Odessa, 65039

## **BIOLOGICALLY ACTIVE COMPLEXONATES OF METALS**

### **Summary**

This article is a survey of the existing data in special literature as to the functional properties of the complexons, multibasic helatoorganizing organic acids conditioned by their structure, contents and coordinating chemical behaviour. A special accent is made upon the perspective of use of mono- and heteronuclear complexonates of biometals as microfertilizers and ecologically safe regulators of plants growth.

**Keywords:** complexons, trace elements, bioactivity, coordination compounds, regulators of growth.

УДК 547.979.733

**С. В. Водзінський, А. М. Кириченко, В. М. Ганевич**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## ПОТЕНЦІЙНО ВОДОРОЗЧИННІ СТЕРИЧНО УТРУДНЕНІ МЕЗО-ПРИДИЛ-В-ОКТАФЕНІЛПОРФІРИНИ

Конденсацією 3,4-дифенілпірола з піридин-3-карбальдегідом та піридин-4-карбальдегідом в пропіоновій кислоті отримані невідомі раніше відповідно, октафеніл-мезо-тетра-(3-піридил)порфірин та октафеніл-мезо-тетра-(4-піридил)-порфірин.

**Ключові слова:** 3,4-дифенілпірол, піридин-3-карбальдегід, піридин-4-карбальдегід, порфірин

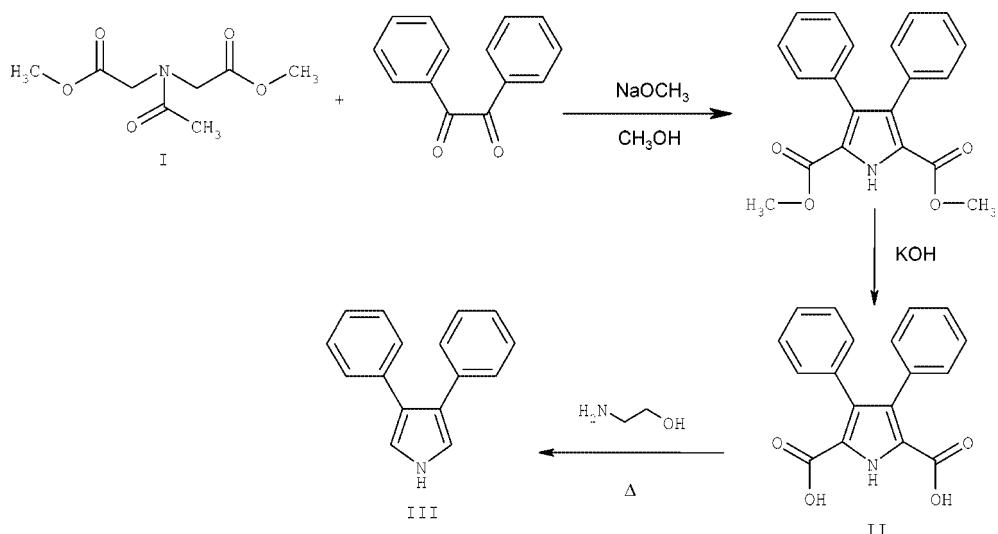
До останнього часу більшість досліджень у галузі тетрапірольних макроциклів здійснювалась на модельних синтетичних порфірінах, які мають плоску або майже плоску будову молекули. Відомо, однак, що природні порфірини та споріднені ім структури в біологічних системах функціонують у вигляді неплоских конформацій [1]. Підвищений інтерес до синтезу та досліджень порфірінів, які мають неплоску будову молекулярного кістяка зв'язан, головним чином, з їх незвичайними фізико-хімічними властивостями в порівнянні зі звичайними планарними порфірінами [2, 3]. Більшість робіт в цій галузі виконано на сполуках, які мають алкільні замісники в пірольних кільцях макроцикла. Заміщені по  $\beta$ - положенням арильними радикалами стерично утруднені порфірини цікаві ще й тим, що периферійні арильні групи на відміну від алкільних, здатні вступати в часткове супряжіння з макроциклічним хромофором. Такі сполуки вивчені дуже погано, тому що для їх синтезу необхідні 3,4-діарилпіроли, які є дуже важкодоступними.

Для різноманітних досліджень (фізико-хімічних та біологічних) дуже важлива наявність порфірінових сполук, які розчиняються у воді при значеннях pH близьких до нейтральних. Порфіріновий макроцикл, як і більшість ароматичних структур з жорстким планарним скелетом і великою  $\pi$ -електронною системою, є гідрофобним по своїй природі. Здібність до розчинення у воді він може набути при наявності принаймні декількох гідрофільних замісників на периферії порфірінового макроцикла.

В продовження наших досліджень з функціоналізації водорозчинних порфірінів [4] ми поставили за мету отримати октафенілзаміщені порфірини, які б мали 3- або 4-піридильні мезо-замісники. Для цього було необхідно перед усім синтезувати 3,4-дифенілпірол, який ми

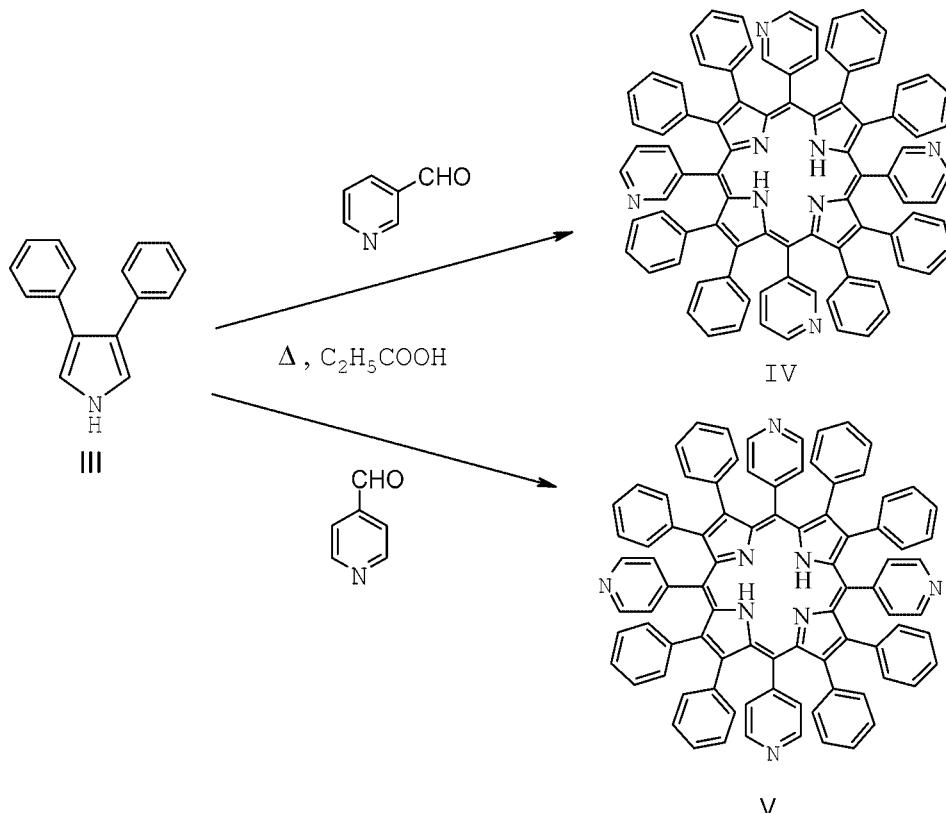
## Стерично-утруднені водорозчинні порфірини

отримали за допомогою багатостадійного процесу згідно приведеній нижче схемі:



Конденсацією диметилового ефіру N-ацетилімінодіоцтової кислоти (І), яку отримували в умовах, описаних в роботі [5], з дібензилом в 10% розчині метилату натрію був отриманий диметиловий ефір 3,4-дифенілпірол-2,5-дикарбонової кислоти, обережним омиленням якого в розчині КОН була отримана вільна дикислота (ІІ). В ІЧ-спектрі цієї сполуки була широка карбонільна смуга при 1680 см<sup>-1</sup>, частота коливань ОН-груп завдяки наявності двох карбонільних груп знаходилась в інтервалі 2500–3000 см<sup>-1</sup>. Завдяки різним формам водневих зв'язків в молекулі ця сполука має три смуги поглинання NH-груп при 3450, 3510 та 3600 см<sup>-1</sup> та гладко декарбоксилюється в етаноламіні в 3,4-дифенілпірол (ІІІ). Будова останнього доведена за допомогою елементного аналізу та даних ІЧ-спектру — наявності лише смуги коливань NH-груп при 3390 см<sup>-1</sup>, а також перетворенням цього пірола в порфірин.

Реакцію конденсації 3,4-дифенілпірола з піridин-3-карбалльдегідом проводили в умовах, описаних у роботі [3], в пропіоновій кислоті при кип'ятінні протягом 20 годин, потім добавляли дихлордиціанобензохінов (ДДХ) та кип'ятили ще 1 годину. Таким чином отримали дикатіон октафеніл-мезо-тетра-[3-піридил] порфірина, який розчиняли в хлороформі та обробляли водним лугом. Після відповідної обробки, як описано для додефенілпорфірина, ми отримали з дуже низьким виходом невідомий раніше октафеніл-мезо-тетра-(3-піридил) порфірин (ІV). Аналогічно при взаємодії 3,4-дифенілпірола з піridин-4-карбалльдегідом ми отримували октафенілмезо-тетра-(4-піридил) порфірин (V).



Цікаво відмітити, що в електронних спектрах поглинання (IV) та (V), які записані в ДМФА спостерігався батохромний зсув всіх смуг поглинання, що можна пояснити значною дестабілізацією  $\pi$ -електронної хмари внаслідок порушення планарності порфіринового макроцикла при взаємному відштовхуванні об'ємних арільних замісників в  $\beta$ -положеннях макроцикла. Серед інших особливостей ЕСП можна відмітити перекривання коливальної смуги II електронною смugoю III, інтенсивність якої значно зростає. Тому в електронному спектрі у видимій області ми спостерігали не чотири смуги, як у "звичайних" мезо-заміщених порфіринів, а лише три смуги. Крім того в ЕСП "перекрученіх" порфіринів (IV) та (V) має місце розширення усіх смуг поглинання.

### Експериментальна частина

Електронні спектри поглинання отримали на спектрофотометрі "Specord-M-40". ТСХ здійснювали на пластинках "Silufol" та "Silufol UV-254". Мас-спектри отримані на спектрометрі FAB VC 70-70 бомбардуванням матриці з 3-нітробензилового спирту атомами ксенону

з енергією 8 кВ. Елюент підбирали згідно зластивостям аналізуємих речовин. Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100. Диметиловий ефір N-ацетилімінодіоцтової кислоти (І) був отриман згідно методу, описаному в роботі [5].

**3,4-Дифенілпірол-2,5-дикарбонова кислота (ІІ).** В 35 мл абсолютноого метанола розчиняли 3 г (0.13 моль) натрія та охолоджували розчин до кімнатної температури. К цьому розчину в атмосфері азоту при перемішуванні магнітною мішалкою добавляли розчин 3 г (0.014 моль) диметилового ефіру N-ацетилімінодіоцтової кислоти в 15 мл абсолютноого метанолу. Потім добавляли 6 г (0.028 моль) твердого дібензилу. Перемішували при кімнатній температурі до повного розчинення дібензилу, потім обережно нагрівали до температури кипіння, кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 25 хвилин та виливали в 200 мл води. Жовтий осад дібензилу, який не прореагував, відфільтровували, а розчин екстрагували 3 рази ефіром для видалення слідів дібензилу. Метанол та залишки ефіру видаляли на роторному випарювателі, водний розчин охолоджували в льодяній бані та нейтралізували холодним розчином 2 н HCl. Осад, який випадав, терміново відфільтровували та гідролізували кіп'ятінням у 10 % розчину KOH протягом 30 хвилин. Лужний розчин при охолодженні нейтралізували 3 н HCl, пірол-дикислоту відфільтровували та перекристалізовували з оцтової кислоти. Вихід кислоти 2.22 г (50 %) у вигляді білих голок. Т пл. 268–270 °C (з розкладом).  $\lambda_{\text{макс}}$  245 та 284 нм (e 16300 та 11600, відповідно).

**3,4-Дифенілпірол (ІІІ).** 1 г (3.26 ммоль) пірол-дикислоти (ІІ) поміщали в 10 мл грушоподібну колбу, яка мала зворотній холодильник та трубку для підводу азоту, добавляли 2 мл етаноламіну та нагрівали до 180 °C. Нагрівання продовжували на протязі 45–60 хв, періодично перевіряя виділення вуглекислоти розчином  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Коли виділення  $\text{CO}_2$  зупиняється, нагрівання убирали та ще гарячий розчин виливали в 50 мл води. Висаджений 3,4-дифенілпірол відфільтровували, сушили на повітрі та сумблімували в вакуумі при 90 °C. Т пл. 99 °C. Вихід 0.68 г (90 %).  $R_f = 0.80$  (толуол). Т. пл. 99 °C. Mac-спектр: 219 ( $\text{M}^+$ ). Елементний аналіз: Знайдено, %: C 87.6; H 6.00; N 6.21. Формула  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$ . Розраховано, %: C 87.7; H 5.9; N 6.4.

**2,3,6,7,12,13,17,18-Октафеніл-5,10,15,20-тетра (3-піridил) порфірин (ІV).** Гарячий розчин 2.19 г (10 ммоль) дифенілпірола у 60 мл пропіонової кислоти добавляли к розчину 1.07 г (10 ммоль) піридин-3-карбальдегіда у 100 мл пропіонової кислоти при кип'ятінні. Розчин швидко набував червоного кольору. Суміш кип'ятили протягом 20 годин, впродовж яких колір розчину змінювався на коричневий. Потім до реакційної суміші додавали 1.84 г (8.1 ммоль) ДДХ. Розчин кип'ятили ще годину, потім розчинник упарювали, а залишок розчиняли у хлороформі та пропускали скрізь невелику колонку з силікагелем для видалення надлишка ДДХ та відповідного гідрохінона. Хроматографування повторювали, видаляючи червону смугу домішки та збираючи зелену зону дикатіона порфірина (І). Елюент упарювали

до 200 мл та насичували лугом (1 мл) при інтенсивному струшуванні протягом 10 хвилин. Після цього розчин відфільтровували, сушили  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , розчинник упарювали до мінімуму, до залишку обережно додаючи гептан та залишали на ніч. Яскраво фіолетові голки відфільтровували та промивали гептаном. Вихід 0.185 г (0.6%).  $R_f = 0.29$  (бензол). Т. пл.  $> 300$  °C. ЕСП,  $\lambda$ (макс), ДМФА: 463, 558.7, 604.6, 709.4. Мас-спектр: 1226 ( $M^+$ , 100%), 937 (10%), 857 (15%). Елементний аналіз: Знайдено, %: C 84.0; H 4.70; N 9.09. Формула  $\text{C}_{88}\text{H}_{58}\text{N}_8$ . Розраховано, %: C 84.3; H 4.72; N 9.13.

**2,3,6,7,12,13,17,18-Октафеніл-5,10,15,20-тетра(4-піридил) порфірин (V).** Отримували згідно вищезазначені методиці. Вихід 0.307 г (0.6%).  $R_f = 0.25$  (бензол). Т. пл.  $> 300$  °C. ЕСП,  $\lambda$ (макс), ДМФА: 462, 555, 602, 704. Мас-спектр: 1226 ( $M^+$ , 90%). Елементний аналіз: Знайдено, %: C 83.9; H 4.69; N 9.09. Формула  $\text{C}_{88}\text{H}_{58}\text{N}_8$ . Розраховано, %: C 84.3; H 4.72; N 9.13.

## Література

1. Bhagrappa P., Krishnan V. Octabromotetraphenylporphyrin and its metal derivatives: electronic structure and electrochemical properties // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30, № 3. — P. 239–245.
2. Takeda J. A ferrochelates transition-state models. Rapid incorporation of copper (II) into nonplanar dodecaphenylporphyrins // Inorg. Chem. — 1992. — Vol. 31, № 23. — P. 2877–2880.
3. Friedman M. Octaarylporphyrins // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30, № 5. — P. 859–863.
4. Водзинский С. В., Малиновский В. Л., Жилина З. И., Ишков Ю. В., Кириченко А. М. Порфирины и их производные. XX. Синтез и свойства 2-нитро-5,10,15,20-тетрагетерилпорфирины // Журн. Органич. Химии. — 1998. — Т. 34, № 6. — С. 933–936.
5. Medforth C. J., Senge M. O., Smith K. M., Sparks L. D., Shelnutt J. A. Nonplanar distortion modes for highly substituted porphyrins // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 114, № 25. — P. 9859–9869.

**С. В. Водзинский, А. М. Кириченко, В. Н. Ганевич**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

## ПОТЕНЦИАЛЬНО ВОДОРАСТВОРIMЫЕ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫЕ МЕЗО-ПИРИДИЛ-В-ОКТАФЕНИЛПОРФИРИНЫ

### Резюме

Конденсацией 3,4-дифенилпиррола с пиридин-3-карбальдегидом и пиридин-4-карбальдегидом в пропионовой кислоте получены неизвестные ранее соответственно, октафенил-мезо-тетра-(3-пиридиil)порфирины и октафенил-мезо-тетра-(4-пиридиil)-порфирины.

**Ключевые слова:** 3,4-дифенилпиррол, пиридин-3-карбальдегид, пиридин-4-карбальдегид, порфирины.

**S. V. Vodzinskii, A. M. Kirichenko, V. N. Ganevich**

Odessa National University, Research Laboratory of drug design,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**POTENTIALLY WATER-SOLUBLE STERICALLY HINDERED MESO-PYRIDYL-B-OCTAPHENYLPORPHYRINS**

**Summary**

Unknown earlier octaphenyl-tetra(3-pyridyl)porphyrin and octaphenyl-tetra(4-pyridyl)porphyrin were obtained by condensation in boiling propionic acid of 3,4-di phenylpyrrole with pyridine-3-carboxaldehyde and pyridine-3-carboxaldehyde, respectively.

**Keywords:** 3,4-di phenylpyrrol,pyridine-3-carboxaldehyde,pyridine-4-carboxaldehyde, porphyrin.

УДК 617.7-001.37-083.98-085

**Т. И. Давиденко, Г. И. Бондаренко, Р. И. Чаланова**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра фармацевтической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
отдел физико-химических основ биотехнологии,  
Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина

## НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕ ДЕЙСТВИЕ ЖЕЛАТИНОВОЙ ПЛЕНКИ

Результаты экспериментальных исследований показали, что желатиновая пленка обладает нейтрализующим действием, поглощая различные кислоты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ) и щелочи, пероксид водорода и формальдегид, кроме того она сорбирует денатурированные белки из обожженной роговицы, обладает защитным эффектом при обработке протеазами. Модельные эксперименты *in vitro* на изолированных глазах свиньи подтвердили полученные результаты, что свидетельствует о целесообразности применения пленок желатины для нейтрализации действия химических реагентов, для очищения обожженной поверхности от некротических тканей.

**Ключевые слова:** желатиновая пленка, статическая обменная емкость, кислоты, щелочи, пероксид водорода, формальдегид

Расширяя поиск сорбционных и нейтрализующих материалов при лечении химических ожогов рассмотрели использование медицинского желатина. В настоящее время такая помощь при химических ожогах заключается, в основном, в промывании водой либо другой нетоксической жидкостью. Однако добиться полного удаления химических агентов не всегда удается. Для этих же целей предложены биологические и синтетические ионообменные вкладыши, коллагеновые покрытия, силикагель, полисорб [1]. Перспективно использование и желатина, что продиктовано особенностями строения этого линейного высокосимметричного полимера белковой природы с м. м. 60000–100000 и возможности образования надмолекулярных структур [2]. Каждый третий фрагмент желатина является остатком глицина, чаще других аминокислот в его составе встречается пролин и гидроксипролин. Аминокислоты, образующие главную цепь макромолекул желатина условно разделяют на 2 группы: содержащие углеводородные радикалы и содержащие функциональные группы. Последние придают желатину высокую реакционную способность при взаимодействии со многими химическими реагентами.

Кроме того, в [3] показано, что желатиновая пленка защищает роговицу глаза при ферментативной обработке протеазами. При воздействии протеолитических ферментов на обработанную желатином рогово-

вицу глаза образуется в 3 раза меньше  $\alpha$ -аминокислот и в 6 раз меньше белка, а последующее приживление трансплантата при использовании лекозима происходило в 80 %, а щелочной протеазой в 90 % пораженных глаз, что на 12–15 % выше, чем для необработанных желатиной кроликов. При этом немаловажное значение имеет способность желатина стимулировать процессы регенеративного повреждения тканей, слабая антигенность и токсичность, отсутствие канцерогенных свойств и высокая сорбционная активность.

В связи с этим, целью данной работы явилось рассмотрение нейтрализующего действия желатиновой пленки.

### **Экспериментальная часть**

Приготовление желатиновой пленки осуществляли следующим образом: навеску желатина заливали  $\frac{3}{4}$  необходимого для ее растворения объема воды и оставляли на 30–40 мни для набухания, затем эту массу помещали в водяную баню ( $70\text{--}80$  °C), добавляли оставшийся объем воды и интенсивно перемешивали до полного растворения желатина и получения вязкого прозрачного раствора. Раствор переносили в чашку Петри. После охлаждения до комнатной температуры образовавшуюся пленку запаивали в полиэтиленовый пакет и хранили в холодильнике. Толщина пленки 2,5–3 мм. Для приготовления желатиновой пленки использовали 10,15,20 % растворы.

Для оценки нейтрализующего действия желатиновой пленки по отношению к кислотам и щелочам использовалась следующая методика: навеску пленки помещали в пробирку, заливали 5 см<sup>3</sup> кислоты (щелочи) и термостатировали заданное время (1, 2, 4, 5, 10, 30 мин) при  $37\pm0,5$  °C. Затем 2 см<sup>3</sup> раствора переносили в стакан для титрования, добавляли 10 см<sup>3</sup> воды и титровали стандартным раствором щелочи (кислоты) до pH 6. Параллельно оттитровывали 2 см<sup>3</sup> кислоты (щелочи), которыми заливали испытуемую пленку (контрольный опыт). Статическую обменную емкость (СОЕ) пленки рассчитывали по формуле:

$$COE = \frac{(V_k - V_x)NV}{V_a m},$$

где  $V_k$  — объем раствора кислоты, который идет на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

$V_{x-}$  — объем раствора кислоты, который идет на титрование испытуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора щелочи, которым заливали анализируемую пленку. В наших опытах  $V = 5$  см<sup>3</sup>;

$V_a$  — объем раствора, взятый на титрование. В данном случае  $V_a = 2$  см<sup>3</sup>;

$m$  — навеска испытуемой пленки, г.

Для оценки нейтрализующего действия желатиновой пленки по отношению к пероксиду водорода (3,7 %) навеску пленки помещали

в пробирку, заливали 10 см<sup>3</sup> раствора пероксида и термостатировали 1, 2, 4, 5, 10, 30 мин при 37±0,5 °С. Отбирали по 0,5 см<sup>3</sup> раствора пероксида водорода, добавляли 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, охлажденной до температуры 2–3 °С, 15–20 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, разбавленной 1:4. Содержимое колбы быстро титровали при перемешивании 0,1 г-экв/дм<sup>3</sup> раствором перманганата калия до появления неисчезающего розового окрашивания [4].

Концентрацию пероксида водорода (в масс. %) определяли по формуле:

$$C = \frac{0,17 \cdot V \cdot K}{m},$$

где  $C$  — концентрация пероксида водорода, масс. %;

$V$  — объем 0,1 г-экв/дм<sup>3</sup> калия марганцевокислого, израсходованного на титрование образца, см<sup>3</sup>;

$K$  — поправочный коэффициент к титру раствора KMnO<sub>4</sub>,

$m$  — масса навески, г.

Для оценки нейтрализующего действия желатиновой пленки формальдегида навеску пленки помещали в 10 см<sup>3</sup> раствора формальдегида и термостатировали при 37 °С. Формальдегид определяли по реакции с хромотроповой кислотой [5]. Для этого к 3 см<sup>3</sup> пробы, содержащей 1–40 мкг формальдегида добавляли 1,5 см<sup>3</sup> реактива, приготовленного добавлением 125 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к раствору 0,15 г хромотроповой кислоты в 5 см<sup>3</sup> 10 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и нагревали 30 мин при 100 °С. После охлаждения добавляли 2 см<sup>3</sup> воды и через 5 мин измеряли оптическую плотность при 570 нм.

Модельные эксперименты на изолированных глазах свиньи проводили нанося сернокислотные ожоги по методу [6]. Обожженные глаза промывали водой и накладывали желатиновую пленку, вырезанную в виде круга диаметром 7 мм на 10 мин. Пленку после аппликации погружали в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и определяли остаточную сорбционную емкость. Количество поглощенной кислоты вычисляли как разность значений максимальной сорбционной емкости модельного опыта и максимальной сорбционной емкости после аппликации. Полученные результаты сравнивали с данными для альгинатных и каррагинановых пленок.

### Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментальных исследований показали, что желатиновая пленка обладает нейтрализующим действием как на щелочь, так и на кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH).

Как следует из представленных в табл. 1 данных желатиновая пленка эффективно поглощает растворы кислот, причем для 15 и 20 % пленки это происходит уже в первые 5 мин, для 10 % через час. Однако и для 10 % в течение 10 мин сорбируется большая часть

## *Нейтрализующее действие желатиновой пленки*

рассмотренных кислот, что позволяет говорить о перспективности медико-биологического использования желатиновых пленок.

Представленные в таблице 2 результаты поглощения гидроксида натрия и нашатырного спирта также свидетельствуют о поглощении их в первые минуты контакта, однако СОЕ существенно меньше, чем в случае кислот.

По-видимому, механизм нейтрализации заключается в разрыве внутримолекулярных связей желатины и взаимодействии протонов кислоты и гидроксид ионов щелочи с карбоксильными и аминогруппами белка [7].

Полученные значения статической обменной емкости соизмеримы с аналогичными данными для таких биологических сорбционных материалов, как роговица, склера и др.

Следует отметить и возможность использования желатиновых пленок для удаления остаточных концентраций пероксида водорода (рис. 1). Однако, в этом случае для  $H_2O_2$  максимальное СОЕ наблюдается уже через 10 мин, тогда как для формальдегида (табл. 3) процесс проходит медленно с существенным поглощением формальдегида, что, по-видимому, связано с химическим взаимодействием его с желатиновой пленкой [8].

**Таблица 1**  
**Поглощение желатиновыми пленками растворов кислот**

Время, мин	Желатин, %	Количество поглощенной кислоты							
		HCl		$H_2SO_4$		$CH_3COOH$		$H_3PO_4$	
		мг-экв/г пленки	% от макс.	мг-экв/г пленки	% от макс.	мг-экв/г пленки	% от макс.	мг-экв/г пленки	% от макс.
5	10	0,27±0,16	51	0,35±0,08	64	0,12±0,06	20	0,60±0,09	86
10	- - -	0,33±0,06	62	0,42±0,03	76	0,24±0,03	40	0,65±0,06	93
20	- - -	"**"		0,50±0,06	91	0,48±0,08	80	0,70±0,11	100
30	- - -			0,55±0,07	100	0,48±0,10	80	0,70±0,09	100
60	- - -	0,49±0,03	92	0,55±0,08	100	0,60±0,08	100	0,70±0,08	100
120	- - -	0,53±0,06	100						
5	15	0,47±0,03	50	0,25±0,06	36	0,53±0,16	62	0,75±0,07	88
10	- - -	0,55±0,01	59	0,33±0,10	47	0,53±0,08	62	0,80±0,09	94
20	- - -	0,70±0,01	75	0,66±0,16	94	0,63±0,08	74	0,80±0,10	94
30	- - -	0,78±0,08	84	0,70±0,08	100	0,64±0,03	75	0,85±0,06	100
60	- - -	0,86±0,16	92			0,85±0,10	100	0,85±0,08	100
120	- - -	0,93±0,08	100						
5	20	0,49±0,06	50	0,24±0,06	29	0,63±0,10	74	0,90±0,09	82
10	- - -	0,74±0,10	75	0,64±0,10	78	0,64±0,16	75	0,95±0,07	95

Окончание таблицы 1

Время, мин	Желатин, %	Количество поглощенной кислоты							
		HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub> COOH		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
		мг-экв/г пленки	% от макс.	мг-экв/г пленки	% от макс.	мг-экв/г пленки	% от макс.	мг-экв/г пленки	% от макс.
20	- - -	0,88±0,03	90	0,72±0,16	88	0,70±0,08	82	1,05±0,08	95
30	- - -	0,97±0,01	99	0,80±0,03	97	0,74±0,06	87	1,10±0,09	100
60	- - -	0,98±0,03	100	0,82±0,03	100	0,85±0,03	100	1,10±0,09	100

Таблица 2  
Поглощение желатиновыми пленками растворов щелочей

Время, мин	Желатин, %	Количество поглощенного NaOH, мг-экв/г пленки	Количество поглощенного NH <sub>4</sub> OH, мг-экв/г пленки
5	10	0,06±0,01	0,09±0,01
30	- - -	0,06±0,01	0,11±0,03
60	- - -	0,06±0,02	0,14±0,01
5	15	0,09±0,01	0,11±0,02
30	- - -	0,11±0,02	0,15±0,02
60	- - -	0,11±0,01	0,16±0,02

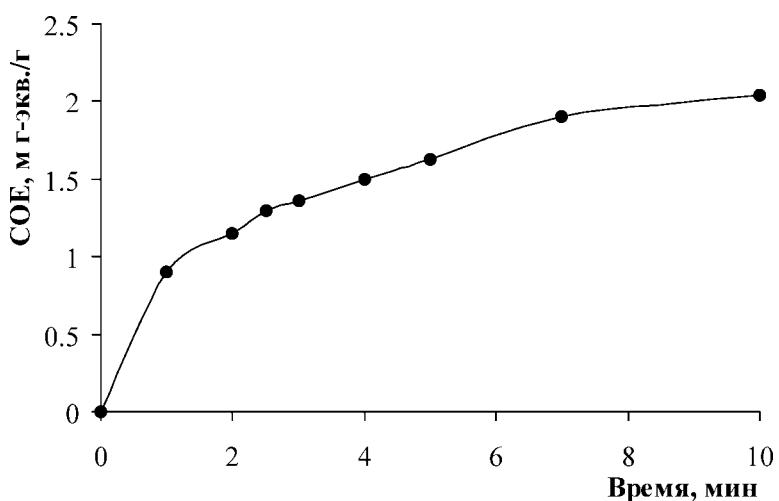


Рис. 1 Сорбция пероксида водорода желатиновой пленкой

### *Нейтрализующее действие желатиновой пленки*

Полученные результаты подтвердили предположение о возможности использования желатиновой пленки для нейтрализации различных химических агентов при ожогах. Аналогичные выводы можно сделать на основании модельных экспериментов *in vitro* на изолированных глазах свиньи.

Таблица 3

#### **Результаты определения СОЕ 20 % пленки желатины относительно формальдегида**

Время, мин	СОЕ, мг-экв/г	
	Концентрация растворов формальдегида, моль/дм <sup>3</sup>	
	0,05	0,1
3		0,37
5		0,37
10	0,25	0,47
30	0,44	1,20
60	0,62	1,20
180	0,81	
360	0,91	

Как свидетельствуют данные табл. 4, сорбционная способность желатиновой пленки существенно выше по сравнению с каррагинановой, однако меньше альгинатной. Особенности альгинатной пленки (хрупкость, меньшая сорбционная активность относительно других химических агентов) позволяет рекомендовать для дальнейших медико-биологических исследований пленки на основе желатина. Однако, учитывая способность различных полимеров оказывать пластифицирующее действие на желатину представляет интерес получить и изучить сорбционные свойства пленок желатина и альгината натрия.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали, что желатиновая пленка обладает нейтрализующим действием, поглощая различные кислоты и щелочи, пероксид водорода и формальдегид, кроме того она сорбирует денатурированные белки из обожженной роговицы, обладает защитным эффектом при обработке протеазами.

Таблица 4

#### **Сорбция серной кислоты в опытах *in vitro* на изолированных глазах свиньи желатиновой пленкой**

Пленка	СОЕ, мг-экв./г пленки
Альгинатная	1,55± 0,16
Каррагинановая	0,18± 0,03
Каррагинановая с 0,3 М KCl	0,13± 0,01
Желатиновая	0,62± 0,08

Все это свидетельствует о целесообразности применения пленок желатины для нейтрализации действия химических реагентов, для очищения обожженной поверхности от некротических тканей и белковых продуктов интоксикации, а также для предобработки роговицы перед применением протеолитических ферментов.

### **Література**

1. Якименко С. А., Давиденко Т. И., Бондаренко Г. И. Применение сорбента "Полисорб МП" для оказания неотложной помощи и лечения ожогов глаз // Офтальмологический журнал. — 1998. — № 3. — С. 273–276.
2. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Полимеры в кинофотоматериалах. — Л.: Химия, 1991. — 240 с.
3. Деклараційний патент 39527 А Україна, 7 A61F9/007. Спосіб лікування опіку очей. / Т. І. Давиденко, Г. І. Бондаренко, Р. І. Чаланова (Україна) — 1 с.
4. Антоновский В. Л., Бузлакова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. — М.: Химия, 1978. — 306 с.
5. Коренман И. М. Фотометрический анализ. — М.: Химия, 1975. — 360 с.
6. Тринчук В. В. Импедансометрия роговицы глаза. — Киев: Здоров'я. — 1986. — 88 с.
7. Белобородова Е. Б. Сорбционные материалы в лечении химических ожогов глаз: Автoreф. дис...канд. мед. наук. — М., 1990. — 29 с.
8. Дьяконов А. Н. Химия фотографических материалов. — М.: Искусство, 1988. — 272 с.

**Т. І. Давиденко, Г. І. Бондаренко, Р. І. Чаланова**

Одесський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фармацевтичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
відділ фізико-хімічних основ біотехнології,  
вул. Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080

### **НЕЙТРАЛІЗУЮЧА ДІЯ ЖЕЛАТИНОВОЇ ПЛІВКИ**

#### **Резюме**

Результати експериментальних досліджень показали, що желатинова плівка має нейтралізуючу дію, поглинаючи різні кислоти ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ) і луги, пероксид водню, формальдегід, крім того вона сорбує денатуровані білки із обпеченої рогівки, має захисний ефект при обробці протеазами. Модельні експерименти в умовах *in vitro* на видалених очах свиней підтвердили одержані результати, що свідчить про доцільність застосування плівок желатини для нейтралізації дії хімічних реагентів, для очищення обпеченої поверхні від некротичних тканин.

**Ключові слова:** желатинова плівка, статична обмінна ємність, кислоти, луги, пероксид водню, формальдегід.

**T. I. Davidenko, G. I. Bondarenko, R. I. Chalanova**

Odessa National University, Departmed of Pharmaceutical Chemistry  
Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of the NAS of Ukraine,  
Departmed of Physico-chemical basis of biotechnology  
Luystdorfkaya doroga, 86, 65080, Ukraine

## **NEUTRALYZING ACTION OF GELATINE FILM**

### **Summary**

The results of experimental studies, had shown, that the gelatin films is possessing the neutralizing action, consuming the different acids ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ), and also, the alkali, hydrogen peroxide and the formaldehyde; more that, it sorbs the denaturated forms of proteins from the burned rabbit ceratine, having the protective effect, due to the protease treatment. Model experiment, being conducted both in the *in vitro* conditions on the separated swine eyes, hat confirmed the obtained results, what suggests about significance of gelatine films usage for neutralization of the affect of chemical reagents, and also for the purification of the burnet skin area from the necrotic tissues.

**Keywords:** gelatine films, statytic exchange capacity, acids, alkalies, hydrogen peroxide, formaldehyde.

УДК 546.224 -31:547.495.2:546.12:544.272

**Р. Є. Хома, М. І. Гавриленко, В. І. Нікітін**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова  
 Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології  
 вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## НАПІВЕМПІРИЧНІ РОЗРАХУНКИ РІВНОВАГ В СИСТЕМАХ ДІОКСИД СІРКИ – КАРБАМІД – ВОДА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Методом Монте-Карло вивчено комплексоутворення в системі вода – карбамід – діоксид сірки при 293 К. Зроблено висновок про можливість утворення як міжмолекулярних комплексів, так і іонних пар та проаналізовано зміни в геометрії і зарядах на атомах при комплексоутворенні. Показано, що параметризація методом РМЗ більш реально описує електронні структури  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$  та  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ , ніж інші напівемпіричні методи.

**Ключові слова:** діоксид сірки, карбамід, вода, метод Монте-Карло.

Карбамід, завдяки його спроможності руйнувати структуру води, викликає денатурацію білків при кімнатній температурі, посилює розчинність у воді вуглеводнів та інших водонерозчинних речовин [1,2]. Вивченю механізму взаємодії карбаміду на структуру води та самої системи вода – карбамід приділяється увага численних досліджень.

В попередніх повідомленнях авторами [3–6] водні розчини карбаміду були запропоновані для очищення відходящих газів промислових підприємств від діоксиду сірки. Встановлено характер впливу карбаміду на гідратацію  $\text{SO}_2$  та специфіку сольватації в цих системах [5, 7]. В системі вода – карбамід – діоксид сірки різними фізико-хімічними методами дослідження (рН-метрія, редокс-метрія, кондуктометрія та УФ-, ЯМР-спектроскопія) зафіковано утворення сполук складу  $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot 2\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  тощо, зроблена оцінка їх стійкості [4, 7–9]. Однак механізм взаємодії між компонентами у вивчений системі є маловизначеним та залишається темою чисельних дискусій.

Авторами [7, 10] з системи вода – карбамід – діоксид сірки виділено та ідентифіковано методами елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ -, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопії продукти складу  $2\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{SO}_2$  та  $2\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot 3\text{SO}_2$ .

Карбамід є виключенням серед амідів в тому відношенні, що в нього в доповненні до одного атома кисню є чотири амідні протони. Унікальність властивостей карбаміду у воді зумовлена його здатністю одночасно і руйнувати, і стабілізувати структуру розчинника. Згідно з теоретичними дослідженнями амбіфільність гідратації полягає, по-перше, в організації кластерів з молекул води біля карбонільної групи

і двох цис-пептидних протонів — позитивна гідратація, по-друге, в дестабілізації кластерів поблизу двох транс-пептидних атомів водню внаслідок 1,5-просторових затруднень — негативна гідратація [11–13]. Позитивна чи негативна гідратація іонів по Самойлову зумовлена зменшенням чи збільшенням, відповідно, рухливості молекул води в біжніх полях іонів [14].

Згідно з даними різних фізико-хімічних методів досліджень розчинів (молекулярної спектроскопії, нейтронно-структурного аналізу, ультразвукової велосиметрії), та теоретичними розрахунками (методом молекулярної динаміки) гідратаційне число карбаміду коливається від 8,0 до 9,5 [13].

Основна маса розчиненого діоксиду сірки перебуває у розчині у гідратованій формі  $SO_2 \cdot nH_2O$  [15]. При охолодженні розчинів можна виділити кристалогідрат клатратного типу  $SO_2 \cdot 7H_2O$  [16]. Методами ab initio [15, 17, 18] розраховано утворення кластерів складу  $SO_2 \cdot H_2O$ ,  $SO_2 \cdot 2H_2O$ ,  $SO_2 \cdot 5H_2O$  та встановлено механізм їхньої кислотної дисоціації.

Як раніше вже відзначалось авторами оглядів [9, 19], що одними з основних методів дослідження систем вода – карбамід та вода – діоксид сірки є квантово-хімічні розрахунки. Однак теоретичні дослідження системи вода – карбамід – діоксид сірки в літературі відсутні. В зв'язку з цим представляє інтерес квантово-хімічне вивчення процесів взаємодії карбаміду з  $SO_2$  та між їхніми активними формами у воді.

Автори монографії [20] для теоретичних досліджень механізму взаємодії в розчинах пропонують застосовувати методи молекулярної динаміки (ММД) та Монте-Карло (ММК). Наш вибір ММК для чисельного комп'ютерного моделювання розчинів пояснюється тим, що він пристосований для розрахунку рівноважних величин, оскільки моделюється істинний стохастичний (імовірнісний) процес, який використовується для опису поведінки ансамблю частинок та середніх термодинамічних характеристик. ММД пристосований для моделювання динамічних характеристик процесів, які протікають в системах.

Згідно з літературними даними квантово-хімічні розрахунки можна проводити в напівемпіричному наближенні (методи CNDQ, INDO, MNDO, AM1, PM3 та інші) і методом ab initio в різних базисах [15–18, 21–24]. Так, оптимізація методом ab initio потребує значного часу для проведення комп'ютерного експерименту, хоч і проведені розрахунки дозволяють досягти хімічної точності на відміну від оптимізації напівемпіричними методами [25, 26]. Однак, застосування більшості напівемпіричних методів не дозволяє промodelювати заповнення електронами d-орбіталей, що має не аби яке значення для описання систем, до складу яких входять атоми сірки.

Відомо, що в УФ-області оптично активними формами діоксиду сірки у воді є  $H_2O \cdot SO_2$  та  $S_2O_5^{2-}$  [27]. Тому з метою визначення більш придатного методу розрахунку для проведення подальших теоретичних досліджень доцільно здійснити моделювання електронних спект-

рів поглинання цих форм різними методами та порівняти з експериментальними даними.

В зв'язку з цим на першому етапі досліджень проведено кванто-вхімічні розрахунки напівемпіричними методами (CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, MNDO\|d) з використанням програм HyperChem 6.01 та HyperChem 7.01 (дослідні версії отримані за адресою: <http://hypercube.com>). Була виконана повна оптимізація геометрії з подальшою симуляцією температури ( $T = 293$  К), використовуючи метод Монте-Карло [20]. Наступним було моделювання електронних спектрів поглинання  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$  та  $\text{SO}_5^{2-}$  (табл. 1).

Таблиця 1  
**Характеристика експериментальних максимумів поглинання [ $\lambda_{\max}$ , нм (lg $\varepsilon$ )] та результати розрахунку методом Монте-Карло в напівемпіричному наближенні електронних спектрів  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ : енергій переходу з вищої зайнятої (ВЗМО) на нижчу вільну молекулярну орбіталь (НВМО), сила осцилятору ( $f$ ), вклад переходу ВЗМО  $\rightarrow$  НВМО ( $\varphi$ , %), максимум поглинання ( $\lambda_{\max}$ , нм).**

Метод параметризації	Розрахунок						$\lambda_{\max}(\lg\varepsilon)$
	ВЗМО	НВМО	ВЗМО-НВМО	$f$	$\varphi$	$\lambda_{\max}$	
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$							
CNDO	-10,65	0,03	10,67	0,125	59	289	276 (~2,699)
INDO	-13,66	-2,11	11,56	0,103	91	277	[28, 29]
MINDO3	-9,52	0,36	9,88	0,083	5	323	
MNDO	-11,04	0,73	11,77	0,027	24	226	
MNDO\ d	-10,43	-1,03	9,40	0,087	28	214	
AM1	-9,57	0,17	9,74	0,003	35	263	
PM3	-10,66	-1,45	9,21	0,047	19	281	
$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$							
CNDO	0,30	13,91	13,61	0,011	19	246	256 (3,346) [27]
INDO	-1,05	11,08	12,13	0,003	23	199	256 (3,763) [30]
MINDO3	2,47	10,21	7,74	0,056	34	263	
MNDO	0,72	6,44	5,73	0,167	95	241	
MNDO\ d	0,42	8,98	8,56	0,064	31	245	
AM1	0,87	7,51	6,64	0,137	77	239	
PM3	0,85	7,42	6,57	0,136	58	255	

Зіставлення результатів напівемпіричних квантовохімічних розрахунків з даними спектральних вимірювань показує, що метод РМЗ на відміну від інших методів параметризації більш адекватно описує електронну структуру  $H_2O \cdot SO_2$  та  $S_2O_5^{2-}$  (табл. 1). У зв'язку з цим далі ми використали розрахункові можливості методу РМЗ.

Метою даної роботи було квантовохімічний розрахунок систем водя – діоксид сірки ( $H_2O - SO_2$ ) та вода – карбамід – діоксид сірки ( $H_2O - CO(NH_2)_2 - SO_2$ ) при 293 К методом Монте-Карло в напівемпіричному наближенні РМЗ.

Розчинений діоксид сірки у водних розчинах при  $pH < 4$  існує у вигляді рівноважних форм  $H_2O \cdot SO_2$ ,  $HSO_3^-$ ,  $S_2O_5^{2-}$ . Крім того, іону  $HSO_3^-$  властива бісульфіт-гідросульфатна таутомерія (O-H і S-H ізомері). Згідно з даними [31], протонування карбаміду (Ur) йде як по атому O, так і по атому N з утворенням  $\{(NH_2)_2COH\}^+$  ( $UrOH^+$ ) і  $\{NH_2CONH_3\}^+$  ( $UrNH^+$ ) відповідно. Враховуючи вище сказане нами, запропоновано структури Ia-в і IIa-б, які описують комплекси молекулярного типу, а також структури IIIa-г і IVa-б, які описують міжіонне комплексоутворення.

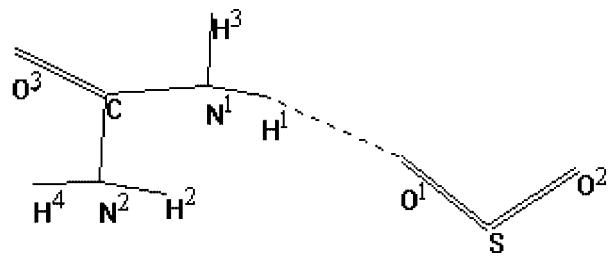
З метою одержання більш достовірної інформації про комплексоутворення в досліджуваній системі нами були проведені квантовохімічні розрахунки можливих, на наш погляд, форм Ia-в, IIa-б, IIIa-г і IVa-б К методом Монте-Карло у напівемпіричному наближенні РМЗ (табл. 3.10). Дані квантовохімічних розрахунків при 293 К представлени в табл. 2–10.

Відповідно до розрахунків, отриманих у даній роботі (табл. 3.11), таутомерна рівновага "бісульфіт  $\rightleftharpoons$  гідросульфат" зрушена в бік утворення іонів  $HOSO_3^-$ , що погоджується з експериментальними, отриманими за допомогою методу  $^{17}O$  ЯМР [32, 33], і теоретичними даними [17, 34].

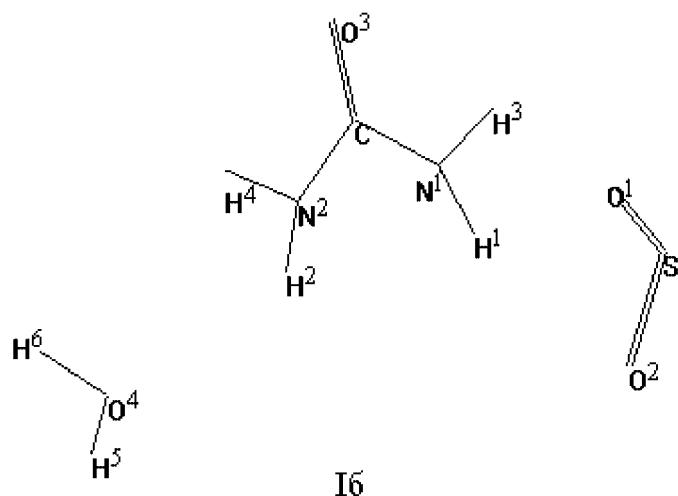
Крім того, встановлено (табл. 2 і 10), що йонні асоціати IIIa та IIIb, до складу яких входять бісульфіт-іони, стабільніші, ніж асоціати IIIb і IIIg, що містять гідросульфат-іони.

Аналізуючи дані, представлені в табл. 2, необхідно відзначити, що протонізація карбаміду легше йде по атому O, ніж по атому N, що погоджується з експериментальними та розрахунковими даними [35, 36]. Однак ймовірність перебігу реакцій комплексоутворення, в яких беруть участь іони  $UrNH^+$ , вища, ніж для реакцій за участию іонів  $UrOH^+$  (табл. 10).

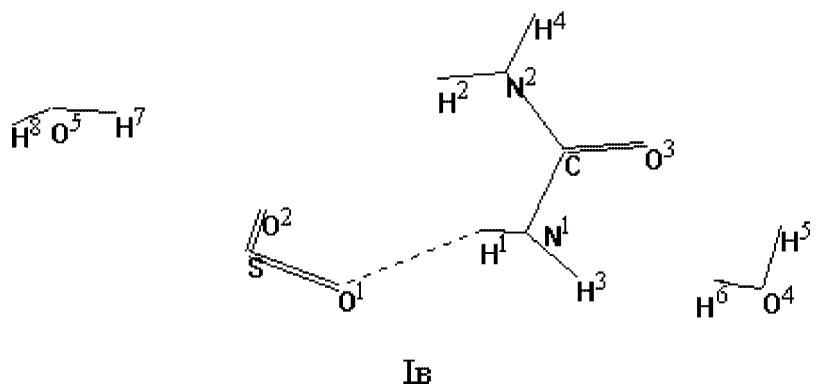
Згідно з отриманими даними, утворення аддуктів (табл. 2, 10) супроводжується виграшем повної енергії системи. Підвищена стійкість комплексів, імовірно, зумовлена як утворенням водневих зв'язків (табл. 3–9), так і поляризаційними взаємодіями [37].



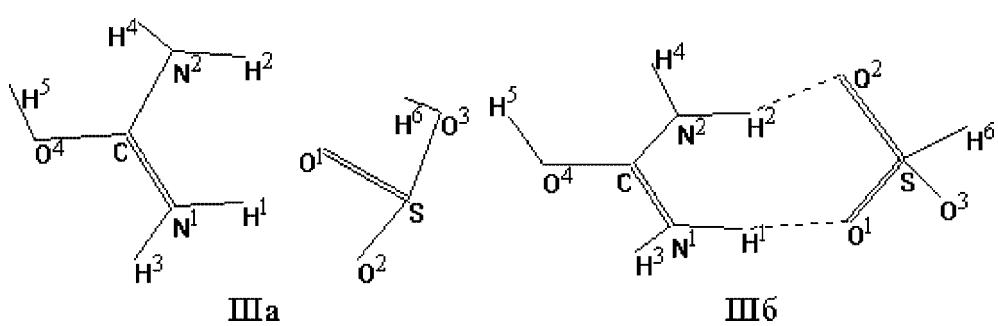
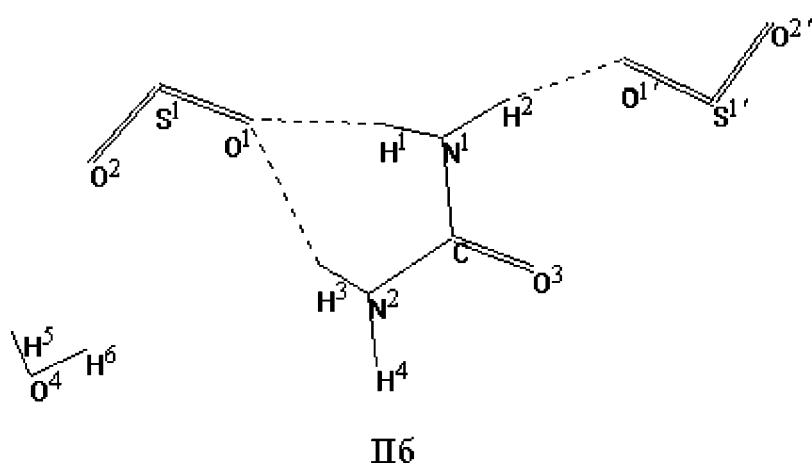
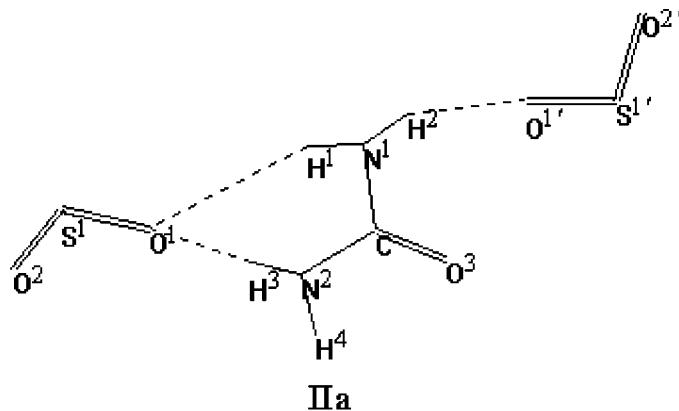
Ia

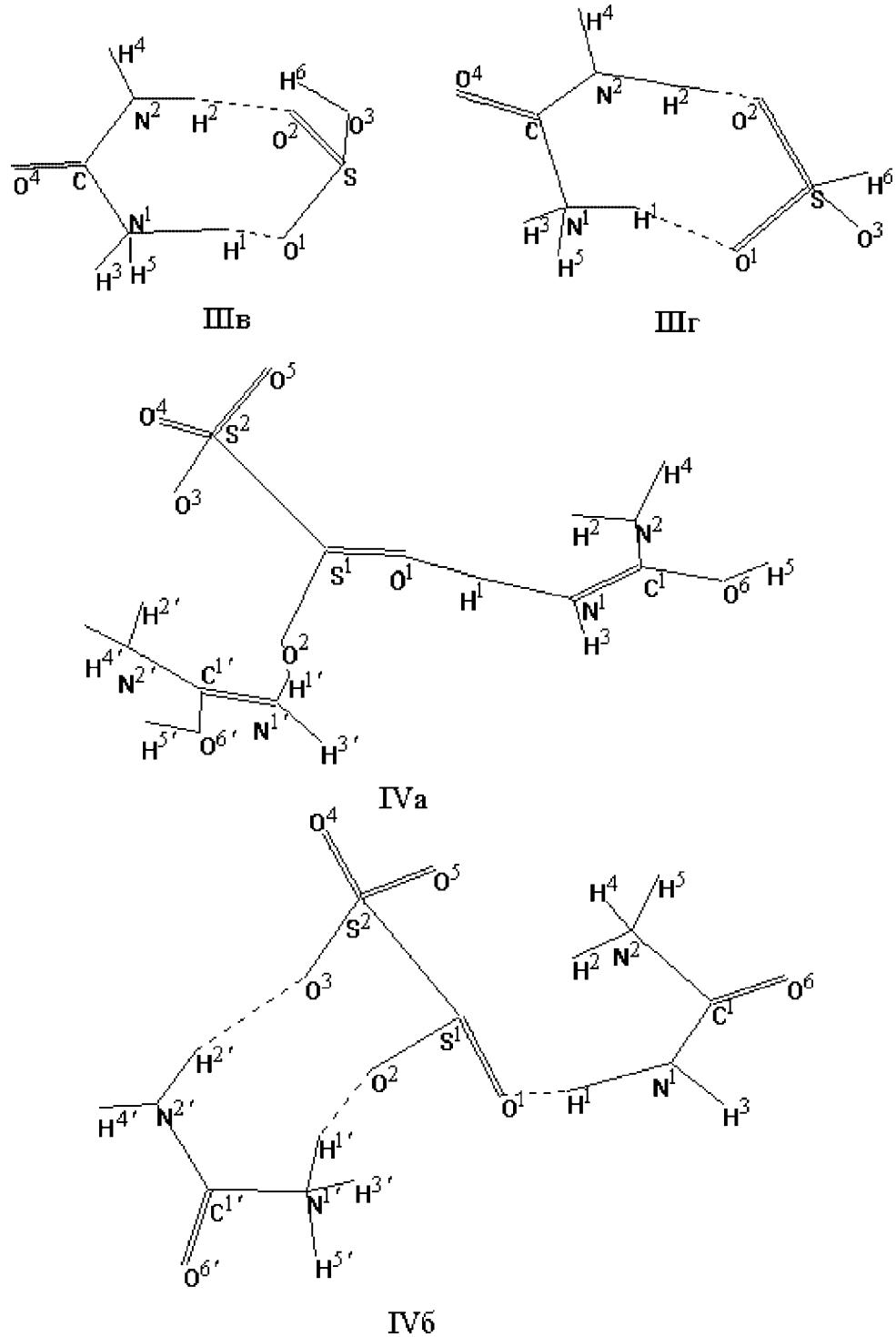


I6



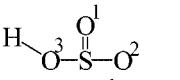
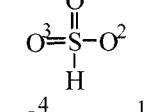
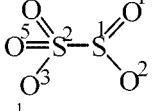
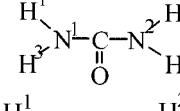
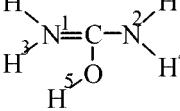
Ib





Таблиця 2

**Розрахункові значення теплот утворення, повних енергій, градієнтів, дипольних моментів та енергій переходу з вищої зайнятої (ВЗМО) на нижчу вільну молекулярну орбіталь (НВМО) молекул та йонів, а також їх комплексів**

Молекули, іони, їх асоціати	Теплота утворення ккал·моль <sup>-1</sup>	Повна енергія, ккал·моль <sup>-1</sup>	Градієнт, ккал·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup>	Дипольний момент, Д	Енергія, эВ		
					ВЗМО	НВМО	$\Delta(\text{HBMO}-\text{B3MO})$
SO <sub>2</sub>	-50,7	-17811,9	3,32	3,694	-10,6058	-1,5687	9,0371
H <sub>2</sub> O	-53,1	-7492,3	10,68	1,725	-12,2863	3,9026	16,1889
SO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-104,1	-25304,5	16,53	3,345	-10,6603	-1,4526	9,2077
 (HOSO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-164,2	-25011,0	20,07	3,206	-3,4540	6,6248	10,0788
 (HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	-157,8	-25004,6	13,04	2,982	-5,0871	6,4416	11,5287
 (S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )	-164,1	-42418,6	14,74	3,453	1,0778	7,7974	6,7196
 (Ur)	-42,4	-18420,2	19,02	3,312	-10,2243	0,9612	11,1855
 (UrOH <sup>+</sup> )	125,3	-18606,1	26,69	2,123	-15,5152	-5,6725	9,8427

Закінчення таблиці 2

Молекули, іони, іх асонації	$\text{H}_1^{\text{N}}\text{---C}^{\text{H}}=\text{N}^{\text{H}}_2\text{---O}^{\text{H}}_4$	Теплота утворення ккал/моль <sup>-1</sup>	Повна енергія, ккал/моль <sup>-1</sup>	Градієнт, ккал/моль <sup>-1</sup> . град <sup>-1</sup>	Енергія, эВ			
					Дипольний момент, Д	B3MO	NBMO	$\Delta(\text{НВМО-ВЗМО})$
Ia	$(\text{UrNH}^+)$	133,0	-18598,4	21,78	6,176	-15,7374	-5,6186	10,1188
Іб		-92,4	-36231,4	23,98	6,204	-9,7374	-1,7064	8,0310
Ів		-148,2	-43726,5	23,16	4,701	-9,7663	-1,7454	8,0209
ІІа		-204,9	-51222,3	15,52	6,355	-9,8175	-2,1031	7,7144
ІІб		-144,4	-54044,6	16,42	4,585	-9,3596	-1,8772	7,4824
ІІІа		-198,8	-61538,2	16,71	4,138	-9,2875	-2,2670	7,0205
ІІІб		-157,7	-43736,0	16,93	8,298	-8,5879	-0,8962	7,6917
ІІІв		-147,6	-43725,9	14,19	8,090	-9,9462	-0,6218	9,3244
ІІІІа		-180,6	-43758,8	20,50	1,989	-10,1094	0,0549	10,1643
ІІІІб		-146,0	-43724,3	23,60	7,062	-9,8733	-0,7605	9,1128
ІІІІв		-233,3	-79950,6	18,94	10,014	-7,7184	-0,7546	6,9638
ІVа		-229,8	-79947,1	22,90	6,397	-7,8714	-0,7505	7,1209

Таблиця 3

**Результати квантовохімічного розрахунку молекул діоксиду сірки та води методом Монте-Карло в напівемпіричному наближенні РМЗ**

	$SO_2$					$H_2O$				
	S-O	S-O	S	O	O	H-O	H-O	O	H	H
Ізольовані молекули	1,45	1,45	1,286	-0,643	-0,643	0,97	0,95	-0,367	0,184	0,183
$SO_2 \cdot H_2O$	1,45	1,41	1,327	-0,670	-0,656	0,93	0,92	-0,374	0,196	0,176

Таблиця 4

**Геометричні та електронні характеристики оксианіонів сірки**

Параметр	Межатомна відстань, Å			Параметр	Заряд на атомі, од. зар.		
	$HOSO_2^-$	$HSO_3^-$	$S_2O_5^{2-}$		$HOSO_2^-$	$HSO_3^-$	$S_2O_5^{2-}$
$S-O^1$	1,55	1,56	1,55	$S^1$	1,163	2,283	0,729
$S-O^2$	1,55	1,50	1,58	$S^2$	-	-	1,781
$S-O^3$	1,71	1,49	1,54	$O^1$	-0,870	-0,962	-0,846
$O-H$	0,95	-	-	$O^2$	-0,871	-0,983	-0,845
$S-H$	-	1,35	-	$O^3$	-0,606	-0,985	-0,922
$S^1-S^2$	-	-	2,51	$O^4$	-	-	-0,948
$S-O^4$	-	-	1,55	$O^5$	-	-	-0,949
$S-O^5$	-	-	1,51	H	0,185	-0,353	-

Таблиця 5

**Геометричні та електронні характеристики молекули карбаміду ( $Ur$ ) та йонів уронію ( $UrOH^+$  і  $UrNH^+$ )**

Параметр	Міжатомна відстань, Å			Параметр	Заряд на атомі, од. зар.		
	$Ur$	$UrOH^+$	$UrNH^+$		$Ur$	$UrOH^+$	$UrNH^+$
C—O	1,23	1,32	1,19	O	-0,394	-0,177	-0,231
C—N <sup>1</sup>	1,43	1,37	1,56	C	0,170	0,090	0,056
C—N <sup>2</sup>	1,43	1,39	1,39	N <sup>1</sup>	0,003	0,232	0,729
N <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	1,00	1,01	0,96	N <sup>2</sup>	0,002	0,180	0,139
N <sup>1</sup> —H <sup>3</sup>	1,00	1,02	0,98	H <sup>1</sup>	0,046	0,096	0,033
N <sup>2</sup> —H <sup>2</sup>	1,00	0,99	0,99	H <sup>2</sup>	0,046	0,089	0,068
N <sup>2</sup> —H <sup>4</sup>	1,00	0,96	1,00	H <sup>3</sup>	0,063	0,122	0,065
O—H <sup>5</sup>	-	0,90	-	H <sup>4</sup>	0,063	0,101	0,112
N <sup>1</sup> —H <sup>5</sup>	-	-	0,99	H <sup>5</sup>	-	0,266	0,029

Таблиця 6  
**Геометричні та електронні характеристики молекулярних комплексів Ia – Ib**

Параметр	Міжатомна відстань, Å			Параметр	Заряд на атомі, од. зар.		
	Ia	Iб	Iв		Ia	Iб	Iв
S—O <sup>1</sup>	1,38	1,42	1,44	S	1,345	1,335	1,291
S—O <sup>2</sup>	1,47	1,43	1,49	O <sup>1</sup>	-0,691	-0,674	-0,631
C—O <sup>3</sup>	1,21	1,21	1,23	O <sup>2</sup>	-0,653	-0,661	-0,657
C—N <sup>1</sup>	1,43	1,42	1,42	O <sup>3</sup>	-0,381	-0,391	-0,448
C—N <sup>2</sup>	1,48	1,46	1,41	C	0,167	0,187	0,190
N <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	0,97	1,02	0,94	N <sup>1</sup>	0,038	-0,027	0,021
N <sup>1</sup> —H <sup>3</sup>	0,98	0,98	0,98	N <sup>2</sup>	-0,025	-0,007	-0,015
N <sup>2</sup> —H <sup>2</sup>	0,98	1,01	1,02	H <sup>1</sup>	0,049	0,067	0,064
N <sup>2</sup> —H <sup>4</sup>	0,97	0,98	0,99	H <sup>2</sup>	0,045	0,064	0,069
O <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	2,67	2,98	2,72	H <sup>3</sup>	0,052	0,064	0,058
O <sup>4</sup> —H <sup>5</sup>	-	0,90	0,95	H <sup>4</sup>	0,055	0,040	0,065
O <sup>4</sup> —H <sup>6</sup>	-	0,94	0,94	O <sup>4</sup>	-	-0,348	-0,393
O <sup>4</sup> —H <sup>3</sup>	-	2,60	-	H <sup>5</sup>	-	0,177	0,191
O <sup>5</sup> —H <sup>7</sup>	-	-	0,95	H <sup>6</sup>	-	0,172	0,198
O <sup>5</sup> —H <sup>8</sup>	-	-	0,95	O <sup>5</sup>	-	-	-0,368
O <sup>2</sup> —H <sup>7</sup>	-	-	2,56	H <sup>7</sup>	-	-	0,187
O <sup>3</sup> —H <sup>5</sup>	-	-	2,70	H <sup>8</sup>	-	-	0,179
O <sup>3</sup> —H <sup>6</sup>	-	-	2,39				

Таблиця 7  
**Геометричні та електронні характеристики молекулярних комплексів IIa – IIб**

Параметр	Міжатомна відстань, Å		Параметр	Заряд на атомі, од. зар.	
	IIa	IIб		IIa	IIб
S <sup>1</sup> —O <sup>1</sup>	1,45	1,46	S <sup>1</sup>	1,294	1,304
S <sup>1</sup> —O <sup>2</sup>	1,46	1,46	O <sup>1</sup>	-0,664	-0,654
S <sup>1'</sup> —O <sup>1'</sup>	1,45	1,48	O <sup>2</sup>	-0,629	-0,646
S <sup>1'</sup> —O <sup>2'</sup>	1,46	1,44	S <sup>1'</sup>	1,312	1,311
C—O <sup>3</sup>	1,23	1,22	O <sup>1'</sup>	-0,662	-0,658
C <sup>1</sup> —N <sup>1</sup>	1,47	1,43	O <sup>2'</sup>	-0,641	-0,631
C <sup>1</sup> —N <sup>2</sup>	1,41	1,43	C	0,179	0,199
N <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	1,03	1,00	O <sup>3</sup>	-0,438	-0,452

*Закінчення таблиці 7*

Параметр	Міжатомна відстань, Å		Параметр	Заряд на атомі, од. зар.	
	ІІа	ІІб		ІІа	ІІб
N <sup>1</sup> —H <sup>2</sup>	1,01	1,02	N <sup>1</sup>	-0,038	-0,088
N <sup>2</sup> —H <sup>3</sup>	0,95	1,01	N <sup>2</sup>	0,011	-0,020
N <sup>2</sup> —H <sup>4</sup>	1,01	1,06	H <sup>1</sup>	0,032	0,072
O <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	2,91	2,42	H <sup>2</sup>	0,107	0,145
O <sup>1</sup> —H <sup>3</sup>	2,59	2,69	H <sup>3</sup>	0,065	0,057
O <sup>1</sup> —H <sup>2</sup>	1,98	1,81	H <sup>4</sup>	0,072	0,064
O <sup>4</sup> —H <sup>5</sup>	-	0,97	O <sup>4</sup>	-	-0,357
O <sup>4</sup> —H <sup>6</sup>	-	0,93	H <sup>5</sup>	-	0,183
O <sup>2</sup> —H <sup>5</sup>	-	2,67	H <sup>6</sup>	-	0,173
O <sup>2</sup> —H <sup>6</sup>	-	2,83			

**Таблиця 8**  
**Геометричні та електронні характеристики йонних комплексів**  
**ІІа – ІІг**

Параметр	Міжатомна відстань, Å				Пара- метр	Заряд на атомі, од. зар.			
	ІІа	ІІб	ІІв	ІІг		ІІа	ІІб	ІІв	ІІг
S—O <sup>1</sup>	1,59	1,59	1,68	1,56	S	1,239	2,278	1,266	2,281
S—O <sup>2</sup>	1,58	1,59	1,57	1,58	O <sup>1</sup>	-0,896	-0,937	-0,550	-0,993
S—O <sup>3</sup>	1,72	1,48	1,68	1,54	O <sup>2</sup>	-0,834	-0,944	-0,768	-0,972
O <sup>3</sup> —H <sup>6</sup>	0,92	-	0,99	-	O <sup>3</sup>	-0,540	-0,902	-0,483	-0,870
S—H <sup>6</sup>	-	1,23	-	1,20	H <sup>6</sup>	0,207	-0,269	0,232	-0,282
C—O <sup>4</sup>	1,36	1,35	1,22	1,20	C	0,031	0,068	0,205	0,139
C—N <sup>1</sup>	1,33	1,33	1,45	1,55	N <sup>1</sup>	0,214	0,126	-0,078	0,506
C—N <sup>2</sup>	1,43	1,40	1,42	1,37	N <sup>2</sup>	-0,016	-0,003	-0,026	0,022
N <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	1,04	1,05	1,84	1,05	O <sup>4</sup>	-0,224	-0,253	-0,378	-0,352
N <sup>1</sup> —H <sup>3</sup>	1,02	0,99	1,00	0,96	H <sup>1</sup>	0,228	0,221	0,277	0,170
N <sup>1</sup> —H <sup>5</sup>	-	-	1,01	1,06	H <sup>2</sup>	0,201	0,208	0,151	0,182
N <sup>2</sup> —H <sup>2</sup>	1,07	1,04	1,01	1,04	H <sup>3</sup>	0,090	0,082	0,050	0,038
N <sup>2</sup> —H <sup>4</sup>	1,03	0,99	0,99	1,05	H <sup>4</sup>	0,064	0,087	0,043	0,093
O <sup>4</sup> —H <sup>5</sup>	0,94	0,95	-	-	H <sup>5</sup>	0,231	0,238	0,059	0,028
O <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	1,70	1,62	1,02	1,65					
O <sup>1</sup> —H <sup>2</sup>	1,81	-	-	-					
O <sup>2</sup> —H <sup>2</sup>	-	1,61	1,73	1,83					

Таблиця 9  
**Геометричні і електронні характеристики юонних комплексів  
**IV<sub>a</sub> – IV<sub>b</sub>****

Параметр	Міжатомна відстань, Å		Параметр	Заряд на атомі, од. зар.	
	IV <sub>a</sub>	IV <sub>b</sub>		IV <sub>a</sub>	IV <sub>b</sub>
S <sup>1</sup> —S <sup>2</sup>	2,75	2,70	S <sup>1</sup>	0,279	0,316
S <sup>1</sup> —O <sup>1</sup>	1,72	1,68	S <sup>2</sup>	2,402	2,519
S <sup>1</sup> —O <sup>2</sup>	1,64	1,61	O <sup>1</sup>	-0,501	-0,538
S <sup>2</sup> —O <sup>3</sup>	1,45	1,41	O <sup>2</sup>	-0,727	-0,724
S <sup>2</sup> —O <sup>4</sup>	1,41	1,39	O <sup>3</sup>	-0,918	-0,944
S <sup>2</sup> —O <sup>5</sup>	1,44	1,42	O <sup>4</sup>	-0,836	-0,834
C <sup>1</sup> —O <sup>6</sup>	1,33	1,22	O <sup>5</sup>	-0,841	-0,929
C <sup>1</sup> —N <sup>1</sup>	1,30	1,29	C <sup>1</sup>	0,064	0,193
C <sup>1</sup> —N <sup>2</sup>	1,38	1,53	N <sup>1</sup>	-0,226	-0,488
N <sup>1</sup> —H <sup>1</sup>	1,81	1,77	N <sup>2</sup>	0,046	0,588
N <sup>1</sup> —H <sup>3</sup>	0,98	1,03	O <sup>6</sup>	-0,264	-0,455
N <sup>2</sup> —H <sup>2</sup>	1,00	1,02	H <sup>1</sup>	0,256	0,287
N <sup>2</sup> —H <sup>4</sup>	1,00	1,01	H <sup>2</sup>	0,072	0,040
O <sup>6</sup> —H <sup>5</sup>	0,95	-	H <sup>3</sup>	0,101	0,105
N <sup>2</sup> —H <sup>5</sup>	-	1,04	H <sup>4</sup>	0,038	0,040
C <sup>1'</sup> —O <sup>6'</sup>	1,36	1,20	H <sup>5</sup>	0,214	0,022
C <sup>1'</sup> —N <sup>1'</sup>	1,31	1,50	C <sup>1'</sup>	0,019	0,119
C <sup>1'</sup> —N <sup>2'</sup>	1,40	1,41	N <sup>1'</sup>	0,176	0,475
N <sup>1'</sup> —H <sup>1'</sup>	1,05	1,10	N <sup>2'</sup>	0,143	0,043
N <sup>1'</sup> —H <sup>3'</sup>	0,99	1,01	O <sup>6'</sup>	-0,211	-0,337
N <sup>1'</sup> —H <sup>5'</sup>	-	0,99	H <sup>1'</sup>	0,210	0,194
N <sup>2'</sup> —H <sup>2'</sup>	0,96	0,98	H <sup>2'</sup>	0,148	0,134
N <sup>2'</sup> —H <sup>4'</sup>	0,99	1,06	H <sup>3'</sup>	0,079	0,063
O <sup>6'</sup> —H <sup>5'</sup>	0,94	-	H <sup>4'</sup>	0,052	0,073
O <sup>1'..H<sup>1</sup></sup>	0,93	0,94	H <sup>5'</sup>	0,227	0,039
O <sup>5'..H<sup>2</sup></sup>	-	2,61			
O <sup>2'..H<sup>1'</sup></sup>	1,64	1,58			
O <sup>3'..H<sup>2'</sup></sup>	2,18	1,86			

Таблиця 10

**Зміна розрахункових енергетичних характеристик реакцій ( $\Delta G_{293}^0$ )**

Реакція	$\Delta G_{293}^0$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
$Ur + SO_2 \rightleftharpoons Ia$	-0,16
$Ur + H_2O \cdot SO_2 \rightleftharpoons Ib$	-1,73
$Ur + H_2O + H_2O \cdot SO_2 \rightleftharpoons IIa$	-5,26
$Ur + 2SO_2 \rightleftharpoons IIb$	-2,29
$Ur + H_2O + 2SO_2 \rightleftharpoons IIIa$	-3,68
$UrOH^+ + HOSO_2^- \rightleftharpoons IIIb$	-118,87
$UrOH^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons IIIc$	-115,18
$UrNH^+ + HOSO_2^- \rightleftharpoons IIId$	-149,42
$UrNH^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons IIIe$	-121,23
$2UrOH^+ + S_2O_5^{2-} \rightleftharpoons IVa$	-319,86
$2UrNH^+ + S_2O_5^{2-} \rightleftharpoons IVb$	-331,73
$Ia + H_2O \rightleftharpoons Ib$	-2,80
$Ib + H_2O \rightleftharpoons IIb$	-3,53
$IIa + H_2O \rightleftharpoons IIb$	-1,39

Розрахунок ентальпії утворення передбачуваних сполук показує, що найбільш стійкі аддукти реалізуються при утворенні іонних комплексів IVa і IVb, що погоджується з експериментальними даними (табл. 2). Значення експериментально визначених констант стійкості лінійно корелюють з розрахованими методом РМЗ теплотами утворення комплексів Ib, IIb, IIa, IVa (значення  $r\beta$  узяті для системи  $SO_2\text{-}Ur\text{-}H_2O$ , в якій  $Q_{SO_2} = 7,5 \cdot 10^{-3}$  М).

$$\Delta H_{293}^0 = 7,2038 + 0,0852 \cdot r\beta; \quad R^2 = 0,976, \quad (1)$$

де  $r\beta = -\log\beta$ ,  $\beta$  — константа комплексоутворення,  $R$  — коефіцієнт достовірності апроксимації

Утворення міжмолекулярних комплексів Ia-в супроводжується зміною геометричних характеристик діоксиду сірки та перерозподілом зарядів на атомах та утворенням нових водневих зв'язків, довжина яких становить 2,39–2,98 Å (табл. 3, 5, 6). Однак довжини зв'язків у молекул карбаміду та води майже не змінюються та молекули в цілому залишаються електронейтральними, тобто утворення комплексних сполук Ia-в здійснюється за рахунок специфічних взаємодій, які згадувались вище.

Слід відзначити, що при утворенні сполук Па-б геометричні характеристики молекул карбаміду та  $\text{SO}_2$  майже не змінюються, проте спостерігається перерозподіл зарядів на атомах усередині молекул та утворення нових водневих зв'язків, довжина яких згідно з розрахунками дорівнює 1,81–2,97 Å (табл. 3, 5, 7). В сполуці ІІб на відміну від Па загальний заряд окремих молекул відмінний від нуля (загальний заряд молекули карбаміду дорівнює -0,023, а однієї з двох молекул діоксиду сірки сягає +0,022), що вказує на частковий донорно-акцепторний характер зв'язування.

Аналіз розрахункових даних, наведених в табл. 4, 5, 8, дає можливість стверджувати, що утворення іонних пар ІІІа-г супроводжується не тільки зміною геометрії іонів (окрім  $\text{HOSO}_2^-$  — іону в ІІІа), перерозподілом зарядів всередині іонів, та зміною їхнього загального заряду. При утворенні сполук ІІІа та ІІІб загальний заряд іону змінюється з -1 до -0,824 та -0,303 відповідно, що повністю компенсується перерозподілом зарядів в іонах карбамідію ( $\text{UrOH}^+$  та  $\text{UrNH}^+$  відповідно). Іон змінює свій заряд з -1 до -0,774 та -0,836 при утворенні іонних пар ІІІб, ІІІг з  $\text{UrOH}^+$  та  $\text{UrNH}^+$  іонами відповідно. Довжина утворених водневих сполук в іонних парах ІІІа-г становить 1,02–1,73 Å, що вказує на їх більшу міцність, ніж при утворенні міжмолекулярних комплексів Іа-в та Па-б.

Утворення іонних сполук IVa та IVb також супроводжується зміною геометричних характеристик окремих іонів та їхніх зарядів (табл. 4, 5, 9). Загальний заряд піросульфіт-іонів при комплексоутворенні їх з  $\text{UrOH}^+$  та  $\text{UrNH}^+$  іонами змінюється від -2 до -1,142 та -1,134 відповідно, що вказує на донорно-акцепторний характер взаємодії. В сполуці IVa два іони  $\text{UrOH}^+$  не рівноцінні, на що вказує відмінність їх загальних зарядів, які становлять 0,301 та 0,840. Подібний факт потрібно відзначити і для сполуки IVb (заряди іонів  $\text{UrNH}^+$  дорівнюють 0,332 та 0,802). Необхідно відзначити наявність міцних водневих зв'язків O···H (порядок згідно з розрахунками для деяких дорівнює ковалентному) в сполуках IVa та IVb, що, ймовірно веде до підвищення виграншу енергії при їх утворенні (табл. 10).

Аналіз довжин зв'язків і розподіл маллікеновських зарядів на атомах показав, що комплексоутворення супроводжується зміною електронних і геометричних характеристик окремих фрагментів сполук. Відповідно до розрахунків підвищена стабільність міжіонних комплексів зумовлена утворенням водневих зв'язків і переносом заряду від аніонів до протонізованих форм карбаміду (табл. 7, 8). Молекули води стабілізують комплекси за рахунок поляризаційних взаємодій. Комplexoутворення супроводжується істотним перерозподілом зарядів на атомах, що беруть участь в утворенні додаткових зв'язків. Це вказує на їхній донорно-акцепторний характер, тобто супермолекули Іа-в, Па-б і йон-іонні комплекси ІІІа-г, IVa-б можна представити як комплекси з переносом заряду.

Таким чином напівемпіричними методами розраховано рівноваги в системі карбамід – діоксид сірки – вода з використанням методу Мон-

те-Карло. Встановлено, що в ній існує можливість утворення міжмолекулярних комплексів та іонних пар, що супроводжується перерозподілом зарядів на атомах та зміною геометрії окремих фрагментів. Метод РМЗ рекомендується для параметризації подібних систем, так як він на відміну від інших методів адекватно описує електронні структури  $H_2O \cdot SO_2$  та  $S_2O_5^{2-}$ , які присутні у водних розчинах діоксиду сірки.

## **Література**

1. Дженкс В. П. Катализ в химии и энзимологии. — М.: Мир, 1972. — 467 с.
2. Vanzi F., Madan B., Sharp K. Effect of the Protein Denaturants Urea and Guanidinium on Water Structure: A Structural and Thermodynamic Study // J. Am.Chem.Soc. — 1998. — V. 120, № 41. — P. 10748–10753.
3. Никитин В. И., Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2000. — Т. 43, № 2. — С. 14–16.
4. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. pH-метрическое исследование процесса сорбции диоксида серы 0,1 М раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2001. — Т. 44, № 6. — С. 42–44.
5. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76, № 4. — С. 533–537.
6. Охотникова О. П., Костоглод О. Б., Астрелін И. М., Князєв Ю. В. Механізм взаємодії сірчистого ангідріду з розчином карбаміду при очистці викидних газів тукових підприємств. // Сб. научн. тр. Международной научно-технической конференции "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ". — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 156–159.
7. Хома Р. Є. Кислотно-основні взаємодії діоксиду сірки з амідами у водних розчинах // Тези доповідей "VI Конференції молодих вчених та студентів-хіміків Південного регіону України". — Одеса, 2003. — С. 2.
8. Никитин В. И., Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Комплексообразование диоксида серы с амидами в водных растворах // Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конф. по коорд. химии. — Киев, 2003. — С. 321–322.
9. Хома Р. Є., Кокшарова Т. В., Гавриленко М. І., Нікітін В. І., Кірічук Т. І. Аміди, їх будова, фізико-хімічна характеристика, кислотно-основні властивості // Вісник ОНУ. — 2003. — Т. 8, № 7, серія "Хімія". — С. 72–92.
10. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем  $SO_2 - Am - H_2O$  для решения задач по очистке воздуха от  $SO_2$  // Вісник ОНУ. — 2003. — Т. 8, № 8, серія "Хімія". — С. 169–179.
11. Бурштейн К. Я. Хургин Ю. И. Квантохимическое изучение взаимодействия воды с мочевиной // Изв. АН. СССР. Сер. хим. — 1984. — № 9. С. 2044–2048.
12. Девятков. Н.Д., Бецкий О. В., Завизион В. А., Кудряшова В. А., Хургин Ю. И. Поглощение электромагнитного излучения ММ-диапазона длин волн и отрицательная гидратация в водных растворах мочевины // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 264, № 6. — С. 1409–1411.
13. Хургин Ю. И., Кудряшова В. А., Завизион В. А. Исследование молекулярных взаимодействий в растворах методом миллиметровой спектроскопии. Сообщение 4. Отрицательная и положительная гидратация в водных растворах мочевины // Изв. АН. СССР. Сер. хим. — 1990. — № 2. С. 314–320.
14. Самолов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — С. 173.
15. Smith A., Vincent M. A., Hillier I. H. Mechanism of Acidic Dissociation in Water Clusters: Electronic Structure Studies of  $(H_2O)_n HX$  ( $n = 4, 7$ ;  $X = OH, F, HS, HSO_3, OOSO_2H, OOH \cdot SO_2$ ) // J. Phys. Chem. A. — 1999. — V. 103. — N 8. — P. 1132–1139.

16. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш.шк., 1998. — 743 с.
17. Li W.-K., McKee M. L. Theoretical study of OH and H<sub>2</sub>O addition to SO<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. A. — 1997. — V. 101. — N 50. — P. 9778–9782.
18. Bishenden E., Donaldson D. J. Ab initio study of SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102. — N 24. — P. 4638–4642.
19. Хома Р. Є., Нікітін В. І., Сохраненко Г. П., Гавриленко М. І. Кислотно-основні взаємодії SO<sub>2</sub> з водними розчинами азотвмісних сполук // Вісник ОНУ. — 2002. — Т. 6, № 8, серія "Хімія". — С. 176–192.
20. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. — М.: Химия, 1989. — 256 с.
21. Нурахметов Н. Н., Омарова Р. А., Оспанов Х. К. Синтез и свойства соединений ацетамида и некоторых его аналогов с неорганическими кислотами // Коорд. химия. — 2002. — Т. 28, № 4. — С. 290–297.
22. Левина Э. Я., Зверев В. В., Кубардин А. М. Квантовохимическое исследование непредельных шестичленных гетероциклов. 1. Пространственное и электронное строение 1,2-дигидро-1,2-азофосфорана // Журн. общей химии. — 2001. — Т. 71, № 3. — С. 479–485.
23. Алифанова Е. Н., Калниньш К. К., Чудаков П. В., Каминский А. Я., Куценко А. Д., Гитис С. С. Электронное строение и структура ионных пар анионных s-аддуктов полинитроаренов с ацетонат-ионом // Журн. общей химии. — 2001. — Т. 71, № 2. — С. 300–309.
24. Макаров С. В., Кудрик Е. В., Любимцев А. В., Стулов Д. М. Влияние специфической сольватации на электронное и геометрическое строение диоксида тиомочевины // Журн. общей химии. — 2000. — Т. 70, № 9. — С. 1488–1491.
25. Квантово-химические методы расчета молекул / Под ред. Ю. А. Устинюка. М.: Химия, 1980. — 265 с.
26. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир., 1990. — 383 с.
27. Романенко С. А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV). // Дис. к. х. н. — Ленинград, 1986. 138 с.
28. Huss A. J., Eckert C. A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. — 1977. — Vol. 81. — № 24. — P. 2268–2270.
29. Ермаков А. Н., Поскребышев Г. А., Пурмаль А. П. Окисление сульфита — современное состояние проблемы // Кинетика и катализ. — 1997. — Т. 38, № 3. — С. 325–338.
30. Connick R. E., Tam T. M., von Deuster E. Equilibrium constant for the dimerization of bisulfite ion to form S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> // Inorg. Chem. — 1982. — V. 21, № 1 P. 103–107. Ганюшин Л. А. Электронодонорные свойства соединений, имеющих несколько реакционных центров. Дис.... канд. хим. наук. М., 1981. — 163 с.
31. Ганюшин Л. А. Электронодонорные свойства соединений, имеющих несколько реакционных центров. Дис.... канд. хим. наук. М., 1981. 163 с.
32. Horner D. A., Connick R. E. Equilibrium quotient for the isomerizatoin of the bisulfite ion from HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> to SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup> // Inorg. Chem. — 1986. — V. 25, № 14. — P. 2414–2417.
33. Horner D. A. Kinetics of Oxygen Exchange between the Two Isomers of Bisulfite Ion, Disulfite Ion (S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>), and Water As Studies by Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy / / Inorg. Chem. — 2003. — V. 42, N. 6. — P. 1884–1894.
34. Stromberg A., Gropen O., Wahlgren U., Lindqvist O. Ab initio calculations on the sulfite ion, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, and hydrogen sulfite ion HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> or SO<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> // Inorg. Chem. — 1983. — V. 22, № 7. — P. 1129–1133.
35. Розен А. М., Клименко Н. М., Крупнов Б. В. Электронная структура амидов карбоновых кислот // Журн. физ. химии. — 1989. — Т. 33, № 5. — С. 1239–1248.
36. Губин А. И., Буранбаев М. Ж., Нурахметов Н. Н., Суюндикова Ф. О., Тащенов А. Кристаллическая и молекулярная структура карбамида с гексафторкремневой кислотой состава 2 : 1 // Кристаллография. — 1988. — Т. 33, № 2. — С. 509–510.
37. Омарова Р. А. Научные основы оценки реакционной способности алкиламидов при взаимодействии с неорганическими кислотами и перспективы практического использования новых алкиламидкислот // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — Алматы, 2001. 47 с.

**Р. Е. Хома, М. И. Гавриленко, В. И. Никитин**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ДИОКСИДА СЕРЫ С КАРБАМИДОМ В ВОДЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-  
КАРЛО**

**Резюме**

Методом Монте-Карло изучено комплексообразование в системе вода – карбамид – диоксид серы при 293 К. Сделан вывод о возможности образования как межмолекулярных комплексов, так и ионных пар и проанализированы изменения в геометрии и зарядах на атомах при комплексообразовании. Показано, что параметризация методом РМ3 более реально описывает электронные структуры  $SO_2$  в водных растворах, чем другие полуэмпирические методы.

**Ключевые слова:** диоксид серы, карбамид, вода, метод Монте-Карло.

**R. E. Khoma, M. I. Gavrilenko, V. I. Nikitin**

Odessa I.I. Mechnikov National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SEMIEMPIRICAL RESEARCHES OF INTERACTION OF SULFUR  
DIOXIDE WITH UREA IN WATER BY MONTE-CARLO METHOD**

**Summary**

Complex formation in system water – urea – sulfur dioxide at 293 K has been investigated by Monte-Carlo method. The conclusion about opportunity of formation intermolecular complexes as well as ion pairs has been made, and the changes in geometry and charges on atoms at complex formation have been analysed. It is shown, that parametrization by PM3 method described electronic structures  $SO_2$  in water solutions more substantially, than other semiempirical methods.

**Keywords:** sulfur dioxide, urea, water, method Monte-Carlo.

УДК 543.552:543.34::546.16:543.3

**С. В. Топоров, О. М. Чеботарьов, Ю. Ю. Бахмутська**Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
Кафедра аналітичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## НЕПРЯМЕ ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРИД-ІОНІВ У ВОДАХ

На основі порівняльного вивчення процесів відновлення іонів кадмію (II) та різноманітних перетворень за участю фторид-іонів та комплексонатів алюмінію і кадмію в водних та водно-органічних розчинах показано можливість чутливого визначення фторидів. Розроблено методику непрямого полярографічного аналізу вод різної природи на вміст фторид-іонів.

**Ключові слова:** води, фторид-іони, визначення, полярографія.

У зв'язку з посиленням забруднення навколошнього середовища, води різної природи в наш час є важливими об'єктами аналізу. Значні труднощі мають місце при визначенні фторидів. Особливо це відноситься до аналізу питної води, питомої води електростанцій, а також мінеральних та стічних вод. Найбільше поширення знайшли фотометричні методи, які використовують після попередньої відгонки фторидів [1,2]. Ефективним для аналізу природних вод є потенціометричний метод з іоноселективним електродом [3,4], але він не може бути застосованим для стічних вод. Вольтамперометричні методи, наприклад полярографія, які характерізуються високою селективністю, мало поширені в аналізі вод.

### Матеріали, об'єкти та методи дослідження

В роботі використано хімічні препарати, диполярні апротонні розчинники (ДАР) марки х. ч., харчова желатина, вода дистильована.

Об'єктами аналізу були чисті розчини фториду натрію з концентрацією від 0,4 до 1,25 мг F/л, водопровідна вода південного та північного районів м. Одеси, мінеральні води зі свердловин, які досліджували співробітники Одеського НДІ курортології та медичної реабілітації.

Полярографічні дослідження проводили за допомогою полярографа марки ППТ-1 з аналітичною чутливістю за кадмієм, рівною  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, при відтворюваності з середнім відносним відхиленням не більше 25 % (класичний режим). Застосовували звичайний ртутно-крапельний мікроелектрод відносно донної ртуті та таст-регистрацію. Запис полярограм здійснювали за допомогою електронного автоматичного самопишучого потенціометра марки КСП-4.

Контроль значень pH розчинів здійснювали з використанням іоно-міру марки І-130 зі скляним вимірювальним електродом марки ЕСЛ-43-07 та з порівняльним електродом марки ЭВЛ-1.

Вимірювання активності фторид-іонів проводили з фторид-селективним електродом марки ЙОНІКС III 80 з діапазоном лінійчатості електродної функції від 0,5 до 6,0 pF в робочому інтервалі температур від +5 до +60 °C.

### **Результати досліджень**

Про можливість непрямого полярографічного визначення фторидів було повідомлено в роботі [5]. Сутність розробленого методу пояснює схема перетворень, яка наведена нижче.

Хімічні процеси:

1.  $\text{Al}^{3+} + \text{HY}^{3-} > \text{AlY}^- + \text{H}^+$ ;
2.  $\text{AlY}^- + \text{H}^+ + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{AlF}_6]^{3-} + \text{HY}^{3-}$ ;
3.  $\text{Cd}^{2+} + \text{HY}^{3-} \rightarrow \text{CdY}^{2-} + \text{H}^+$ ;

Електрохімічні процеси:

4.  $\text{Cd}^{2+} + \text{Hg}^o + 2e \rightarrow \text{Cd}^o(\text{Hg})$  або  $\text{CdY}^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{Hg}^o \rightarrow \text{Cd}^o(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  
де:  $\text{HY}^{3-}$  — аніон комплексону III.

Зниження висоти полярографічної хвилі відновлення іонів кадмію ( $h_{\text{Cd}}$ ) або зростання  $\Delta h_{\text{Cd}} = h_{\text{хол}} - h_{\text{Cd}}$  пропорційно концентрації фторидів в розчині, що аналізують (де  $h_{\text{хол}}$  — висота хвилі розчину, якій не містить фторид-іонів).

В роботах [6, 7] знайдено оптимальні умови проведення процесів, досліджено вплив природи й концентрації аніонів ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) фонового електроліту та комплексоутворюючих реагентів, а також pH на значення потенціалу напівхвилі ( $E_{1/2}$ ) і висоту хвилі ( $h_{\text{Cd}}$ ) відновлення іонів кадмію (II) на краплюючому ртутному електроді в класичному режимі. Проведено порівняльне вивчення процесів в водному і водно-органічному середовищі: у якості неводних використовували ДАР — ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамід, ацетонітрил.

Вивчення впливу значень pH розчинів показало, що в водному середовищі сталі значення потенціалу напівхвилі та висоти хвилі можливо отримати у присутності тиоціанат-іонів в діапазоні pH 1–9, а в розчині який містить 20–60% ДМСО сталі результати спостерігаються при pH 7–10.

Вивчена мішаюча дія деяких компонентів, які можуть бути присутні в зразках, що аналізують. Встановлено, що не заважають визначення фторидів (моль/л): аніони  $\text{SCN}^- (<2)$ ,  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^- (<0,5)$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^- (<0,3)$ ,  $\text{ClO}_4^- (<0,04)$  і заважають  $\text{SO}_4^{2-} (>0,3)$ , небажано присутність  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , аміаку при 10-кратному перевільшенні концентрації іонів  $\text{Cd}^{2+}$ , а також іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Zr}^{4+} (>2 \cdot 10^{-3})$ .

За результатами проведених досліджень розроблено методику непрямого полярографічного визначення фторид-іонів, яку використову-

вали для аналізу водопровідної води та деяких зразків мінеральної води, макровміст яких міститься в табл. 1.

Таблиця 1  
Макровміст мінеральних вод\*, що аналізували (мг/л)

№ проби	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Сума, мг/л
370	0,02	0,42	0,47	0,02	0,005	0,002	0,48	1,43
376	-	0,37	0,67	0,34	0,15	0,09	0,39	2,01
475	0,01	0,10	0,75	1,63	0,48	0,21	0,39	3,58
476	-	0,24	1,06	2,76	0,66	0,39	0,61	5,73
478	-	0,38	0,18	0,40	0,10	0,04	0,26	1,35
519	-	-	-	-	-	-	-	0,13
552	-	-	-	-	-	-	-	0,31
553	-	-	-	-	-	-	-	3,77
36	-	0,39	10,1	1,65	0,77	0,46	5,78	19,26

\* Мінеральні води відібрані співробітниками Одеського НДІ курортології та медичної реабілітації

Дані аналізу вод на вміст фторид-іонів та результати їх статистичної обробки приведено в табл. 2.

Відносна помилка визначення фторид-іонів запропонованим непрямим полянографічним методом не перевіщує 6 % для інтервалу концентрацій від 0,3 до 1,7 мг F/л. Результати статистичної обробки свідчать про те, що дані з визначення фторид-іонів не виходять за межі довірчого інтервалу, що дає можливість констатувати задовільну збіжність отриманих даних та відсутність систематичної помилки. Правильність результатів аналізу підтверджена за допомогою незалежного методу прямої потенціометрії з фторид-селективним електродом.

Розроблена методика, в порівнянні з відомими фотометричними методами, дозволяє проводити визначення фторид-іонів у широкому інтервалі концентрацій без тривалої попередньої відгонки фтороводню, а також не вимагає ретельного градуування іономеру за стандартними розчинами фториду натрію при визначенні за потенціометричним методом з фторид-селективним електродом.

Отримані дані свідчать про те, що рівень вмісту фторид-іонів в зразках вод, що аналізували, не перевіщує ГДК, які встановлено для питної води [8].

Таблиця 2

## Результати аналізу та їх математична обробка

№ п/п	Об'єкт	Знайдено F, мг/л						
		Розробленим методом			З іон-селективним електродом			
		$x_i$	$x_{cp} \pm \Delta x$	Sr	$x_i$	$x_{cp} \pm \Delta x$	Sr	
1	Розчини NaF	0,40; 0,38; 0,42	0,40±0,05	0,05	0,42; 0,40; 0,44	0,42±0,04	0,04	
		0,59; 0,61; 0,62	0,61±0,04	0,03	0,60; 0,59; 0,57	0,59±0,03	0,03	
		1,21; 1,24; 1,26	1,24±0,06	0,02	1,24; 1,21; 1,20	1,22±0,04	0,03	
2	Водопровідна вода	1,48; 1,50; 1,51	1,50±0,04	0,01	1,55; 1,52; 1,51	1,53±0,05	0,02	
		0,39; 0,42; 0,44	0,42±0,06	0,06	0,43; 0,44; 0,42	0,43±0,03	0,02	
3	Мінеральні води							
		проба № 36	0,51; 0,52; 0,49	0,51±0,04	0,03	0,48; 0,50; 0,52	0,50±0,05	0,04
		проба № 370	0,58; 0,60; 0,61	0,60±0,04	0,03	0,60; 0,62; 0,59	0,60±0,04	0,04
		проба № 475	0,60; 0,60; 0,63	0,62±0,04	0,03	0,63; 0,61; 0,58	0,61±0,06	0,04
		проба № 476	0,49; 0,50; 0,53	0,57±0,05	0,04	0,50; 0,48; 0,51	0,50±0,04	0,03
		проба № 478	0,27; 0,26; 0,29	0,27±0,04	0,06	0,27; 0,28; 0,29	0,28±0,03	0,04
		проба № 333	1,64; 1,67; 1,69	1,67±0,06	0,02	1,63; 1,65; 1,68	1,65±0,06	0,02

## **Література**

1. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия, 1971. — 375 с.
2. Дмитриев М. Т., Казнина П. И., Пинигина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде / Справочник. -М.: Химия, 1989. — 368 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. проф. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 541 с.
4. Керейчук А. С., Леханова О. Г. Определение малых концентраций хлорида и фторида с помощью ионоселективных электродов // Ж.анал.химии. 1987. — 42, — № 8, С. 1461–1466.
5. Топоров С. В., Чеботарев А. Н., Осадчий Л. Т. О возможности косвенного полярографического определения фторид-ионов в воде // Тез.докл. III Всеросс. конф. "ЕКОАНАЛИТИКА 98. Анализ объектов окружающей среды". — Краснодар, 1998. — С. 417–418.
6. Топоров С. В., Чеботарев О. М., Осадчий Л. Т. Дослідження впливу полярографічного фону та комплексоутворюючих реагентів на відновлення іонів кадмію у водних і водно-органических розчинах // Тез доп. Всеукр. конф. з аналіт хімії. — Ужгород, 1998. — С. 150.
7. Топоров С. В., Чеботарев А. Н. Влияние состава полярографического фона на восстановление ионов кадмия в водных и водно-органических средах // Вопросы химии и химич.-технологии. — 1999. — № 1. — С. 330–331.
8. Вода питьевая. Методы анализа / Сборник. — М.: Издательство стандартов, 1984. — 240 с.

**С. В. Топоров, А. Н. Чеботарев, Ю. Ю. Бахмутская**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Кафедра аналитической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

## **КОСВЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ В ВОДАХ**

### **Резюме**

Показана возможность чувствительного определения фторидов на основании сравнительного изучения процессов восстановления ионов кадмия (II) и разнообразных превращений с участием фторид-ионов и комплексонатов алюминия и кадмия в водных и водно-органических растворах. Разработана методика косвенного полярографического анализа вод различной природы

**Ключевые слова:** воды, фторид-ионы, определение, полярография.

**S. V. Toporov, A. N. Chebotaryov, J. J. Bahmutskaya**

Odessa National University, Department of analytical chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

## **POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN WATER SAMPLE**

### **Summary**

The research demonstrates the possibility of sensible determination of the fluoride through the study of the Cd (II) ions restoration processes and the complex aluminium and cadmium compounds in water and water-organic solutions. It presents the elaborated method for an indirect polarographic analysis of waters of different character.

**Keywords:** waters, fluoride, determination, polarographic.

УДК 661.185+675.87

**Л. М. Солдаткіна, В. В. Менчук, С. О. Левандовська**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна

## ФЛОТАЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ШКІРЯНОГО ПІДПРИЄМСТВА

Встановлені фізико-хімічні закономірності безреагентного та реагентного флотаційного очищенння стічних вод шкіряного виробництва. Визначена можливість використання в якості флотаційних реагентів аніонного (господарське мило), катіонного (хлорид моноалкіламонія) ПАР, коагулянта (сульфат алюмінія), флокулянта (поліакриламід). Показано, що найбільш ефективна реагентна флотація у разі очищенння стічних вод дубильної та фарбувально-жирувальної галереї за допомогою аніонного ПАР.

**Ключові слова:** флотація, стічні води, ПАР, коагулянт, флокулянт.

Характерною особливістю шкіряного виробництва є значна витрата води і, відповідно, утворення великих об'ємів висококонцентрованих, токсичних стічних вод [1]. Склад стоків залежить від особливостей технології, а також асортименту продукції шкіряного виробництва. Проте традиційними є забруднювачі біологічного ( волосся, шматочки шкіри, міздра, кров, жири та ін.) та хімічного (ПАР, барвники, фенол, сульфіди, хлориди, сульфати, дубителі та ін.) характеру, які можуть знаходитися в істинно-, колоїдно-розвчиненому або зависливому стані.

На сучасних шкіряних підприємствах для очищенння стічних вод застосовують механічні, хімічні та біологічні методи [2], але вони не завжди ефективні і економічно доцільні.

Перспективним як механічним, так і хімічним методом очищенння стічних вод шкіряних підприємств є флотація, відповідно, безреагентна та реагентна. Саме хімічний і фазово-дисперсний склад цих стічних вод створюють сприятливі умови для використання флотації. На жаль, широке впровадження флотаціонного методу в практику очищенння стічних вод стримується недостатнім його вивченням.

У даній роботі розглянуто результати досліджень, проведених з метою з'ясування основних фізико-хімічних закономірностей флотаціонного очищенння стічних вод ЗАТ "ВОЗКО".

Об'єктами дослідження були реальні стічні води, розділені на різні потоки: стоки дубильної, фарбувально-жирувальної та зольної галерей, а також загальний стік. Узагальнені показники досліджених стічних вод наведено в табл. 1.

Експерименти по флотаційному очищенню стічних вод проводили в лабораторних умовах на пневматичній флотаційній установці основним елементом якої була скляна колонка висотою 0,105 м і діаме-

тром 0,055 м. Повітря використовували як газову фазу та подавали його в колонку знизу крізь пористу пластинку (фільтр Шотта № 4). Об'єм стічної води в колонці дорівнював 25 см<sup>3</sup>, швидкість продуття повітря 25 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·хв, тривалість флотації 5 хв (за винятком окремо зазначених дослідів). Піну або пінку, що утворювалася на поверхні стічної води в процесі флотації, знімали механічно.

Таблиця 1  
Склад стічних вод ЗАТ "ВОЗКО"

Стічна вода	pH	XPK мг/дм <sup>3</sup>	Оксис- ність, мг/дм <sup>3</sup>	Твердість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Суль- фати, мг/дм <sup>3</sup>	Сухий залишок, мг/дм <sup>3</sup>	Завислі речовини, мг/дм <sup>3</sup>
дубильна галерея	4,2	2480	16	145	4200	59866	7760
фарбувально- жирувальна галерея	5,0	1240	24	100	1200	11790	5872
зольна галерея	12,7	4960	2444	165	750	41884	3220
загальний стік	7,0	3720	848	195	1150	58174	7852

Для визначення основних забруднювачів в стічних водах використовували методики, викладені в роботі [3].

Ефективність процесу флотації оцінювали за допомогою ступеня очищення стічної води

$$\alpha = \frac{XPK_0 - XPK}{XPK_0} \cdot 100\%$$

і ступеня переходу розчину в піну

$$\beta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\% ,$$

де  $XPK_0$  і  $XPK$  — хімічна потреба кисню до і після флотації;  $V_0$  і  $V$  — об'єм розчину до і після флотації.

Проведені дослідження показали, що при безреагентній флотації ступінь очищення в дубильному стоці дорівнює 75 % (на протязі 25 хв), а в фарбувально-жирувальному 42 % (на протязі 15 хв). При цьому ступінь переходу розчину в піну при безреагентному очищенні для стоків дубильної становить 38 % і для стоків фарбувально-жирувальної галереї 5 %.

Встановлено, що безреагентна флотація стоків зольної галереї неефективна, оскільки вся стічна вода переходить до піни. Це пов'язано з тим, що зольні стоки, будучи найбільш концентрованими, містять в своєму складі велику кількість продуктів розпаду білків, ПАР, жирів, гідроксиду кальцію. Використання піногасників (етанолу, олеїнової

кислоти) у флотаційному процесі не дозволило зменшити утворення піни.

Одним із способів інтенсифікації флотаційного очищення є застосування флотаційних реагентів у вигляді осаджуваочів або носіїв [4,5]. У першому випадку флотаційний реагент осаджує забруднювачі, а у другому — їх адсорбує. Іншим способом інтенсифікації флотаційного процесу може бути використання флокулянтів [6].

Нами вибрані в якості флотаційних реагентів-осаджуваочів: аніонне ПАР — господарське мило (ГМ), катіонне ПАР — хлориди моноалкіламмонію фракції  $C_{12}$ – $C_{18}$  (ГІПХ-3), а як флотаційний реагент-носій коагулянт — сульфат алюмінію (СА). Для зміни ступеня агрегації забруднювачів, що вилучаються при флотації, використовували флокулянт-поліакриламід (ПАА).

З рис. 1 видно, що при флотаційному очищенні стоків дубильної галереї в присутності катіонного та аніонного ПАР ступінь очищення дорівнює 90–95 % при витраті цих реагентів 40–200  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Найбільша ступінь флотаційного очищення стоків дубильної галереї (96 %) спостерігається при витраті сульфату алюмінію 100  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

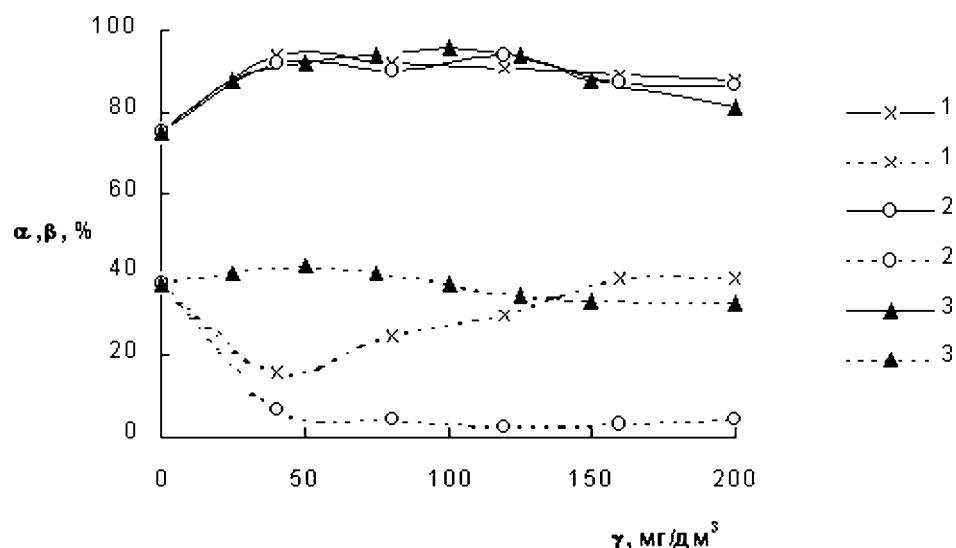


Рис. 1. Вплив витрати ( $\gamma$ ) реагентів на ступінь очищення ( $\alpha$ ) стічної води дубильної галереї та ступінь преходу розчину в піну ( $\beta$ ): 1 — ГІПХ-3; 2 — ГМ; 3 — СА. Безперервні криві —  $\alpha$ ; пунктирні криві —  $\beta$ .

Значний вплив на ефективність флотаційного процесу надає витрата реагентів при очищенні стоків фарбувально-жирувальної галереї (рис. 2). Додавання катіонного та аніонного ПАР збільшує ступінь флотаційного очищення стоку, досягаючи максимума 96 % при витраті катіонного ПАР 160  $\text{mg}/\text{dm}^3$  і 84 % при витраті аніонного ПАР

120 мг/дм<sup>3</sup>. Введення невеликих кількостей сульфату алюмінію (до 25 мг/дм<sup>3</sup>) приводить до різкого зменшення ступеня очищення. Подальше збільшення витрати сульфату алюмінію (до 100 мг/дм<sup>3</sup>) дозволяє підвищити ступінь очищення лише до 73 %.

Порівняння значень ступенів переходу розчину в піну показує, що при флотації стоків дубильної та фарбувально-жирувальної галерей найбільш ефективно застосовувати як реагент господарське мило (рис. 1, 2). Невеликі значення ступеня переходу розчину в піну (4–8 %) в цьому випадку пояснюються тим, що мило в кислій області гідролізується з утворенням важкорозчинних поверхнево-активних жирних кислот, що не мають піноутворюючі властивості, але добре адсорбують органічні забруднювачі.

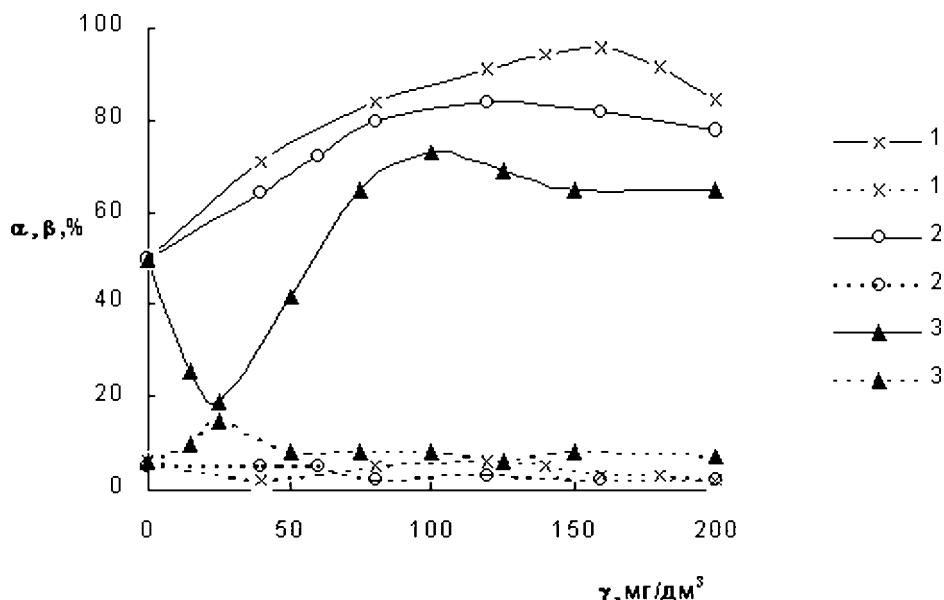


Рис. 2. Вплив витрати ( $\gamma$ ) реагентів на ступінь очищення ( $\alpha$ ) стічної води фарбувально-жирувальної галерей та ступінь переходу розчину в піну ( $\beta$ ): 1 — ГИПХ-3; 2 — ГМ; 3 — СА. Безперервні криві —  $\alpha$ ; пунктирні криві —  $\beta$ .

Істотно впливає на процес флотаційного очищення значення pH середовища. Найбільш ефективно флотаційне очищення стоків відбувається в тій області pH, коли адсорбція частинок, що вилучаються поверхнею бульбашок повітря, носить необоротний характер. У зв'язку з цим, нами визначені оптимальні значення pH стоків для ефективної безреагентної та реагентної флотації.

Встановлено, що у разі безреагентної флотації стічної води дубильної галерей найбільша ступінь очищення (92 %) можлива в інтервалі значень pH від 4 до 5, але в цьому випадку ступінь переходу розчину в піну 38–40 % (рис. 3). Безреагентна флотація стоків фарбуваль-

### *Флотаційне очищення стічних вод шкіряного підприємства*

но-жирувальної галереї дозволяє максимально вилучити органічні речовини на 88–92 % в інтервалі значень pH від 6 до 8 (рис. 4).

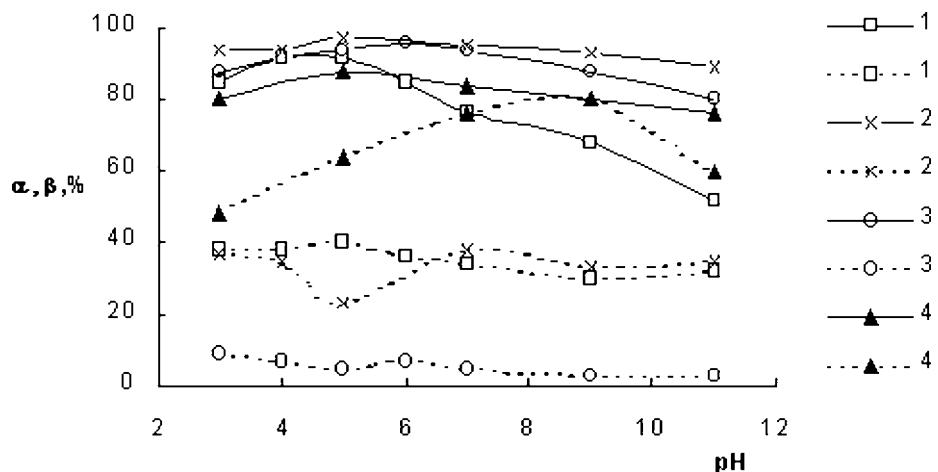


Рис. 3. Вплив значення pH середовища на ступінь очищення ( $\alpha$ ) стічної води дубильної галереї та ступінь преходу розчину в піну ( $\beta$ ) при безреагентній або реагентній флотації: 1 — без реагентів; 2 — ГІПХ-3; 3 — ГМ; 4 — СА.

Безперервні криві —  $\alpha$ ; пунктирні криві —  $\beta$ .

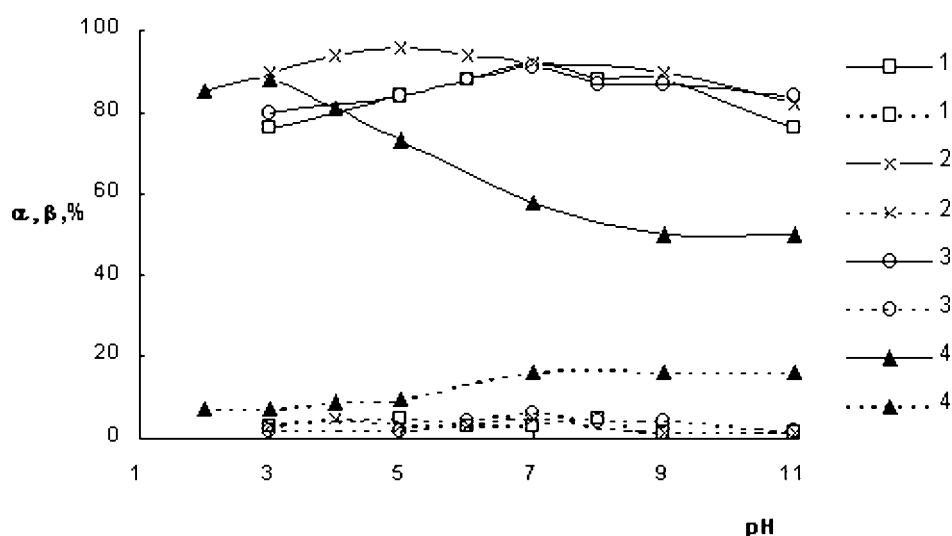


Рис. 4. Вплив значення pH середовища на ступінь очищення ( $\alpha$ ) стічної води фарбувально-жирувальної галереї та ступінь преходу розчину в піну ( $\beta$ ) при безреагентній або реагентній флотації: 1 — без реагентів; 2 — ГІПХ-3; 3 — ГМ; 4 — СА. Безперервні криві —  $\alpha$ ; пунктирні криві —  $\beta$ .

При реагентній флотації стоків дубильної галереї лише в присутності аніонного ПАР процес можна провести досить ефективно в інтервалі значень pH від 4 до 7. В присутності катіонного ПАР і сульфату алюмінію ступінь переходу розчину в піну дуже велика в дослідженному інтервалі значень pH.

Досліди, спрямовані на з'ясування впливу поліакриламіду на ефективність флотаційного процесу показали (табл. 2), що ступінь очищення води від витрати флокулянта проходить через максимум, що відповідає оптимальній витраті флокулянта. Зниження ступеня очищення при меншій або більшій витраті поліакриламіду, в порівнянні з оптимальним, мабуть, пов'язане зі стабілізацією високодисперсних забруднювачів.

Таблиця 2  
**Вплив витрати (q) ПАА на ступінь очищення ( $\alpha$ ) стічної води та ступінь переходу розчину в піну ( $\beta$ )**

Стічна вода	q, мг/дм <sup>3</sup>	Без реагентів		ГІПХ-3		ГМ		СА	
		$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$
дубильна галерея	0	92	38	92	9	92	7	92	40
	0,5	89	34	95	13	95	9	92	40
	1	90	29	96	10	96	6	93	34
	2	96	18	98	17	93	5	90	31
	2,5	96	12	94	23	89	3	87	24
	3	88	11	95	25	80	2	83	18
	3,5	80	7	91	18	80	4	81	17
	4	79	8	87	18	78	3	74	12
фарбувально-жирувальна галерея	0	84	2	96	3	80	2	73	6
	0,5	88	4	96	2	83	1	73	6
	1	90	3	87	4	85	3	77	8
	1,5	88	3	80	5	87	3	78	8
	2	88	2	84	3	89	2	81	7
	2,5	83	2	85	2	93	3	88	2
	3	82	3	86	4	96	3	85	3
	3,5	83	1	86	3	92	2	81	3
	4	80	3	86	1	82	2	73	6

Після визначення оптимальних умов флотаційного очищення дубильної та фарбувально-жирувальної галереї нами була проведена флотація загального стоку, що містить одночасно стоки дубильної, фарбу-

вально-жирувальної та зольної галерей. Встановлено, що у разі безреагентної та реагентної флотації загальний стік повністю переходить до піни, як і у разі флотації лише стоку зольної галереї.

Таким чином, проведені дослідження показали, що флотація може бути ефективно використана для вилучення органічних речовин із стічних вод окремих потоків дубильної та фарбувально-жирувальної галерей, а для очищення стоків зольної галереї необхідно використовувати інші методи очищення.

## **Література**

1. Ласков Ю. М., Федоровская Т. Г., Жмаков Г. Н. Очистка сточных вод предприятий кожевенной и меховой промышленности. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 168 с.
2. Касьян Е. Є. Основи технології шкіри та хутра. — Київ: КДУТД, 2001. — 252 с.
3. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н. Химический анализ сточных вод. — М.: Химия, 1966. — 292 с.
4. Солдаткина Л. М., Менчук Е. М. Выделение кислотных красителей из водных растворов флотационным методом // Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов (Сб. научн. статей): Одесса, ОЦНТЭИ, 2000. — С. 294–296.
5. Солдаткина Л. М. Флотаційне вилучення основних барвників за допомогою алкілкарбоксилатів магнію // Вісник Одеського національного університету. — 2002. — Т. 6, вип. 5–6. — С. 117–121.
6. Григорьев А. Б., Трунова Н. А. Очистка сточных вод методом реагентной напорной флотации от ПАВ и красителей // Очистка сточных вод при сбросе в водоемы и повторном использовании (Материалы семинара). — 1989. — № 5. — С. 66–70.

**Л. М. Солдаткина, В. В. Менчук, С. А. Левандовская**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина

## **ФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОЖЕВЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

### **Резюме**

Установлены физико-химические закономерности безреагентной и реагентной флотационной очистки сточных вод кожевенного производства. Предложено использовать в качестве флотационных реагентов анионное (хозяйственное мыло), катионное (ГИПХ-3) ПАВ, коагулянт (сульфат алюминия) и флокулянт (полиакриламид). Показано, что наиболее эффективным является процесс флотации в случае очистки сточных вод дубильной и красильно-жировальной галереи с помощью анионного ПАВ.

**Ключевые слова:** флотация, сточные воды, ПАВ, коагулянт, флокулянт.

**L. M. Soldatkina, V. V. Menchuk, S. A. Levandovskaya**

I. I. Mechnikov Odessa National University,  
Department of Physical and Colloid Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

## **LEATHER-DRESSING SEWAGE DISPOSAL BY FLOTATION**

### **Summary**

Physical-chemical conformities to natural laws of unreagent and reagent flotation for the leather-dressing sewage disposal were found. Anionic (laundry soap) and cationic (chloride monoalkylammonium) surfactant, coagulate (aluminium sulphate), flocculent (polyacrylamide) were suggested to be used as flotation reagents. Anionic surfactant was shown to be effective reagent for sewage disposal of tannic and dyer-fatty galleries by flotation.

**Keywords:** flotation, sewage, surfactant, coagulate, flocculent.

УДК 546.562

**А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. Ф. Шадов\*, Е. И. Степаненков\***

Украинский государственный химико-технологический университет

\* Украинский НИИ технологии машиностроения

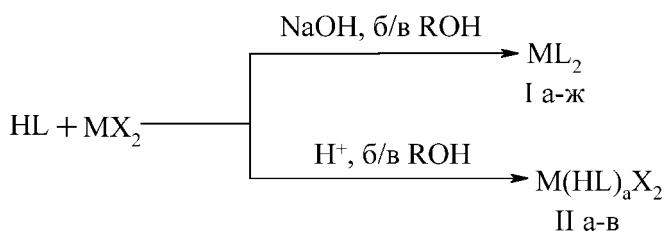
## ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ

Исследованы новые контактные материалы на основе органических аминоспиртов и борной кислоты, наполнителя ПТФЭ (Ф-4), металл-хелатов переходных металлов. Установлена высокая акустическая прозрачность предложенных контактных материалов по сравнению с промышленными образцами, а также их стабильность во времени и температурном интервале 20–205 °C.

**Ключевые слова:** контактные материалы, ультразвуковой контроль

В настоящее время широко используется ультразвуковая измерительная аппаратура для диагностики материалов, конструкций, а также для определения линейного расхода газов и жидкостей. Для обеспечения надежности контакта ультразвуковых преобразователей приборов неразрушающего контроля и поверхностей различных конструкций используют многочисленные контактные жидкости [1–6] и композиционные материалы [7–17]. Требования к таким материалам и жидкостям определяется надежностью контроля [9–13], ингибирующими свойствами [5,6], высокой адгезией [15–17].

Задачей исследователей являлась разработка новых композиционных материалов, максимально отвечающих требованиям по надежности контроля и измерения расхода газов и жидкостей при ультразвуковых измерениях [18] в условиях жесткого радиоактивного излучения [19] и повышенных температур [20]. Разработанные композиционные материалы (табл. 1) включали: органическую основу на базе аминоспиртов и борной кислоты; наполнитель — политетрафторэтилен (ПТФЭ) модификации Ф-4, металл-хелаты переходных 3d-металлов. Последние синтезировали по схеме [21]:



HL	R-C(=S)NH-R <sup>1</sup>		I	M <sup>2+</sup>	L	II	M <sup>2+</sup>	L	X	a
	R	R <sup>1</sup>								
HL <sup>1</sup>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ia	Cu	L <sup>1</sup>	IIa	Cu	L <sup>3</sup>	Cl	2
HL <sup>2</sup>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ib	Zn	L <sup>1</sup>	IIb	Co	L <sup>1</sup>	Cl	3
HL <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1в	Zn	L <sup>3</sup>	IIв	Cu	L <sup>1</sup>	X*	1
HL <sup>4</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1г	Cu	L <sup>3</sup>					
HL <sup>5</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-C(=S)SH		1д	Zn	L <sup>2</sup>					
			1е	Zn	L <sup>5</sup>					
			1ж	Co	L <sup>4</sup>					

где X\*:

Испытание разработанных композиций проводили эхо-импульсным методом в акустическом тракте преобразователей ультразвуковых счетчиков-расходомеров, проверяя при этом:

- акустическую прозрачность контактных композиций (табл. 1);
- стабильность акустической прозрачности контактных композиций в интервале температур от 20 до 205 °С (рис. 1);
- стабильность акустической прозрачности контактных композиций в течение определенного времени (табл. 3).

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что разработанные контактные материалы обеспечивают существенно большую акустическую прозрачность поверхность раздела слоев в акустическом тракте преобразователей ультразвуковых счетчиков-расходомеров по сравнению с традиционно применяемыми акустическими жидкостями (табл. 2). Так, акустическая прозрачность составов контактных материалов 1–5 в 1.3÷1.5 раза больше, чем в случае эпоксидного клея ЭД-22, и в 1.6÷1.8 раза больше по сравнению с солидолом.

Нами ранее [21] установлена высокая термическая стабильность тиоамидных металл-хелатов и различных композиционных материалов на их основе. Исходя из данной предпосылки, в состав исследованных контактных материалов были введены металл-хелаты в количестве 3,5–10,0 % масс.

Исследования акустической прозрачности контактных композиций в интервале температур 20÷210 °С приведены на рис. 1. В качестве объекта исследования приведены результаты по составу 4. Контактная композиция подвергалась двукратной циклической температурной нагрузке. Известно, что при повышении температуры амплитуда ультразвукового сигнала уменьшается, а при охлаждении, в лучшем случае, контактная масса характеризуется такой же термостабильностью.

### *Исследование новых контактных материалов для ультразвукового контроля*

В нашем случае охлаждение системы контактных композиций характеризуется усилением амплитуды ультразвукового сигнала. В особенности эти изменения характерны после второго цикла охлаждения. Амплитуда ультразвукового сигнала увеличивается от 115 до 200 мВ (рис. 1). Такое аномальное увеличение термической стабильности и акустической прозрачности системы, по-видимому, можно объяснить изменением химического состава органической основы и координационного окружения центрального атома металл-хелата в процессе последовательного нагревания и охлаждения.

Таблица 1

### **Состав исследованных контактных материалов и уровень их акустической прозрачности.**

Состав	Содержание компонентов, % мас.						Амплитуда сигнала, мВ	
	органическая основа		наполнитель		металл-хелат			
	состав	количество	состав	количество	состав	количество		
1	Состав 1	90	-	-	Iб	10	200-205	
2	Состав 1	80	ПТФЭ	10	Iд	10	190	
3	Состав 1	80	ПТФЭ	10	Iг	10	185	
4	Состав 1	80	ПТФЭ	10	Iб	10	185	
5	Состав 1	80	ПТФЭ	10	Iв	10	180	
6	Состав 1	80	ПМС-200	10	IIб	10	180	
7	Состав 1	100	-	-	-	-	174	
8	Состав 1	85	ПТФЭ	10	IIа	5	174	
9	Состав 1	86,5	ПТФЭ	10	Iе	3,5	170	
10	Состав 1	90	ПТФЭ	10	-	-	168	
11	Состав 1	85	ПТФЭ	10	IIв	5	162	
12	Состав 1	80	ПТФЭ	10	Iа	10	162	
13	Состав 1	90	-	-	Iв	10	160	
14	Состав 1	80	ПМС-200	10	Iж	10	157	
15	Состав 1	80	ПМС-200	20	-	-	87	
16	Состав 2	100	-	-	-	-	140	
17	Состав 2	90	ПТФЭ	10	-	-	140	
18	Состав 2	90	-	-	Iв	10	110	
19	Состав 2	80	ПТФЭ	10	Iв	10	60	

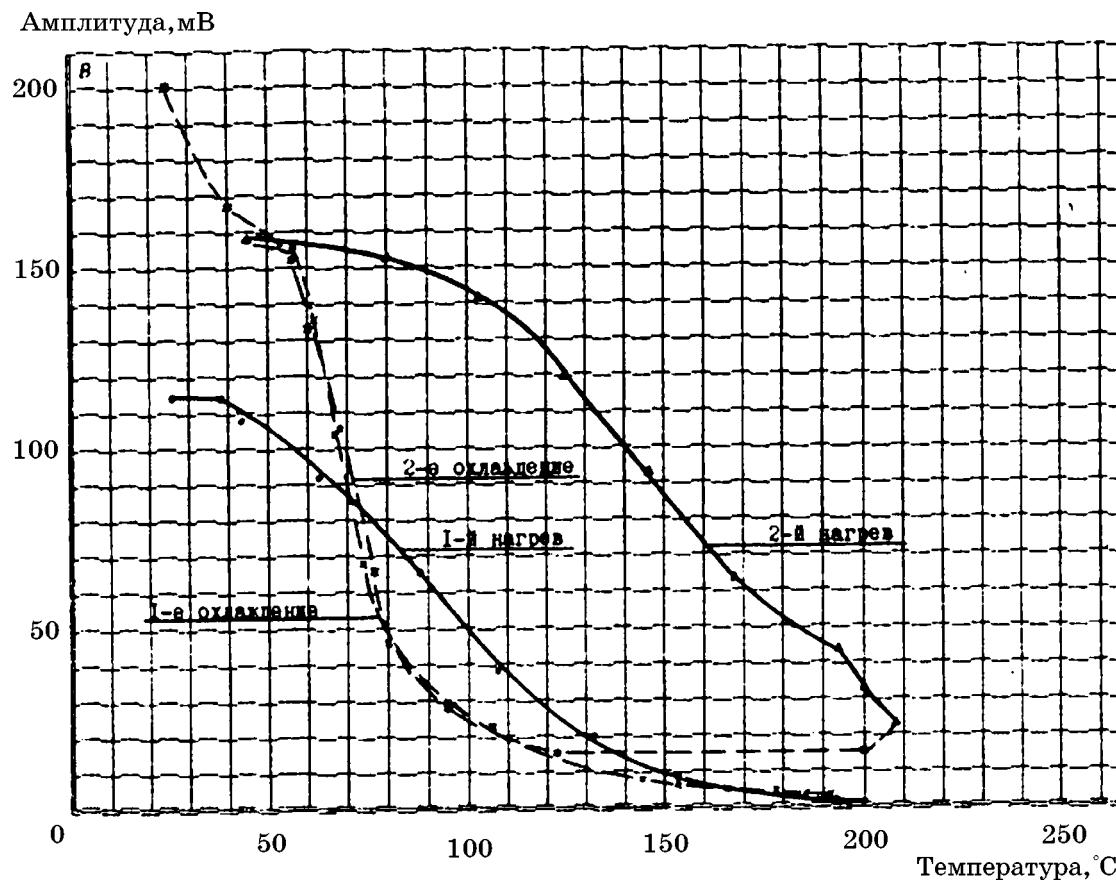


Рис. 1. Зависимость амплитуды ультразвукового сигнала от температуры акустического тракта при циклических испытаниях состава № 4

Таблица 2  
**Уровень акустической прозрачности контактных жидкостей**

№ п/п	Акустическая жидкость	Амплитуда сигнала, мВ
1	Эпоксидный клей ЭД-22	156
2	Глицерин	133
3	Силиконовая жидкость ПС-5	122
4	Солидол	116
5	Вода техническая	116

Исследование акустической прозрачности контактных композиций во времени (1–30 суток) проводили, измеряя в тех же условиях амплитуду ультразвукового сигнала (табл. 3). Объектом исследования являлась композиция состава 4.

Таблица 3  
**Зависимость амплитуды ультразвукового сигнала во времени**

Сутки замера	1	4	8	12	15	18	22	30
Амплитуда, мВ	200	218	214	214	216	216	214	214

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о высокой стабильности акустической прозрачности контактных композиций в течение 30 суток. Отмечено, что во времени происходит постепенное загустение состава 4 с сохранением акустической прозрачности границ перехода "пьезоэлемент — защитное дно корпуса преобразователя — акустическая нагрузка".

### **Экспериментальная часть**

*Синтез исследуемых комплексных соединений.*

*Ди(2,4-динитро-1-оксианталин-7-сульфонато)(бензимидазол-2-N-фенилкарботиоамид)медь (II), (IIв).*

К раствору 3,63 г (0,005 моль) флавианата меди (II) дигидрата в 5 мл горячей воды прибавили при перемешивании раствор 1,26 г (0,005 моль) HL<sup>1</sup> в 60 мл горячего безводного CH<sub>3</sub>OH, подкисленный 0,2 г флавиановой кислоты. Реакционную массу охладили до комнатной температуры. Выпавший зеленоватый осадок комплекса IIв отфильтровали, промыли холодным безводным CH<sub>3</sub>OH, высушили. Выход 2,59 г (55 %). T<sub>пл</sub> = 208–210 °C (с разл.).

Найдено, %: N 9,95; S 9,83; Cu 7,06.

Для Cu(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>CSNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S)<sub>2</sub> вычислено, %: N 10,39; S 10,20; Cu 6,74.

*Приготовление составов контактных материалов (общая методика)*

К органической основе (8 г) порциями прибавляют ультрадисперсный ПТФЭ (1 г) (марка Ф-4), тщательно перемешивают до образования гомогенной смеси, затем прибавляют 1 г комплексного соединения и перемешивают до образования гомогенной смеси в течение 2 часов.

*Проведение испытаний контактных материалов эхо-импульсным методом.*

Применяемые приборы и оборудование:

- генераторы импульсов Г5-54;
- осциллограф электронный С1-103;
- преобразователь ультразвуковой совмещенный прямой контактный, рабочая частота 5 МГц;
- преобразователи ультразвуковые раздельные прямые контактные ультразвукового врезного счетчика-расходомера ЭУС.120;
- акустическая нагрузка с плоскопараллельными торцевыми поверхностями, изготовленная из сплава 1Х18Н9Т, диаметром 60 мм и толщиной 50 мм;
- акустическая нагрузка с плоскопараллельными торцевыми поверхностями, изготовленная из сплава Ст 20, размерами 50×35 мм и толщиной 10 мм.

Метод испытаний:

— Эхо-импульсный метод получения донного ультразвукового эхо-импульсного сигнала от противоположной торцевой плоскопараллельной поверхности акустической нагрузки толщиной 50 мм, изготовленной из сплава 1Х18Н9Т, на рабочей частоте образцового ультразвукового прямого контактного преобразователя 5 МГц — при проверке акустической прозрачности контактных смазок;

— Импульсный метод сквозного прозвучивания в акустическом тракте преобразователей ультразвуковых счетчиков — расходомеров с рабочей частотой 1,2 МГц, нагруженных на плоскопараллельную акустическую нагрузку из сплава Ст 20 толщиной 10 мм — при проверке стабильности свойств и акустической прозрачности выбранной для испытаний контактной смазки в диапазоне рабочих температур преобразователей от 20 °C до 205 °C.

**Выводы.** Таким образом, исследованные контактные материалы (составы 1-14) полностью удовлетворяют современным требованиям по их использованию в акустическом тракте преобразователей приборов ультразвуковой диагностики материалов, конструкций, а также определения расхода газов и жидкостей.

### **Литература**

1. А. С. СССР № 1379721 МКИ4 G 01 N 29/04. Контактная жидкость для ультразвуковой дефектоскопии / А. С. Лещенко, О. П. Торопчин, заявл. 02.06.86, № 4074250/25-28, опубл. 07.03.88; Бюл. № 9 (1988).

*Исследование новых контактных материалов для ультразвукового контроля*

---

2. А. С. СССР № 1298652 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Контактная жидкость для ультразвуковой дефектоскопии / В. А. Богатырев, Т. С. Горбунова, заявл. 05.07.85, № 392828092/25-28, опубл. 23.03.87; Бюл. № 11 (1987).
3. А. С. СССР № 1471117 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Контактный материал для ультразвукового контроля / А. С. Лещенко, О. П. Торопчин, И. Ф. Грищенко, Н. В. Косямирова, заявл. 02.03.87, № 4201204/25-28, опубл. 07.04.89; Бюл. № 13 (1989).
4. А. С. СССР № 1525566 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Контактная жидкость для ультразвукового контроля / А. С. Лещенко, О. П. Торопчин, И. Ф. Грищенко, Н. В. Косямирова, заявл. 27.05.87, № 4270683/25-28, опубл. 30.11.89; Бюл. № 44 (1989).
5. А. С. СССР № 1293635 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Антикоррозионная контактная жидкость для ультразвуковой дефектоскопии / С. А. Егоров, Ф. С. Борисова, заявл. 05.07.85, № 3924745/25-28, опубл. 28.02.87; Бюл. № 8 (1987).
6. А. С. СССР № 1147975 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Контактная жидкость для ультразвуковой дефектоскопии / С. А. Егоров, Р. А. Очилов, Т. Г. Бикчантаева, заявл. 04.10.83, № 3648860/25-28, опубл. 30.03.85; Бюл. № 12 (1985).
7. А. С. СССР № 1272224 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Поглотитель для ультразвукового преобразователя / В. М. Ушаков, И. В. Семыкин, заявл. 03.07.85, № 3923432/25-28, опубл. 23.11.86; Бюл. № 43 (1986).
8. А. С. СССР № 1265602 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Композиция для ультразвуковых преобразователей / В. М. Ушаков, И. В. Семыкин, заявл. 12.07.85, № 3927414/25-28, опубл. 23.10.86; Бюл. № 39 (1986).
9. А. С. СССР № 1719412 МКИ5 С 08 Л 63/02, С 08 К 3/08, Н 04 Р 1/28, Г 01 Н 29/04. Способ получения демпфера ультразвукового преобразователя / С. А. Владимиров, Г. В. Кошелевский, П. А. Балакирев, В. А. Евтушенко, заявл. 19.08.88, № 4645285/05, опубл. 15.03.92; Бюл. № 10 (1992).
10. А. С. СССР № 1527578 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Демпферирующая масса для ультразвуковых преобразователей / Н. С. Марьин, заявл. 20.04.88, № 4436265/25-28, опубл. 07.12.89; Бюл. № 45 (1989).
11. А. С. СССР № 1161865 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Материал для демпфера преобразователя ультразвукового контроля / В. И. Редько, А. Ф. Шадов, заявл. 14.09.83, № 3640845/25-28, опубл. 15.06.85; Бюл. № 226 (1985).
12. А. С. СССР № 1280535 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Материал для демпфера ультразвукового преобразователя / В. Г. Шевалдыкин, Н. Н. Яковлев, заявл. 02.08.85, № 3971376/25-28, опубл. 30.12.86; Бюл. № 48 (1986).
13. А. С. СССР № 1272226 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Материал для демпфера ультразвукового преобразователя / В. И. Редько, Г. М. Твердоступ, Ю. Ю. Керча, Л. А. Копцева, заявл. 27.05.85, № 3935486/25-28, опубл. 23.11.86; Бюл. № 43 (1986).
14. А. С. СССР № 1334932 МКИ4 Г 01 Н 29/00. Т. М. Швец, З. М. Мельниченко, В. Д. Чишева, В. Г. Тихий, А. А. Филиппов, Л. А. Присмицкий, опубл. 15.02.90; Бюл. № 6 (1990).
15. А. С. СССР № 1244577 МКИ4 Г 01 Н 29/00, 29/04. Материал для создания акустического контакта при ультразвуковых измерениях / А. И. Недбай, В. М. Сарнацкий, Ф. Салахитдинов, И. Ходжохонтов, № 3838353/25-28.
16. А. С. СССР № 1193576 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Контактный материал для ультразвуковой дефектоскопии / В. М. Лантух, заявл. 09.01.84, № 3689991/25-28, опубл. 23.11.85; Бюл. № 43 (1985).
17. А. С. СССР № 1226294 МКИ4 Г 01 Н 29/04. Контактное вещество для ультразвукового контроля / В. Г. Саткулов, Н. Н. Кузина, Т. М. Решетникова, заявл. 17.07.84, № 3772513/25-28, опубл. 23.04.86; Бюл. № 15 (1986).
18. Патент № 34884A України МПК7 C 10 M 105/78, 135/14. Контактне мастило для ультразвукових вимірювальних приладів / Панасюк О. Г., Ранський А. П., Шебітченко Л. Н., Гронський В. Й., Селянин В. В., Степаненков С. І., Шадов А. Ф., заявл. 15.07.1999, № 99074066, опубл. 15.03.2001; Бюл. 2 (2001).
19. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. / Под ред. В. К. Мильчуга, В. И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат. 1986. — 267 с.
20. А. С. СССР № 1015615 МКИЗ С 07 D 235/C 08 K 5/34. Ариламиды бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как термостабилизаторы резин / Бурмистров С. И., Романов-

- ская Л. Г., Ранский А. П., Мащенко Т. Я., Утробин Н. П., Ангерт Л. Г., Михайлова Г. Н., заявл. 17.04.81, № 3312219/25-28.
21. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидаами: Дисс.... д. х. н. 02.00.01 Днепропетровск, 2003. — 327 с.

**А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, А. Ф. Шадов, Є. І. Степаненков**

Український державний хіміко-технологічний університет

Український НДІ технології машинобудування

**ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ КОНТАКТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ  
УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЮ**

**Резюме**

В якості контактних матеріалів для ультразвукових перетворювачів пристрій для неруйнівного контролю та діагностики матеріалів і конструкцій запропоновані нові сумішеві композиції, які включають основу — аддукт аміноспиртів та борної кислоти, наповнювач — політетрафторетилен (Ф-4) та комплексні сполуки переходних металів. Встановлена висока акустична прозорість запропонованих композицій у порівнянні із промисловими аналогами, а також стабільність деяких із них протягом певного часу та в температурному інтервалі 20÷205 °C.

**Ключові слова:** контактні матеріали, ультразвуковий контроль

**A. P. Ransky, A. G. Panasyuk, A. F. Shadov, E. I. Stepanenkov**

Ukrainian State Chemical-Technological University

Ukrainian Research Institute to Technologies of Machine Building

**INVESTIGATION OF THE NEW CONTACT MATERIALS FOR  
ULTRASONIC CONTROL**

**Summary**

The authors have proposed some compositions as new contact materials for ultrasonic transformers of the devices of non-destroying control and diagnosis the materials and constructions. These compositions consist of organic base (aminoalcohol and boric acid adducts), additives (polytetrafluoroethylene F-4) and transition metal complexes. The high acoustic transparency of proposed compositions in comparison with industrial analogues and the stability of some compositions during by time and temperature tests from 20 °C till 205 °C have been established.

**Keywords:** contact materials, ultrasonic control.

УДК 541.13: 541.49

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина,  
Ф. В. Макордей**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,  
кафедра общей химии и полимеров  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ С АКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Co(II), Cu(II) С САЛИЦИЛАЛЬАЗОМЕТИННАФТАЛИНОМ

Проведено исследование особенностей электрохимического поведения основания Шиффа, салицилальазометиннафталина, и его комплексов с Ni(II), Co(II), Cu(II) в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Комплекс Cu(II) с салицилальазометиннафталином получен впервые. Установлен его состав, предложена схема строения. Определены ресурсные возможности электродов с активным слоем на основе данного органического соединения и его комплексов с переходными металлами в условиях циклической нагрузки.

**Ключевые слова:** электровосстановление, кислородный электрод, салицилальазометиннафталин.

Для широкого применения разных источников энергии необходимо расширение спектра электрокатализаторов, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Согласно результатам исследований, которые интенсивно проводятся в последнее время, их основой должны стать базовые металлы в составе органических и неорганических комплексов [1–6].

Одной из актуальных проблем электрокатализа является ускорение кислородной реакции, процессов электровосстановления и электроокисления кислорода. На примере кислородной реакции нами проведено электрохимическое исследование комплексов переходных металлов с органическим лигандом для выявления возможности их использования в качестве новых конструкционных материалов для катодов химических источников тока разного назначения. На основе теоретических и экспериментальных данных о физико-химических свойствах и электронном строении центрального атома комплексных соединений выбран ряд образцов для определения их каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода. Объектами исследований были следующие соединения: основание Шиффа, салицилальазометиннафталин (далее ОШ), и его комплексы с Ni(II), Co(II), Cu(II) (далее NiOШ, СоOШ, и CuOШ, соответственно).

Предварительно были синтезированы комплексы Ni(II), Co(II) с основанием Шиффа, салицилальзаметиннафталином. Проведено их физико-химическое исследование [7]. Аналогичный комплекс Cu(II) был получен взаимодействием горячих насыщенных спиртовых растворов лиганда (0,005 моль в 100 мл) и  $\text{CuCl}_2$  (0,0025 моль в 20 мл) с дальнейшим их кипячением на водяной бане с обратным холодильником в течение 1 ч. После охлаждения в реакционную смесь по каплям прибавляли аммиак до появления осадка. Последний отделяли на фильтре Шотта, промывали этанолом, эфиром и высушивали над безводным хлоридом кальция до постоянной массы. Выход продукта составил 80,3%.

Содержание меди определяли спектральным рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре СПАРК-1 с медным излучением в режиме  $12 \text{ кВ} \cdot 10 \text{ мА}$  со скоростью отсчета 400 имп/с.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-05 на железном антикатоде. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [8].

Термогравиметрический анализ проводили на Q-дериатографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере в температурном интервале 20–500 °C, скорость нагрева 10 град/мин, эталон —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

ИК-спектр записывали в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$  на приборе Specord 75 IR с использованием стандартной методики прессования таблеток с KBr.

Спектр диффузного отражения регистрировали на спектрометре Specord M-40 в области 30000–12000  $\text{см}^{-1}$ , стандарт MgO.

Измерение активного сопротивления миллиомолярного диметилформамидного раствора для расчета молярной электропроводности проводили с помощью измерителя сопротивления (цифрового) Е 7–8 в пределах 0–10 мОм в сосуде Аррениуса.

Магнитную восприимчивость определяли по методу Гуи при температуре 293 °K. В качестве эталона для калибровки использовали  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .

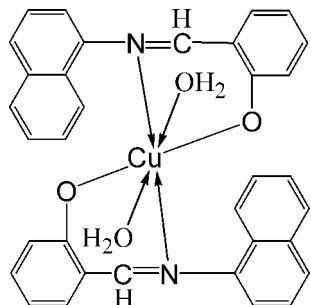
Приготовление активных масс включало нанесение основания Шиффа и комплексных соединений (10%, масс.) из неводного раствора (диметилформамид) на высокодисперсный электропроводящий носитель, гидрофильную ацетиленовую сажу, которую получали окислением азотной кислотой при кипячении. После этого в состав полученных образцов катализатора вводили фторопласт (15%, масс.).

Для электрохимических исследований были изготовлены газодиффузионные электроды с активным слоем, который содержал 12,5 мг/см<sup>2</sup> образцов активных масс. Гидрозапорным слоем являлась ацетиленовая сажа, в состав которой вводили фторопласт (15%, масс.). Электроды изготавливали прессованием активного и гидрозапорного слоев с никелевым токовым коллектором и последующей термической обработкой, условия которой определяли по данным термической устойчивости образцов активных масс. Вследствие высокой активнос-

ти образцов катодных масс с органической составляющей, термическую обработку электродов проводили в атмосфере инертного газа при 350 °C.

Изучение электрохимического поведения органического соединения и его комплексов с металлами в 7н растворе KOH в условиях термостатирования при 30°C на воздухе проводили методом циклической вольтамперометрии. Потенциодинамические кривые снимали в интервале потенциалов  $-0,4 \div +0,7$  В (о. р. э.) со скоростью сканирования 20 мВ/с. Величина разрядного тока при изучении ресурсных возможностей воздушных электродов составляла 50, 100 мА/см<sup>2</sup>, а зарядного (переменный асимметричный ток) — 20, 40 мА/см<sup>2</sup>. Потенциодинамические и гальваностатические кривые регистрировали с помощью двухкоординатного самописца ПДА-І.

Синтезированный комплекс Cu(II) с салицилазометиннафталином представляет собой порошок бежевого цвета, устойчивый на воздухе, не растворимый в воде, растворимый в диметилформамиде и диметилсульфоксида. Его рентгенограмма характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей: d, Å° (I/I<sub>0</sub>, %): 2.94 (40); 3.42 (40); 3.81 (62); 3.97 (60); 6.08 (56); 6.46 (90); 6.81 (100); 9.24 (44); 9.81 (56), что свидетельствует об его индивидуальности. Значение молярной электропроводности комплекса в диметилформамиде составляет 25,0 см<sup>2</sup> · Ом<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>, что характерно для неэлектролита [9]. Согласно данным термогравиметрии синтезированное соединение содержит в своем составе 2 молекулы воды, удаление которых происходит при 148°C, что свидетельствует об их внутрисферном характере. На основании химического анализа: % (найдено/вычислено) — C (68,98/68,46); H (4,83/4,73); N (5,06/4,73); Cu (11,0/10,74), и совокупности вышеперечисленных данных для комплекса была предложена формула — [Cu(C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>NO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. О способе координации лиганда в комплексе судили, анализируя ИК-спектры ОШ [7] и комплекса. Сравнение последних свидетельствует об отсутствии в спектре комплекса полос валентных колебаний связей OH<sup>-</sup>. Следовательно, лиганд входит в его состав в депротонированной форме. Полосы ν (C=N) и ν (C—O) смешены в низкочастотную область по сравнению с их положением в ОШ и составляют 1580, 1150 см<sup>-1</sup>, соответственно. Это позволяет заключить, что координация ОШ осуществляется именно через азометиновый атом азота и депротонированную гидроксогруппу. Это находит подтверждение в появлении полос ν (Cu—N) — 590 см<sup>-1</sup> и ν (Cu—O) — 470 см<sup>-1</sup>. Из полученных данных следует, что имеет место бидентатная координация депротонированного лиганда. С учетом полос в СДО (один<sup>2</sup> Eg → <sup>2</sup>T<sub>2g-</sub> переход ~ 14000 см<sup>-1</sup>) [10] и величины эффективного магнитного момента (2,00 М. Б.) можно констатировать, что синтезированный комплекс является октаэдром. Дополнение координационного числа до шести происходит за счет молекул воды:



Таким образом, указанный комплекс, как и описанные ранее [7] с данным лигандом для Ni(II), Co(II), представляют собой бисхелаты с одинаковой формой и способом координации салицилальазометиннафталина. Ион металла влияет на геометрию комплекса: тетраэдр (Ni(II), Co(II)), и октаэдр (Cu(II)).

Электрохимическое поведение салицилальазометиннафталина и его комплексов с Ni(II), Co(II), Cu(II) изучали в составе газодиффузионного электрода на примере кислородной реакции.

На рис. представлены циклические I-E кривые для электродов на основе комплексов Ni(II), Co(II), Cu(II) с основанием Шиффа. На вольтамперных кривых в исследованном интервале потенциалов зафиксировано четыре области протекания различных электрохимических процессов, связанных с превращением молекулярного кислорода и центрального иона металла-комплексообразователя. В зависимости от природы центрального атома на анодной ветви потенциодинамических кривых 1, 2, 3 в диапазоне потенциалов -0,15–0,25 В наблюдается разный по величине максимум, отвечающий окислению пероксидиона. Введение в состав активной массы исследуемых комплексов приводит к возникновению дополнительных анодных и катодных максимумов, связанных с образованием их анионных и катионных форм. Так, на всех кривых в анодной области наблюдается еще один анодный максимум с соответствующим ему катодным, наличие которого обусловлено электроокислением центрального атома металла. Причем величина данного  $E_{red/ox}$  также определяется строением центрального иона металла и для исследованных соединений составила 0,235, 0,36 и 0,39 В (CoOШ, CuOШ и NiOШ, соответственно).

Результаты термического анализа активных масс и электрохимических исследований воздушных электродов на их основе представлены в таблице.

Анализ данных таблицы показал, что для электродов на основе всех образцов активных масс наблюдается довольно высокая катализическая активность в реакции электровосстановления кислорода (140–190  $\text{mA}/\text{см}^2$ ). Это связано с использованием гидрофильной сажи в качестве электропроводного носителя, активность которой в 170 раз выше, чем гидрофобной, и близка по значениям с исследуемым основанием Шиффа и его комплексами с металлами. Однако, электроды

## Электровосстановление кислорода

на основе комплекса Co(II) позволили получить более высокую плотность тока при потенциале  $-0,4$  В, что находится в соответствии со схемой распределения электронов по уровням. Кроме того, известно [11], что катодное восстановление кислорода в щелочной среде протекает ступенчато с образованием промежуточного продукта, пероксид-иона  $\text{HO}_2^-$ . Рассчитанная на основании экспериментальных данных величина  $Q^+/Q^- (\%)$  отражает соотношение констант скорости реакций образования пероксид- и гидроксид-ионов. Для СоOШ эта величина наименьшая.

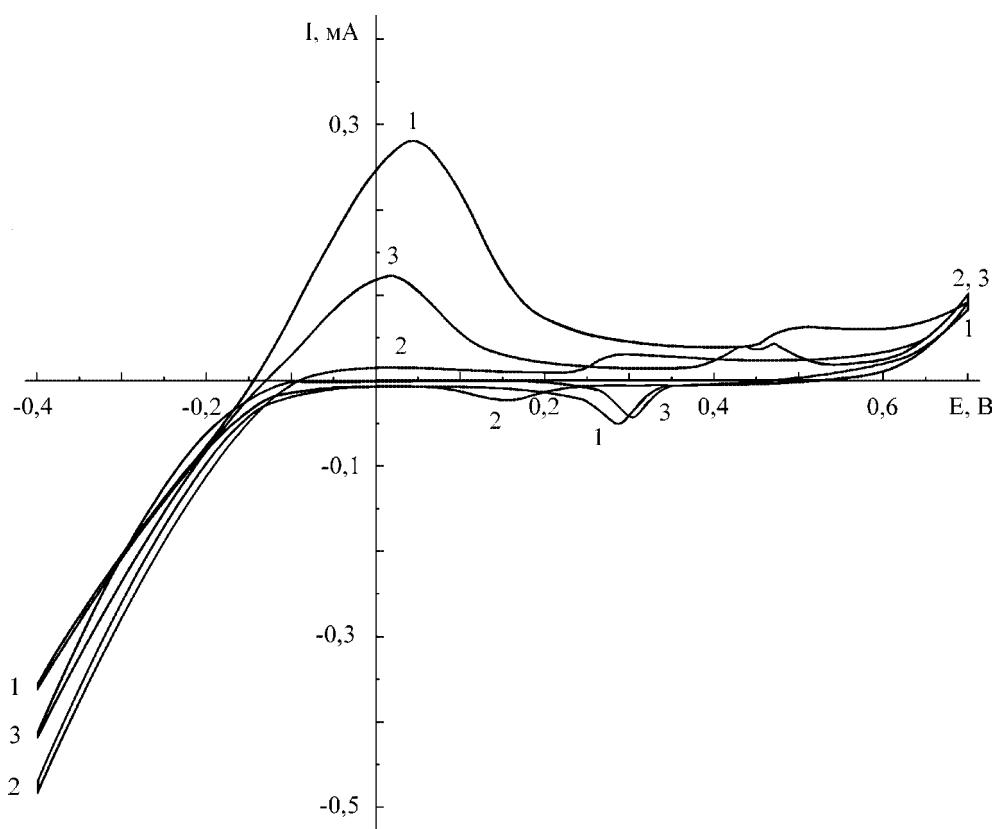


Рис. Потенциодинамические I-E - кривые для электродов с NiOШ (1), CoOШ (2), CuOШ (3).

По данным ресурсных испытаний скорость поляризации электродов в условиях циклической нагрузки зависит как от плотности тока разряда, так и механизма реакции электровосстановления кислорода. Скорость поляризации, которую определяли на протяжении 100 заряд-разрядных циклов, увеличивается при значениях зарядного и разрядного тока 40 и 100 мА/см<sup>2</sup>, соответственно, а также при протекании

реакции электровосстановления кислорода преимущественно по двухэлектронному механизму с образованием пероксид-иона в щелочной среде, который гидрофилизирует поверхность активного слоя и уменьшает площадь трехфазной границы.

Таблица  
**Физико-химические характеристики образцов активных масс и электродов на их основе**

Объект исследования	Термич. анализ	Электрохимические исследования					
		$t_p$ , °C	$j_{\phi=-0,4 \text{ В}}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$j_{\phi=0,7 \text{ В}}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$Q^+/Q^-$ , %	$J_p/J_3$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\Phi_p$ , мВ/цикл
Сажа гидрофобная	480	0,59	0,3	6	-	-	-
Сажа гидрофильная	422	159	22	60	50/20	-0,65	3,1
OIII	329	150	39	75	50/20	-2,0	2,1
NiOIII	256	142	55	72	100/40	-4,7	2,4
CoOIII	212	189	43	2,2	100/40	-1,4	0,67
CuOIII	228	152	36	23	100/40	-9,3	4,3

Данной работой показано, что используя комплексы никеля, кобальта, меди с салицилазометиннафталином, можно получить эффективные катализаторы восстановления кислорода для воздушных (кислородных) газодиффузионных электродов. Наиболее активным является катализатор на основе комплекса Co(II), а комплексы Ni(II), Cu(II) при одинаковых условиях получения катализатора обеспечивали примерно одинаковую электрокаталитическую активность.

### Литература

1. Choi Yong-Kook, Park Jong-Ni, Jeon Seoungwon. Electrocatalytic reduction of dioxygen at carbon electrodes modified with Co (II)-Schiff base complexes in various pH solutions // *Electroanalysis*. — 1999. — № 2. — Р. 134–136.
2. Базанов М. И., Петров А. В., Жутаева Г. В., Турчанинова И. В., Andrijewski G. Использование метода циклической вольтамперометрии для оценки электрокаталитической активности макрогетероциклических комплексов в реакции электровосстановления дикислорода // Тез. докл. Межд. конф. "Электрокаталитический метод в электрохимии и энергетике". — Москва, 2003. — С. 42.
3. Скороход Л. С., Джамбек С. А., Сейфуллина И. И., Джамбек А. А., Джамбек О. И. Комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) с продуктом конденсации 1-аминонафталина и бензоина, электрохимическое исследование воздушных электродов на их основе // Вісник Одеського національного ун-ту. — 2001. — Т. 6. — Вип. 5. — С. 26–33.

## *Электровосстановление кислорода*

---

4. Джамбек Г. О., Макордей Ф. В., Джамбек О. А., Джамбек О. І. Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі металопорфиринів Co(II) та Zn(II) // Зб. "Вісник Львів. ун-ту". — Серія хім. — 2002. — Вип. 42. — Ч. 2. — С. 100–103.
5. Ballarin B., Masiero S., Seeber R. Modification of electrodes with porphirinfunctionalised conductive polymers // J. Electroanal. Chem. — 1998. — 449. — P. 173–180.
6. Базанов М. И., Жарникова М. А. Использование полимерных макрогетероциклических соединений в разработке катодных масс для воздушно-цинковых элементов // Химия и хим. технология. — 1993. — Т. 36. — Вып. 6. — С. 72–75.
7. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Джамбек С. А. Комплексы никеля (II), кобальта (II) с продуктами конденсации 1-аминонафталина, 2-аминонафталинсульфокислоты-5 и ароматических карбинолов // Координационная химия. — 2002. — Т. 28 — № 9. — С. 684–689.
8. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.
9. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — 7. — № 9. — P. 81–84.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир, 1987. — 443 с.
11. Яцимирский К. Б. Комплексы металлов с макроциклами в катализе // Успехи химии. — 1990. — Т. 59. — Вып. 12. — С. 1960–1970.

**О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Л. С. Скороход, І. І. Сейфулліна,  
Ф. В. Макордей**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,  
кафедра загальної хімії та полімерів  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

### **ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КІСНЮ НА ЕЛЕКТРОДАХ З АКТИВНИМ ШАРОМ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ Ni(ІІ), Co(ІІ), Cu(ІІ) З САЛІЦИЛАЛЬАЗОМЕТИННАФТАЛІНОМ**

#### **Резюме**

Проведено дослідження особливостей електрохімічної поведінки основи Шиффа, саліцилальазометіннафталіна, та його комплексів з Ni(ІІ), Co(ІІ), Cu(ІІ) у складі кисневого газодифузійного електроду в лужному розчині. Комплекс Cu(ІІ) з саліцилальазометіннафталіном одержано вперше. Встановлено його склад, запропонована схема будови. Визначено ресурсні можливості електродів з активним шаром на основі даної органічної сполуки та її комплексів з перехідними металами в умовах циклічного навантаження.

**Ключові слова:** електровідновлення, кисневий електрод, саліцилальазометіннафталін.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, L. S. Skorohod, I. I. Seifullina,  
F. V. Makordey**

Odessa National University, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells,  
Department of General Chemistry and Polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**ELECTROREDUCTION OF OXYGEN ON ELECTRODES WITH ACTIVE  
LAYER ON THE BASIS OF Ni(II), Co(II), Cu(II) COMPLEXES WITH  
SALICYLALAZOMETHYNNAPHTALENE**

**Summary**

The research of electrochemical behavior of Schiff base and its derivatives was carried. There were used Schiff base, salicylalazomethylnaphthalene, and its complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II) consisting of oxygen gas-diffusion electrode in alkaline solution. Complex of Cu(II) with Schiff base was obtained for the first time. Its constitution was determined and the schema of construction was offered. Power resources of electrodes with active layer on the basis of above-mentioned compounds under cyclic loading were determined.

**Keywords:** electroreduction, oxygen electrode, salicylalazomethylnaphthalene.

УДК 541.183:622.765

**Л. О. Синькова, Ю. Ф. Синьков**

Одесський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна  
Одесський державний аграрний університет,  
кафедра неорганічної та органічної хімії,  
вул. Канатна, 99, Одеса, 65101, Україна

**ФЛОТАЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА ТА ЦИНКУ**

Встановлена принципова можливість флотаційного розділення іонів заліза та цинку за допомогою лаурату калію. Визначені оптимальні умови здійснення процесу селективного вилучення іонів заліза із бінарних розчинів: значення pH 3–5, концентрація збирача 25–50 % від стехіометрично необхідної для повного зв'язування іонів заліза та цинку при часі флотаційної обробки розчинів 6 хв. Іони цинку можуть бути вилучені із очищених від іонів заліза розчинів при подальшому збільшенні їх pH.

**Ключові слова:** залізо; цинк; флотація; розділення.

Очистка стічних вод промислових підприємств потребує переробки великих об'ємів розведених водних розчинів. Такі найбільш поширені в практиці методи розділення іонів важких металів як екстракція, іонний обмін, співосадження та ін. [1–3] внаслідок ряду своїх особливостей мало придатні для цих цілей. Найбільш перспективним в цьому відношенні може бути метод флотації, який характеризується високою продуктивністю, простотою та економічністю [4]. На жаль, відомості про закономірності флотаційного розділення іонів металів в літературі дуже обмежені [5–9].

В даній роботі викладені результати дослідів, що мають метою виявити можливість флотаційного розділення іонів заліза (ІІІ) та цинку. Доцільність цього визначається тим, що таку задачу приходиться вирішувати в практиці утилізації стічних вод в гірсько-збагачувальній промисловості та при обробці концентратів [3, 10].

Об'єктами дослідів були бінарні розчини хлоридів заліза (ІІІ) та цинку, що містили (20–1000) та (20–100) мг відповідного металу в літрі. Вибір вказаних концентрацій металів визначався тим, що саме в такій кількості іони заліза та цинку містяться в стічних водах промислових підприємств [11].

В якості збирача іонів заліза та цинку використовували 0,4 % водний розчин лаурату калію, який отримували за відомою методикою [12]. Концентрація його була менш ніж критична концентрація міцелоутворення. Збирач додавали до розчинів заліза та цинку за 2–3 хв. до початку флотації при ретельному перемішуванні останніх. Витрата збирача ( $q$ ) коливалася від 5 до 200 % від стехіометрично необхідної для спільногого осадження іонів у вигляді середніх солей складу  $\text{Fe}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_3$  та  $\text{Zn}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2$ .

Флотаційну обробку розчинів здійснювали за методикою [13]. Розчини в процесі флотації періодично аналізували на вміст в них іонів заліза та цинку за стандартними методиками [14, 15].

Необхідні значення pH розчинів встановлювали після додавання до них збирачів за допомогою розчинів хлоридної кислоти та гідроксиду калію та вимірювали на універсальному іономірі ЕВ-74.

Ефективність процесу флотаційного розділення іонів заліза та цинку оцінювали за кількістю заліза в пінному продукті (P) (у відсотках від сумарної кількості в ньому заліза та цинку) та за величиною фактора розділення (F) [16]:

$$F = \frac{C_n(Fe)}{C_n(Zn)} \div \frac{C_p(Fe)}{C_p(Zn)},$$

де  $C_n(Fe)$  та  $C_n(Zn)$  — концентрація в пінному продукті, відповідно заліза та цинку;  $C_p(Fe)$  та  $C_p(Zn)$  — залишкова концентрація іонів заліза та цинку в розчині після флотації.

Досліди, результати частини яких наведені на рис. 1–3 та в табл. 1–3, показали, що метод флотації можна використовувати для розділення іонів заліза та цинку.

Флотаційне розділення іонів заліза та цинку можливе лише в певній області pH розчинів, що їх містять, межі якої визначаються, з одного боку, формами існування іонів заліза та цинку в розчинах, а з іншого — розчинністю та стійкістю сублатів, які вони утворюють.

Для кожного із металів існує певне значення pH, при якому ступінь його флотаційного вилучення максимальний (рис. 1). Найбільш повне виділення іонів заліза (92–97 %) має місце при флотаційній обробці розчинів з pH 3–5, а іонів цинку при pH 8 (86 %).

Зменшення pH нижче оптимальних супроводжується зниженням ступеню флотаційного виділення іонів внаслідок розкладу сублатів та утворення вільної жирної кислоти. Збільшення pH розчинів вище оптимальних зменшує ступінь виділення металів внаслідок гідролізу іонів, що виділяються, та утворення негативно заряджених продуктів гідролізу та поліядерних комплексів.

Найбільша різниця в ступенях флотаційного виділення іонів заліза та цинку, що відповідає максимальному значенню фактора їх розділення ( $F=303,8$ ) та кількості заліза в пінному продукті ( $P=78,8$ ), спостерігається (табл. 1) при значенні pH 5. Максимальна кількість заліза в пінному продукті  $P=100$  % має місце при pH 2; при pH 3  $P=97,9$  %.

Таблиця 1

**Вплив концентрації іонів водню на фактор розділення іонів заліза та цинку (F), зібраних лауратом калію, а також на кількість заліза в пінному продукті (P)**

Значення pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
F	$\infty$	$\infty$	$\infty$	303,8	1,44	0,2	0,1	0,4	0,2	0
P, %	100	97,9	89,2	78,8	57,9	45,5	38,8	55,8	53	49

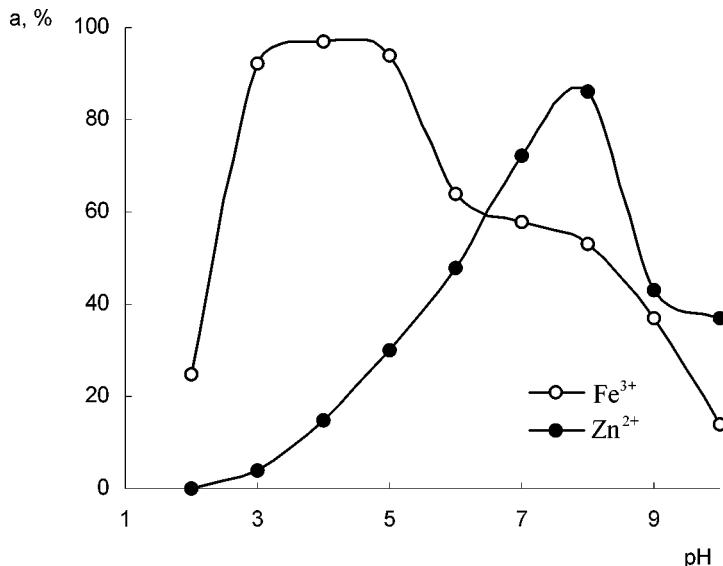


Рис. 1. Вплив концентрації іонів водню на ступінь флотаційного виділення іонів заліза та цинку із бінарних розчинів за допомогою лаурату калію

Іншим фактором, який в значній мірі визначає ефективність процесу флотаційного розділення іонів заліза та цинку, є витрата збирача. На рис. 2 наведені результати дослідів по селективному виділенню вивчених компонентів із розчинів з pH=3. Максимальна різниця в ступенях флотаційного виділення іонів має місце при кількості лаурату калію, яка дорівнює 25–50 % від стехіометрично необхідної для зв'язування іонів заліза та цинку. Цій витраті збирача відповідає значна (100–92,8 %) кількість заліза в пінному продукті (P) та максимальне ( $\infty$ -801,0) значення фактору розділення F (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив витрати лаурату калію (q) на фактор розділення іонів заліза та цинку (F), а також на кількість заліза (P) в пінному продукті

q, %	25	50	75	100	125	150	175	200
F	$\infty$	801	449	362	271	184	122	122
P, %	100	92,8	85,5	82,6	82,0	80,0	78,7	78,1

Витрата збирача, що необхідна для максимального виділення іонів заліза із бінарних розчинів, свідчить про те, що флотаційне виділення заліза відбувається у вигляді іонів  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  з утворенням основних солей типу  $\text{Fe}(\text{OH})_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]$ .

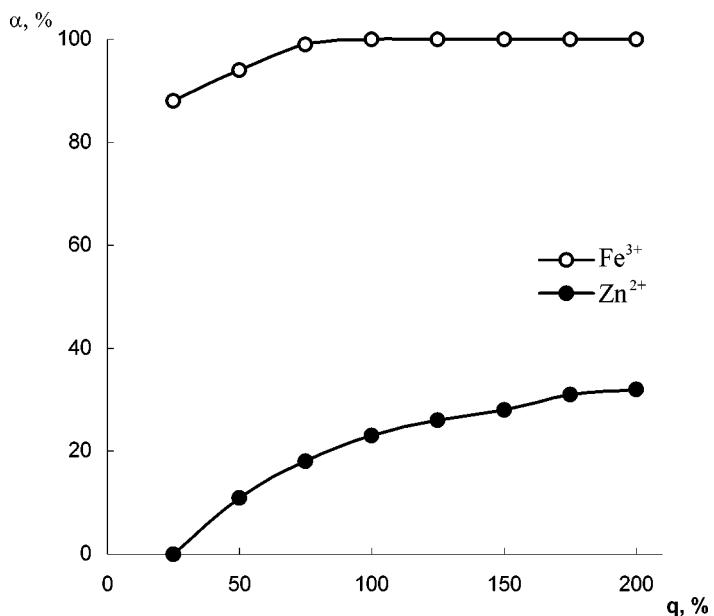


Рис. 2. Вплив концентрації лаурату калю (q) на ступінь флотаційного виділення ( $\alpha$ ) іонів заліза та цинку із бінарних розчинів (pH=3)

Найбільша різниця в ступенях виділення іонів заліза та цинку із бінарних розчинів має місце, коли час флотаційної обробки останніх коливається від 2 до 8 хвилин (рис. 3). Фактор розділення при цьому дорівнює (196- $\infty$ ), а ступінь заліза в пінному продукті (96,7-90,6 %) (табл. 3).

Таблиця 3.

Вплив часу флотаційної обробки розчинів (t) на фактор розділення іонів заліза та цинку (F), зібраних за допомогою лаурату калю, а також на кількість заліза в пінному продукті (P)

t, хв.	2	4	6	8	10	12
F	136	196	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
P, %	96,7	93,2	91,1	90,6	90,6	90,6

Із табл. 3 видно, що вже при незначному часі флотації має місце практично повне вилучення іонів заліза від іонів цинку, про що свідчать значення фактора розділення та кількість заліза в пінному продукті.

### Флотаційне розділення іонів заліза та цинку

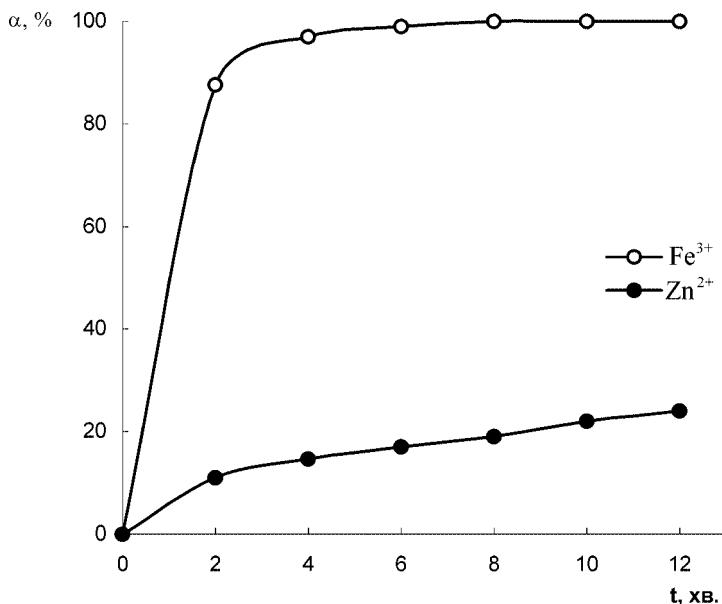


Рис. 3. Вплив часу флотації (t) на ступінь флотаційного виділення іонів заліза та цинку із бінарних розчинів за допомогою лаурату калію

### Література

- Спурников А. Г. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1986. — 316 с.
- Коган Б. И. Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. М.: ЦНИИ Цв. Мет., 1975. — 4 с.
- Спурников А. П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981. — 241 с.
- Гольман А. И. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
- Скрылев Л. Д., Аманов К. Б. К вопросу о флотационном разделении ионов тяжелых металлов, собранных лауратом калия. — Ж. прикл. химии. — 1973. — Т. 46, вып. 9. — С. 1925–1929.
- Скрылев Л. Д., Синькова Л. А., Лопатенко Л. М. Флотационное разделение ионов свинца и меди // Изв. ВУЗов. Горный ж. — 1985. — № 4. — С. 110–113.
- Скрылев Л. Д., Синькова Л. А., Эриму Дж. М. Селективное выделение ионов свинца и цинка из разбавленных водных растворов методом флотации // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. — 1986. — № 5. — С. 16–20.
- Скрылев Л. Д., Синькова Л. А., Лопатенко Л. М. Флотационное отделение ионов свинца от ионов цинка и меди // Ж. прикл. химии. — 1986. — Т. 58, № 10. — С. 2318–2322.
- Скрылев Л. Д., Павленко С. Н., Сазонова В. Ф. Выделение молибдена и вольфрама ионной флотацией // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. — 1986. — № 1. — С. 27–32.
- Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий. М.: Металлургия, 1986. — 74 с.
- Грушко Л. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1979. — 194 с.
- Маркина З. Н., Цикурина Н. Н., Костова Н. З. Определение ККМ растворов мыл кондуктометрическим методом // Коллоидн. ж. — 1964. — Т. 26, № 1. — С. 76–84.
- Скрылев Л. Д., Осоков В. К. Флотация как метод очистки нефтесодержащих сточных вод. Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3, № 2. — С. 122–128.

14. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Мир, 1966. — 435 с.
15. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. Акад. И. П. Алимарина. М.: МГУ, 1987. — 208 с.
16. Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. М.: Химия, 1973. — 143 с.

**Л. А. Синькова, Ю. Ф. Синьков**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина.

Одесский государственный аграрный университет, кафедра неорганической и органической химии, ул. Канатная, 99, Одесса, 65101, Украина.

**ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА**

**Резюме**

Установлена принципиальная возможность флотационного разделения ионов железа и цинка с помощью лаурата калия. Определены оптимальные условия ведения процесса селективного выделения ионов железа из бинарных растворов: значение pH 3-5, концентрация лаурата калия 25–50 % от стехиометрически необходимой для полного связывания ионов железа и цинка при времени флотационной обработки растворов 6 мин. Ионы цинка могут быть выделены из очищенных от ионов железа растворов при последующем повышении их pH.

**Ключевые слова:** железо; цинк; флотация; разделение.

**L. A. Sinkova, Yu. F. Sinkov**

Odessa national university, Chemistry Faculty,  
Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2., Odessa, 65026, Ukraine

Odessa Agricultural University,  
Department of Inorganic and Organic Chemistry,  
Kanatnaya St., 99, Odessa, 65101, Ukraine

**FLOTATIONAL SEPARATION OF FERRUM AND ZINC IONS**

**Summary**

The fundamental possibility of flotation separation of ferrum and zinc ions with the help of potassium laurate was found out. We defined optimal conditions for the selective isolation of ferrum ions from the binary solutions to take place: the value of pH=2-4; the concentration of potassium laurate 25–50 % from the stoichiometrically necessary value for the complete binding of ferrum and zinc ions, the time necessary for the flotation treatment of the solutions being equal to 6 min. Zinc ions can be isolated from the solutions purified from the ferrum ions under the subsequent increase of their pH.

**Keywords:** ferrum; zinc; flotation; separation.

## ЗМІСТ

**О. О. Стрельцова, О. О. Хромишева**

Використання флотації для очистки стічних вод маслоекстракційних  
підприємств ..... 83

**В. Є. Кузьмін, Л. В. Грищук, Е. І. Іванов, Н. О. Єлинська,  
І. В. Фабіянська, Г. М. Турянська**

Позаекспериментальний скринінг біологічно активних похідних  
1,2-дигідрохіонолін-2-онів за допомогою комп'ютерної системи PASS ..... 89

**Т. Л. Ракітська, Т. Д. Редько, В. Я. Волкова**

Кінетика і механізм окиснення фосфіну нанесеними на активоване  
угілля комплексами купруму (ІІ) з нітратними ліганндами ..... 98

**I. I. Романовська, T. I. Давиденко, C. M. Пухлик**

Діагностичні полімерні плівки з новокаїном і метиленовим  
синім для інтрааназального введення ..... 108

**О. М. Чеботарев, Р. Є. Хома**

Реакції комплексоутворення в кислотно-основних системах  
HBF<sub>4</sub>-амін-H<sub>2</sub>O ..... 114

**Г. Ф. Танцюра, О. М. Чеботарев, Д. П. Ткаченко, А. М. Михайленко**

Синтез, будова і стабілізуючі властивості метавинної кислоти ..... 127

**О. Є. Васюков, К. Б. Чорна**

Концентрування та визначення малих концентрацій сірководню і сульфідів  
у природних водах ..... 134

**С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, В. Ю. Поліщук, Л. Д. Коноваленко,  
Н. М. Щадних**

Формування та вивчення каталізаторів на вуглеграфітових  
носіях 1. Початковий діапазон температур обробки ..... 140

**М. В. Умінський, І. П. Колесникова, А. В. Колесников,  
В. Ю. Баклан, В. Є. Поліщук**

Розробка та дослідження повітряних електродів для джерел струму  
на основі модифікованого угілля ..... 151

**В. Є. Кузьмін, Л. М. Огніченко, А. В. Кузьміна**

Кількісна оцінка ізостеризму (біоізостеризму) органічних сполук  
на основі концепції інформаційного поля ..... 158

Дати. Факти. Події ..... 165

Інформація для авторів ..... 167

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Е. А. Стрельцова, Е. А. Хромышева</b>	
Применение флотации для очистки сточных вод маслоэкстракционных предприятий .....	83
<b>В. Е. Кузьмин, Л. В. Грищук, Э. И. Иванов, Н. А. Елинская, И. В. Фабиянская, А. М. Турянская</b>	
Внеэспериментальный скрининг биологически активных производных 1,2-дигидроинолин-2-онов с помощью компьютерной системы PASS .....	89
<b>Т. Л. Ракитская, Т. Д. Редько, В. Я. Волкова</b>	
Кинетика и механизм окисления фосфина нанесенными на активированный уголь комплексами меди (II) с нитратными лигандами .....	98
<b>И. И. Романовская, Т. И. Давиденко, С. М. Пухлик</b>	
Диагностические полимерные пленки с новокаином и метиленовым синим для интраназального введения .....	108
<b>А. Н. Чеботарев, Р. Е. Хома</b>	
Реакции комплексообразования в кислотно-основных системах $\text{HBF}_4\text{-амин-}\text{H}_2\text{O}$ .....	114
<b>Г. Ф. Танциора, А. Н. Чеботарев, Д. П. Ткаченко, А. М. Михайленко</b>	
Синтез, строение и стабилизирующие свойства метавинной кислоты .....	127
<b>А. Е. Васюков, Е. Б. Чорная</b>	
Концентрирование и определение малых концентраций сероводорода и сульфидов в природных водах .....	134
<b>С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, В. Е. Полищук, Л. Д. Коноваленко, Н. М. Щадных</b>	
Формирование и исследование катализаторов на углеграфитовых носителях 1. Начальный диапазон температур обработки .....	140
<b>М. В. Уминский, И. П. Колесникова, А. В. Колесников, В. Ю. Баклан, В. Е. Поліщук</b>	
Разработка и исследование воздушных электродов на основе модифицированных угольных материалов для источников тока .....	151
<b>В. Е. Кузьмин, Л. Н. Огниченко, А. В. Кузьмина</b>	
Количественная оценка изостеризма (биоизостеризма) органических соединений на основе концепции информационного поля .....	158
Даты. Факты. События .....	165
Информация для авторов .....	167

УДК 544.77.0525:628.161.3

**Е. А. Стрельцова, Е. А. Хромышева**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

## **ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МАСЛОЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Экспериментально показана возможность использования карбоната кальция и катионного флокулянта ВПК-101 в качестве флотационных реагентов для очистки сточных вод маслоэкстракционных предприятий. Время флотационной обработки составляет 20 минут. Объем воды перешедший во флотоконденсат не превышает 1–2% от общего объема очищаемой воды.

**Ключевые слова:** флотация, носитель, флокулянт, поверхностно-активные вещества

Сточные воды маслоэкстракционных предприятий, с точки зрения характера загрязнений относятся к числу самых концентрированных промышленных стоков и представляют собой непостоянную в качественном и количественном составе жидкость, содержащую жиры, поверхностно-активные вещества (ПАВ), масла, смазочные материалы, углеводы, органические кислоты, альдегиды и кетоны, которые находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии [1].

Под влиянием температуры, давления, кислорода и реагентов загрязнители могут подвергаться химическим или физико-химическим изменениям (окислению, восстановлению, коагуляции, осаждению, нейтрализации), в них возможно протекание биологических процессов в результате жизнедеятельности микроорганизмов [2]. При сбрасывании в поверхностные водоемы без достаточной очистки эти сточные воды покрывают поверхность воды тонким слоем жира, который затрудняет приток воздуха к воде, тем самым, задерживая процессы самоочищения в водоемах [2].

Очистка таких сточных вод представляет собой сложную задачу и заключается как в подборе реагентов, способствующих нарушению стабильности этих систем, так и в поиске эффективных методов их очистки [3].

На наш взгляд, наиболее эффективным, экономичным, легко реализуемым методом очистки таких вод является — флотация. Однако сведения, относящиеся к флотационной очистке сточных вод маслоэкстракционных предприятий малочисленны [4].

Данная работа посвящена изучению процесса флотационной очистки сточных вод маслоэкстракционных предприятий, выбору оптимальных параметров проведения процесса и путей его интенсификации.

Работу проводили на сточной воде Мелитопольского маслозавода (ММЭЗ), состав которой приведен в табл. 1. Значение pH исследуемой сточной воды 7,0–7,2. Перед флотационной обработкой воду отстаивали в течение суток для осаждения грубодисперсных частиц.

Таблица 1  
Состав сточной воды ММЭЗ (рН 7,2)

ПАВ, мг/л	ХПК, мг/л	БПК, мг/л	Cl <sup>-</sup> , мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	Fe <sup>3+</sup> , мг/л	Жиры, мг/л	Взв. в-ва, мг/л	Нефтепродукты, мг/л	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л
0,59	360,3	123,7	270,1	210,3	0,08	80,0	110,0	0,30	1,41

Учитывая характер сточных вод, в качестве флотационных реагентов использовали: карбонат кальция с содержанием CaCO<sub>3</sub> 95% и ВПК-101 — синтетический катионный флокулянт (ТУ-6-01-1049-81). CaCO<sub>3</sub> перед введением во флотационную колонку, измельчали на шаровой мельнице до размеров частиц 0,3–0,5 мм. ВПК-101 вводили в сточную воду в виде 5% раствора.

Флотационную обработку осуществляли на пневматической флотационной установке, подробно описанной в работе [5], основным элементом которой являлась стеклянная колонка. Температура воды составляла 18–20°C. Флотоконденсат, образующийся в процессе флотации, который удаляли механическим способом, представлял собой эмульсию с содержанием в ней мелкодисперсных примесей.

В процессе флотации сточную воду периодически анализировали на содержание в ней ПАВ, жиров, нефтепродуктов, а также определяли ХПК и БПК<sub>5</sub> по методикам описанным в [1, 6].

Об эффективности процесса судили по степени выделения (а) загрязнителей из воды

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $C_p^0$  и  $C_p$  — концентрация загрязнителя в растворе до и после флотации.

Проведенные исследования показали, что флотационная обработка сточной воды ММЭЗ значительно сокращает в ней содержание взвешенных веществ, нефтепродуктов, электролитов. Очищенная вода соответствует нормам сброса в городскую канализацию для данных предприятий [7]. Необходимая степень очистки воды от ПАВ и жиров не достигается.

Так, флотационная обработка сточной воды в течение 20 мин существенно сокращает ХПК на 56%, БПК<sub>5</sub> на 37%, взвешенных веществ на 36%, нефтепродуктов на 57%, снижает содержание хлорид-, суль-

## *Флотация сточных вод маслоэкстракционных предприятий*

фат-, фосфат- ионов на 23%, 12%, 29% соответственно, полностью удаляет ионы железа (III) из воды и позволяет снизить содержание ПАВ на 49%, а жиров на 50% (табл. 2).

Таблица 2

**Состав сточной воды ММЭЗ после флотационной обработки**

ПАВ, мг/л	ХПК, мг/л	БПК, мг/л	Cl <sup>-</sup> , мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	Fe <sup>3+</sup> , мг/л	Жиры, мг/л	Взв. вещества, мг/л	Нефтепродукты, мг/л	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л
0,3	159,5	78,0	209,1	178,4	0,00	40,0	70,0	0,13	1,00

Из приведенных данных видно, что безреагентная флотация существенно снижает содержание загрязнений в сточной воде, но не обеспечивает необходимых показателей качества воды. Поэтому для интенсификации процесса очистки сточных вод ММЭЗ были использованы специально подобранные реагенты — CaCO<sub>3</sub> и ВПК-101.

Введение CaCO<sub>3</sub>, выполняющего роль флотационного носителя, сокращает содержание жиров на 50% (рис. 1), добавление катионного флокулянта ВПК-101 приводит к уменьшению жиров на 40% (рис. 1), ПАВ на 20% (рис. 2), по сравнению с безреагентной флотацией. Однако очищенная вода не соответствует требованиям, предъявляемым к сбрасываемой воде (превышены ПДК ПАВ и жиров [8]).

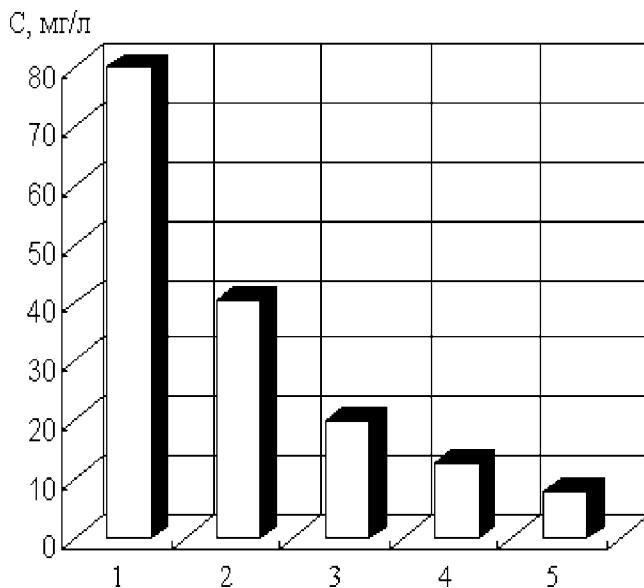


Рис. 1. Диаграмма содержания жиров в сточной воде ММЭЗ до флотации (1), после флотации в отсутствии флотационных реагентов (2), в присутствии CaCO<sub>3</sub> (3), ВПК-101 (4), CaCO<sub>3</sub> и ВПК-101 (5).

Использование в качестве флотационных реагентов ВПК-101 и  $\text{CaCO}_3$  для очистки сточных вод ММЭЗ от ПАВ и жиров показало, что ВПК-101 является более эффективным реагентом, чем  $\text{CaCO}_3$  и позволяет значительно уменьшить содержание в сточной воде не только жиров, но и ПАВ (рис. 2).

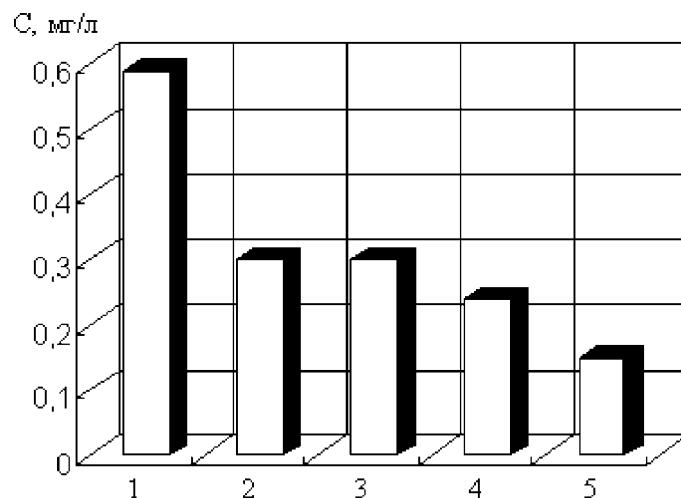


Рис. 2. Диаграмма содержания ПАВ в сточной воде ММЭЗ до флотации (1), после флотации в отсутствии флотационных реагентов (2), в присутствии  $\text{CaCO}_3$  (3), ВПК-101 (4),  $\text{CaCO}_3$  и ВПК-101 (5).

Одновременное введение в сточную воду флотационного носителя ( $\text{CaCO}_3$ , 500 мг/л) и флокулянта (ВПК-101, 2 мг/л) увеличивает степень выделения ПАВ (50% (рис. 2)) и жиров (55% (рис. 1)), остаточное содержание в воде которых не превышает ПДК [8], а количество жидкости перешедшей во флотоконденсат составляет не более 1–2%, от общего объема очищаемой воды.

Применение флотационных реагентов позволяет не только достичь наибольшей степени очистки сточных вод, сократить объем воды, переходящей во флотоконденсат, но и увеличить скорость флотации.

Действительно, согласно нашим исследованиям, кинетика флотационного выделения ПАВ, как в отсутствии, так и в присутствии флотационных реагентов (рис. 3) описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка

$$\lg(a - \alpha) = \lg a - \frac{K}{2,3} t, \quad (2)$$

где  $K$  константа скорости процесса;  $a$  — максимальное количество ПАВ (%), которое может быть выделено из раствора в данных условиях опытов;  $\alpha$  — количество ПАВ (%), выделенного за время  $t$ .

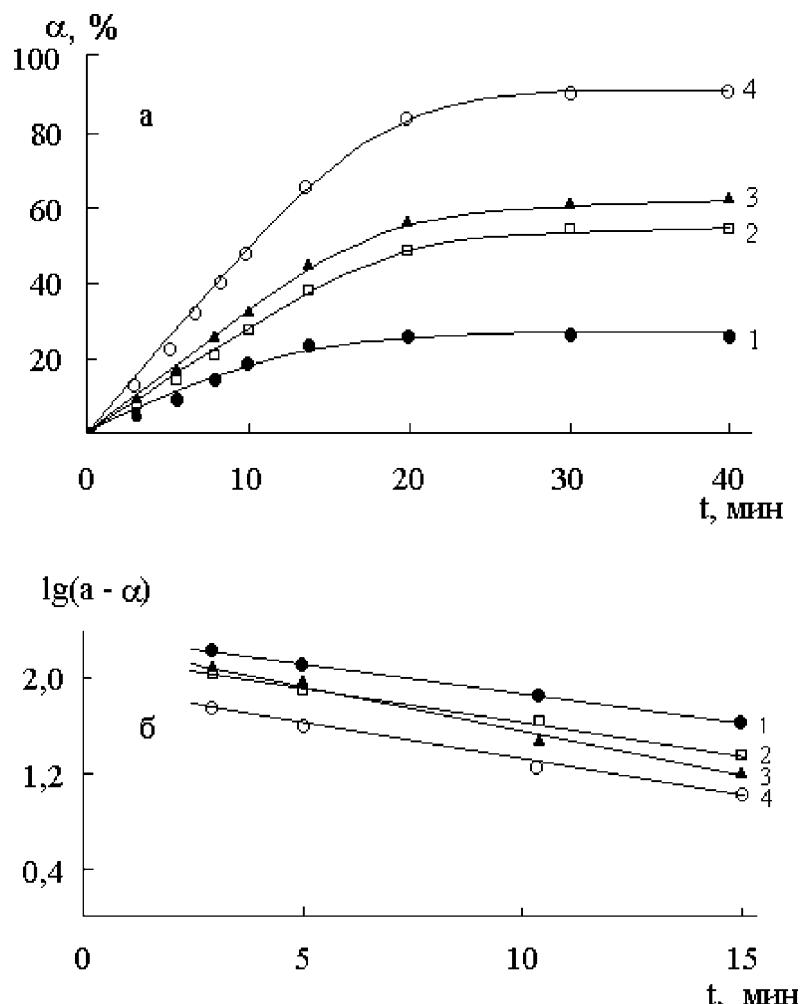


Рис. 3. Кинетика флотационного выделения ПАВ из сточных вод ММЭЗ в отсутствии флотационных реагентов (1), в присутствии  $\text{CaCO}_3$  (2), ВПК-101 (3),  $\text{CaCO}_3$  и ВПК-101 (4).

Значения констант скорости  $K$  процесса флотации ПАВ колеблются в пределах от  $1,7 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$  до  $2,4 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$ . В отсутствии флотационных реагентов константа скорости равняется  $1,7 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$ , в присутствии  $\text{CaCO}_3$   $1,8 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$ , ВПК-101 —  $2,0 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$ , при одновременном введении  $\text{CaCO}_3$  и ВПК-101 —  $2,4 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что совместное использование носителя и катионного флокулянта в процессе флотационной очистки сточных вод маслоэкстракционных заводов позволяет удачно сочетать возможности флотационных реагентов различной природы и достигать высокой эффективности использования флотационных методов.

### **Література**

1. Кац В. М. Вода и сточные воды в пищевой промышленности. — М.: Пищевая пром-сть, 1972. — 383 с.
2. Кульский Л. А., Накорчевская В. Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. — К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. — 240 с.
3. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. — Л.: Химия, Ленингр. Отд-ние, 1987. — 203 с.
4. Березуцький В. В., Терновська О. І., Одарюк П. В. Дослідження очищення стічних вод від жирових забруднень // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 3. — С. 45–48.
5. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотаціонна очистка сточних вод машинобудівних підприємств // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 5. — С. 271–274.
6. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. Н. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
7. Правила приймання стічних вод підприємств, установ і організацій в систему каналізації м. Одеси. — Одеса, 1998. — 121 с.
8. Санітарні правила и норми охрани поверхністных вод от загрязнений № 4630 — 88. — М.: Мин-во зравоохр. СССР, 1988. — 69 с.

### **О. О. Стрельцова, О. О. Хромышева**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вулиця Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

### **ВИКОРИСТАННЯ ФЛОТАЦІЇ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД МАСЛОЕКСТРАКЦІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ**

#### **Резюме**

Експериментально показана можливість використання карбонату кальцію та катіонного флокулянту ВПК-101 в якості флотаційних реагентів для очистки стічних вод маслоекстракційних підприємств. Час флотаційної обробки складає 20 хвилин. Об'єм води, що переходить до флотоконденсату не перевищує 1–2% від загального об'єму води.

**Ключові слова:** флотація, носій, флокулянт, поверхнево-активні речовини.

### **E. A. Streletsova, E. A. Chromysheva**

I. I. Mechnikov Odessa National University,  
Faculty of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

### **THE USE OF THE FLOTATION FOR PURIFYING OF WASTE OF WATERS OF OILEXTRACTIONAL ENTERPRISES**

#### **Summary**

It was shown experimentally the possibility to use calcium carbonate and cationic flocculent as flotation reagents for purifying of waste waters of oil extractional enterprises. The time of flotation process 20 minutes. The water volume going to flotocondensate does exceed 1–2% of general volume of water purified.

**Keywords:** flotation, carrier, flocculent, surfactants.

УДК 547.631.6.831+579.864

**В. С. Кузьмін, Л. В. Грищук, Е. І. Іванов, Н. О. Єлинська,  
І. В. Фабіянська, Г. М. Турянська**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фармацевтичної хімії, кафедра мікробіології і вірусології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна.

Одеський державний медичний університет,  
кафедра фармацевтичної хімії,  
Валіховський пр., 2, Одеса, 65026, Україна.

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
відділ каталізу, відділ молекулярної структури,  
Люстдорфська дор., 86, Одеса, 65080, Україна

## **ПОЗАЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ СКРИНІНГ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПОХІДНИХ 1,2-ДИГІДРОХІНОЛІН-2-ОНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ КОМП'ЮТЕРНОЇ СИСТЕМИ PASS**

За допомогою комп'ютерної системи PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), яка ґрунтуються на аналізі залежності "структурно-активність" і передбачає більш як 700 видів біологічної активності, здійснено прогноз активності 1,2-дигідрохінолін-2-онів та їх 2-заміщених похідних, потенційних ефективних лікарських засобів - інгібіторів фосфодіестерази. Вивчена антибактеріальна активність 1,2-дигідрохінолін-2-онів.

**Ключові слова:** скринінг, біологічна активність, 1,2-дигідрохінолін-2-он, система PASS, фосфодіестераза

Пошук нових лікарських засобів в розвинутих країнах здебільшого заснований на скринінгу *in vitro* великих масивів хімічних речовин по відношенню до порівняно невеликої кількості потрібних видів біологічної активності. Властивості виявлені таким чином структур потім оптимізуються шляхом синтезу і дослідження великої кількості їх аналогів. При цьому важко врахувати весь спектр біологічної активності досліджуваних речовин. Деякі види активності, які вважаються "побічними" по відношенню до вибраного напрямлення, так і залишаються невивченими.

Синтез і скринінг речовин, а в подальшому доклінічні і клінічні дослідження одного потенційного лікарського засобу, потребують значних витрат — 400–600 млн. доларів США. Тривалість процесу від розробки синтезу речовини до лікарського засобу, в якому беруть участь тисячі високоваліфікованих спеціалістів, триває 12–15 років. Відомо також, що розробка нового препарату пов'язана з ризиком отримання негативного результату через можливий вияв побічних ефектів, токсичності і т. п. [1,2]. Попереднє виявлення основного та побічних ефектів, тобто одержання всесторонньої характеристики біо-

логічної активності речовини вже на ранній стадії дослідження, дозволило б оптимізувати вибір базових структур, розробку синтезу, фармакологічні дослідження, і цим значно зменшити фінансові витрати, час та ризик перебігу побічних реакцій [2,3].

Для ефективного вирішення цих проблем сьогодні існують різноманітні теоретичні підходи до прогнозування біологічної активності сполук. Раціональний дизайн ліків з використанням комп'ютерних технологій прийшов на зміну інтуїтивному підходу.

Прояв того чи іншого виду біологічної активності, в тому числі і молекулярний механізм дії, залежить від структури хімічної речовини. На аналізі залежності "структурна — активність" ґрунтуються метод PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), розроблений В. В. Поройковим [2–4]. Прогноз біологічної активності здійснюється "порівнянням" структури нової хімічної сполуки зі структурами сполук, що є субстанціями відомих ліків, уже введеними в медичну практику, і структурами запатентованих біологічно активних сполук. Вдосконалена версія PASS 1.603 (квітень 2002 року) прогнозує 783 види біологічної активності для навчальної виборки, що містить більш як 45000 таких сполук [5].

Під спектром біологічної активності ми розуміємо всю сукупність фармакологічних ефектів, біохімічних механізмів дії і видів специфічної токсичності (мутагенність, канцерогенність, тератогенність), які речовина може виявити при взаємодії з біологічними об'єктами. В рамках цього визначення ми абстрагуємося від багатьох факторів, що впливають на кількісні характеристики біологічної активності, такі як об'єкт, доза, шляхи введення і ін., і розглядаємо біологічну активність як "внутрішню" властивість речовини. Вона виявляється при відповідних умовах в клініці. При цьому біологічна активність визначається лише якісним чином — "наявність / відсутність". Це, звичайно, є достатньо грубим відображенням дійсності, але в рамках такого наближення з аналітичною і прогностичною метою можна використовувати значний об'єм інформації про біологічно активні сполуки. Середня точність прогнозу на основі процедури "zmінного контролю" становить більш як 85%, що є достатньою для практичного використання системи PASS для прогнозування спектру біологічної активності нових речовин, оскільки очікувана вірогідність випадкового вгадування однієї з 780 видів активності становить 0,1% [5].

Навчальна виборка постійно поповнюється новою інформацією про біологічно активні речовини. Її джерелом є публікації в науково-технічній літературі і хімічні та біомедичні комп'ютерні бази даних. Хімічна структура представлена в системі PASS у вигляді оригінальних MNA (Mulilevel Neighbourhoods of Atoms) дескрипторів. Вони мають універсальний характер і з достатньою точністю описують різноманітні залежності "структурна — властивість". Результати прогнозу подаються у вигляді списку назив видів біологічної активності з відповідними значеннями ймовірностей наявності ( $Pa$ ) і відсутності ( $Pi$ ) кожного виду активності [5].

Програма PASS використовується у ряді російських та зарубіжних наукових організаціях вже кілька років. Розроблена Інтернет-версія PASS [5], яка постійно вдосконалюється. Web-сайт <http://www.ibmh.msk.su/PASS>.

Якщо в прогнозі деякий вид біологічної активності передбачено з вірогідністю  $Pa > 0.7$ , то, скоріше всього, ця сполука проявить цей вид біологічної активності в експерименті, і шанс, що ця речовина є аналогом відомої лікарської сполуки, є значним. При  $0.5 < Pa \leq 0.7$  є велика ймовірність того, що ця сполука проявить цей вид біологічної активності в експерименті, але менша, ніж в першому випадку, і ця речовина менш схожа з відомими лікарськими сполуками. Якщо  $Pa \leq 0.5$ , то ймовірність того, що ця речовина виявить цей вид біологічної активності в експерименті, менша, але якщо її наявність підтверджиться експериментально, то така речовина може стати новою базовою структурою [6].

Раніше [7] метод PASS був успішно використаний для різноманітних біфункціональних похідних піридину і лутидину, їх аналогів. В даній роботі цей метод ми застосували до похідних хіноліну, синтезованих нами [8,9].

Хіноліни мають широкий спектр біологічної активності. На їх основі створені і введені в клінічну практику багато відомих препаратів седативної, антиконвульсійної дії, протипухлинні, протибактеріальні, протигрибкові препарати [10,11]. Для лікування та профілактики малярії використовуються похідні 8-амінохіноліну — препарати прімаксін, хіноцид, похідні 4-амінохіноліну — препарати хінгамін, гідроксихлорохін. 4-Амінохінолінові препарати переважно імунодепресивної дії, вони є основними представниками засобів подовженої дії в реєматології. Одночасно антималярійні препарати є інгібіторами інтерлейкіну-1. Відомі високоефективні антибактеріальні препарати на основі 8-оксохіноліну — ентеросептол, хінозол, нітроксолін (5 НОК), хініофон та ін., на основі 4-оксохіноліну — пефлоксацин, офлоксацин, цiproфлоксацин і ін. [12]. Вивчена антибактеріальна активність похідних 4-хінолон-3-карбонової кислоти [13]. Хіноліни застосовуються і у ветеринарній медицині як високоефективні засоби проти патогенної мікрофлори в ряді ветеринарних інфекцій [14]. Багато нових ефектів виявлено у хінолінів — фотопротективний, антизапальний, імуномодулючий, антиагрегаційний, діуретичний, гіпоглікемічний і т. п. 4-Гідроксихінолони є інгібіторами агрегації тромбоцитів, сильнодіючими селективними антагоністами гліцинової сторони N-метил-D-аспартатного рецептора (NMDA) при пероральному введенні [15].

Для структур 4-арил-1,2-дигідро-3-нітро-6-R<sub>1</sub>-хінолін-2-онів (1–4) і їх похідних 2-заміщених хінолінів (5–20), представлених на рисунку, методом PASS прогнозується з високою ймовірністю ( $Pa = 0,690 - 0,883$ ) активність інгібітора фосфодіестерази (ФДЕ) (таблиця).

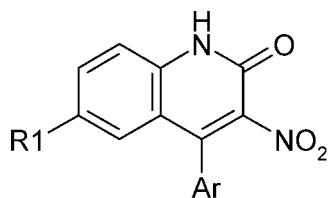
Таблиця  
Результати прогнозу біологічної активності сполук (1–20)

№	Сполука	Ра / Pi			
		Інгібітор ФДЕ цАМФ	Інгібітор ФДЕ III	Кардіотонік	Лікування атеро- склерозу
1		0,787 / 0,006	0,634 / 0,005	0,601 / 0,019	0,687 / 0,038
2		0,807 / 0,006	0,634 / 0,005	0,647 / 0,014	0,711 / 0,029
3		0,825 / 0,006	0,690 / 0,004	0,769 / 0,007	0,680 / 0,040
4		0,717 / 0,007	0,516 / 0,006	< 0,5	0,659 / 0,048
5		0,826 / 0,006	0,561 / 0,005	0,655 / 0,013	< 0,5
6		0,844 / 0,005	0,561 / 0,003	0,697 / 0,010	< 0,5
7		0,863 / 0,005	0,625 / 0,005	0,790 / 0,007	< 0,5
8		0,764 / 0,007	< 0,5	0,544 / 0,028	< 0,5

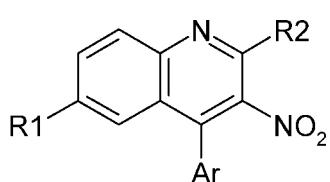
*Позаекспериментальний скринінг похідних 1,2-дигідрохінолін-2-онів*

*Закінчення таблиці*

№	Сполуча	Pa / Pi			
		Інгібітор ФДЕ цАМФ	Інгібітор ФДЕ III	Кардіотонік	Лікування атеро- склерозу
9		0,757 / 0,007	0,605 / 0,005	0,563 / 0,024	0,598 / 0,076
10		0,774 / 0,006	0,605 / 0,005	0,609 / 0,018	0,635 / 0,058



**1 - 4**



**5 - 20**

Рис. Структури досліджуваних сполуч

Інгібітори фосфодіестерази в організмі підвищують рівень циклічного 3',5'-аденозинмонофосфату (цАМФ) всередині клітини. Циклічний АМФ, вторинний медіатор гормональної активності, приймає участь у регулюванні практично всіх метаболічних шляхів клітини. Підвищення його внутрішньоклітинної концентрації обумовлює початок багатьох ферментативних взаємоперетворень. Під впливом цАМФ прискорюються процеси глікогенезу, стимулюються метаболічні процеси у різних органах і тканинах, в т. ч. у м'язових тканинах і ЦНС. Він знижує концентрацію іонів кальцію  $\text{Ca}^{++}$  в клітині, зменшує проникливість клітинних мембран для цих іонів. Представниками інгібіторів фосфодіестерази є препарати пуринового ряду — теофілін і кофеїн. Підвищення рівня цАМФ внаслідок інгібування ФДЕ розслаблює бронхи, ліквідує бронхоспазм, пригнічує транспорт іонів кальцію через "повільні" канали клітинних мембран, зменшує агрегацію тромбоцитів, підвищує тонус серця, розширює судини — все це лежить в основі механізму дії цих препаратів. Інгібітори фосфодіестерази застосовуються як кардіотонічні засоби, використовуються для лікування серцевої недостатності. Механізмом дії нового кардіотонічного засобу препарату

мільринон, який підвищує скорочуючу активність міокарду, є інгібування ФДЕ III, підвищення рівня цАМФ і збільшення входження іонів  $\text{Ca}^{++}$  в міокардіоцити. Інгібітором ФДЕ є препарат кавіnton (він-поцетин), що застосовується для лікування неврологічних і психічних порушень, розширяє судини, покращує постачання мозку киснем [12].

Найбільша ймовірність активності інгібітора фосфодіестерази цАМФ прогнозується для 2-диетиламінохіолінів — сполуки (17–20) (таблиця), ( $\text{Ra} = 0,849; 0,865; 0,883; 0,785$  відповідно). Введення 2-NHNH<sub>2</sub> замісника дещо дезактивує молекулу хіоліну, хоча Ра активності залишаються доволі високими. 1,2-Дигідрохіолін-2-они (1–4) мають дещо меншу ймовірність активності, але більшу, ніж 2-бензила-мино- (9–12) та 2-анілінохіоліни (13–16). Замісник С(6) теж впливає на активність. Найвища ймовірність активності інгібітора ФДЕ цАМФ прогнозується для 6-нітропохідних — сполуки (3, 7, 11, 19); 6-хлорпохідні (2, 6, 10, 14, 18) активніші, ніж 6-бромпохідні (1, 5, 9, 13, 17) (таблиця). Аналіз структур (1–20) свідчить, що максимальна є прояв цієї активності для 8 сполук (19, 18, 7, 17, 6, 5, 3, 2) з  $\text{Ra} = 0,883–0,807$ . Активність інгібітора ФДЕ III для хіолінів (1–20) прогнозується в тій же залежності від замісників С(2) і С(6).

Цілком ймовірно, що речовини, які є інгібіторами фосфодіестерази, водночас виявляють і кардіотонічну активність. Велике значення для цієї активності має С(6) замісник. Найбільша ймовірність активності прогнозується для 6-нітрохіолінів (3, 7, 11, 19), 6-бром (хлор) хіоліни — згідно з прогнозом менш активні кардіотоніки. Замісники С(2) менше впливають на активність даного виду. Найактивніші за прогнозом кардіотоніки — сполуки з радикалами  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $-\text{NNH}_2$ , найменша активність прогнозується для хіолінів з ароматичними амінами в положенні 2.

Деякі речовини з тестової виборки можуть бути розглянуті як потенційні лікарські засоби для лікування атеросклерозу, адже механізм їх дії теж пов'язаний з інгібіцією фосфодіестерази (таблиця).

1,2-Дигідрохіолін-2-они (1–4) можуть бути рекомендовані для дослідження як потенційні засоби для лікування гострих неврологічних розладів —  $\text{Ra} / \text{Pi} = 0,628 / 0,013; 0,729 / 0,008; 0,738 / 0,007; 0,682 / 0,008$  відповідно.

Отримані результати мають попередній характер, підтвердити або спростувати їхню коректність зможуть біологічні випробування, які планується здійснити надалі.

Авторами [13] відмічається висока антибактеріальна активність похідних хіолін-4-онів. Це стало теоретичним обґрунтуванням для вивчення антибактеріальної дії похідних 1,2-дигідрохіолін-2-онів (1–4). Дослідження проводились на кафедрі мікробіології і вірусології ОНУ ім. І. Г. Мечникова. Визначення мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) здійснювали згідно [16]. Використовували наступні концентрації хіолонів (1–4) — 0,001 мкг/мл, 0,1 мкг/мл, 1,0 мкг/мл, 10 мкг/мл, 100 мкг/мл. Як тест-культури були використані колекційні штами умовно патогенних та сапрофітних бактерій — *Escherichia*

*coli* УКМ В-906, *Pseudomonas aeruginosa* ОГУ-211, *Klebsiella pneumoniae* ОГУ — нов., *Proteus vulgaris* УКМ В-905, *Bacillus subtilis* ОГУ-24, *Staphylococcus aureus* ОГУ-223, *Micrococcus luteus* ОГУ-119, а також 6 штамів бактерій роду *Lactobacillus*, ізольованих із вмісту кишково-шлункового тракту дітей — жителів м. Одеси. Встановлено, що досліджувані сполуки 1,2-дигідро-3-нітро-6-R-4-фенілхінолін-2-они (1-4) бактерицидної та бактеріостатичної дії по відношенню до тест-культур бактерій не виявили. У всіх варіантах досліду спостерігався суцільний ріст мікроорганізмів. Відсутність антибактеріальної активності для сполук (1-4) пізніше було підтверджено прогнозом PASS (Ра = 0,169 – 0,250).

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що сполуки виявляють комбінований спектр біологічної активності. Використаний нами підхід допомагає визначити, які види активності доцільно вивчити експериментально у кожної зі сполук, виявити ймовірність небажаних ефектів, уникнути малоекективного процесу скринінгу на "вгадувану" біологічну активність, визначити оптимальні напрями пошуку для створення нових ефективних і селективних лікарських засобів.

## **Література**

1. Головенко М. Комбінаторна хімія: хемоінформатика // Вісник фармакології та фармації. — 2001. — № 10. — С. 11–14.
2. Поройков В. В. Филимонов Д. А., Степанчикова А. В., Будунова А. П., Шилова Е. В., Рудницьких А. В., Селезнєва Т. М., Гончаренко Л. В. Оптимизация синтеза и фармакологического исследования веществ на основе компьютерного прогнозирования их спектров биологической активности // Хим.-фарм. ж. — 1996. — Т. 30, № 9. — С. 20–23.
3. Бородина Ю. В., Филимонов Д. А., Поройков В. В. Предсказание активности пролекарств с помощью компьютерной системы PASS // Хим.-фарм.ж. — 1996. — Т. 30, № 12. — С. 39–41.
4. Anzali S., Barnickel G., Cesanne B., Krug M., Filimonov D., Poroikov V. Discriminating between Drugs and Nondrugs by Predition of Activity Spectra for Substances (PASS) // J. Med.Chem. — 2001. — Vol. 44, № 15. — P. 2432–2437.
5. Садым А. В., Лагунін А. А., Филимонов Д. А., Поройков В. В. Интернет-система прогноза спектра біологіческої активності хіміческих соединений // Хим.-фарм. ж. — 2002. — Т. 36, № 10. — С. 21–26.
6. Лагунін А. А., Филимонов Д. А., Поройков В. В. Компьютерный поиск потенциальных антигипертензивных соединений комбинированного действия // Хим.-фарм. ж. — 2001. — Т. 35, № 7. — С. 28–34.
7. Кузьмін В. Є., Лозицький В. П., Каташинський О. Ю., Лозицька Р. М., Каташинська Ю. О., Кузьміна А. В. Пошук перспективних біологічно активних сполук за допомогою комп'ютерної системи PASS // Одеський медичний журнал. — 2003. — № 2. — С. 8–11.
8. Грищук Л. В., Іванов Э. И., Кузьмин В. Е., Турянская А. М., Іванова Р. Ю. О реакции 4-арил-2-гідразино-3-нітро-6-R-хінолінов с HNO<sub>2</sub>. // Хімія гетероцикліческих соед. — 2003. — № 3. — С. 384–388.
9. Грищук Л. В., Іванов Е. І., Турянська Г. М., Краснощока С. П., Іванова Р. Ю. 4-Арил-3-нітро-6-R-2-хлорхіноліни та продукти їх взаємодії з деякими N- і S-нуклеофілами. // Укр. хім. ж. — 2003. — Т. 69, № 2. — С. 116–119.
10. Грищук Л. В., Андронаті С. А., Іванов Е. І., Кузьмін В. Є., Турянська Г. М. Про синтез 3-заміщених 1,2-дигідрохінолінів // Вісник ОНУ (хімія). — 2003 — Т. 8, вип. 7 — С. 109–117.

11. Дяченко В. Д., Ткачев Р. П. Функциональнозамещенные алкоксиэтилены в реакциях с нуклеофильными реагентами. Часть I. Синтез шестичленных гетероциклов // Ж. орг. химии. — 2003. — Т. 39, — № 6. — С. 807–842.
12. Машковский М. Д. Лекарственные средства. — Харьков: Торсинг, 1997. — Т. 1, — 560 с.
13. Фадеева Н. И., Шульгина М. В., Глушков Р. Г. Молекулярно-биологические особенности антибактериального действия производных 4-хинолон-3-карбоновой кислоты (Обзор) // Хим.-фарм. ж. — 1993. — Т. 27, № 5. — С. 4–19.
14. Mc Guirk Paul R., Jefson Martin R., Mann Douglas D., Elliott Nancy C., Chang Polly, Cisek Eugene P., Cornell C. Peter, Grootz Thomas D., Haskell Susan L., Hindahl Michaels., La-Fleur Laura J., Rosenfeld Michael J., Shryock Thomas R., Silvia Annette M., Weber Frederick H. Synthesis and structure-activity relationships of 7-agent for veterinary medicine // J. Med.Chem. — 1992. — Vol. 35, № 4. — P. 612–620.
15. Jae-Chul Jung, Seikwan Oh, Won-Ki Kim, Woo-Kyu Park, Jae Yang Kong, Oee-Sook Park. Synthesis and Biological Properties of 4-Substituted Quinolin-2(1H)-one Analogues // J. Heterocyclic Chem., — 2003. — Vol. 40, № 4. — P. 617–623.
16. Шульгина М. В., Фадеева Н. И., Большакова Т. Н., Левшин И. Б., Глушков Р. Г. Механизмы антибактериального действия фтор- и нитрохинолонов в отношении Escherichia coli K 12 // Хим.-фарм. ж. — 1999. — Т. 33, № 7. — С. 3–7.

**В. Е. Кузьмин, Л. В. Грищук, Э. И. Иванов, Н. А. Елинская,  
И. В. Фабиянская, А. М. Турянская**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра фармацевтической химии,  
кафедра микробиологии и вирусологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

Одесский государственный медицинский университет,  
кафедра фармацевтической химии,  
Валиховский пер., 2, Одесса, 65026, Украина

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
отдел катализа, отдел молекулярной структуры,  
Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080, Украина

### **ВНЕЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СКРИНИНГ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-2-ОНОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ PASS**

#### **Резюме**

С помощью компьютерной системы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), которая основывается на анализе зависимости "структура -активность" и прогнозирует более 700 видов биологической активности, осуществлен прогноз активности 1,2-дигидрохинолин-2-онов и их 2-замещенных производных, потенциально эффективных лекарственных средств — ингибиторов фосфодиэстеразы. Изучена антибактериальная активность 1,2-дигидрохинолин-2-онов.

**Ключевые слова:** скрининг, биологическая активность, 1,2-дигидрохинолин-2-он, система PASS, фосфодиэстераза.

**V. E. Kuz'min, L. V. Grishchuk, E. I. Ivanov, N. O. Yelinska,**

**I. V. Fabiyanska, A. M. Turyanskaya**

Odessa National University of I. I. Mechnikov,

Department of the pharmaceutical chemistry,

Department of the microbiology and virusology,

2, str. Dvoryanskaya, Odessa, 65026, Ukraine

Odessa State Medical University,

Department of the pharmaceutical chemistry,

2, lane Valihovski, Odessa, 65026, Ukraine

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy  
of Sciences of Ukraine,

Department of catalysis, department of molecular structure,

86, Lustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine

**VIRTUAL SCREENING OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
1,2-DIHYDROQUINOLINE-2-ONES DERIVATIVES BY  
THE COMPUTER SYSTEM PASS**

**Summary**

The forecast of activity of 1,2-dihydroquinoline-2-ones and their 2-substituted derivatives, potential effective drugs - phosphodiesterase inhibitors, was carried out by computer system PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) based on the analysis of structure-activity relation and assuming more than 700 types of biological activity. Antibacterial activity of 1,2-dihydroquinoline-2-ones was investigated.

**Keywords:** screening, biological activity, 1,2-dihydroquinoline-2-one, system PASS, phosphodiesterase.

УДК 541.128.13:541.124.955:546.11

**Т. Л. Ракитская<sup>1,2</sup>, Т. Д. Редько<sup>2</sup>, В. Я. Волкова<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина<sup>2</sup> Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65026, Украина

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФОСФИНА  
НАНЕСЕННЫМИ НА АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ  
КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ (II) С НИТРАТНЫМИ  
ЛИГАНДАМИ**

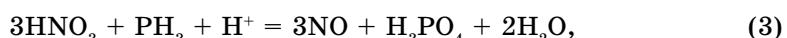
Изучена кинетика низкотемпературного окисления фосфина нитратными комплексами меди(II), формирующимися в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O/AU}$ . Рассчитана константа устойчивости комплекса состава  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$  ( $\alpha_3 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ ). Предложен механизм реакции с участием молекулы воды в качестве мостикового лиганда в промежуточном комплексе между  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{PH}_3$ .

**Ключевые слова:** фосфин, окисление, нанесенные комплексы меди(II), нитратные лиганды.

Известно [1,2], что в растворе кислородные соединения азота окисляют фосфин, например, в соответствии с данными [3], по реакциям



Непосредственное окисление фосфина азотной кислотой осуществляется с незначительной скоростью и не количественно. Реакционная способность нитрат-иона повышается при добавлении серной кислоты ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 8,0$  моль/л), стехиометрия процесса изменяется и протекают преимущественно две реакции [4]



Очевидно нельзя согласиться с выводами авторов [1,2], что кислородные соединения  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}$  малоактивны в реакции. В работе [5] детально изучена кинетика окисления фосфина оксидом азота(II) в присутствии ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , а молекула  $\text{HNO}$  рассматривается как активная промежуточная частица, появляющаяся при восстановлении  $\text{NO}$ .

Известно [4], что при нанесении кислородсодержащих окислителей на оксидные и углеродные носители их реакционная способность по отношению к фосфину проявляется в отсутствие или при более низких, чем в растворе, концентрациях ионов водорода.

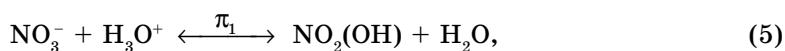
Целью работы является установление взаимосвязи между составом и реакционной способностью нанесенных на активированный уголь (АУ) нитратных комплексов меди(II) при окислении фосфина.

Для опытов использовали импрегнированные образцы состава  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O/AU}$ (АР-В) при разном компонентном и количественном соотношениях. Методики исследования кинетики окисления фосфина и обработки результатов описаны в работе [6].

Для выяснения роли меди(II) в сложной окислительной системе, содержащей нитрат-ион, изучили кинетику окисления фосфина с использованием систем  $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O-AU}$  (I) и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O/AU}$  (II).

## **1. Окисление фосфина образцами $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O-AU}$**

Установлено, что нитрат-ионы самостоятельно окисляют фосфин, однако в широком диапазоне  $C_{\text{NO}_3^-}$  от 1,1 до 14,0 моль/л начальная скорость реакции ( $W_n$ ) и количество окисленного фосфина ( $Q$ ) изменяются незначительно;  $Q$  не соответствует стехиометрическим расчетам по уравнениям реакций (2)–(4). Функция  $W_n = f(C_{\text{NO}_3^-})$  при  $C_{\text{NO}_3^-} = 7,5$  моль/л проходит через максимум, который может быть связан с ассоциацией  $\text{NO}_3^-$ -ионов и уменьшением активности системы. Образование ассоциатов из молекул азотной кислоты предполагается при абсорбции окислов азота раствором азотной кислоты [7]. Картина существенно меняется при введении в систему хлорной кислоты, концентрацию которой варьировали от 1,1 до 5,5 моль/л при  $C_{\text{NO}_3^-} = 5,4$  моль/л: активность системы  $\text{NaNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O-AU}$  резко возрастает; увеличивается начальная скорость реакции и значительно растет количество окисленного фосфина (с  $2,5 \cdot 10^{-2}$  до  $30,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Это однозначно свидетельствует о том, что ионы водорода изменяют состав окислителя ( $\text{NO}_3^-$ ). Согласно представлениям авторов [2,8], ионы водорода, протонируя кислородсодержащие лиганды по реакции



повышают электрофильность центрального атома и его способность окислять фосфин.

Данные по влиянию  $C_{\text{HClO}_4}$  на  $W_n$  использовали для расчета константы протонирования ( $\pi_1 = 0,93$ ).

## **2. Окисление фосфина образцами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O-AU}$**

Изучено влияние  $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ ,  $C_{\text{NaNO}_3}$ ,  $C_{\text{HClO}_4}$  на скорость окисления фосфина. Исследование функций  $W_n = f(C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2})$ ,  $W_n = f(C_{\text{NaNO}_3})$  осуществляли в условиях, когда влияние ионов водорода минимально.

*Влияние  $C_{Cu(NO_3)_2}$ .* В системе  $Cu(NO_3)_2-NaNO_3-H_2O-AU$  варировали  $C_{Cu(NO_3)_2}$  в области от 0,3 до 2,6 моль/л при суммарной концентрации  $NO_3^-$ -ионов, равной 5,2 моль/л. Вид полученных кинетических кривых характерен для процессов восстановления меди(II) фосфином. Увеличивающееся количество окисленного фосфина с ростом  $C_{Cu(II)}$  в системе также указывает на восстановление меди(II). На рис. 1 показаны данные по влиянию  $C_{Cu(NO_3)_2}$  на  $W_h$ . Так как учитывается скорость обоих маршрутов, то  $W_\Sigma = W_{NO_3^-} + W_{Cu(II)}$ , где  $W_\Sigma$  — суммарная скорость процесса (кр. 1),  $W_{NO_3^-}$  — скорость реакции окисления фосфина нитрат-ионом,  $W_{Cu(II)}$  — скорость реакции окисления фосфина  $Cu(II)$  (кр. 2). Как видно из рис. 1, первый порядок по меди(II) выполняется в узком диапазоне концентраций от 0 до 0,66 моль/л (эффективная константа скорости  $k_{\text{эфф.}} = W_h/C_{Cu(II)}$  (кр. 3) не изменяется); при  $C_{Cu(NO_3)_2} > 0,66$  моль/л порядок реакции уменьшается и  $k_{\text{эфф.}}$  убывает. Такой характер зависимости однозначно указывает на то, что активными являются моноядерные комплексы меди(II), ассоциаты нитратов меди(II) менее активны.

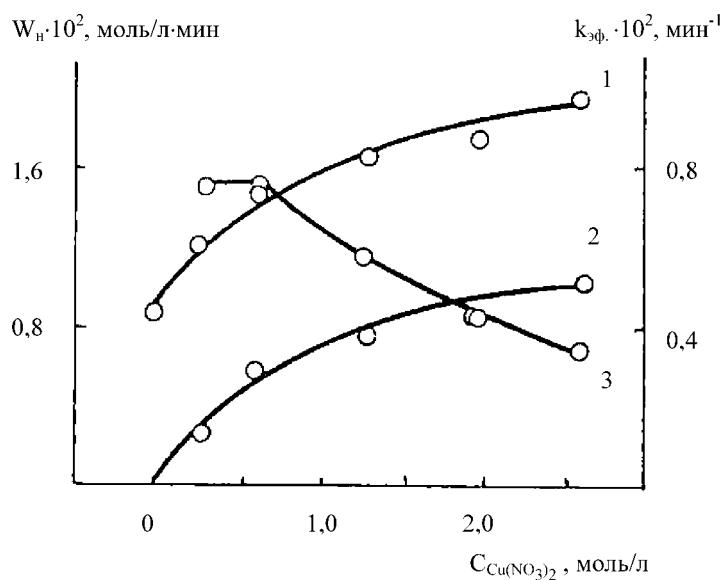


Рис. 1. Зависимость  $W_h$  и  $k_{\text{эфф.}}$  от  $C_{Cu(NO_3)_2}$  при окислении фосфина в системе  $Cu(NO_3)_2-NaNO_3-H_2O/AU$  1 —  $W_\Sigma$ ; 2 —  $W_{Cu(II)}$ ; 3 —  $k_{\text{эфф.}}$ ;  $\Sigma C_{NO_3^-} = 5,2$  моль/л;  $m_{H_2O} = 0,1$  г/г;  $C_{PH_3}^H = 1200$  мг/м³;  $t = 25^\circ\text{C}$

*Влияние  $C_{NO_3^-}$ .* При  $C_{Cu(NO_3)_2} = 0,53$  моль/л в системе  $Cu(NO_3)_2-NaNO_3-H_2O-AU$  варировали  $C_{NO_3^-}$  в пределах от 1,06 (за счет нитрат-

ионов, вносимых в систему с нитратом меди (II) до 14,0 моль/л (путем добавления  $\text{NaNO}_3$ ). Кинетические кривые имеют ниспадающий вид, что свидетельствует о восстановлении фосфином нитрат-иона и меди (II).

На рис. 2 представлены три зависимости: кривая 1 отражает изменение суммарной скорости процесса восстановления нитрат-иона и меди (II) ( $W_{\Sigma}$ ); кривая 2 — изменение скорости восстановления нитрат-иона ( $W_{\text{NO}_3^-}$ ); кривая 3 — изменение скорости восстановления меди (II) ( $W_{\text{Cu(II)}}$ ). Можно заключить, что возрастание  $C_{\text{NO}_3^-}$  приводит к уменьшению скорости восстановления нитрата меди (II) фосфином.

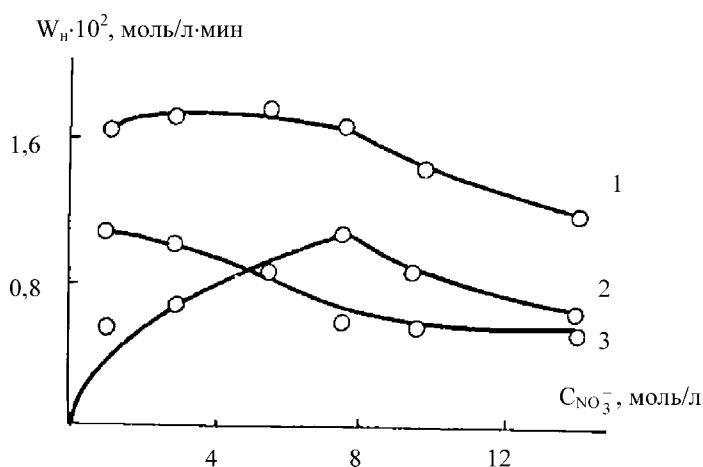


Рис. 2 — Зависимость  $W_h$  от  $C_{\text{NO}_3^-}$  при окислении фосфина в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{AY}$

1 —  $W_{\Sigma}$ ; 2 —  $W_{\text{NO}_3^-}$ ; 3 —  $W_{\text{Cu(II)}}$ ;  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  г/г;

$C_{\text{PH}_3}^{\text{H}} = 1200$  мг/м<sup>3</sup>;  $t = 25^\circ\text{C}$

*Влияние  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ .* В системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{AY}$  при  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,53$  и  $C_{\text{NO}_3^-} = 5,4$  моль/л концентрацию хлорной кислоты увеличивали от 0,55 до 3,3 моль/л. Функция  $W = f(Q)$  имеет характерный вид ( $dW/dQ < 0$ ), что отражает восстановление меди (II) и по сути характеризует суммарный процесс, складывающийся из восстановления нитрата меди (II) и свободных, не связанных в комплекс, нитрат-ионов. Показано, что суммарная скорость реакции возрастает во всем интервале  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , однако более интенсивное увеличение  $W_h$  наблюдается для системы  $\text{NaNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{AY}$ , что и обусловливает некоторое понижение скорости восстановления меди (II). Полученные зависимости  $W_h$  от  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  указывают на протекание конкурирующих протолитических процессов, влияющих на состав как свободных нитрат-ионов, так и нитратных комплексов меди (II).

### 3. Определение по кинетическим данным состава нанесенных нитратных комплексов Cu(II)

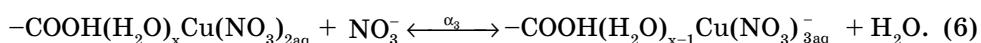
Известны константы устойчивости для многих нитратных комплексов. Из справочных данных [9] следует, что наиболее устойчивым является  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_{\text{aq}}^{2+}$  ( $\alpha_1 = 2 \cdot 10^2$ ), значения первых констант устойчивости для Ag(I), Hg(II), Cd(II), Ba(II) находятся в пределах от 8,0 (Ba(II)) до 0,8 (Ag(I)). Сведения о последовательных константах устойчивости нитратных комплексов меди (II) отсутствуют. Данные по влиянию  $C_{\text{NO}_3}$  на начальную скорость реакции восстановления меди (II) фосфином, представленные на рис. 2 и в табл., использовали для определения последовательной константы устойчивости нитратного комплекса меди (II).

Область варьирования соотношения  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{NO}_3^-}$ , определяющего за-комплексованность меди(II) по нитрат-иону, меняется от -0,93 до -3,35 (табл.). Наши расчеты показывают, что, как правило, эта область соответствует формированию насыщенных по лиганду комплексов меди(II).

Таблица  
Окисление фосфина в присутствии системы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{AY}$   
при разных  $C_{\text{NO}_3^-}$

$C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ , моль/л	$a_{\text{NO}_3^-}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{NO}_3^-}$	$W_{\text{н}} \cdot 10^2$ , моль/л·мин		Константа устойчивости, $\alpha_j$	Кинетическая константа, $K_j$ , $\text{с}^{-1}$
				опыт	рассч. по (12)		
1,06	0,85	0,100	-0,93	1,04	1,00	$\alpha_3=4,7 \cdot 10^{-4}$	$K_2=3,3 \cdot 10^{-4}$
2,86	2,29	0,030	-1,88	1,00	0,96		
5,38	4,31	0,009	-2,68	0,88	0,82		
7,54	6,03	0,007	-2,94	0,60	0,71		
9,70	7,76	0,006	-3,11	0,56	0,62		
14,0	11,20	0,005	-3,35	0,54	0,59		

Найденное значение последовательной константы устойчивости может соответствовать установлению равновесия:



В пользу такого предположения говорит сравнительный анализ тенденции уменьшения последовательных констант устойчивости нанесенных на АУ хлоридных комплексов меди (II):  $\alpha_1 = 1,3$  [4];  $\alpha_2 = 0,23$  [4];  $\alpha_3 = 7,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $\alpha_4 = 1,9 \cdot 10^{-3}$  (наши данные).

Поскольку с уменьшением величины  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{NO}_3^-}$  начальная скорость реакции уменьшается (рис. 3), то нанесенный комплекс состава

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$  определяет скорость процесса. Доли нитратных комплексов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $\chi_2$ ) и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$  ( $\chi_3$ ) можно рассчитать по формулам

$$\chi_2 = a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha_3 a_{\text{NO}_3^-} \quad \text{и} \quad \chi_3 = \alpha_3 a_{\text{NO}_3^-} / a_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha_3 a_{\text{NO}_3^-},$$

полученным с учетом равновесия комплексообразования (6) и условия  $C_{\text{Cu(II)}} = [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] + [\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-]$ .

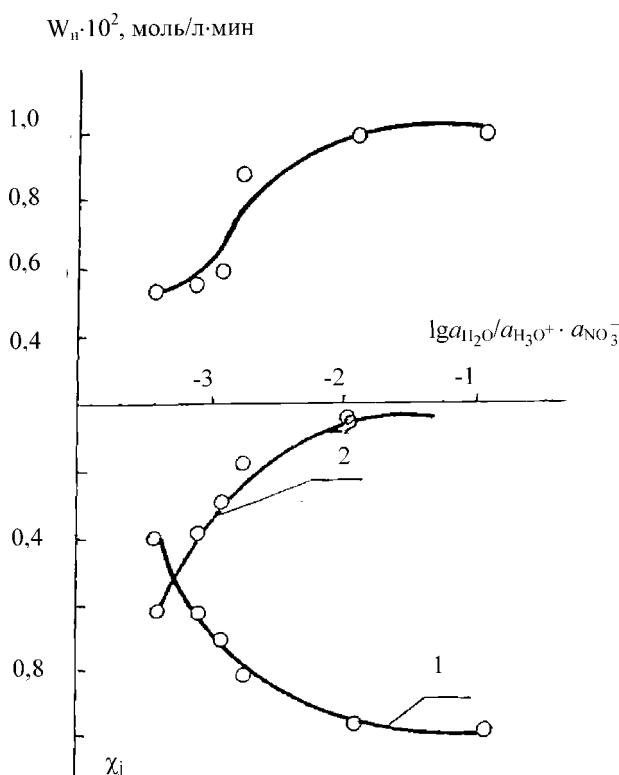


Рис. 3. Зависимость  $W_n$  и  $\chi_j$  от  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{NO}_3^-}$  при окислении фосфина в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}/\text{AY}$   $\chi_j$ : 1 —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$ ; 2 —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$ ;

$$C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,53 \text{ моль/л}; m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ г/г};$$

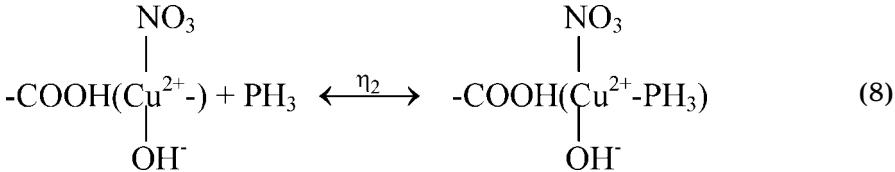
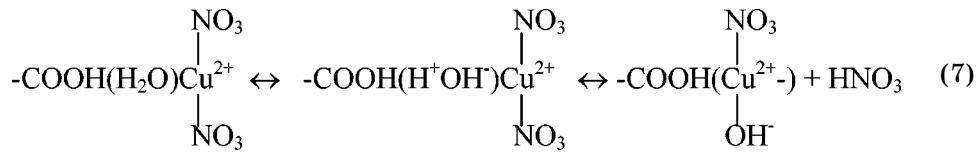
$$C_{\text{PH}_3}^{\text{H}} = 1200 \text{ мг/м}^3; t = 25^\circ\text{C}$$

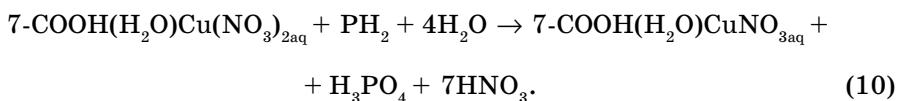
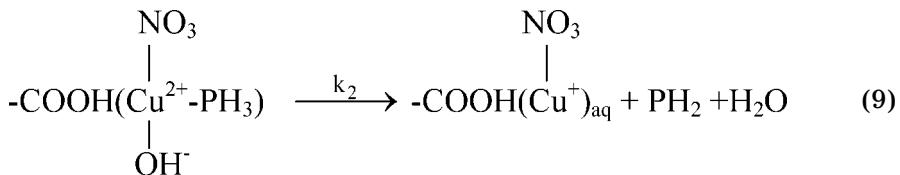
Как видно из рис. 3, с уменьшением доли комплекса  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$  ( $\chi_2$ ) начальная скорость реакции уменьшается.

#### 4. Механизм окисления фосфина нитратными комплексами Cu(II)

При обсуждении механизма окисления фосфина нитратными комплексами меди (II), в отличие от систем с хлорид- и бромид-ионами,

исходили из того, что свободные нитрат-ионы окисляют фосфин. Так как ионы водорода существенно увеличивают активность нанесенных нитрат-ионов, т. е. выступают катализатором, то можно было бы предположить, что ионы меди(II) также катализируют реакцию окисления фосфина нитрат-ионом, как это, например, обнаружено при окислении фосфина перекисью водорода [10], бихромат-ионом [11]. В таком случае с увеличением  $C_{\text{Cu}(\text{II})}$  количество окисленного фосфина и степень окисления меди(II) не должны изменяться. Кинетические исследования свидетельствуют о противоположном: медь (II) восстанавливается до меди (I); количество окисленного фосфина увеличивается с возрастанием  $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$  и уменьшается с возрастанием  $C_{\text{NO}_3^-}$  в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{AU}$  (при  $C_{\text{NO}_3^-} > 5,38$  моль/л), что является доказательством образования более насыщенных по нитрат-иону комплексов меди(II), не активных в реакции. Из данных по влиянию  $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$  на  $W_n$  при постоянной суммарной концентрации нитрат-ионов следует, что первый порядок реакции по  $\text{Cu}(\text{II})$  наблюдается в очень узком интервале концентраций и уже при  $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} > 0,66$  моль/л порядок реакции по окислителю уменьшается, а характер зависимости указывает на образование промежуточных соединений между участниками реакции. Поэтому можно полагать, что окисление фосфина нитратными комплексами меди(II) осуществляется по внутрисферному механизму, однако нитрат-ион не может выполнять роль мостикового лиганда, как это предусмотрено внутрисферным механизмом (нитрат-ион не может окисляться и переходить в состояние с более высокой степенью окисления азота). Роль мостикового лиганда может выполнять координированная молекула воды, которая активируется благодаря закреплению на поверхности AU и входению в координационную сферу, в результате чего диссоциация молекулы воды усиливается и во внутренней сфере меди(II) происходят такие изменения:





Стадия (7) отражает диссоциацию поверхностно-координированной молекулы воды и протонирование лиганда  $\text{NO}_3^-$  с выходом из внутренней сферы меди (II) молекулы азотной кислоты. По стадии (8) образуется промежуточный комплекс с молекулой фосфина, в котором активированный  $\text{OH}^-$ -лиганд восстанавливает центральный атом до  $\text{Cu}^+$ , превращаясь в реакционноспособный  $\text{OH}^\cdot$ -радикал, окисляющий координированную молекулу фосфина, при этом образуется радикал  $\text{PH}_2^\cdot$  (продукт одноэлектронного окисления) и молекула воды (9). Затем частица  $\text{PH}_2^\cdot$  окисляется до фосфорной кислоты (10). Стадия (9) является лимитирующей и определяет скорость всего процесса.

Предложенный механизм позволяет объяснить наблюдаемое уменьшение скорости реакции в изученном интервале  $C_{\text{NO}_3^-}$ : с увеличением числа донорных лигандов в координационной сфере  $\text{Cu}(\text{II})$  понижается заряд центрального атома, что ослабляет активацию (диссоциацию) координированной молекулы воды и уменьшает вероятность образования  $\text{OH}^\cdot$ -радикала. Наблюдаемое понижение скорости реакции с увеличением  $C_{\text{HClO}_4}$  также можно объяснить с учетом равновесий (7). Кроме того, очевидно, нельзя не принять во внимание, что поверхностная  $\text{OH}$ -группа активного угля может выступать в качестве мостикового лиганда и участвовать в окислении фосфина. Возможность участия  $\text{OH}$ -группы оксида алюминия при окислении монооксида углерода в присутствии  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ -катализатора показана в работе [12].

На основании предложенного механизма и природы лимитирующей стадии эмпирический закон скорости запишется так

$$W = k_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2][\text{PH}_3] \quad (11)$$

С учетом доли активного комплекса ( $\chi_2$ ), изменение которой показано на рис. 3, уравнение для эффективной константы скорости принимает вид

$$k_{\text{эфф.}} = W_n / C_{\text{Cu}(\text{II})} = K_2 \chi_2, \quad (12)$$

где  $K_2 = k_2 \eta_2 [\text{PH}_3]$  — кинетическая константа, характеризующая активность комплекса  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$  в реакции окисления фосфина. Адекватность уравнения (12) опытным данным подтверждена расчетами (табл.).

## **Література**

1. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. — 332 с.
2. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). — Алма-Ата: Наука КазССР. — 1975. — 245 с.
3. Окисление  $\text{RH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  комплексами металлов, свободным и связанным кислородом / Я. А. Дорфман, И. М. Юхт, Л. В. Левина и др. // Успехи химии. — 1991. — Т. 66, вып. 6. — С. 1190–1228.
4. Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ реакций окисления фосфина растворенными и нанесенными координационными соединениями: Дис. ... докт. хим. наук / ИОКЭ АН КазССР. — Алма-Ата, 1984. — 513 с.
5. Окислительно-восстановительные реакции N(II) / Я. А. Дорфман, В. С. Емельянова, Т. Н. Киселева и др. // Гомогенное окисление: Тр. ИОКЭ АН КазССР. — Т. 14. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. — С. 90–110.
6. Ракитська Т. Л., Редько Т. Д. Окиснення фосфіну перхлоратними комплексами міді(ІІ), нанесеними на активоване вугілля // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 7–8. — С. 138–145.
7. Курс технология связанных азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др. — М.: Химия, 1968. — 383 с.
8. Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора. — М.: ЦИНТИХИМнефтемаш, 1992. — 95 с.
9. Справочник химика: В 6 томах / О. Н. Григоров, М. Е. Позин, В. А. Порай-Кошиц и др. / Под. ред. Б. Н. Никольского. — М.-Л.: Химия, 1964. — Т. 3. — 1004 с.
10. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Сапова Р. Г. Окисление фосфина перекисью водорода в присутствии комплексов меди(ІІ) // Каталитич. гидрирование и окисление: Тр. ИОКЭ АН КазССР. — Алма-Ата: Наука КазССР. — 1975. — С. 3–18.
11. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С. Гомогенное каталитическое окисление фосфина хромом(VI) // Гетерогенный и гомогенный катализ: Тр. ИОКЭ АН КазССР. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1976. — С. 235–249.
12. Qiu F., Lu S. Mechanism of ambient temperature oxidation of CO over a palladium-copper catalyst // J. Mol. Catal. (China). — 1987. — Vol. 1, N 1. — P. 28–36.

**Т. Л. Ракитська, Т. Д. Редько, В. Я. Волкова**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії і хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

Фізико-хімічний інститут захисту навколошнього середовища та людини  
МОН і НАН України,  
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65026, Україна

## **КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ ФОСФІНУ НАНЕСЕНИМИ НА АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ КОМПЛЕКСАМИ КУПРУМУ(ІІ) З НІТРАТНИМИ ЛІГАНДАМИ**

### **Резюме**

Вивчено кінетику низькотемпературного окиснення фосфіну нітратними комплексами купруму(ІІ), що формуються в системі  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O/AU}$ . Розраховано константу стійкості комплексу складу  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$  ( $\alpha_3 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ ). Запропоновано механізм реакції за участю молекули води в якості місткового ліганду в проміжному комплексі між  $\text{Cu}(\text{ІІ})$  і  $\text{PH}_3$ .

**Ключові слова:** фосфін, окиснення, нанесені комплекси купруму(ІІ), нітратні ліганди.

**T. L. Rakitskaya, T. D. Red'ko, V. Ya. Volkova**

I. I. Mechnikov Odessa National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

Phyisico-Chemical Institute of Environment and Human Being Protection,  
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65026, Ukraine

**KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHINE OXIDATION BY  
ACTIVATED CHARCOAL SUPPORTED COPPER(II) COMPLEXES  
WITH NITRATE LIGANDS**

**Summary**

Kinetics of the low-temperature phosphine oxidation by copper(II) nitrate complexes formed in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ /activated charcoal system has been studied. The stability constant of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$  complex ( $\alpha_3=4,7\cdot10^{-4}$ ) has been calculated. The reaction mechanism involving the participation of water molecule as a bridge ligand between Cu(II) and  $\text{PH}_3$  in an intermediate complex has been proposed.

**Keywords:** phosphine, oxidation, supported copper(II) complexes, nitrate ligands.

УДК 615.218.3

**І. І. Романовская, Т. І. Давиденко, С. М. Пухлик**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра фармацевтической химии,  
ФХИ им А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесский государственный медицинский университет

## ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С НОВОКАИНОМ И МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ ДЛЯ ИНТРАНАЗАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ

На основе полимерных носителей: поливинилового спирта, желатины, поливинилпирролидона разработаны диагностические пленки для интраназального введения с количественным включением новокaina и метиленового синего с сахаринатом натрия, стабильные при хранении, позволяющие в зависимости от используемой матрицы регулировать время высвобождения препаратов из пленки. Показана перспективность их использования для диагностики сенсибилизации к новокайну и состояния транспортной функции слизистой оболочки носа в норме и при патологии.

**Ключевые слова:** Диагностические полимерные пленки, новокайн, метиленовый синий.

Проблемы сенсибилизации к местным анестетикам, постоянное увеличение распространенности аллергических ринитов вызывают необходимость разработки интраназальных методов диагностики с использованием полимерных пленок, отличающихся точной дозировкой, стабильностью, пролонгированностью действия включенных препаратов, удобством применения для врача и пациента.

Для интраназальной провокационной пробы разработаны диагностические пленки (ДП) на основе поливинилового спирта (ПВС) с аллергеном домашней пыли [1], аллергенами пыльцы растений [2], на основе ПВС и желатины с индикатором для определения pH носового секрета [3]; на основе производных целлюлозы и ПВС получили ДП с метиленовым синим для изучения функций слизистой оболочки носовой полости [4,5].

Сенсибилизация к новокайну, препарату, часто вызывающему общую интоксикацию, идиосинкрезию, аллергические реакции вплоть до анафилактического шока, диагностируется внутрикожными пробами.

Поскольку внутрикожные пробы с новокайном могут вызвать тяжелую общую реакцию, а для оценки функционального состояния слизистой оболочки носовой полости необходимы препараты, характеризующиеся высокой доступностью красителя, целью настоящего исследования явилась разработка диагностических полимерных пленок с новокайном и метиленовым синим для интраназального способа введения.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве матриц для включения новокаина, метиленового синего с подсластителем — сахаринатом натрия — использовали водорастворимые полимеры — поливиниловый спирт (ПВС, М.м. 30000), желатину, желатину в комбинации с поливинилпирролидоном (ПВП, М.м. 25000–35000), вспомогательного вещества — глицерин. Чистота включаемых препаратов подтверждалась методом ТСХ.

Включение новокаина в структуру полимерных пленок осуществлялось следующим образом: к 4,9–9,0 см<sup>3</sup> 20 %-ного раствора ПВС и 15 %-ного раствора желатины добавляли 0,1–0,98 см<sup>3</sup> 2 %-ного раствора новокаина, 0,5–1 см<sup>3</sup> глицерина. Перемешивали 10 мин, помещали на подложку, высушивали при температуре 10–20°C на воздухе. Аналогично, по разработанной методике, в растворы ПВС, желатины, желатины в комбинации с ПВП (2:1), включали метиленовый синий и сахаринат натрия. После сушки получали однородные, эластичные, непересыхающие диагностические пленки в виде дисков, диаметром 0,5 см, запаивали в полиэтиленовую пленку и хранили при температуре 10–20°C.

Содержание новокаина, метиленового синего и сахарината натрия в ДП определяли спектрофотометрически [6].

Биофармацевтическую оценку ДП осуществляли в эксперименте *in vitro* путем диализа через целлюлозную полупроницаемую мембрану (размер пор 200–400 мкм) относительно дистиллированной воды при температуре 37°C с количественным определением препаратов в диализате.

### **Результаты и их обсуждение**

Применение гидрофильных полимеров: поливинилового спирта, поливинилпирролидона и желатины в качестве матриц для ДП обусловлено их стабилизирующими свойствами [7], низкой токсичностью, не высокой стоимостью.

Содержание новокаина в полимерных пленках составило 98,5–100 % от исходного (10, 50, 100 мкг); после годового хранения концентрация новокаина в ДП практически не изменилась. Аналогично наблюдалось количественное включение в используемые матрицы и стабильность метиленового синего и сахарината натрия на протяжении хранения в течение 2-х лет.

ДП исследовали на цветность, отклонения в массе, растворимость, площадь.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, при использовании ПВС — матрицы для ДП с новокаином, получили прозрачные бесцветные пленки с массой  $11,9 \pm 0,3$ ;  $7,4 \pm 0,2$ ;  $6,8 \pm 0,2$  мг (при исходной концентрации новокаина 100, 50, 10 мкг/ДП), с временем растворения в дистиллированной воде и физиологическом растворе 5,5 мин. На основе желатины получили ДП светло-желтого цвета со средней массой  $16,5 \pm 0,5$ ;  $10,5 \pm 0,4$ ;  $9,7 \pm 0,5$  мг (в зависимости

от исходной концентрации новокaina). Время растворения как в дистиллированной воде, так и в физиологическом растворе составило 17,5 мин, что в три раза превышало этот показатель для ДП с использованием ПВС как носителя.

Таблица 1  
**Исследование некоторых характеристик ДП с новокайном**

Полимер	Цвет ДП	Концентрация новокaina, мкг/ДП	Масса, Mg (M±m)	Площадь, см <sup>2</sup>	Время растворения, мин	
					В воде	В физ. р-ре
ПВС	Прозрачные, Бесцветные	100	11,9 ± 0,3	0,2	5,5	5,5
		50	7,4 ± 0,2			
		10	6,8 ± 0,2			
Желатина	Прозрачные, Желтоватые	100	16,5 ± 0,5	0,2	17,5	17,5
		50	10,5 ± 0,4			
		10	9,7 ± 0,5			

ДП с метиленовым синим на основе ПВС, желатины, желатины в комбинации с ПВП имели темно-синий цвет, массу  $10,1 \pm 0,9$ ,  $11,2 \pm 0,4$ ,  $11,5 \pm 0,5$ ; время растворения как в воде, так и в физиологическом растворе пленок на основе желатины и в ее комбинации с ПВП более чем в 2 раза превышало такое для ДП с матрицей на основе ПВС (табл. 2).

Таблица 2  
**Характеристики диагностических пленок с метиленовым синим**

Полимер	Цвет ДП	Масса, mg (M±m)	Площадь, см <sup>2</sup>	Время растворения, мин		Содержание в диализатах из ДП, %		
				В воде	В физ- растворе	Через 30 мин	Через 1 час	Через 2 час
ПВС	темно-синий	10,1±0,9	0,2	7,5	10,5	56,8	62,0	61,9
Желатина	темно-синий	11,2±0,4	0,2	18,5	9,0	42,4	50,2	62,0
Желатина: ПВП (2:1)	темно-синий	11,5±0,5	0,2	17,5	17	50,1	54,4	61,7

Т. о., желатина, как носитель для ДП, позволяет пролонгировать выход новокaina и метиленового синего из полимерной пленки; используемые носители позволяют регулировать времена высвобождения препаратов из ДП.

Из данных табл. 2 следует, что выбранные матрицы обеспечивают высокую доступность препарата: максимальное содержание метиленового синего (62 %,) в диализатах отмечено через час для ДП на осно-

ве ПВС и через 2 часа для таковых на основе желатины и желатины в комбинации с ПВП.

Результаты биофармацевтической оценки ДП с новокаином (табл. 3) показали, что уже через час в диализатах из ДП на основе ПВС и желатины содержание новокаина составило 61,4 % и 66,5 % от внесенного. Максимальная биодоступность отмечена через 2 часа: в диализатах из ДП содержалось 89,0% и 90,5 % новокаина для ПВС и желатины, соответственно.

Таблица 3  
**Содержание новокаина в диализатах из ДП**

Полимер	Время проведения диализа, час					
	0,5		1		2	
	M±m, мкг	% от исходн.	M±m, мкг	% от исходн.	M±m, мкг	% от исходн.
ПВС	60,5±4,4	61,4	77,9±1,6	79,1	87,7±2,6	89,0
Желатина	65,5±2,8	66,5	84,7±2,6	86,0	89,1±3,0	90,5

Т. е. выбранные матрицы в обоих случаях обеспечивают высокую доступность метиленового синего и новокаина.

Медицинская апробация ДП проводилась на кафедре оториноларингологии Одесского государственного медицинского университета.

С помощью ДП с МС и сахаринатом натрия (матрица ПВС) исследовалась транспортная функция мерцательного эпителия слизистой оболочки носа у 28 больных-добровольцах аллергическим ринитом. О состоянии данной функции судили по времени перенесения вышедшего из ДП МС ресничками мерцательного эпителия, которое в норме составляет 15–20 мин. После помещения ДП на слизистую носовой перегородки фиксировали время выхода МС из пленки (7–8 мин), продвижения и попадания в глотку. Высвобождающийся сахаринат натрия позволяет более точно изучить время прохождения МС по всей поверхности слизистой оболочки носа, т. к., перемещаясь с помощью ресничек мерцательного эпителия, он достигает вкусовых сосочеков языка, вызывая ощущение сладкого вкуса во рту. Показано, что появление сладкого вкуса во рту совпало с наличием МС в глотке. У 20-ти пациентов оно составило 15–20 мин., у пациентов с нарушенной функцией слизистого эпителия — 20–30 мин. Т. о., предложенный способ диагностики транспортной функции мерцательного эпителия слизистой носа позволяет достоверно оценить ее в норме и при патологии.

ДП с новокаином (98,5 мкг) на основе желатины наносили на слизистую оболочку носа 11 больным- добровольцам, у которых была положительная кожная проба на новокаин.

Через 15–20 мин (время растворения пленки) у 7 пациентов нарастали признаки одностороннего ринита: затруднение носового дыхания, водянистые выделения из носа, зуд, чихание, слезотечение, что дало основание считать, что к новокаину существует сенсибилизация.

Результаты сенсибилизации были подтверждены методом иммунотермистометрии на приборе ИТА-5. Установленные различия между 11 положительными внутрикожными пробами и 7 интраназальными свидетельствуют о том, что у 4-х пациентов внутрикожные пробы на новокаин оказались ложноположительными. Т. о., метод интраназальной пробы с использованием ДП с новокаином оказался более точным, чем внутрикожные пробы и позволяет при появлении первых симптомов аллергии к новокаину извлечь ДП из полости носа, прекратив контакт с препаратом, и при необходимости промыть полость носа и ввести антигистаминные препараты.

Таким образом, получены отличающиеся доступностью и стабильностью диагностические пленки на основе ПВС, желатины, желатины в комбинации с ПВП с количественным включением новокаина и метиленового синего с сахаринатом натрия, позволяющие в зависимости от используемых носителей для включения, пролонгировать и регулировать высвобождение препаратов из ДП. Интраназальный метод введения ДП с новокаином и метиленовым синим и сахаринатом натрия позволяет диагностировать сенсибилизацию к новокаину и состояние транспортной функции слизистой оболочки носовой полости.

### **Литература**

1. Пухлик С. М., Романовская И. И., Давиденко Т. И. Клинико-экспериментальное изготовление и применение иммобилизованных аллергенов в ринологии // Ринология. 2002 — № 1, С. 42–44.
2. Заболотний Д. І., Пухлик Б. М., Нестерчук В. І. Стан та перспективи розробки та впровадження нових препаратів для специфічної діагностики і лікування алергічних захворювань // Тез. Доп. II Національного з'їзду фармакологів України. — Дніпропетровськ, 2001. — С. 88–89.
3. Пухлик С. М., Давиденко Т. И., Романовская И. И. и др. Использование эндоназальных полимерных пленок для диагностики и лечения аллергических заболеваний // Мат. Наук. Праць 1-го з'їзду алергологів України. Київ, 2002. — С. 144–145.
4. Ерофеева Л. Н., Афонина Н. Д., Пискунов С. З. и др. Разработка состава и исследование диагностических пленок с метиленовым синим // Фармация. 1997. — № 1, С. 17–20.
5. Романовская И. И., Давиденко Т. И. Талавира Л. И. и др. Диагностические полимерные пленки // Мат. Наук. Праць 1-го з'їзду алергологів України, Київ, 2002. — С. 151.
6. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Наука, 1983. — 368 с.
7. Полимеры в фармации / Под ред. А. И. Тенцовой, М. Т. Алюшина. — М.: Медицина, 1985, 256 с.

**I. I. Романовська, Т. І. Давиденко, С. М. Пухлик**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фармацевтичної хімії;  
Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України;  
Одеський державний медичний університет

## **ДІАГНОСТИЧНІ ПОЛІМЕРНІ ПЛІВКИ З НОВОКАЇНОМ І МЕТИЛЕНОВИМ СИНІМ ДЛЯ ІНТРАНАЗАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ**

### **Резюме**

На основі полімерних носіїв: полівінілового спирту, желатини, полівінілпірролідону розроблені діагностичні полімерні плівки (ДП) для інтаназального введення з кількісним включенням новокайну, метиленового синього із сахаринатом натрію, що є стабільними при їх збереганні і дозволяють, в залежності від використаної матриці, регулювати час вивільнення препаратів із ДП. Показана перспективність їх застосування для діагностики сенсібілізації до новокайну і стану транспортної функції слизової оболонки носу у нормі і при патології.

**Ключові слова:** діагностичні полімерні плівки, новокайн, метиленовий синій.

**I. I. Romanovskaya, T. I. Davidenko, S. M. Pucklik**

Odessa National University of I. I. Mechnikov, Pharmacy department,  
Phisico-chemical Institute of A. V. Bogatsky,  
Odessa State Medical University

## **THE DIAGNOSTIC POLYMERIC FILMS WITH NOVOCAINE AND METHYLENE BLUE FOR THE INTRANASAL INTRUDACTION**

### **Summary**

Based on the polymeric supports: the polyvinyl alcohol, gelatine and polyvinylpyrrolidone are worked out the diagnostic films (DF), for intranasal intrudaction, with quantitatitatable inclusion of Novocaine and methylene blue with sodium saccharinate; being stable at storage, and allowing, depending on the matrix used, to regulate the time of relief from DF. The prospect of their usage for the sensibility diagnostics to Novocaine and the level of nasal vascularity in norm and in pathology is shown.

**Keywords:** diagnostic polymer films, novocaine, methylene blue, intranasal intrudaction.

УДК 544.36:546.273'16'11:547'117

**А. Н. Чеботарев, Р. Е. Хома**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра аналитической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

## РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СИСТЕМАХ $\text{HBF}_4\text{-АМИН-}\text{H}_2\text{O}$

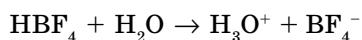
По результатам рН- и рF-метрического титрования 0,05 М водных растворов тетрафтороборной кислоты 0,05 М водными растворами аминов (Am) разной природы (Am-гексаметилентетрамин, пиридин, триэтаноламин, морфолин, бензиламин, трет-бутиламин и пиперидин) рассчитаны константы равновесных процессов, определяющие состояние кислотно-основных компонентов и продуктов их взаимодействия. Согласно полученным данным в подобных системах, кроме реакций гидролиза тетрафтороборат-ионов, protonизации Am, диссоциации фтороводорода и автопротолиза воды, необходимо учитывать процессы образования комплексов состава  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$ ,  $\{\text{Am}\cdot\text{HF}\}$  и  $\{\text{AmH}^+\text{F}^-\}$ . Установлена зависимость устойчивости указанных комплексов, а также степени и глубины гидролиза тетрафтороборат-ионов от электронодонорной способности аминов.

**Ключевые слова:** тетрафтороборная кислота, амины, комплексообразование, равновесия.

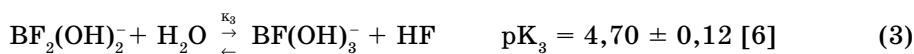
В работах [1, 2] изучено взаимодействие тетрафтороборной кислоты с сильными и относительно слабыми азотсодержащими органическими основаниями (АОО) — аминами разной природы. Методами потенциометрического и кондуктометрического титрования определен характер кислотно-основного взаимодействия в этих системах в зависимости от концентрации реагирующих веществ и природы среды. Авторами вышеупомянутых работ установлено, что различия в механизме взаимодействия тетрафтороборной кислоты (ТФБК) с аминами определяется их строением и электронодонорной способностью. Согласно данным потенциометрического титрования соотношение Am/ $\text{HBF}_4$  в точке эквивалентности в зависимости от природы органического основания колеблется в пределах 1,0 ÷ 2,0, вопреки от ожидаемого эквимолярного соотношения в случаеmonoаминов. Наблюдаемые отличия в положении точки эквивалентности авторы объясняют тем, что процесс кислотно-основного взаимодействия ТФБК с азотсодержащими органическими основаниями осложняется гидролизом комплексного тетрафторборат-иона. Высказано предположение, что глубина гидролиза  $\text{BF}_4^-$  непосредственно связана с электродонорной способностью АОО и может быть охарактеризована рядом равновесных процессов образования гидроксофтоворорных и фтороводородных кислот.

В настоящей работе по ранее [1, 2] полученным данным потенциометрического титрования водных растворах ТФБК растворами АОО выделены и рассчитаны равновесные процессы, сопровождающиеся реакциями комплексообразования, в большинстве своем имеющих кислотно-основной характер и определяющие в целом состояние компонентов исследуемых систем. Причем, среди всего спектра имеющихся данных по кислотно-основному взаимодействию водных растворов  $\text{HBF}_4$  с растворами АОО для расчета были выбраны и обработаны кривые  $\text{pH}$ - и  $\text{pF}$ -метрического титрования 0,05 М растворов  $\text{HBF}_4$  0,05 М растворами АОО, позволяющие более четко заметить, дифференцировать и представить все многообразие равновесных процессов в системах  $\text{HBF}_4\text{-Am-}\text{H}_2\text{O}$ .

При составлении математической модели, адекватно отображающей возможные равновесные процессы, учитывали химические реакции всех компонентов, составляющих данную кислотно-основную систему на момент равновесия, учитывая данные, приведенные в работе [3]:



Гидролиз  $\text{BF}_4^-$ :



Протонизация аминов:



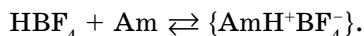
Диссоциация HF и  $\text{H}_2\text{O}$ :



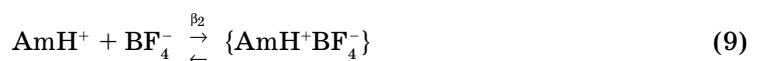
где  $K_{\text{пп}}$ ,  $K_d$ ,  $K_w$  — константы протонизации АОО, диссоциации HF и автопротолиза воды соответственно.

В соответствии с данными, полученными из потенциометрических и кондуктометрических измерений [1, 2], для гексаметилентетрамина

( $pK_a = 5,13$ ), пиридина ( $pK_a = 5,23$ ), триэтаноламина ( $pK_a = 7,82$ ), морфолина ( $pK_a = 8,70$ ), бензиламина ( $pK_a = 9,34$ ), трет-бутиламина ( $pK_a = 10,60$ ) и пиперицина ( $pK_a = 11,20$ ) характерно образование комплексов состава  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$  разной степени устойчивости согласно основной реакции нейтрализации:



Однако, как уже отмечалось выше, при титровании растворов  $\text{HBF}_4$  растворами сильных АОО точка эквивалентности ( $\text{Am}/\text{HBF}_4$ ) не соответствует эквимолярному соотношению, согласно числу протонов  $\text{HBF}_4$ . Поэтому предположим, что в системе  $\text{HBF}_4^- \text{Am}^- \text{H}_2\text{O}$  наряду с вышеприведенными процессами (1–7) возможны процессы комплексообразования с участием соответствующего амина:



где  $\beta_{\text{M.K.}}$  — константа образования молекулярного комплекса;  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  — константы образования ионных комплексов. Комплексообразованием между  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{AmH}^+$  было пренебрежено, так как концентрация  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  в исследуемых системах согласно предварительным расчетам практически равна нулю.

Составим систему уравнений в соответствии с законом действующих масс (уравнения для констант равновесий реакций 1–7), материальным балансом по В, F, Am (уравнения 13–15) и условием электронейтральности (16) [4, 5, 9].

$$\Sigma_B = [\text{BF}_4^-] + [\text{BF}_3\text{OH}^-] + [\text{BF}_2(\text{OH})_2^-] + [\text{BF}(\text{OH})_3^-] + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_F = & 4[\text{BF}_4^-] + 3[\text{BF}_3\text{OH}^-] + 2[\text{BF}_2(\text{OH})_2^-] + [\text{BF}(\text{OH})_3^-] + [\text{F}^-] + [\text{HF}] + \\ & + C_1 + 4C_2 + 3C_3 + 2C_4 + C_5 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\Sigma_{\text{Am}} = [\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 \quad (15)$$



где  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  соответственно равны  $\{\text{Am}\cdot\text{HF}\}$ ,  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$ ,  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_3\text{OH}^-\}$ ,  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_2(\text{OH})_2^-\}$ ,  $\{\text{AmH}^+\text{BF}(\text{OH})_3^-\}$ . Данные по концентрациям  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{F}^-]$  получены из потенциометрических измерений. Анализ представленных выше уравнений (1–16), позволяет сделать заключение, что для определения равновесного состава рассматриваемых систем  $\text{HBF}_4\text{-Am-}\text{H}_2\text{O}$  с применением методов математического моделирования, могут быть использованы только уравнения (1–7) и (13–16).

В итоге имеем систему из 11 уравнений с 14 неизвестными. Однако, известно [9], что основным условием решения любой системы линейных уравнений принимается условие, по которому количество уравнений должно быть равным либо больше количества неизвестных, входящих в эту систему. В нашем случае, это условие нарушено, поэтому были составлены модели, отображающие концентрационный состав возможных продуктов взаимодействия в изученных системах. При этом для каждой принятой математической модели из пяти вероятных комплексов с концентрациями  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  любые три концентрации комплексов приравнивали к нулю. Полученная таким образом матрица включает 10 моделей и имеет вид, представленный в табл. 1.

Таблица 1

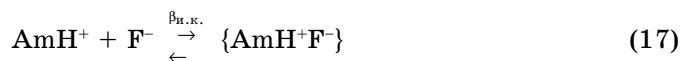
**Матрица математических моделей, отображающих концентрационный состав возможных продуктов взаимодействия в системах  $\text{HBF}_4\text{-Am-}\text{H}_2\text{O}$**

Модели	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
I	0	+	+	0	0
II	+	+	0	0	0
III	+	0	+	0	0
IV	+	0	0	+	0
V	+	0	0	0	+
VI	0	+	0	+	0
VII	0	+	0	0	+
VIII	0	0	+	+	0
IX	0	0	+	0	+
X	0	0	0	+	+

Каждая из представленных моделей проверена на всех исследуемых химических системах. Как показали расчеты, из всех последовательно перебранных моделей, только II-я модель адекватно отображает

реальный состав рассматриваемых систем и может быть рекомендована для установления как состава равновесных форм, так и их содержания. Остальные модели не работают в этих случаях. На основании проведенного анализа установлено, что наиболее вероятными продуктами кислотно-основного взаимодействия являются соединения состава  $\{Am \cdot HF\}$  и  $\{AmH^+BF_4^-\}$  согласно силе соответствующих кислот, что подтверждается отсутствием в литературе сведений о способности к комплексообразованию гидроксофтороборных форм.

В исследуемых системах существует вероятность протекания процессов комплексообразования как между молекулами HF и Am с образованием молекулярного комплекса (уравнение 8), так и между ионами  $AmH^+$  и  $F^-$ , с образованием ионной пары (уравнение 17). При этом указанные продукты имеют одинаковую брутто-формулу.



где  $\beta_{и.к.}$  — константа образования ионной пары.

Вследствие того, что потенциометрическим методом не предоставляется возможности раздельного определения концентрации указанных комплексов при их совместном присутствии, нами введены условные константы  $\beta'_{м.к.}$  и  $\beta'_{и.к.}$ , характеризующие вероятность одновременного образования молекулярных и ионных комплексов соответственно (уравнения 18 и 19).

$$\beta'_{м.к.} = \frac{[\{Am \cdot HF\}] + [\{AmH^+F^-\}]}{[Am] \cdot [HF]} \quad (18)$$

$$\beta'_{и.к.} = \frac{[\{Am \cdot HF\}] + [\{AmH^+F^-\}]}{[AmH^+] \cdot [F^-]} \quad (19)$$

Принимая во внимание уравнения (5), (6), (8), а также (17–19) находим взаимосвязь между указанными условными константами.

$$\begin{aligned} \beta'_{м.к.} &= \frac{[\{Am \cdot HF\}] + [\{AmH^+F^-\}]}{[Am] \cdot [HF]} = \\ &= \frac{([\{Am \cdot HF\}] + [\{AmH^+F^-\}]) \cdot [H^+] \cdot [F^-] \cdot [AmH^+]}{[Am] \cdot [HF] \cdot [H^+] \cdot [F^-] \cdot [AmH^+]} = \\ &= \frac{[\{Am \cdot HF\}] + [\{AmH^+F^-\}]}{[AmH^+] \cdot [F^-]} \cdot K_d \cdot K_{np} = \beta'_{и.к.} \cdot K_d \cdot K_{np}, \end{aligned} \quad (20)$$

откуда

$$p\beta'_{m.k.} = p\beta'_{n.k.} + pK_d + pK_{np} \quad (21)$$

Физический смысл полученного уравнения связи (21) между  $p\beta'_{m.k.}$  и  $p\beta'_{n.k.}$  наглядно демонстрирует следующая схема равновесных процессов (схема 1):

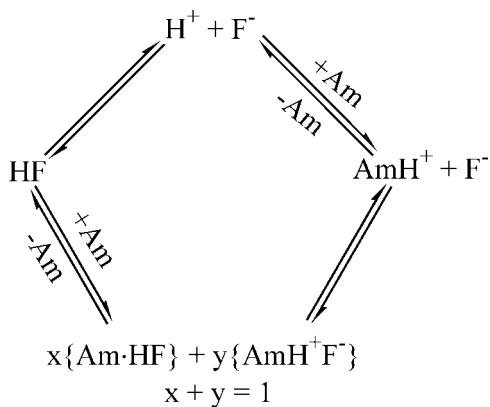
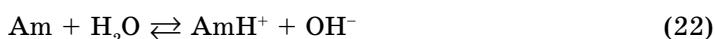


Схема 1

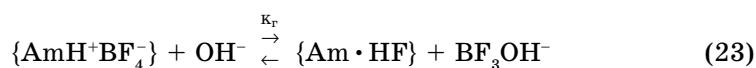
Согласованность вышепроведенного анализа и предложенной схемы с участием АОО и HF, дает основание утверждать о правомерности существования в системе  $HBF_4\text{-Am-}H_2O$  фтороводорода. Общеизвестно [6], что появление молекул фтороводорода в растворах тетрафторборной кислоты может быть связано с гидролизом  $BF_4^-$  согласно уравнению (1).

Учитывая содержательный характер принятой модели II, описываемый уравнениями (1), (5), (7–9), равновесные процессы комплексообразования могут быть представлены схемой 2.

Из схемы 2 следует, что одним из активных компонентов изучаемой системы являются гидроксид-ионы, образующиеся в результате реакций (5) и (7), которые являются составляющими общего процесса (22).



Тогда процесс гидроксилирования комплекса состава  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$  может быть представлен уравнением (23):



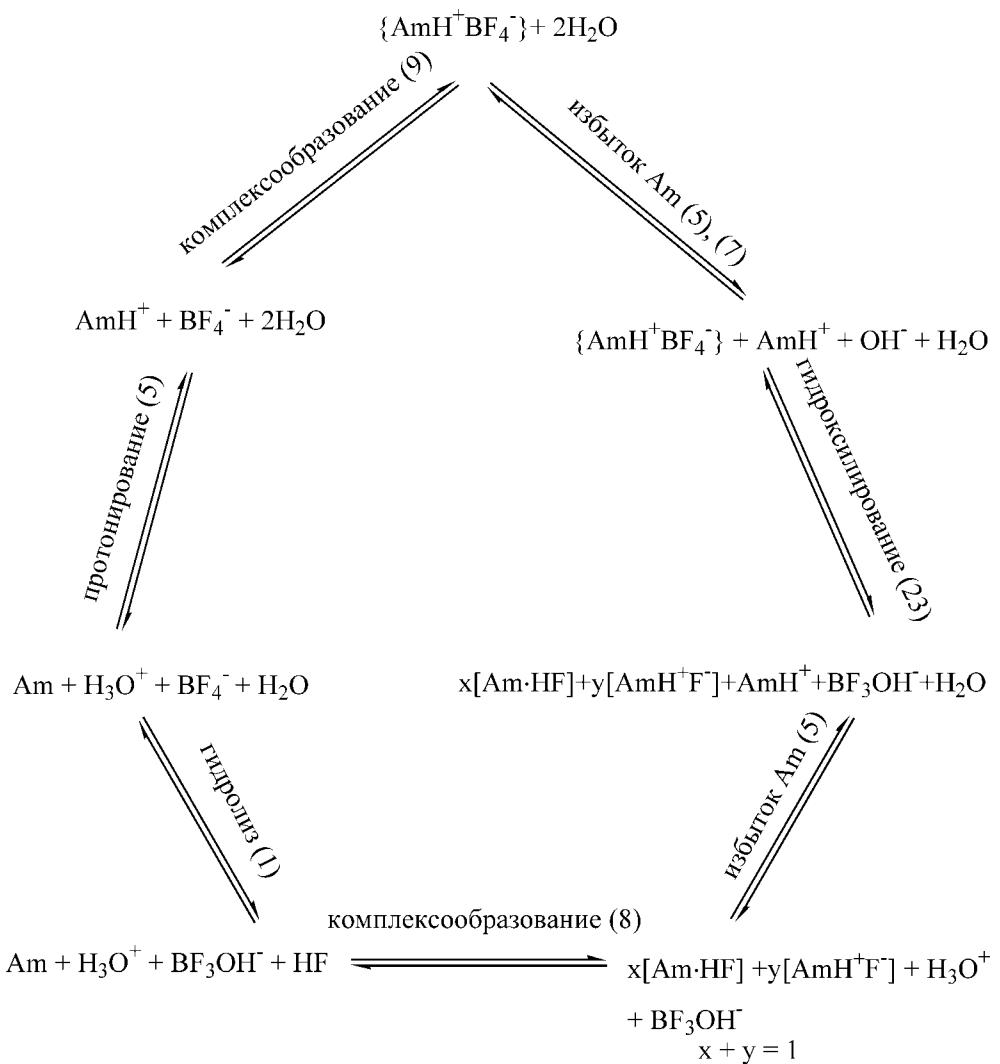


Схема 2

Принимая во внимание вероятность существования наряду с молекулярным комплексом состава  $\{Am \cdot HF\}$ , его ионного аналога  $\{AmH^+F^-\}$ , что вполне согласуется с различиями в электронодонорной способности рассматриваемыми АОО, условная константа гидроксилирования после выполнения ряда преобразований примет вид (24):

$$K_r = \frac{(\{Am \cdot HF\} + \{AmH^+F^-\}) \cdot [BF_3OH^-]}{\{AmH^+BF_4^-\} \cdot [OH^-]} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(\{\text{Am} \cdot \text{HF}\} + \{\text{AmH}^+ \text{F}^-\}) \cdot [\text{BF}_3\text{OH}^-] \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{HF}] \cdot [\text{BF}_4^-]}{\{\text{AmH}^+ \text{BF}_4^-\} \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{HF}] \cdot [\text{BF}_4^-]} = \\
 &= \frac{\beta'_{\text{м.к.}} \cdot [\text{BF}_3\text{OH}^-] \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{HF}] \cdot [\text{BF}_4^-]}{\{\text{AmH}^+ \text{BF}_4^-\} \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{BF}_4^-]} = \\
 &= \frac{\beta'_{\text{м.к.}} \cdot [\text{BF}_3\text{OH}^-] \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{HF}] \cdot [\text{BF}_4^-] \cdot [\text{AmH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{\{\text{AmH}^+ \text{BF}_4^-\} \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{BF}_4^-] \cdot [\text{AmH}^+] \cdot [\text{H}^+]} = \\
 &= \frac{\beta'_{\text{м.к.}} \cdot [\text{BF}_3\text{OH}^-] \cdot [\text{HF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{\beta_2 \cdot K_{\text{пп}} \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{BF}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (24)
 \end{aligned}$$

Дальнейшие преобразования через соответствующие константы дают следующее выражение искомой константы:

$$K_r = \frac{\beta'_{\text{м.к.}} \cdot K_1}{\beta_2 \cdot K_{\text{пп}} \cdot K_w},$$

в окончательном виде после логарифмирования:

$$\begin{aligned}
 pK_r &= p\beta'_{\text{м.к.}} + pK_1 - p\beta_2 - pK_{\text{пп}} - pK_w \\
 pK_r &= p\beta'_{\text{м.к.}} - p\beta_2 - pK_{\text{пп}} - 11,4 \quad (25)
 \end{aligned}$$

Анализ полученного уравнения (25) говорит о том, что реакции комплексообразования тетрафтороборат-иона и HF с АОО и протоноакцепторная способность последних являются неотъемлемой частью в целом процесса гидроксилирования, протекающие в системах  $\text{HBF}_4\text{-Am-}\text{H}_2\text{O}$ .

На основании полученных выражений для констант основных равновесий с использованием математической модели II, рассчитаны их значения (табл. 2.), а также равновесный состав для каждой из изученной системы в точке, соответствующей эквимолярному соотношению  $\Sigma_{\text{Am}}/\Sigma_{\text{B}}$  (табл. 3).

В результате расчетов компонентного состава систем были получены численные значения мольных долей ( $N_i$ ) каждой из возможных равновесных форм, согласно общепринятым правилам (табл. 3), где  $N_1$  — суммарная мольная доля фторидных комплексов состава  $\{\text{Am} \cdot \text{HF}\} + \{\text{AmH}^+ \text{F}^-\}$  от общего содержания фтора, а  $N_2$  — мольная доля тетрафтороборатных комплексов  $\{\text{AmH}^+ \text{BF}_4^-\}$  от общего содержания бора. Мольные доли ионов  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BF}_3\text{OH}^-$ ,  $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$  и  $\text{BF}(\text{OH})_2^-$  рассчитаны относительно общего содержания бора.

Таблица 2  
**Значения констант комплексообразования в системах  $\text{HBF}_4\text{-Am-H}_2\text{O}$**

Амин	$p\beta_2$	$p\beta'_{\text{м.к.}}$	$p\beta'_{\text{и.к.}}$	$pK_r$
Гексаметилентетрамин	-2,79	-4,67	4,06	-8,25
Пиридин	-5,07	-3,87	4,96	-5,07
Триэтаноламин	-7,18	-7,53	3,89	-4,03
Морфолин	-6,77	-7,27	5,03	-3,3
Бензиламин	-16,5	-27,9	-14,7	-13,32
Трет-бутиламин	-15,4	-28	-13,8	-13,57
Пиперидин	-15,8	-29,4	-14,6	-13,83

Таблица 3  
**Компонентный состав систем  $\text{HBF}_4\text{-Am-H}_2\text{O}$  при эквимолярном соотношении  $\Sigma_{\text{Am}}/\Sigma_{\text{B}}$**

Амин*	$N(\text{BF}_4^-)$	$N(\text{BF}_3\text{OH}^+)$	$N(\text{BF}_2(\text{OH})_2^-)$	$N(\text{BF}(\text{OH})_3^-)$	$N_1$	$N_2$
Гексаметилентетрамин	2,1	7,7	5,8	0,2	0,3	84,2
Пиридин	0,4	5,2	12,5	1,2	2,9	80,7
Триэтаноламин	53,0	26,8	2,8	0,0	3,3	17,5
Морфолин	50,3	32,7	4,3	0,0	3,3	12,7
Бензиламин	11,5	5,7	0,6	0,0	0,9	82,3
Трет-бутиламин	49,0	10,3	0,4	0,0	20,9	40,3
Пиперидин	34,2	16,1	1,6	0,0	29,0	48,2

\*Основность аминов увеличивается сверху вниз.

Как видно из табл. 3 корреляция между силой органического основания и мольными долями отдельных равновесных компонентов в растворах не наблюдается. По нашему мнению, это может быть связано с различиями в способности к взаимодействию как молекул свободных оснований, относящихся к разным классам и имеющих разное строение, так и их протонированных форм. В свою очередь это отражается на способности к первичной сольватации фтор- и борфторосодержащих компонентов исследуемых систем с последующим образованием соответствующих комплексов. В том, что молекулы воды принимают активное участие во всех рассматриваемых равновесных процессах свидетельствуют приведенные выше схема 2 и уравнение (25). Однако, если за степень гидролиза  $\text{BF}_4^-$  принять сумму всех его гидролизованных

форм, как:  $\alpha_{BF_4^-} = N(BF_3OH^-) + N(BF_2(OH)_2^-) + N(BF(OH)_3^-)$ , то наблюдаются корреляции между электронодорной способностью АОО ( $pK_a$ ) и  $\alpha_{BF_4^-}$  (рис. 1, кривая 1). Причем, как видно из рис. 1, представленная зависимость  $\alpha_{BF_4^-} = f(pK_a)$  вблизи точки с  $pK_a \sim 9$  имеет разрыв второго рода, что указывает на различие в механизмах кислотно-основного взаимодействия в системах, то есть величина основности исходных аминов, в данном случае, является определяющей при формировании рассматриваемых равновесных процессов.

Подтверждением этому служат подобные закономерности и в случае зависимости  $p\beta_i = f(pK_a)$ . При этом для оснований с  $pK_a$  в диапазоне  $5,13 \div 8,7$  протекание реакций (8) и (9) практически равновероятно, так как  $p\beta_2 \sim p\beta'_{m.k.}$  (рис. 1, кривые 3, 4), а образование ионных пар типа  $\{AmH^+F^-\}$  согласно уравнению (17) менее вероятно (рис. 1, кривая 2). При переходе от морфолина к бензиламину, трет-бутиламину и пиперидину вероятности образования ионных комплексов резко увеличиваются (рис. 1, кривые 2, 3), что безусловно связано с электронодонорной способностью последних. При этом не менее вероятно образование молекулярных фторидных комплексов (рис. 1, кривая 4), что согласуется с уравнением (21).

На рис. 2 представлены графические зависимости  $pK_r$  и  $p\beta_2$  от силы оснований, показывающие, что для АОО с  $5,13 \leq pK_a \leq 8,7$  повышение вероятности комплексообразования (уравнение 9) ведет к уменьшению возможности процесса гидроксилирования, которое описывается уравнением (23). В свою очередь для АОО с  $pK_a \geq 9,62$  вероятность протекания как одного, так и другого процессов резко возрастает, однако в целом процесс комплексообразования превалирует по сравнению с процессом гидроксилирования.

Анализ результатов, представленных в табл. 2 и 3, на рис. 1, 2, дает основание утверждать, что для относительно слабых оснований, таких как гексаметилентетрамин и пиридин, при образовании комплексов их протонированных форм с тетрафтороборат-ионами  $\{AmH^+BF_4^-\}$  вклад ковалентной составляющей достаточно высок и, как следствие, поляризуемость связей B-F в указанных комплексах сильнее по сравнению с такими же комплексами для сильных АОО. В свою очередь это оказывается на возможности в первом случае частичного дегидрофторирования с последующим гидроксилированием тетрафтороборатного комплекса без изменения эквимолярного положения точки эквивалентности. Что касается сильных оснований, то их тетрафтороборатные комплексы преимущественно ионного характера, а поэтому поляризующее действие соответствующего "аммонийного" катиона минимально. Заметное гидроксилирование данного комплекса происходит вследствие избытка в системе сильного органического основания, в частности, гидроксид-ионов, что и приводит к сдвигу точки эквивалентности от предполагаемого эквимолярного соотношения  $\Sigma_{Am}/\Sigma_B$  в сторону его увеличения, вплоть до 2:1.

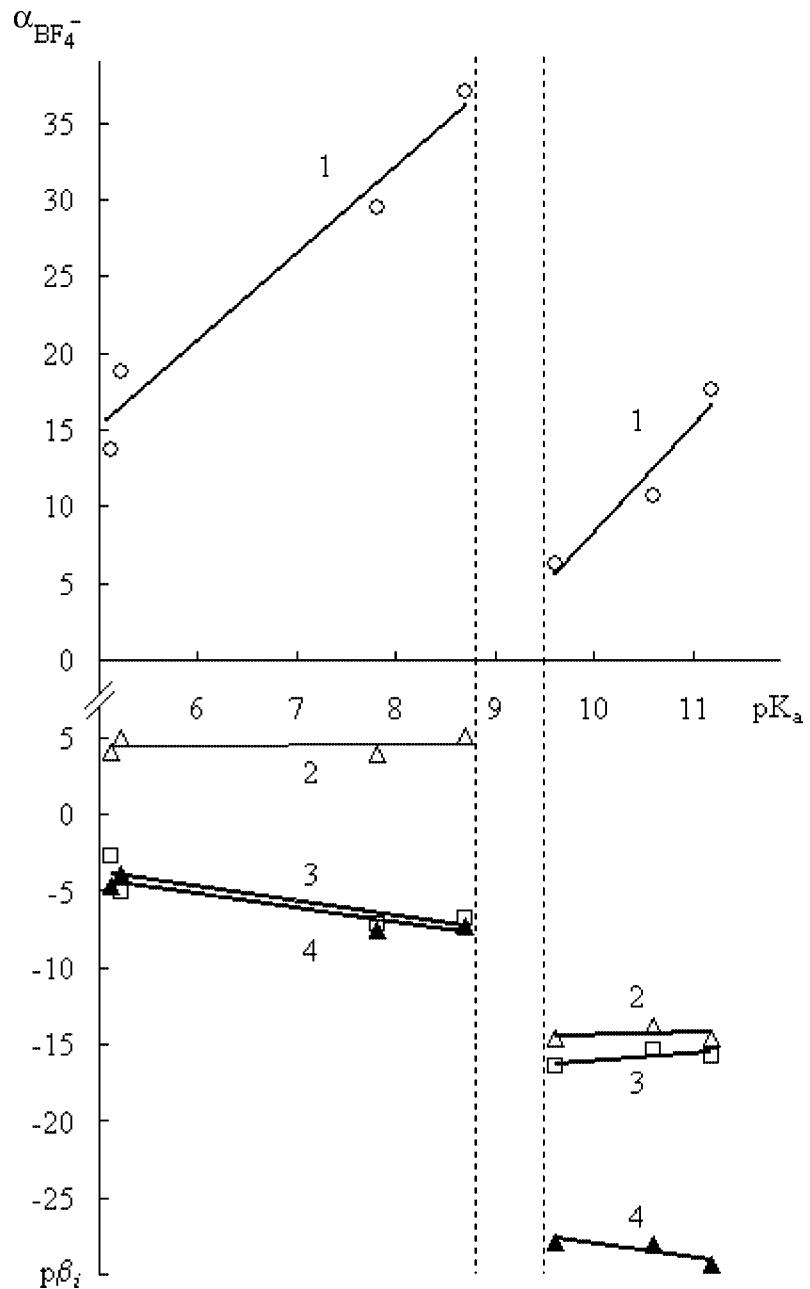


Рис. 1. Зависимость констант устойчивости комплексов ( $p\beta_i$ ) и степени гидролиза ионов  $BF_4^-$  ( $\alpha_{BF_4^-}$ ) от основности  $Am$  ( $pK_a$ ) в системах  $HBF_4^-Am^-H_2O$  при эквимолярном соотношении  $\Sigma_{Am}/\Sigma_B$ . 1 —  $\alpha_{BF_4^-}$ ; 2 —  $p\beta'_{1..k.}$ ; 3 —  $p\beta_2'$ ; 4 —  $p\beta'_{m..k.}$ .

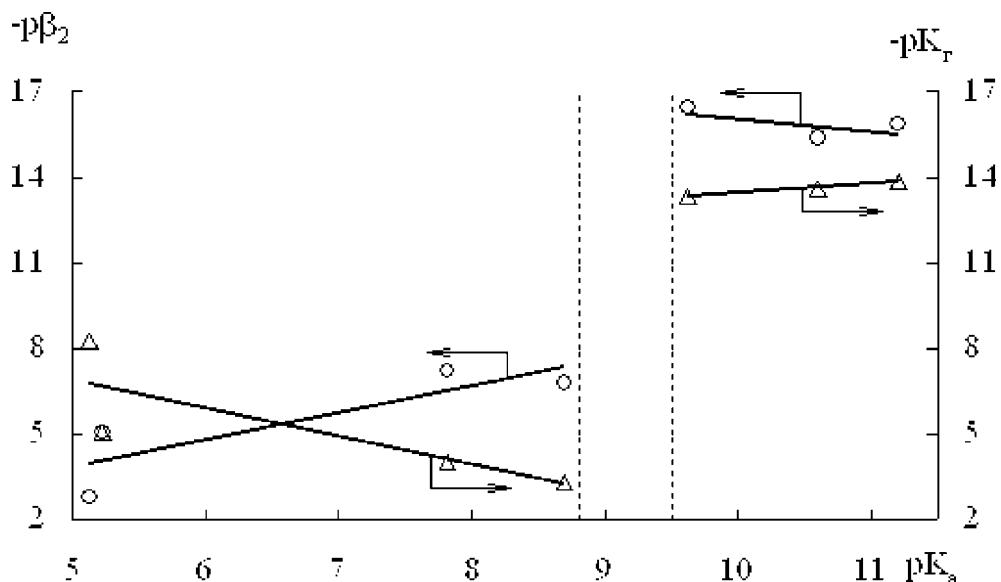


Рис. 2. Зависимость констант устойчивости ( $p\beta_2$ ) и гидроксилирования ( $pK_r$ ) комплексов состава  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$  от основности Am ( $pK_a$ ) в системах  $\text{HBF}_4\text{-Am-}\text{H}_2\text{O}$  при эквимолярном соотношении  $\Sigma_{\text{Am}}/\Sigma_{\text{B}}$

## Литература

- Чеботарев А. Н., Новак И. В., Маркова В. Г. Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты с сильными азотсодержащими органическими основаниями // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. — 1991. — Т. 34, № 2. — С. 13–18.
- Чеботарев А. Н., Новак И. В. Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты со слабыми азотсодержащими органическими основаниями // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. — 1991. — Т. 34, № 2. — С. 19–22.
- Плахотник В. Н., Буслаев Ю. А. Реакции замещения лигандов в борофторидных комплексах // Коорд. химия. — 1979. — Т. 5, № 11. — С. 1587–1613.
- Бек М., Надьпаль И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. — 413 с.
- Хартли Ф., Бергс К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. — 360 с.
- Плахотник В. Н. Устойчивость моноядерных фторборных комплексов в водных растворах // Коорд. Химия. — 1980. — Т. 6, № 7. — С. 1009–1016.
- Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: Госхимиздат, 1956. — 718 с.
- Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
- Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. — Л.: Химия, 1984. — 185 с.

**О. М. Чеботарьов, Р. Є. Хома**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра аналітичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ  
СИСТЕМАХ  $\text{HBF}_4^- \text{АМІН}^+ \text{H}_2\text{O}$**

**Резюме**

За результатами pH- та pF-метричного титрування 0,05 М водних розчинів тетрафтороборної кислоти 0,05 М водними розчинами амінів (Am) різної природи (Ам-гексаметиленететрамін, піридин, триетаноламін, морфолін, бензиламін, трет-бутиламін і піперидин) розраховані константи рівноважних процесів, які визначають стан кислотно-основних компонентів і продуктів їх взаємодії. Згідно отриманим даним в подібних системах крім реакцій гідролізу тетрафтороборат-іонів, протонізації Am, дисоціації фтороводню та автопротолізу води необхідно враховувати процеси утворення комплексів складу  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$ ,  $\{\text{Am} \cdot \text{HF}\}$  і  $\{\text{AmH}^+\text{F}^-\}$ . Встановлена залежність стійкості вказаних комплексів, а також ступеня і глибини гідролізу тетрафтороборат-іонів від електронодонорної спроможності амінів.

**Ключові слова:** тетрафтороборна кислота, аміни, рівноваги.

**A. N. Chebotaryov, R. E. Khoma**

Odessa National University, Department of Analytical Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**COMPLEXATION REACTIONS IN ACID-BASE  $\text{HBF}_4^- \text{AMINE}^+ \text{H}_2\text{O}$   
SYSTEMS**

**Summary**

Equilibrium process constants characterizing the state of both acid-base components and products of their interaction have been calculated based on the data of pH- and pF-metric titration of 0.05 M tetrafluoboric acid aqueous solutions with 0.05 M aqueous solutions of different amines (Am), namely hexamethylenetetramine, pyridine, triethanolamine, morpholine, benzylamine, tert-butylamine, and piperidine. According to the data obtained, it is necessary to take into account the complexation processes resulting in formation of complexes  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$ ,  $\{\text{Am} \cdot \text{HF}\}$ , and  $\{\text{AmH}^+\text{F}^-\}$  parallel with the reactions of tetrafluoborate ion hydrolysis, Am protonation, and water autoprotolysis. The stability of the complexes as well as a degree of hydrolysis of tetrafluoborate ions and their hydrolysis depth have been found to depend on the electron-donor ability of the amines.

**Keywords:** tetrafluoboric acid, amines, complexing, equilibria

УДК 663.2:661.73

**Г. Ф. Танцюра<sup>1</sup>, О. М. Чеботарьов<sup>1</sup>, Д. П. Ткаченко<sup>2</sup>,**  
**А. М. Михайленко<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра аналітичної хімії,  
Одеса, вул. Дворянська, 2, 65026<sup>2</sup> Одеський завод шампанських вин,  
Одеса, Французький б-р, 36, 65044

## СИНТЕЗ, БУДОВА І СТАБІЛІЗУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАВИНОЇ КИСЛОТИ

Здійснено синтез з виходом не менше 80 % метавинної кислоти високої якості — одного із ефективніших стабілізаторів, які попереджують утворення кристалічних осадів у винах і соках. Продукт, одержаний з використанням реакцій термохімічних перетворень, ідентифікований і охарактеризованний сукупністю хімічних та фізико-хімічних методів. Зроблено пропущення про будову метавинної кислоти та механізм її стабілізуючої дії.

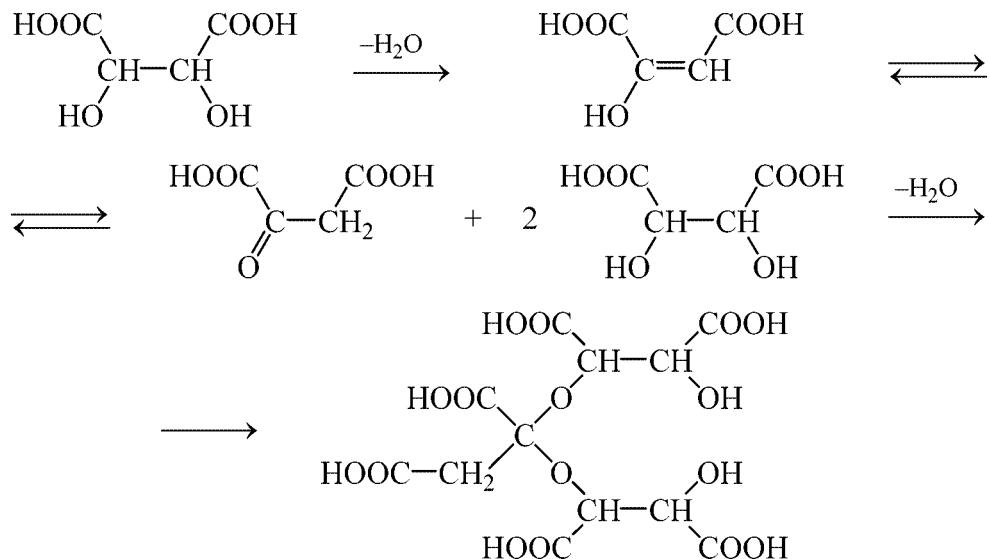
**Ключові слова:** метавинна кислота, стабілізатор, естерифікація, піроліз, пропропионоградна кислота.

Відомо [1,2], що метавинна кислота є одним з найефективніших стабілізаторів з упередження утворення кристалічних осадів у винах та плодово-ягідних соках, у вигляді кислого виннокислого калію  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  і виннокислого кальцію  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  на протязі року і навіть більше. Доза метавинної кислоти складає 100–150 мг/л; вона не шкідлива для здоров'я людини і не міняє хімічного складу вина. В останні роки на основі метавинної кислоти стало можливим створення нових препаратів, які також мають стабілізуючі властивості [3], а саме "метагум", "метавин" та "метавин-опті". Ці препарати представляють собою суміш метавинної кислоти (60–70%) з гумі-арабіком, агаром, сахарозою, крохмалем та деякими іншими компонентами в різноманітних комбінаціях. Доза препарату, яку рекомендують додавати в вино, дорівнює дозі метавинної кислоти, але термін стабілізуючої дії знижується до 6–9 місяців.

Незважаючи на широке застосування метавинної кислоти на протязі не менш 40 років, до цього часу не установлено достовірно хімічний склад і будову, а також недостатньо досліджено механізм стабілізуючої дії. Знання про хімічну природу метавинної кислоти дозволить відкрити шлях до більш глибокого розуміння механізму її дії, пошуків одержання нових модифікованих форм стабілізаторів на її основі, а також до синтезу речовин подібних за хімічними властивостями та призначенням.

Тим більш, що раніше на основі існуючого на той час рівня знань про метавинну кислоту вважали, що це полімер винної кислоти, який

можна отримати в результаті внутрішньої полімеризації за рахунок утворення лактидних зв'язків [4]. Лактидна будова молекули метавинної кислоти наведена в деяких книгах з хімії вина [2, 5]. В роботах [6, 7] висловлюються припущення, що метавинна кислота є продуктом з'єднання трьох молекул винної кислоти з утворенням ацетальних зв'язків за схемою:



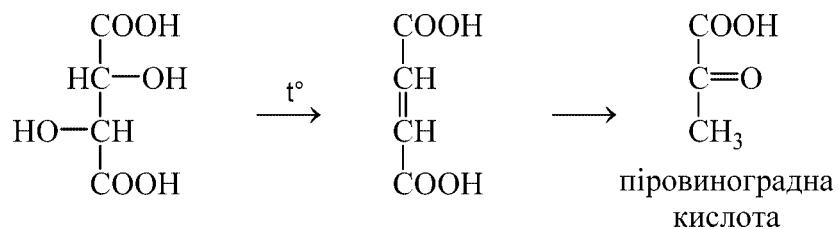
Ще на початку 60-х років О. В. Богатським з співробітниками Одеського університету розроблено спосіб одержання метавинної кислоти, методи контролю за технологічним процесом, а також запропоновані реакції, за допомогою яких контролювались домішки в цільовому продукті та встановлювалась його якість [8]. Цей спосіб було впроваджено на Єреванському заводі хімічних реактивів, а стабілізуючі властивості метавинної кислоти вивчались на Одеському заводі шампанських вин; якість метавинної кислоти встановлювалась за нормативним документом ТУ 6-3802-84.

У середині 90-х років у зв'язку становленням нових економічних і технологічних умов в сфері виробництва вин та соків в Україні за ініціативою Одеського заводу Шампанських вин в Одесському національному університеті ім. І. І. Мечникова знову відновились дослідження, пов'язані з удосконаленням методів синтезу та розробкою нових технологічних умов на метавинну кислоту більш вимогливих до якості в порівнянні з попередніми.

У даній роботі наведені результати досліджень з синтезу метавинної кислоти високої якості, методів контролю показників якості та висловлено припущення про можливу її будову і механізм стабілізуючої дії.

Запропоновано новий спосіб синтезу метавинної кислоти, в якому за рахунок зміни порядку виконання вже відомих і введення нових

операцій, а також зміни режимів на деяких етапах синтезу дозволило звести до мінімуму наявність домішок, що утворюються при піролізі винної кислоти. Відомо [9], що піроліз винної кислоти посилюється внаслідок неконтрольованого нагрівання і приводить до забруднення метавинної кислоти піровиноградною кислотою, яка утворюється за схемою:



Суть запропонованого способу полягає в тому, що кристалічну винну кислоту масою 1000 г завантажували в ємкість з регульованою температурою і тиском. Спочатку при температурі 170–175 °C реакційну масу доводили до розплаву і подальшого кипіння. В цей час підключали вакуум ( $0,2 - 0,5 \cdot 10^4$  Па) і підтримували температуру на рівні 165–170 °C до повного виділення води, яка утворюється в результаті термолізу. Основними показниками завершення хімічних перетворень є кількість виділеної води та кислотне число продукту реакції. Якщо значення кислотного числа досягає 610–590, це свідчить про утворення метавинної кислоти. Продукт реакції охолоджували в герметично зачинених шафах в присутності осушувачів (силікагель або хлорид кальцію). В табл. 1 наведено результати оптимізації умов синтезу метавинної кислоти і деякі показники її якості.

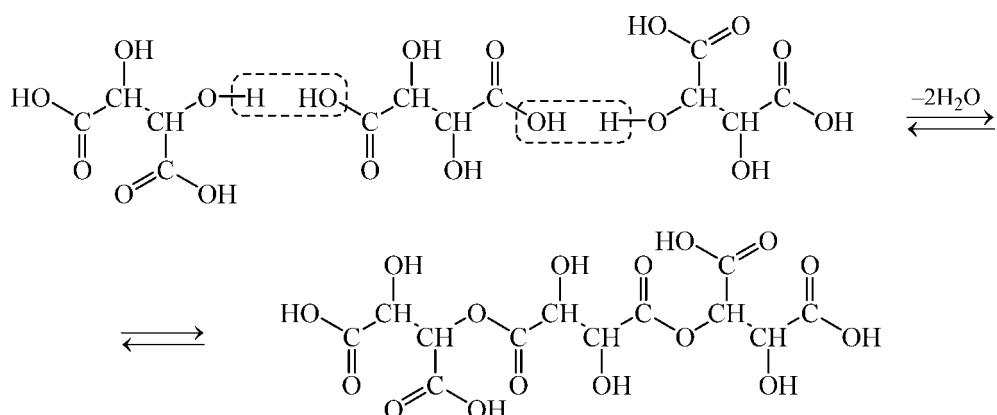
Таблиця 1  
Результати оптимізації умов синтезу метавинної кислоти і основні показники якості

№	t, °C	P·10 <sup>4</sup> , Па	Кислотне число	Число естерифікації, %	Вміст піровиноградної кислоти, %	Вихід метавинної кислоти, %
1	165	0,3	630	41,5	3,0	80
2	170	0,4	600	42,8	3,2	80
3	160	0,3	643	22,6	0,3	—
4	175	0,5	609	42,3	4,8	79
5	180	0,4	550	30,5	8,7	76
6	170	0,7	540	25,4	9,5	63
7	165	0,1	650	22,3	0,2	—

Аналіз виконаних досліджень (табл. 1) свідчить, що проведення реакції у вузькому контролюваному інтервалі температур 165–170 °С і тиску 0,2–0,6 · 104 Па дозволяє підтримувати процес в бажаному напрямку одержання цільового продукту. Саме такі умови практично виключають реакцію піролізу винної кислоти та можливу полімеризацію проміжних продуктів. При цьому вихід метавинної кислоти складає не менш 80%, домішка піровиноградної кислоти біля 3%.

Для кількісного визначення домішок піровиноградної кислоти в метавинній кислоті був використаний спектрофотометричний метод з нітропрусидом натрію ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ) в якості аналітичного реагенту [10], але попередньо пристосований до умов експерименту і об'єктів аналізу. Для цього нами досліджені та вибрані оптимальні умови проведення спектрофотометричної реакції. Встановлено, що оптимальна довжина хвилі, при якій найповніше розвивається забарвлення,  $\lambda_{\max} = 606$  нм,  $\text{pH} = 10$ ; забарвлення стійке на протязі 60 хвилин. Інтервал концентрацій, в якому дотримується прямолінійна залежність світлопоглинання, знаходитьться в діапазоні 200–1000 мкг/мл.

На наш погляд, реакція естерифікації винної кислоти здійснюється за схемою:



Згідно даної схеми, три молекули винної кислоти, які мають шість кислотних функціональних груп, втрачають дві з них. Еквівалентна маса метавинної кислоти узгоджується з наявністю в її молекулі чотирьох карбоксильних груп. В молекулі метавинної кислоти утворюється дві естерні групи. Визначені числа естерифікації в ході реакції (табл. 1) і в зразках метавинної кислоти (табл. 2), які одержані по описаному вище способу із винної кислоти різних кваліфікацій ("ос. ч.", "х. ч." та "харч." з вмістом основної речовини 99,9, 99,5 та 99,0 відсотків, відповідно) підтверджують естерну будову і свідчать про те, що значення числа естерифікації залежить від якості вихідної сировини. Методика визначення естерних чисел в застосуванні до метавинної кислоти розроблена на основі відомих методів визначення складних естерів у винах [11].

Для підтвердження припущення про будову метавинної кислоти, як естера, була також вивчена реакція її гідролізу при нагріванні до температури кипіння концентрованих розчинів (50 % водні розчини) на протязі біля трьох годин. За допомогою якісної реакції на тартрат-іон [12] і вимірюванням питомого обертання площини поляризованого світла встановлено, що реакція гідролізу метавинної кислоти приводить до утворення винної кислоти. Питоме обертання площини поляризованого світла вимірювали при температурі 20 °C 20 % розчину винної кислоти і довжиною хвилі світла, яка відповідає D-лінії натрію, на поляриметрі СУ-4. Значення  $[\alpha]_D^{20}$  становить +12,2, що відповідає даним літератури [13]. Білий кристалічний осад  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  — гідротартрату калію підтверджує наявність винної кислоти.

Таблиця 2

**Результати аналізів визначення чисел естерифікації в зразках метавинної кислоти**

Кваліфікація зразка	Наважка метавинної кислоти, г	Число естерифікації, %	
		X	$\bar{X} \pm \Delta X$
“ос.ч.”	0,2841	40,22	
	0,3291	40,62	40,20 ± 0,54
	0,3485	39,76	
“х.ч.”	0,2052	36,97	
	0,3028	37,97	37,35 ± 0,68
	0,2898	37,11	
“харч.”	0,2138	32,96	
	0,2180	32,36	32,87 ± 0,53
	0,2562	33,30	

В інфрачервоних спектрах синтезованих зразків метавинної кислоти відмічається наявність інтенсивних смуг поглинання валентних коливань естерних груп в області 1735–1750  $\text{cm}^{-1}$ , а також присутні смуги поглинання 1190–1200  $\text{cm}^{-1}$ , які відносяться до валентних коливань групи  $-\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ . Широкі смуги поглинання в області 2500–3500  $\text{cm}^{-1}$  зв'язані з валентними коливаннями гідроксильних груп [14].

Користуючись даними про склад, будову та властивості метавинної кислоти, нами висловлені припущення про механізм дії цієї речовини, як стабілізатора проти випадіння солей калію та кальцію винної кислоти.

Відомо [15], що циклічні поліетери — краун-етери, які мають в циклі від 5 до 10 атомів кисню, виявляють схильність до комплексоутворення з іонами лужних та лужноземельних металів. В розчинах найбільш стійкими є комплекси краун-етерів з іонами лужних металів. Висока стійкість таких комплексів пояснюється тим, що діаметр

(кристалографічний радіус) іона, який вже не має сольватної оболонки, відповідає розміру порожнині краун-етеру. Катіон знаходиться не в порожнині кільця, а поодаль над кільцем і утримується там за рахунок йон-дипольної взаємодії з неподіленими електронними парами етерних атомів кисню. Поліетери з відкритим ланцюгом (пентаглім) також утворюють комплекси з іонами лужних металів.

Метавинна кислота є естером з відкритим ланцюгом, в молекулі якої разом з естерними атомами кисню присутні по чотири карбоксильних та гідроксильних груп, спроможних за рахунок водневих зв'язків і конформаційних змін утворювати асоціати різного складу та будови. Наприклад, при формуванні асоціатів сендвичового або циклічного типу можливе поглинання іонів калію і кальцію відповідними порожнинами в таких структурах і стійке утримання на зразок краун-етерів. З нашої точки зору, внаслідок такого типу зв'язування іонів металів не відбувається утворення нерозчинних солей калію та кальцію з винною кислотою.

Результати проведених досліджень були використані при розробці нових технічних умов на метавинну кислоту, які були затверджені Держстандартом України. Нові ТУ 569/46-00412010-001-94 [16] базуються на кількісних методах визначення деяких показників якості. Цей нормативно-технічний документ, установлює вимоги до метавинної кислоти, затверджений без обмеження терміну і є єдиним в Україні.

## **Література**

1. Валуйко Г. Г. Технология виноградных вин. — Симферополь: Таврида, 2001. — 620 с.
2. Теория и практика виноделия / Под ред. Валуйко Г. Г. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. Т. 4. — 414 с.
3. Линецкая А. Е., Сахаров Ю. В. Методы предупреждения кристаллических осадков винах разлитых в бутылки // Наука и технология. Вестник Делер. — 2001. № 4. — С. 9–11.
4. Терней А. Л. Современная органическая химия. — М.: Мир, 1981. Т. 2. — 651 с.
5. Бегунова Р. Д. Химия вина. — М.: Пищевая промышленность, 1972. — 223 с.
6. Богатский А. В., Танцюра Г. Ф., Нилов В. И., Литвинова Л. А. Метавинная кислота // Виноделие и виноградарство. — 1969. — № :. — С. 55–58.
7. Богатский А. В., Танцюра Г. Ф., Нилов В. И., Филиппов Б. А., Глинская Л. Я. Метавинная кислота. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — 1965. — № 6. — С. 17.
8. Авторское свидетельство СССР. Способ получения метавинной кислоты. Богатский А. В., Танцюра Г. Ф., Нилов В. И., Горячук Н. А., Белогуров Д. М. // 1.04.1964.
9. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія. — Львів: Центр Європи, 2001. — С. 864.
10. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1980. 448 с.
11. Агабальянц Г. Г. Избранные работы по химии и технологии вина, шампанского и коньяка. — М.: Пищевая промышленность, 1972. — 614 с.
12. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. — М.: Вышш. школа, 1982. Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. — 288 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
14. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2003. — 683 с.
15. Хираока М. Краун-соединения. — М.: Мир, 1986. — 420 с.
16. Метавинная кислота. ТУ 569/46-00412010-001-94. Изменение № 1. 2001

**Г. Ф. Танцюра, А. Н. Чеботарев, Д. П. Ткаченко,**

**А. М. Михайленко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

кафедра аналитической химии,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026

Одесский завод шампанских вин,  
Французский бульвар, 36, Одесса, 65044

## **СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАВИННОЙ КИСЛОТЫ**

### **Резюме**

Осуществлен синтез с выходом не менее 80 % метавинной кислоты высокого качества — одного из эффективнейших стабилизаторов, предотвращающих образование кристаллических осадков винах и соках. Продукт, полученный с использованием реакций термохимических превращений, идентифицирован и охарактеризован совокупностью химических и физико-химических методов. Высказано предположение о строении метавинной кислоты и механизме ее стабилизирующего действия.

**Ключевые слова:** метавинная кислота, стабилизатор, этерификация, пиролиз, пиоракемическая кислота.

**G. F. Tantsyura, A. N. Chebotaryov, D. P. Tkachenko,**

**A. M. Mikhaylenko**

Odessa National University, Chemical Faculty,

Department of Analytical Chemistry,

Dvoryanskaya st. 2, Odessa, 65026

Odessa Sparkling Wine Company,  
Frantzuskiy b-d, 36, Odessa, 65044

## **SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF METATARTARIC ACID**

### **Summary**

A synthesis of high-grade metatartaric acid (yield 80 %), one of the most effective stabilizers preventing the formation of crystalline precipitates in wines and juices, has been made. The product obtained by thermochemical conversion reactions was identified and characterized with the help of both chemical and physicochemical methods. A supposition about the structure of metatartaric acid and about the mechanism of its stabilizing effect has been made.

**Keywords:** metatartaric acid, stabilizer, esterification, pyrolysis, pyroracemic acid.

УДК: 543.7 : 504.4.054

**О. Є. Васюков, К. Б. Чорна**НТК "Інститут монокристалів" НАН України,  
пр. Леніна, 60, Харків, 61009Український науково-дослідний інститут екологічних проблем,  
вул. Бакула, 6, Харків, 61166.

## КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ СІРКОВОДНЮ І СУЛЬФІДІВ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

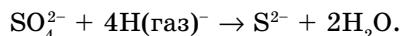
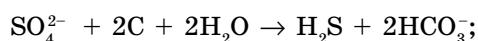
Розроблена методика визначення вмісту сульфідів іонометричним методом в діапазоні 0,015–0,050 мг/л зі застосуванням операції концентрування шляхом осадження сульфідів ацетатом цинку. Визначені складові в цілому похибки розробленої методики. Наведено алгоритм швидкого визначення орієнтовного вмісту сульфідів, необхідний для прийняття рішення про проведення операції концентрування.

**Ключові слова:** якість води, іонометрія, сульфіди, сірководень, концентрування.

Сірководень та сульфіди відносяться до речовин, концентрація яких є жорстко нормованою щодо допуску їх присутності у поверхневих водах, бо є показником їх забрудненості стічними водами. Однак сірководень та сульфіди у невеликих кількостях періодично з'являються не тільки у стічних та поверхневих, а і у підземних водах.

За даними Всесвітньої організації здоров'я [1] концентрація сульфідів у водах р. Місісіпі складала близько 0,032 мг/л, в інших водних джерелах було знайдено 0,16 та 1,19 мг/л. У атмосферному повітрі знаходиться 0,00015–0,0046 мг/л сірководню.

Головним джерелом сірководню та сульфідів у водах (особливо підземних) є продукти окислювально-відновлювальних процесів, які мають місце при бактеріальному розкладі та біохімічному окисленні органічних речовин, реакціях сульфатизації та десульфатизації. Так, наприклад, появу сірководню та сульфідів у підземних водах в умовах дефіциту кисню зумовлюють такі процеси [2]:



У поверхневих водах, у придонних шарах водойм в умовах слабкого перемішування та дефіциту кисню утворюється сірководень і це нерідко призводить до замору риби.

Суттєвою особливістю поведінки сірководню в присутності кисню є його швидка окислюваність до сірки та сульфатів. Так, інтенсивність

процесу окислення сірководню може досягати 0,5 мг/л за добу [3]. Цей фактор накладає достатньо жорсткі вимоги щодо відбору, зберігання та аналізу вод на вміст сірководню та сульфідів. Так, нами встановлено, що несвоєчасна консервація води може привести до похиби результату аналізу до 200% (якщо вміст сірководню у воді становить 0,1 мг/л і менше).

Немає принципових та технічних труднощів при визначенні сульфідів на рівні 0,1 мг/л і вище, бо сульфід-селективний електрод є одним з найбільш стабільних та надійних. Крім того, існують фотометричні та титрометричні методи визначення сульфідів [4–6]. Основна проблема при аналізі малих кількостей сірководню та сульфідів полягає у проведенні операції концентрування.

Нами була зроблена спроба використати рекомендації Мігдлі і Торренса [7] щодо концентрування з метою подальшого визначення сульфідів з іон-селективним електродом.

### **Матеріали і методи дослідження**

Концентрування сульфідів проводили осадженням їх ацетатом цинку з концентраціями від 0,1 до 1 моль/л в мірних циліндрах з подальшим фільтруванням і відкиданням більшої частини фільтрату. Сульфід цинку розчиняли в лужному розчині трилону В і вимірювали потенціал розчину з сульфід-селективними електродами різних марок. Концентрацію сульфідів в розчині визначали за заздалегідь побудованою градуювальною характеристикою з використанням стандартного зразку на сульфід-іон або розчину сульфіда натрію, точна концентрація якого встановлювалась іодометричним титруванням.

### **Результати дослідження**

При дослідженні процесу осадження встановлено, що при використанні розчину ацетату цинку з концентрацією 1 моль/л, рекомендованого авторами [7], утворюється такий дрібний осад, який дуже довгий час (більше 4-х годин) не осідає. Фільтрування такої суспензії займає надто багато часу, а скористатися рекомендаціями авторів про центрифугування немає ніякої можливості (об'єм розчину становить 500 мл).

В зв'язку з цим після відповідних досліджень встановлено, що оптимальною є концентрація ацетату цинку 0,1 моль/л. При цьому осад уже через 1,5 години майже весь осідав і фільтрування 500 мл рідини займало 1 годину, що дає можливість за один робочий день провести аналіз 10 проб.

В процесі відпрацювання методики було встановлено, що при градуюванні електродів необхідно обов'язково проводити відповідні стандартні розчини через усі стадії пробопідготовки, бо потенціали розчинів без концентрування і розчинів, в яких після концентрування мали бути такі ж концентрації як і без концентрування, не співпадають.

При виконанні вимірювань необхідно виконувати такі умови:

- враховувати, що сірководень легко окислюється киснем повітря і тому пробу на місці відбору необхідно обробити ацетатом цинку та лугом;
- при неправильному способі відбору та несвоєчасній обробці похибка результату може сягати 200 %;
- для приготування всіх розчинів треба використовувати тільки свіжопропарену воду, охолоджену під захистом від кисню та сірководню повітря;
- слідкувати за тим, щоб температура стандартних та досліджуваних розчинів не відрізнялась більш, ніж на 2 °C;
- перемішування при вимірюваннях потенціалу повинно бути таким, щоб не утворювався конус.

Пропонується така методика визначення сірководню та сульфідів в природних водах, яка включає відбір, пробопідготовку та виконання вимірювань потенціалу іонселективного електрода.

В мірний циліндр з притертою пробкою місткістю 500 мл опускають до дна сифон і через нього пропускають воду, яка підлягає аналізу (унікати струшування) для витіснення із циліндра повітря та перших порцій води, збіднених сірководнем. Зразу після відбору обережно виймають сифон, вимірюють pH універсальним індикаторним папером, в циліндр додають 10 мл 0,1 моль/л ацетату цинку і 2 мл 1 моль/л гідроксиду натрію, закривають циліндр пробкою і перемішують протягом двох хвилин (подальші операції мають бути проведені не пізніше, ніж через 20 годин, бо осад сульфіду цинку може розкладистися). Залишають щонайменше на 1,5–2 години для осідання сульфіду цинку разом з гідроксидом цинку. Після осідання осаду рідину обережно (не збовтуючи) фільтрують через фільтр "біла стрічка", поки в циліндрі не залишиться 40 мл розчину з осадом. Фільтрат відкидають, а воронку з фільтром вставляють у циліндр з залишками розчину та осадом, на фільтр наливають 5 мл лужного розчину трилону Б з аскорбіновою кислотою (120 г NaOH та 186 г трилону Б в 1 л дистильованої води, а в день виконання аналізу в 100 мл цього розчину додають 7,2 г аскорбінової кислоти). Обробляють цим розчином всю поверхню фільтра. Після того, як весь лужний розчин трилону Б перейде в циліндр, сюди ж обережно вкладають і фільтр, залишки з воронки також зливають в циліндр кількома (1–2) мл дистильованої води, розчин з осадом і фільтром перемішують, додають до 100 мл розчин гідроксиду натрію з масовою концентрацією 2 моль/л, перемішують, слідкуючи за тим, щоб розчинився осад, який знаходиться на стінках циліндра, залишають на 5 хвилин.

Після цього проводять вимірювання потенціалу розчину з сульфідом селективним електродом. В стакан наливають 25–50 мл розчину, опускають підготований індикаторний електрод та електрод порівняння, які з'єднані з pH-метром або іономіром. Вміщують в стакан з розчином якір магнітної мішалки, запаяної в поліетиленову оболонку, включають мішалку. Перший замір потенціалу проводять, не виключаючи мішалку, через 10 хвилин, а потім через кожні 2–3 хвилини

перевіряють його стабільність. Нами встановлено, що при концентраціях сірководню 0,05 мг/л час встановлення потенціалу 20 хвилин.

Для градуювання використовують стандартний зразок на сульфід-іон або розчини натрію сульфіду, з концентраціями 0,020; 0,030; 0,050; 0,100; 0,200 мг/л або дещо інші, приготовані з вихідного розчину 20 мг/л, точна концентрація якого встановлюється (перевіряється) через кожні 10–12 діб іодометричним титруванням. Градуювальні розчини обов'язково обробляють точно таким же способом, як і розчини, які аналізують. Градуювальний графік будують на напівлогарифмічному папері, відкладаючи на осіх: мг/л сульфід-іону — потенціал.

В процесі розробки методики були встановлені характеристики похибки. Показник відтворюваності встановлювали, використовуючи для вимірювань потенціалів як у стандартних зразках розчинів сульфід-іонів, так і в пробах реальних вод декілька електродів.

Невиключену систематичну похибку оцінювали як суму похибки градуювання та похибки, визначеної методом введеного — знайдено.

Похибку результату визначення розраховували за ГОСТ 8-207 [8], тобто співставленням значення невиключеної систематичної похибки з показником відтворюваності. Виявилось, що систематична похибка незначуча і в цілому похибку розробленої методики визначає випадкова складова. Значення характеристик похибки результату аналізу наведені в таблиці.

Таблиця

**Значення характеристик похибки вимірювань сірководню в поверхневих водах ( $P = 0,95$ ,  $n = 3$ )**

Діапазон концентрацій $H_2S$ , мг/л	Показник відтворюваності, %	Систематична похибка, %	Похибка кінцевого результату (середнє з трьох вимірювань), %
0,015 – 0,05	18	3	25

Дана методика може бути застосована для аналізу вод різних типів, в яких присутні не більш, ніж 0,01 мг/л ртуті та срібла, а також сумісно присутні хлорид-іон і мідь у кількостях не більше відповідно 200 та 10 мг/л. Методика дає значення сумарної концентрації всіх форм сульфідної сірки. У випадку, коли необхідно встановити концентрацію кожної з трьох форм сульфідної сірки ( $H_2S$ ,  $HS^-$  і  $S^{2-}$ ), користуються даними про сумарний вміст всіх форм за даною методикою, значенням pH розчину та табличними даними [6], в яких наведені співвідношення між формами в залежності від pH.

Рішення про доцільність або необхідність операції концентрування можна швидко визначити за орієнтовними даними про вміст сульфідів в пробі за допомогою "свинцевого паперу", одержаного змочуванням фільтрувального паперу 5 % розчином ацетату свинцю з додаванням 5 крапель оцтової кислоти на 100 мл розчину.

Для такого визначення необхідно відібрати близько 100 мл проби (з усіма пересторогами для запобігання втрати сірководню) в конус з пришліфованою пробкою, на місці відбору підкислити пробу ~ 4 краплями соляної кислоти (1:1) і одразу ж закрити конус пробкою зі свинцевим папером, змоченим дистильованою водою так, щоб папір закривав дно пробки і був затиснутий між пробкою і конусом.

Якщо папір потемнів уже через 2–3 хвилини, можна вважати, що вміст сульфідів у пробі не менше 0,1 мг/л. Якщо папір не потемнів, конус з пробою (не відкриваючи пробки) дещо підігрівають (~40 °C) і спостерігають за потемнінням паперу. Якщо потемніння сталося впродовж години, можна вважати, що вміст сульфідів в пробі не менше 0,03 мг/л.

### Література

1. Руководство по контролю качества питьевой воды (Всемирная организация здравоохранения. Женева: 1987). — М.: Медицина, 1990. — Т 2. — С. 269–270.
2. Питьева К. Е. Гидрохимия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. — С. 151–153.
3. Сорокин Ю. И. Механизм окисления сероводорода в водоемах и эффективность использования энергии окисления для биосинтеза // Докл. АН СССР, 1968. — Т. 183, № 2. — С. 456–459.
4. Новиков Ю. Н., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. — М.: Медицина, 1990. — 375 с.
5. Бунікене Л. В., Раманаускас Э. И., Карпавичене В. П., Бусилайте Е. К. Использование реакции между иодидами и трифенилметановыми красителями для спектрометрического определения микроколичеств сульфидов // Журн. аналит. химии, 1968. — Т. 23, вып. 11. — С. 1679–1682.
6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. Семенова А. Д. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 541 с.
7. Мигдли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. — М.: Мир, 1980. — С. 454–466.
8. ГОСТ 8-207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. — М.: Изд-во стандартов. — 1977. — 9 с.

### А. Е. Васюков, Е. Б. Чорная

Украинский научно исследовательский институт экологических проблем,  
г. Харьков

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,  
г. Харьков

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРОВОДОРОДА И СУЛЬФИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

#### Резюме

Разработана методика ионометрического определения сульфидов в диапазоне концентраций 0,015–0,050 мг/л с использованием операции концентрирования путем осаждения сульфидов ацетатом цинка. Определены составные ошибки в целом разработанной методики. Приведен алгоритм быстрого определения ориен-

тировочного содержания сульфидов для принятия решения о необходимости проведения операции концентрирования.

**Ключевые слова:** качество воды, ионометрия, сульфиды, сероводород, концентрирование.

**A. E. Vasyukov, E. B. Chornaya**

Ukrainian Research Institute of Environmental Problems,  
Kharkov

STA "Institute of Monocrystals" of National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkov

**CONCENTRATING AND DETERMINATION OF SMALL  
CONCENTRATIONS OF HYDROGEN SULFIDE AND SULFIDES  
IN NATURAL WATERS**

**Resume**

A procedure for the ionometric determination of sulfide concentrations in the range of 0.015-0.050 mg/l using an operation of concentrating, namely sulfide precipitation with zinc acetate, has been developed. A measurement error has been determined. There is given an algorithm for the quick approximate evaluation of the sulfide content in order to decide if the operation of concentrating is necessary.

**Keywords:** quality of water, ionometry, sulfides, hydrogen sulfide, concentrating

УДК 621.352,621.355

**С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, В. Е. Полищук,  
Л. Д. Коноваленко, Н. М. Щадных**Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,  
ул. Дворянская 2, 65026, Одесса, Украина**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА УГЛЕГРАФИТОВЫХ НОСИТЕЛЯХ.****1. НАЧАЛЬНЫЙ ДИАПАЗОН ТЕМПЕРАТУР ОБРАБОТКИ**

В работе приводятся некоторые современные представления о механизме электровосстановления кислорода на ряде катализаторов. Представлены данные исследований по разработке технологии получения катализаторов кислородного (воздушного) электрода на основе активированных углеграфитовых и окисно-металлических катализаторов. Всесторонне изучены процессы формирования кобальтита кобальта и его композиций с активированным углем. Методами рентгенофазового, термического, ИК-спектротического анализа исследовались составы катализаторов, их изменения в процессе различных технологических операций.

**Ключевые слова:** катализатор, кобальтит кобальта, активированный уголь, электрод, технология.

Углеграфитовые материалы, окисно-металлические системы, а также их композиции являются предметом пристального внимания теоретиков, экспериментаторов и практиков. Очевидные достоинства их состоят в возможности выбора большого количества объектов, которые потенциально могут удовлетворить основным физико-химическим требованиям к катализаторам кислородного электрода. К числу этих требований относится, прежде всего, необходимость достаточного уровня активности, электропроводности, химической и электрохимической стабильности. Именно поэтому были изучены и запатентованы многочисленные каталитические составы и способы их изготовления, а также способы изготовления электродов из этих материалов. Многие из указанных катализаторов являются достаточно дешёвыми и недефицитными. В этом отношении углеграфитовые материалы находятся вне конкуренции [1–3].

Рассмотрим особенности ионизации  $O_2$  на пористых угольных электродах. Предварительная высокотемпературная обработка углей в атмосфере  $CO_2$ ,  $H_2$ , а также введение в состав электродов катализаторов гетерогенного окисления типа оксидов и шпинелей, приводят к значительному росту каталитической активности в реакции разложения  $H_2O_2$ , а, следовательно, и к улучшению их электрохимических характеристик.

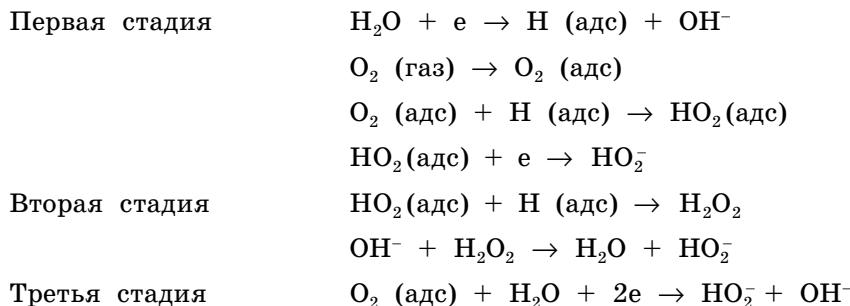
Высокая электрохимическая и катализическая активность таких электродов, вероятно, обусловлена наличием на поверхности угля большого количества хемосорбированного кислорода с минимальной энергией связи С ... О<sub>2</sub>. Увеличение на поверхности угля количества оксидов с большой энергией связи О<sub>2</sub> — С, которое достигается при окислении угля, приводит к заметному падению как катализической, так и электрохимической активности электродов.

На пористых угольных электродах процесс ионизации кислорода протекает в две последовательные стадии с образованием относительно стабильного промежуточного продукта Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [4].

Высота предельного тока обеих стадий сильно зависит от состояния поверхности угольных электродов. Предварительная обработка угля в атмосфере углекислого газа и водорода, как и введение в состав электродов катализаторов, приводит к заметному росту первого предельного тока и уменьшению второго, вплоть до полного его исчезновения, в то время как окисление поверхности угля приводит к противоположному эффекту. Сопоставление этих факторов с данными измерения скорости каталитического разложения Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на исследуемых электродах указывает на то, что первостепенную роль в процессе катодного восстановления О<sub>2</sub> играет дальнейшая судьба образующейся перекиси водорода.

Катодные поляризационные кривые, снятые на электродах из активированного угля типа АГ-3, АР-3, БАУ и других, в области потенциалов до первого предельного тока для всех исследованных образцов описываются законами смешанной кинетики.

Предлагается механизм электрохимического восстановления О<sub>2</sub> на пористых электродах, полученных из углей АР-3 в щелочном электролите:



Как было указано ранее [3], композиции углеродистых материалов с некоторыми оксидами, в числе которых, как правило, имеются оксиды 3d-металлов, обладают более высокой активностью в реакции электровосстановления кислорода, чем чистые углеродистые катализаторы. Особенно заметно активизирующее действие добавок при введении их в относительно малоактивные углеродистые вещества, например, сажу и некоторые угли. В этом случае роль последних состоит, главным образом, в развитии рабочей поверхности оксидов, которая у чи-

стых оксидных систем на порядок меньше, чем у саж и углей, а также в обеспечении эффективного токосъема за счет относительно высокой электропроводности углерода по сравнению с большинством оксидов металлов. Положительный эффект от введения некоторых оксидов в угольную основу определяется более высокой собственной их активностью.

Круг потенциально перспективных систем существенно сужается, так как критерий достаточной электропроводности становится столь же определяющим, сколь и критерий достаточной активности (в случае композиций с электропроводными углями возможно использование и низкоэлектропроводных окислов).

Ещё одним определяющим фактором становится и величина удельной поверхности. У оксидных систем без носителя, содержащих 3d-металлы, она существенно более низкая, чем у углей. Далеко не все оксидные катализаторы, эффективные в качестве добавок к углеродистым материалам, могут быть использованы в качестве основного компонента электродных масс. Большинство оксидных катализаторов обладает максимальной активностью при достаточно высоких температурах обработки. Поскольку в экспериментах использованы углеродистые носители, которые могут при высоких температурах интенсивно окисляться, применение таких добавок нежелательно. Поэтому была разработана технология получения кобальтита кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) у которого активная форма образуется при температуре менее  $200^\circ\text{C}$ , что не приводит к изменению и нарушению структуры носителя. В связи с этим, большой научный интерес представляло более детальное изучение композиции уголь — кобальтит кобальта.

Целью данной работы является получение и исследование катализаторов катодного восстановления кислорода, термообработанных в широком интервале температур, а также определение оптимального соотношения системы углеродистый носитель — кобальтит кобальта для эффективного использования в качестве массы для электродов химических источников тока.

Для исследования свойств и отработки технологии воздушных (кислородных) электродов был использован промышленный уголь АР-3. Уголь термообрабатывали в токе углекислого газа при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, затем в токе водорода при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов. Далее уголь подвергался дополнительной очистке от золы и примесей обработкой в соляной и фтористоводородной кислотах с дальнейшей отмыткой в дистиллированной воде от остатков кислот. Подготовленный активированный уголь пропитывали сернокислыми или азотнокислыми растворами солей кобальта в расчёте 1–10% по металлу. Пропитанную солью угольную массу вакуумировали в течение 30–60 минут до полного прекращения выделения пузырьков воздуха. После просушки при  $T = 80 - 100^\circ\text{C}$  производили пропитку массы 5–10% раствором щёлочи (КОН) и повторно вакуумировали в течение вышеуказанного времени. После отмытки в дистиллированной воде, удаления следов непрореагировавших веществ

и продуктов реакции, проводили термообработку полученной массы при различных температурах.

На основе информации, полученной с помощью дифференциального-термического, рентгенофазового анализов и метода инфракрасной спектроскопии, рассмотрим процессы превращения гидроокиси кобальта (II), как чистого, так и осаждённого на углеродистых носителях. Как было отмечено в [5], с помощью дифференциально-термического анализа, в который входит термовесовой анализ, дилатометрический анализ, волюмографический анализ, можно установить изменение фазового состава вещества. С помощью этого эксперимента было установлено количество вещества, участвующего в процессе, в зависимости от изменения температуры, прослежено фазовое превращение образцов, изучена скорость и характер процессов при изменении температуры, четко отслежены фазовые превращения. В экспериментах был использован Q — дериватограф системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы исследовались в статической воздушной атмосфере. Фазовые превращения фиксировались в интервале температур 20–1000°C. Скорость нагрева 10 град/мин. Эталон  $\alpha$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На дериватограмме образца гидроокиси кобальта (II) (рис. 1) отчетливо видны три эндоэффекта в районе 160, 230 и 930 °C, а также два экзоэффекта при температуре 200 и 300 °C. Согласно некоторым авторам [6], первый эндоэффект (при 160°C) связан с процессом дегидратации т. е. удаления так называемой структурной воды (неструктурная вода удалена предварительной просушкой образца непосредственно перед опытом) с одновременным окислением кобальта — переходом  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}^{3+}$ , т. е.  $\text{Co(OH)}_2$  в  $\text{CoOOH}$ .

Эндоэффект при 230°C, переходящий в экзоэффект при 300°C, вероятно, отвечает окончанию дегидратации и дальнейшему образованию  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , устойчивой до 900°C. Если рассмотреть данные исследований дериватограммы образца гидроокиси кобальта (II), термообработанного в воздушной атмосфере, в динамике (рис. 1), можно видеть, что при термообработке массы  $\text{Co(OH)}_2$  в течение первых 15–18 минут потери заложенного катализатора составляют 1–2%, при этом температура изменялась с 20 до 200°C. В этом интервале времени и температуры проходит процесс начала и продолжения дегидратации. После 20-й минуты эксперимента идет относительно резкая убыль массы с 2 до 8%. Как было уже сказано выше, это можно объяснить началом зарождения новой шпинельной структуры — кобальтиита кобальта. Начиная с 30-й минуты термообработки массы, потери последней при температуре эксперимента 300 °C увеличиваются до 10%. Этот скачок объясняется, скорее всего, процессом полного окончания дегидратации системы. С 40-й до 90-й минуты опыта, т. е. с 300 до 930 °C потерь массы практически не обнаруживается. Данное обстоятельство говорит о том, что, начиная с 300 °C, сформированная  $\text{Co}_3\text{O}_4$  устойчива до 930°C. После 930°C на 90-й минуте эксперимента наблюдается 3% убыль массы, что, видимо, является переходом системы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$ ,

что подтверждается также и другими физико-химическими методами исследования катализаторов.

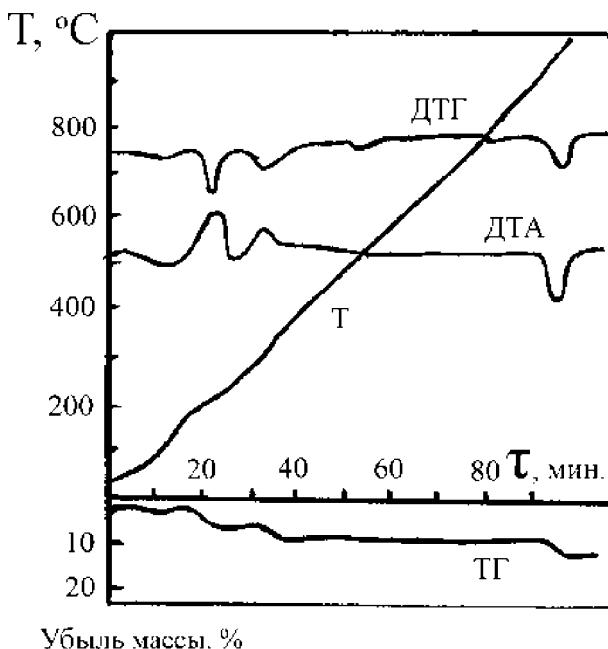


Рис. 1. Дериватограмма образца гидроокиси кобальта (II), термообработанного в воздушной атмосфере

Приблизительно при  $900^{\circ}\text{C}$  происходит разложение  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с образованием нестехиометрической закиси кобальта  $\text{CoO}$ . На рис.2 приведена дериватограмма чистого носителя — активированного угля типа АР-3. Как следует из данных дериватограммы, поведение углеродистого носителя при термообработке в воздушной атмосфере с некоторым ограничением доступа кислорода воздуха имеет свои особенности. В данном эксперименте неструктурная вода удаляется в интервале температур  $20\text{--}120^{\circ}\text{C}$ , что фиксируется наличием соответствующего пика эндоэффекта на кривой ДТА. При повышении температуры идет постепенное окисление угля, что наблюдается по повышению угла наклона кривой ДТА и некоторой потери массы образца ( $\sim 2\%$ ) (кривая ТГ). При температуре эксперимента  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  происходит резкое окисление образца (возгорание) с потерей веса в течение около 25 минут до 70%, что четко зафиксировано соответствующим пиком экзоэффекта.

Исходя из данных проведенного эксперимента, определены оптимальные значения температуры обработки, как чистого углеродистого носителя, так и носителей, на которые по вышеуказанной методике осаждены определенные количества активирующей добавки — катализатора электровосстановления кислорода — кобальтита кобальта.

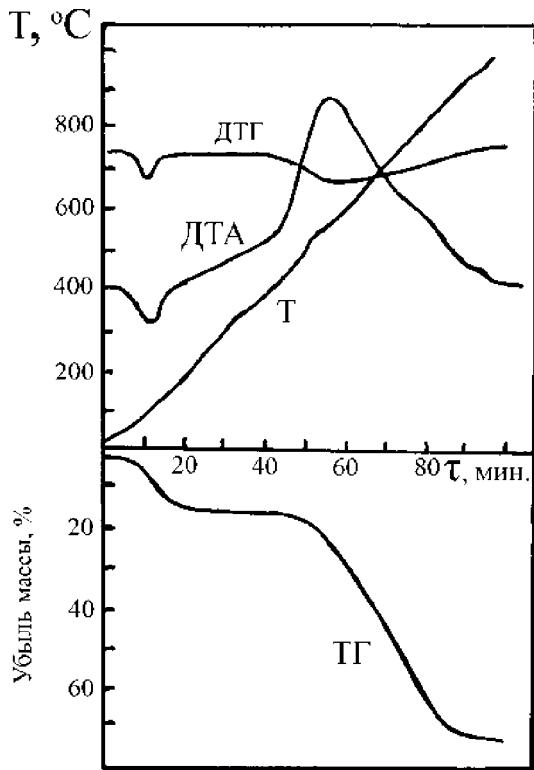


Рис. 2. Дериватограмма образца углеродистого носителя - активированного угля АР-3

Переход  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$  наблюдается при температуре около  $900^\circ\text{C}$ ; тот же переход кобальтита кобальта на угольном носителе наблюдается при температурах  $650$ – $700^\circ\text{C}$  (прогрев образцов производился в токе углекислого газа). Образование  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на угле зависит не только от температуры, но и от длительности прогрева. При промотировании углей, гидроокись кобальта (II) распределяется тончайшим слоем на внутренней поверхности пор угля. Поэтому содержание кобальтита кобальта по массе 1–5% (в пересчете на металл) достаточно, чтобы обеспечить разрабатываемой системе уголь — катализатор максимальную, для данного промотора, каталитическую и электрохимическую активность.

Первый экзоэффект ( $200^\circ\text{C}$ ) можно объяснить началом зарождения и частичного образования кристаллической структуры шпинели кобальтита кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Эти предположения подтверждаются также данными, полученными снятием инфракрасных спектров. ИК спектры снимали на приборе Perkin Elmer 577. Время сканирования  $15'$ . Щель 7, усиление N. Образцы готовились в виде таблеток на  $\text{KBr}$ . Из данных ИК спектров (рис. 3) видно, что зарождение оксигидроокиси

кобальта происходит, начиная с температуры 120°C (интенсивная полоса поглощения с максимумом 570 $\text{cm}^{-1}$  и плечом 640  $\text{cm}^{-1}$ ).

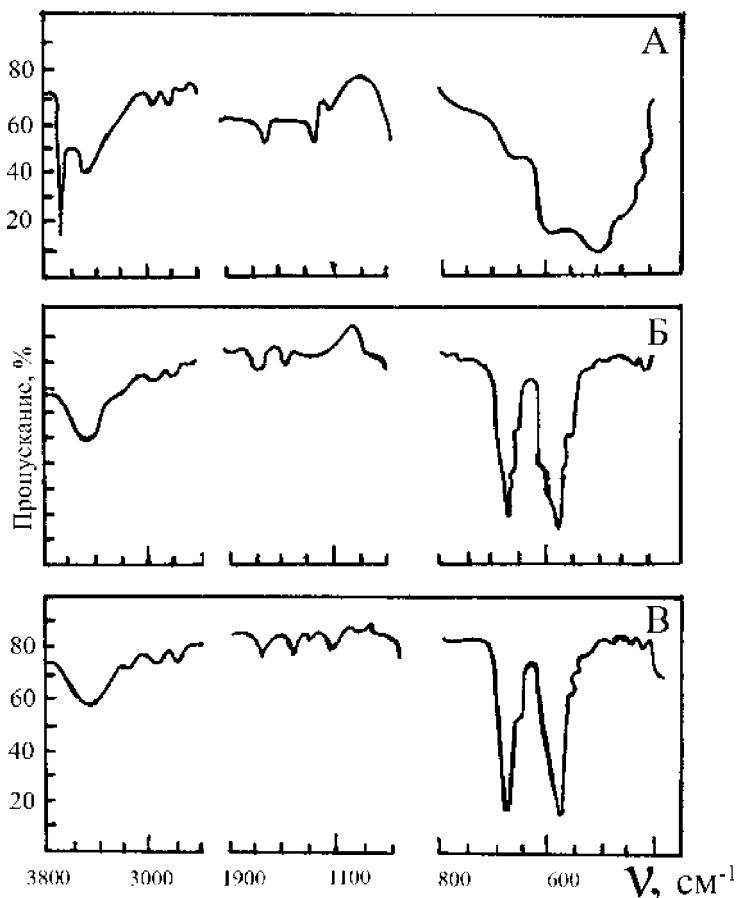


Рис. 3. ИК спектры поглощения гидроокиси кобальта (II), термообработанного в воздушной атмосфере. Термообработка при:  
А – Т = 50°C ; Б – Т = 120°C ; В – Т = 300°C.

Из данных анализа ИК спектров можно сделать вывод, что гидроокись, приготовленная по указанной методике, при температуре около 200°C претерпевает почти полный переход (в объеме образца) к фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  без каких-либо переходных фаз. Более детальное рассмотрение данных ИК-спектров гидроокиси кобальта (II), просушенной при 50°C в воздушной атмосфере в течение 2-х часов, показало наличие сильных полос поглощения, присущих гидроокисям в области 3700 $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, А). ИК спектры образцов гидроокисей, термообработанных при T=120°C (рис. 3, Б) и при T = 300°C (рис. 3, В) показывают наличие уже хорошо окристаллизованной фазы кобальтита кобальта. Интенсивность полос поглощения при термообработке в интервале 120–

300°C (при температурах, когда уже полностью удалена структурная вода) практически не отличается одна от другой (спектры Б и В, рис. 3). Этот эксперимент подтвердил данные термогравиметрического и рентгенофазового анализов, которые ранее позволили сделать предположения, что, начиная с T = 120°C, идет интенсивное (практически полное) образование самой активной в электрохимическом и химическом плане фазы системы — кобальтита кобальта. Начиная от 300°C и до 900°C, не обнаруживаются какие-либо дополнительные фазы. Но, как видно из результатов катализических и электрохимических исследований, увеличение температуры термообработки выше 300°C не желательно потому, что резко уменьшается удельная поверхность катализатора, идет резкое увеличение сопротивления системы, уменьшаются значения константы скорости при катализическом разложении перекиси водорода.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре УРС-50 ИМ на Fe-K<sub>α</sub> излучении. На трубке устанавливалось анодное напряжение 35 кВ при токе 8 мА. Запись дифрактограмм проводилась при скорости 10/мин и щелях 1 × 0,5 × 0,25 (мм). На основе полученных дифрактограмм определялись углы отражения, их относительная интенсивность, а с помощью таблиц [7,8] — межплоскостные расстояния. Как следует из данных дифрактограмм продуктов термообработки гидроокиси кобальта (П) в воздушной атмосфере в течение 2-х часов, изменение температуры от 50 до 120°C ведёт к значительному изменению фазового состава исходной смеси (рис. 4). Зафиксированная фаза Co(OH)<sub>2</sub> устойчива в интервале температур 20–100°C (при этих температурах удаляется только неструктурная вода). По достижении температуры 120°C появляются две новые фазы — оксигидроксид кобальта и кобальтит кобальта (рис. 4, В).

Рентгенографические исследования коррелируют с данными ИК спектров — при 120°C обнаружена хорошо окристаллизованная фаза оксигидроокиси кобальта.

На рис. 5 приведены дифрактограммы углей АР-3 с содержанием Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в пересчете на металлический кобальт) от 0 до 30%. Наличие в образце кобальтита кобальта 5% дает характерные линии на рентгенограмме (рис. 5, В).

Исходя из вышеизложенного материала, результатов экспериментальных исследований и анализа современных представлений о механизме процессов электровосстановления кислорода, а также рекомендаций по практическому использованию различных катализических систем, можно сделать вывод об эффективности использования активированных углей и композиций углей с окислами некоторых металлов (в частности кобальтита кобальта) в качестве катализаторов кислородных электродов первичных источников тока [9–11].

Наиболее полезным и необходимым критерием, определяющим потенциальную пригодность веществ как катализаторов кислородного электрода, являются требования высокой активности в реакции разложения перекиси водорода, высокой электропроводности, химической

и электрохимической устойчивости в соответствующей среде при потенциалах эксплуатации электрода. Среди экономически приемлемых систем активные угли и их композиции с небольшим количеством редких и рассеянных элементов находятся по-прежнему вне конкуренции.

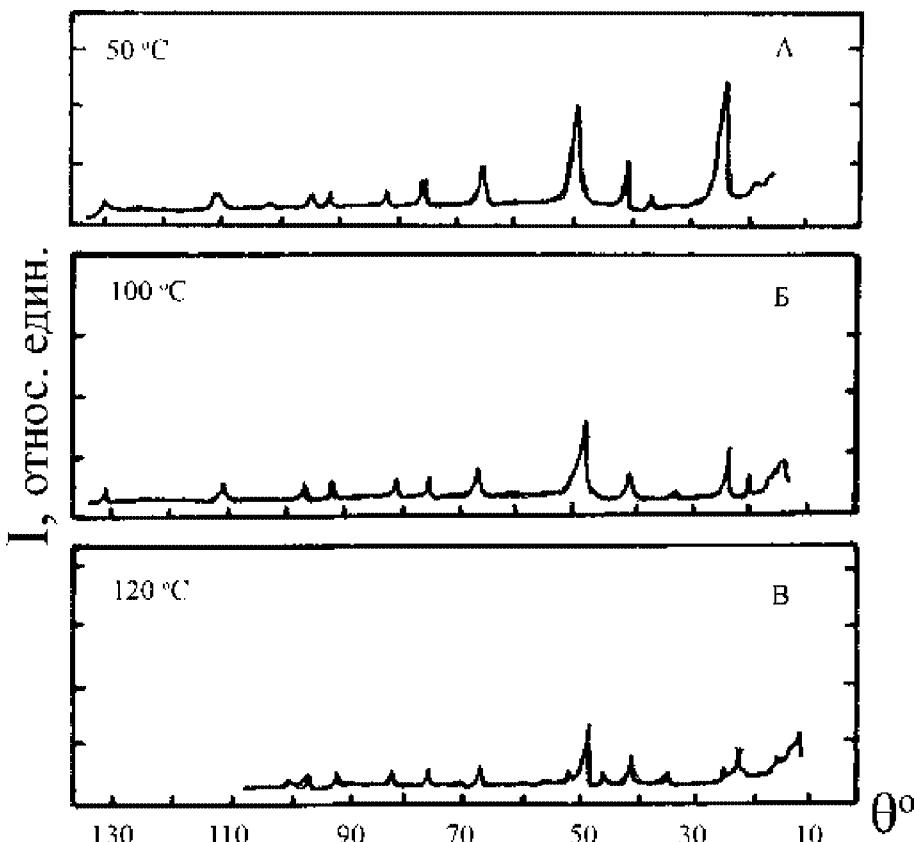


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов термообработки гидроокиси кобальта (II) в воздушной атмосфере. Термообработка при:  
А –  $T = 50^{\circ}\text{C}$  — фаза  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; Б –  $T = 100^{\circ}\text{C}$  — фаза  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ;  
В –  $T = 120^{\circ}\text{C}$  — фаза  $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{CoOOH} + \text{Co}_3\text{O}_4$ .

В результате проведенных экспериментов разработан катализатор электровосстановления кислорода — кобальтит кобальта. С помощью ряда физических и химических исследований определен диапазон оптимальной температуры обработки шпинели ( $120$ – $300^{\circ}\text{C}$ ). Разработана технология нанесения катализатора на углеродитовый носитель типа АР-3. Определено, что оптимальное количество катализатора на носителе колеблется, для различных углей, от 1 до 10% по металлу.

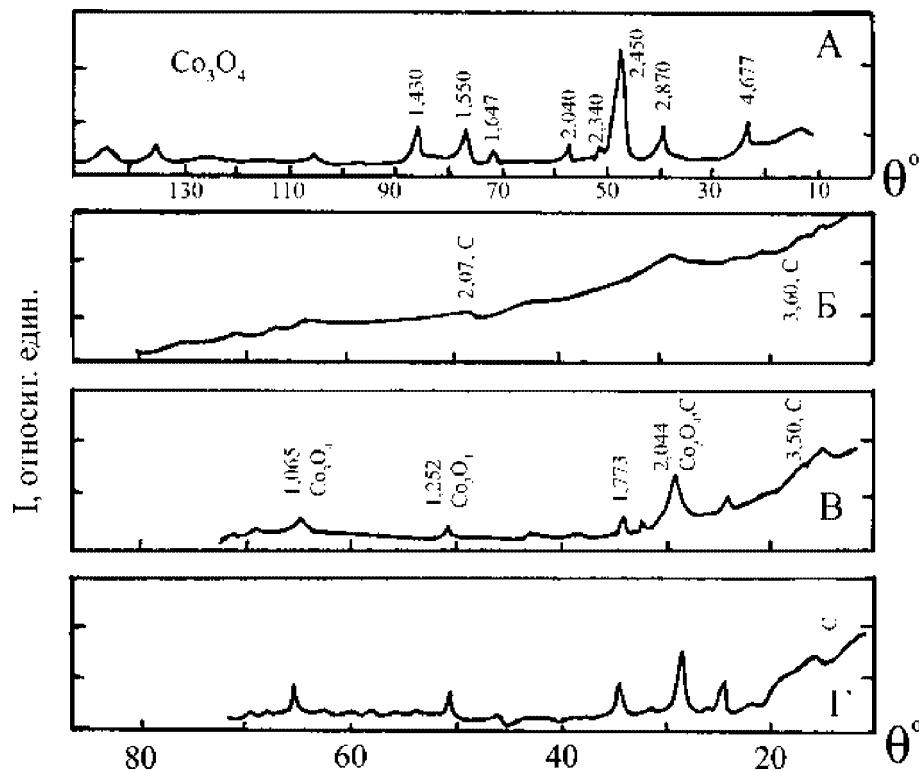


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов термообработки гидроокиси кобальта (II) в воздушной атмосфере и угля AP-3, с различным содержанием шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . А —  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , термообработка при  $T = 300^\circ\text{C}$  — 6 часов; Б — Активированный уголь AP-3; В — Уголь AP-3 + 5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; Г — Уголь AP-3 + 30%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## Литература

1. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций. — М.: Наука, 1981. — С. 104–165.
2. Tseung A. C. Semiconducting oxide oxygen electrodes // Y. Electrochim. Soc. — 1988. — 125. — № 10. — P. 1660–1664.
3. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродистых материалов. — М.: Наука, 1984. — 256 с.
4. Штейнберг Г. В., Кукушкина И. А. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых носителях // Ж. Электрохимия. — 1979. — Т. 15, — в. 4, С. 527–532.
5. Литл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир. — 1961. — 514 с.
6. Болотина Н. Э. Исследование свойств поверхности гидрата закиси кобальта и возможности его использования в газовой хроматографии // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Саратов, 1984.
7. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия. — 1968. — 120 с.
8. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Физ.-мат. лит. — 1961. — 863 с.

*С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, В. Е. Поліщук, Л. Д. Коноваленко, Н. М. Щадних*

9. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Полищук В. Е., Коноваленко Л. Д., Барба И. Н. Фазовые изменения материалов электродов первичных источников тока // Тез. Докладов ХХ научной конф. стран СНГ Дисперсные системы. — Одесса, 2002. — С. 157.
10. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д. Розробка та вивчення резервних джерел струму // Вісник ОНУ, сер. Хімія. 2002. — Т. 6, — в. 7, С. 113–120.
11. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д. Разработка катализаторов электровосстановления кислорода для ХИТ // Сб. научн. тр."VI Укр. НТК по катализу" — Северодонецк, 2002. — С. 168–170.

**С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, В. Ю. Поліщук, Л. Д. Коноваленко, Н. М. Щадних**

Одесський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,  
вулиця Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна

### **ФОРМУВАННЯ ТА ВИВЧЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ВУГЛЕГРАФІТОВИХ НОСІЯХ. 1. ПОЧАТКОВИЙ ДІАПАЗОН ТЕМПЕРАТУР ОБРОБКИ**

#### **Резюме**

В даній роботі розглянуті та вивчені різні механізми електровідновлення кисню на вуглеграфітових носіях та електродах, виготовлених з них. З допомогою ряду фізико-хімічних методів аналізу визначені зміни фазового складу окисних катализаторів - кобальтитів кобальту, як чистих, так і нанесених на різні вугільні матеріали. Визначені кількості окисних катализаторів в суміші та інтервал температур обробки цих систем, оптимальних для формування повітряних (кисневих) електродів різноманітних джерел струму

**Ключові слова:** катализатор, кобальтит кобальту, активоване вугілля, електрод, технологія

**S. D. Korolenko, F. V. Makardey, V. E. Polischuk, L. D. Konovalenko, N. M. Schadnuh**

Odessa Mechnikov University, The Problem research laboratory of fuel cells.  
1. Initial diagnosis of the processing time.  
Dvoryanska, 2, Odessa, 65026, Ukraine

### **THE FORMATION AND RESEARCH OF CATALYSTS ON CARBON-GRAPHITE CARRIERS**

#### **Summary**

This paper deals with different mechanisms of electronic vestoration of oxygen on the carbon carriers and electrode, made from them. With the help of several physical-chemical methods of the analysis the changes of phase composition of oxide catalysts - cobaltites of cobalt -graphite materials, are determined. The quantities of oxide catalysts in the blend and the interval of the temperature treatment of these systems, optimal for the formation of the air (oxygen) electrodes of varions sources of current are defined.

**Keywords:** catalyst, cobaltite of cobalt, activated carbon, electrode, technology.

УДК 621.355

**М. В. Умінський, І. П. Колесникова, А. В. Колесников,  
В. Ю. Баклан, В. Є. Поліщук**Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова  
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів  
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна**РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВІТРЯНИХ  
ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ  
МОДИФІКОВАНОГО ВУГІЛЛЯ**

Розроблена методика промотування активованого вугілля нікель-кобальтовою шпінеллю, яка синтезована безпосередньо на поверхні та в порах вугілля осадженням гідроксидів металів з послідуєчою їх термообробкою при вибраних умовах. Виготовлені з такої суміші газодифузійні електроди при поляризації 0,2 В дозволяють отримати  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

**Ключові слова:** вугілля, шпінель, повітряні електроди.

Серед численних електрохімічних систем, на основі яких створюються джерела струму, особливий інтерес представляють метал-повітряні хімічні джерела струму, які характеризуються високою питомою енергією, простотою обслуговування та достатньою надійністю.

Широке використання таких систем тісно пов'язане з розробкою та створенням дешевого та ефективно працюючого повітряного електроду. Найбільш перспективними матеріалами для повітряних (кисневих) електродів, що не утримують дорогоцінних металів, є оксидні матеріали та активоване вугілля [1–3]. Оксиди, як електродні матеріали на відміну від активованого вугілля мають термодинамічну стійкість при підвищених температурах та при наявності кисню. До того ж при електровідновленні кисню на вуглекіттових матеріалах утворюється перекис водню, який накопичується та погіршує роботу електроду. Шпінель каталізує розклад перекису водню з великою швидкістю та повертає утворений кисень у реакцію.

Одним з найактивніших катализаторів процесу електровідновлення кисню є складна система оксидів нікелю та кобальту. Розроблені оксидні катоди забезпечують високі електрохімічні характеристики металево-повітряних джерел струму [4–8]. Однак широке використання нікель-кобальтової шпінелі утруднене достатньо високою вартістю та дефіцитністю кобальту. Зменшити кількість цього катализатора на  $1 \text{ cm}^2$  електрода можна використовуючи дисперсний та активний носій — вуглецеві матеріали.

Метою даної роботи є розробка та дослідження високоефективних повітряних (кисневих) електродів на основі вугілля, промотованого нікель-кобальтовою шпінеллю. Синтез шпінельних катализаторів на високодисперсному носії дозволяє отримати зразки з високою питомою поверхнею, значно перевищуючу питому поверхню складного оксида без носія.

Сутність пропонуемого способу виготовлення активної електродної маси міститься в тому, що синтез нікель-кобальтової шпінелі здійснюється безпосередньо в порах вуглецевого носія термічною обробкою осаджених там гідроксидів кобальту та нікелю. Активоване вугілля марки КАД просочувалось під вакуумом сумішшю 0,5 М розчинів нітратів нікелю та кобальту. Осаджування гідроксидів проводилося 10 % розчином аміаку. Отриману масу старанно відмивали, висушували при 80°C до постійної ваги та термооброблювали при температурі 350°C для утворення шпінелі у різних атмосферах — азоті, вуглекислому газі або на повітрі. При наявності шпінелеутворюючих компонентів проходить процес окислення носія, тому для отримання каталізатора необхідна спеціальна атмосфера, достатньо окислююча для утворення шпінелі та обмежуюча вигоряння носія.

З метою визначення оптимальної кількості нікель-кобальтової шпінелі, якою промотують вугілля для підвищення його електрохімічної активності, готували маси з утриманням 5, 10, 15, 20 % (масових) шпінелі. Питому поверхню отриманих зразків вимірювали хроматографічним методом по низькотемпературній адсорбції азоту і вона дорівнювала 400–450 м<sup>2</sup>/г для зразків, оброблених в атмосфері вуглекислого газу при 350°C.

Рентгенографічні дослідження зразків проводили на УРС-50ИМ, випромінювання FeK. Дані рентгенографічного аналізу свідчать про утворення фази NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та наявність простих оксидів NiO та CoO. Максимальна інтенсивність ліній спостерігається для зразків, термооброблених в атмосфері CO<sub>2</sub>. В таблиці наведені дані рентгенографічного аналізу зразків, відновлених у різних атмосферах і з різною кількістю промотора.

З даних таблиці вітікає, що максимальна кількість нікель-кобальтової шпінелі утворюється на зразках активованого вугілля, що утримує 10 % (мас.) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та термооброблених в атмосфері CO<sub>2</sub>. В атмосфері азота (3,7 % O<sub>2</sub>) та на повітрі проходить часткове вигоряння вуглецевого носія.

Електрохімічну активність каталітичних мас на основі вугілля, промотованого нікель-кобальтовою шпінеллю у різній кількості, вивчали на двошарових газодифузійних електродах у лужних електролітах при кімнатній температурі. Для створення гідрофобності та можливості виготовлення електродів пресуванням в каталітичну масу вводили водну суспензію фторопласта Ф-4Д. Після сушіння та подрібнення каталітичну масу змішували з пороутворювачем бікарбонатом амонію (15 %). Для газопідвідлячого шару використовували гідрофобізовану сажу (30 % Ф-4Д). Електроди формували сумісним пресуванням каталітично активного та газопідвідлячого шарів на нікелеву арміруючу сітку 400 мкм. Потім електроди спікали при 350°C на протязі 10 хвилин для створення необхідної мікроструктури. Електроди з робочою поверхнею 8 см<sup>2</sup> випробували у лужному електроліті (КОН, 30 %) у напівелементах зовнішньою поляризацією. Зміну потенціалу від сили струму вимірювали за допомогою оксидно-ртутного електроду

порівняння, який за допомогою капіляра Луггіна підводився до поверхні електрода на відстані 1 мм (у електролітній камері). Вольт-амперні характеристики електродів знімались до величини поляризації 0,2 В при ступінчастій подачі струму.

**Таблиця 1**  
**Рентгенографічні дослідження активованого вугілля марки КАД,**  
**промотованого нікель-кобальтовою шпінеллю**

Склад каталітичної маси	Атмосфера віджигу	Кут $\theta^\circ$	Інтенсивність I (мм)	Параметри d <sub>kx</sub>	Фазовий склад
Вугілля КАД+ 5 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2$	23,3	10	2,442	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	6	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,5	7	1,552	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		42,5	10	1,429	$\text{NiO}$
Вугілля КАД+ 10 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2$	19,7	8	2,860	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		23,5	18	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,5	12	1,552	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 15 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2$	20,0	7	2,824	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		23,5	17	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	8	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 20 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2$	20,0	8	2,824	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		23,5	19	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	20	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 5 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{CO}_2$	16,5	8	3,401	C
		23,5	25	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	10	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,4	12	1,555	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 10 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{CO}_2$	23,5	20	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	28	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,4	12	1,555	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 15 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{CO}_2$	20,0	7	2,824	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		23,5	26	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,4	5	2,031	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,3	8	1,559	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 20 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{CO}_2$	20,0	5	2,824	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		23,5	26	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	15	2,552	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,5	12	1,559	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 5 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	повітря	16,5	8	3,401	C
		23,5	14	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	8	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 10 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	повітря	16,5	10	3,401	C
		23,5	22	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	10	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 15 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	повітря	16,6	14	3,405	C
		23,5	18	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	12	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
Вугілля КАД+ 20 % $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	повітря	20,0	10	2,824	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		23,5	30	2,423	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		28,5	17	2,025	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$
		38,5	19	2,552	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$

На рис. 1 представлені залежності щільності струму при поляризації 0,1 та 0,2 В на електродах від кількості катализатора —  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , який був синтезований в атмосфері  $\text{CO}_2$ . При поляризації 0,2 В на електродах з 10 % нікель-кобальтової шпінелі досягнуто щільність струму 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Подальше збільшення кількості катализатора в активному шарі суттєво не покращує електрохімічні характеристики повітряних катодів.

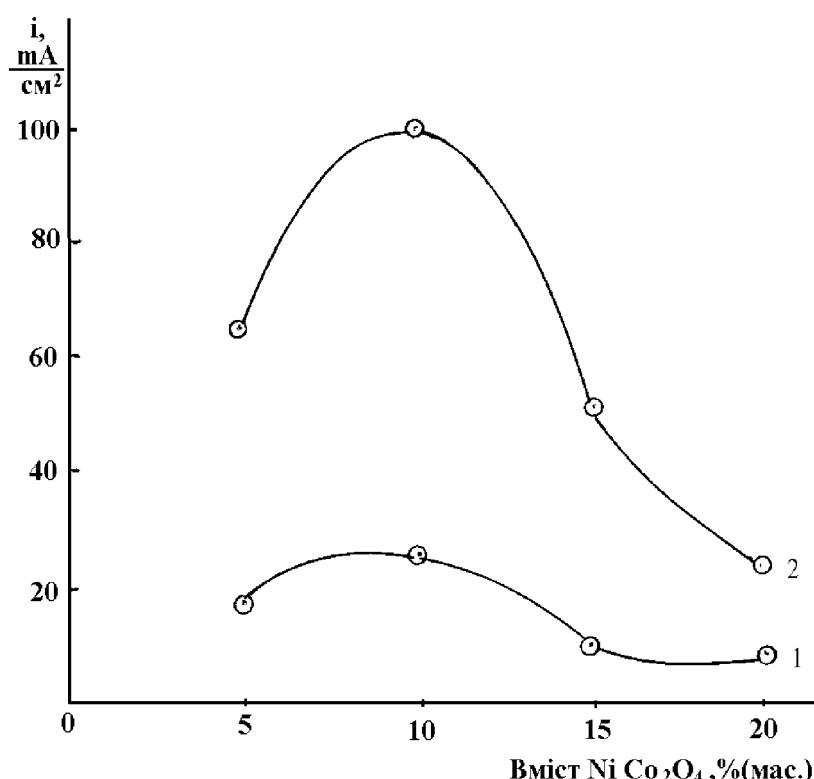


Рис. 1. Залежність струмових характеристик повітряних катодів на основі активованого вугілля марки КАД від вмісту  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  в активному шарі.  
Кatalітична маса термооброблена в атмосфері  $\text{CO}_2$ .  
1. Поляризація — 0,1 В. 2. Поляризація — 0,2 В.

На рис. 2 представлени струмові характеристики гідрофобних електродів, активна маса яких термооброблена в атмосфері технічного азоту (3,7 %  $\text{O}_2$ ). При поляризації 0,2 В максимальна щільність струму складає 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , що значно нижче, ніж характеристики електродів з активною масою, термообробленою в атмосфері  $\text{CO}_2$ .

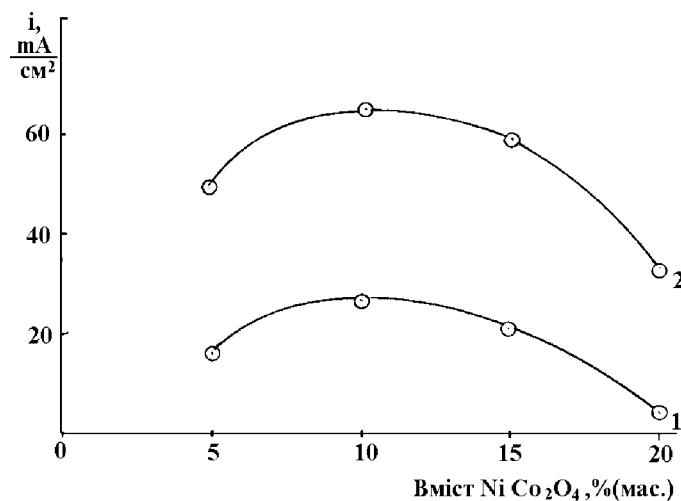


Рис. 2. Залежність щільності струму повітряних електродів на основі активованого вугілля від вмісту катализатора  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Кatalітична маса термооброблена в атмосфері технічного азоту (3,7 %  $\text{O}_2$ ).

1. Поляризація — 0,1 В. 2. Поляризація — 0,2 В.

На рис. 3 зображені результати електрохімічних випробувань газодифузійних повітряних електродів, активна маса яких термооброблена на повітрі. Максимальна щільність струму при поляризації 0,2 В складає  $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Треба відмітити, що при термообробці активної маси на повітрі проходить частково вигоряння вуглецевого носія.

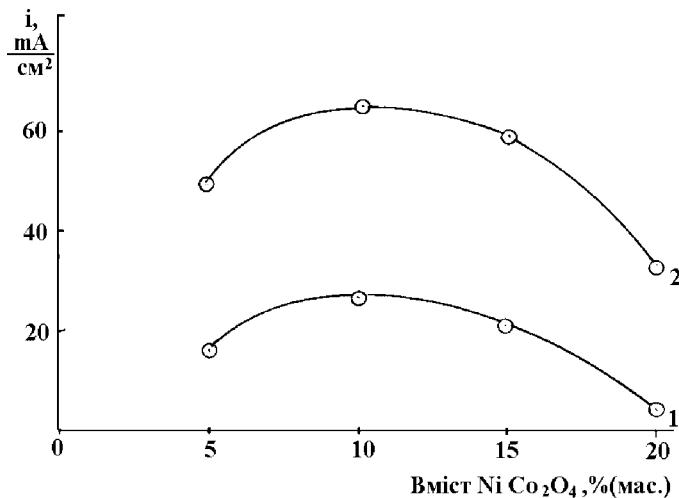


Рис. 3. Залежність електрохімічної активності повітряних електродів на основі активованого вугілля, промотованого нікель-кобальтовою шпінеллю, від її вмісту.

Термообробка проведена на повітрі.

1. Поляризація — 0,1 В. 2. Поляризація — 0,2 В.

Порівняльні дані по електрохімічній активності різних електродних матеріалів наведені на рис. 4. З наведеного рисунка видно, що промотування активованого вугілля приводить до значного збільшення струмових характеристик.

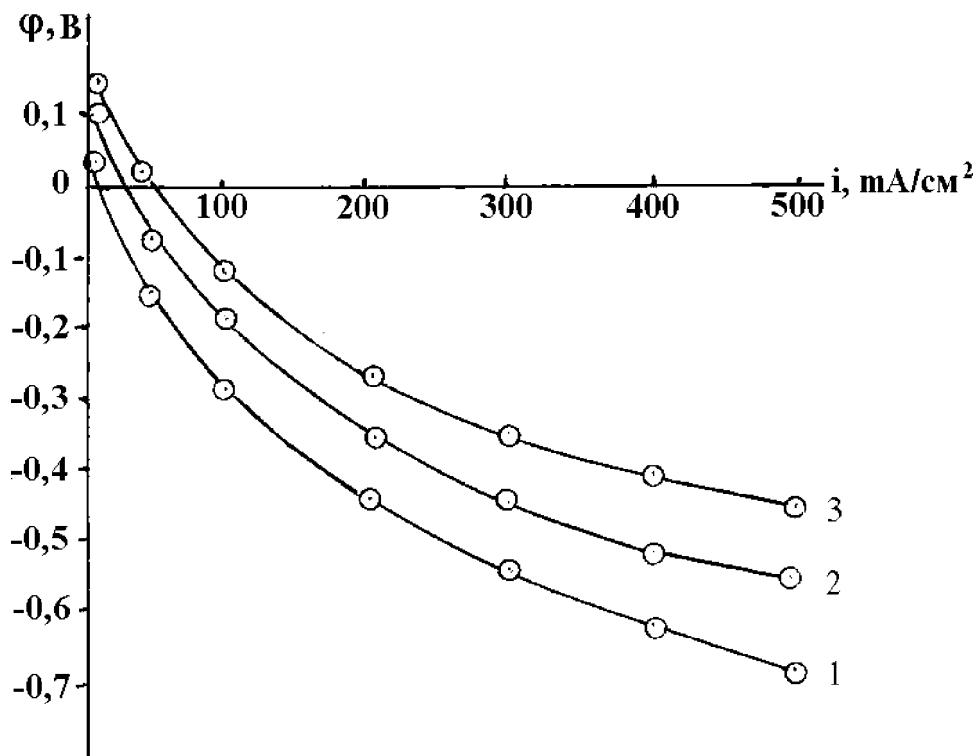


Рис. 4. Поляризаційні криві газодифузійних повітряних електродів з різних матеріалів:

1. Активоване вугілля КАД.
2. Активоване вугілля КАД з 10 % (мас.)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .
3. Нікель-кобальтова шпінель  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Таким чином, доведена можливість промотування активованого вугілля нікель-кобальтовою шпінеллю, яку можна синтезувати безпосередньо на поверхні вуглецевого матеріалу.

### Література

1. Колышкин Д. А. Активные угли. — Л.: Химия, 1972. — С. 50.
2. Уминский М. В., Вереникина Н. Н., Трунов А. М., Преснов В. А. Электрохимические свойства никель-кобальтовой шпинели // Электрохимия. 1975. — Т. 7, № 4. — С. 554–557.
3. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Трунов А. М., Преснов В. А. Исследование структуры и фазового состава никель-кобальтовой шпинели // Электрохимия. — 1975. — Т. 11, № 12. — С. 1906.

4. Ас. СССР № 158324. Способ получения атмосферного электрода. Уминский М. В., Трунов А. М., Коцеруба А. И., Преснов В. А. Открытия и изобретения. 1975. — Б. № 4.
5. Уминский М. В., Макордай Ф. В., Макордай Р. И., Ткаченко Н. М. Влияние условий синтеза на электрофизические свойства системы оксидов кобальта и меди // Укр. хим. журнал. 1996. — Т. 62, № 10. — С. 83–86.
6. Уминский М. В., Макордай Ф. В., Иванова Т. А., Ткаченко Н. М. Катоды для алюминий-воздушных источников тока // Укр. хим. журнал. 1997. — Т. 63, № 6. — С. 118—122.
7. Уминский М. В., Макордай Ф. В., Хитрич В. Ф. Влияние условий синтеза на электрофизические свойства ацетиленовой сажи, активированной диоксидом марганца // Укр. хим. журнал. 2001. — Т. 67, № 10. — С. 94–97.
8. Уминский М. В., Макордай Ф. В., Хитрич В. Ф. Дешевые и экологически безопасные катализаторы для химических источников тока // Экотехнологии и ресурсосбережение. Научно-технический журнал НАН Украины. 2001. — № 5 — С. 22–24.

**М. В. Уминский, И. П. Колесникова, А. В. Колесников,**

**В. Ю. Баклан, В. Е. Полищук**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА.**

**Резюме**

Разработана методика промоции активированного угля никель-кобальтовой шпинелью, которая синтезирована непосредственно на поверхности и в порах угля осаждением гидроксидов металлов с последующей их термообработкой при выбранных условиях. Изготовленные из такой смеси газодиффузионные электроды при поляризации 0,2 В позволяют получить 100 мА/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** уголь, шпинель, воздушные электроды.

**M. V. Uminsky, I. P. Kolesnikova, A. V. Kolesnikov, V. Y. Baklan,**

**V. E. Polischuk**

I. I. Mechnikov National University of Odessa. Research Laboratory of Fuel Cells.

**THE WORKING OUT AND RESEARCH OF AIR ELECTRODES FROM  
MODIFIED CARBON MATERIALS FOR CURRENT SOURCES**

**Summary**

The method of active carbon promotion by nickel-cobalt spinel have been developed. Nickel-cobalt spinel was synthesized immediately on carbon surface and in pores by precipitating of metals hydroxides with following heating. The preparing gasdiffusion electrodes from this material have 100 mA/sm<sup>2</sup> at 0,2 V polarisation.

**Keywords:** carbon, spinel, air electrodes.

УДК 547.022:544.16:519.72

**В. Є. Кузьмін<sup>1</sup>, Л. М. Огніченко<sup>2</sup>, А. В. Кузьміна<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Одеський Національний університет ім. І. І. Мечникова.  
Україна, Одеса, 65026, вул. Дворянська 2.<sup>2</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
відділ молекулярної структури.  
Україна, Одеса, 65080, Люстдорфська дорога 86, тел. 8 - 0482 - 225-127,  
e-mail: victor@farlep.net.<sup>3</sup> Одеський Державний медичний університет.  
Україна, Одеса, 65026, Валіховський пров., 2.

## КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ІЗОСТЕРИЗМУ (БІОІЗОСТЕРИЗМУ) ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ КОНЦЕПЦІЇ ІНФОРМАЦІЙНОГО ПОЛЯ

На основі концепції інформаційного поля молекул створено процедуру для кількісної оцінки ізостеризму (біоізостеризму) різних сполук. Показано, що на відміну від класичних біоізостерів для некласичних біоізостерів міра структурної подібності залежить від структурних характеристик (маса атомів, їх вандервальсові радіуси, ліпофільність, т.п.) на основі яких будуються інформаційні поля.

**Ключові слова:** інформаційне поле, біоізостеризм, структурна подібність.

Процес створення лікарського препарата починається в більшості випадків з пошуку сполуки-лідера — структурного прототипу майбутніх ліків, що є носієм бажаного фармакологічного ефекту. Оскільки сполука-лідер, як правило, викликає ще й небажані побічні ефекти, або має погані фармакокінетичні характеристики, то виникає необхідність в оптимізації сполуки-лідера, що перебуває в синтетичній модифікації структури сполуки-лідера з метою підвищення його активності, зменшення токсичності та поліпшення селективності дії. При цьому часто використовуються підходи, що включають в себе синтез структурних аналогів сполуки-лідера. Одним з таких підходів, що використовуються для створення більш ефективних та безпечних ліків, є біоізостерична заміна [1].

Біоізостером називається сполука, утворена шляхом заміни одного атома (групи атомів) на інший атом (групу атомів), що зберігає біологічну активність початкової сполуки. Внаслідок такої заміни можливе отримання нових речовин з поліпшеними, в порівнянні з батьківською сполукою, властивостями. Біоізостери діляться на дві групи: класичні ізостери, що мають одинаковий розмір, форму та конфігурацію зовнішнього електронного шару та некласичні біоізостери, тобто атоми або групи, яким не присутні характеристики класичних ізостерів, але мають одинакову біологічну активність.

## Кількісна оцінка ізостеризму

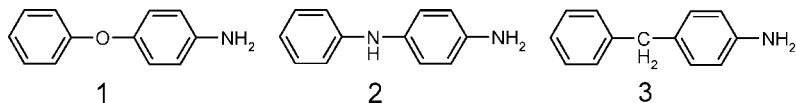
Класична ізостерична заміна передбачає заміщення подібного на подібне, беручи до уваги кількість атомів, валентність, міру ненасиченості та ароматичності, та стає біоізостеричною, якщо при цьому зберігається ще і біологічна дія сполуки.

Раніше нами було розроблено концепцію інформаційного поля (ІП) молекул [2, 3], згідно з якою, молекула структурує навколоїшній простір, тобто створює в ньому інформацію. Фактично запропоновано формальну модель, яка показує наскільки неоднорідним стає простір при внесенні в нього тієї або іншої молекулярної структури.

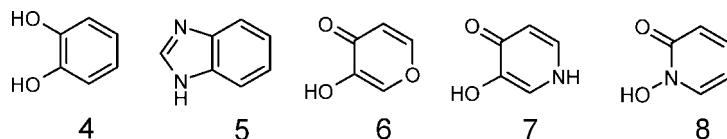
Використовуючи запропоновану нами концепцію інформаційного поля молекул, ми спробували кількісно оцінити біоізостеризм різних сполук шляхом порівняння молекул за рахунок порівняння їх інформаційних полів.

Аналізувалися дві групи сполук, в одну з яких входили представники класичних біоізостерів — ізостери, а в іншу — некласичних біоізостерів. Як приклад розглядалися сполуки, приведені в роботі [1]:

Класичні біоізостери



Некласичні біоізостери



Було побудовано інформаційні поля даних молекул, зважені по різним властивостям атомів: масі, ван-дер-ваальсовим радіусам, ліпофільноті та зарядам. Необхідно зазначити, що розраховувався параметр дивергенції інформаційного поля молекул, оскільки, як було відмічено в роботі [3], даний параметр більш чітко відображає зміни в молекулярній структурі.

Після цього кількісно оцінювали подібність побудованих інформаційних полів молекул, що досліджуються. Міра подібності двох інформаційних полів (R) розраховується як коефіцієнт кореляції між відповідними множинами інформаційних параметрів (пар точок), які представляють відповідні інформаційні поля:

$$R_{hg} = \frac{n \sum_{i=1}^n h_i g_i - \sum_{i=1}^n h_i \sum_{i=1}^n g_i}{\sqrt{n \sum_i g_i^2 - (\sum_i g_i)^2} \cdot \sqrt{n \sum_i h_i^2 - (\sum_i h_i)^2}},$$

де  $h_i$  та  $g_i$  — інформаційні параметри (дивергенція) відповідно першої та другої молекул в точці  $i$ ;  $n$  — число точок в області простору, що досліджується;  $i$  — номер точки.

Чим ближче величина  $R$  до 1, тим більш "подібні" відповідні поля.

Нижче на рис. 1 як приклад приведено інформаційні поля класичних біоізостерів, зважені по атомним масам (а), ван-дер-ваальсовим радіусам атомів (б) та ліпофільноті (в), а на рис. 2 — інформаційні поля некласичних біоізостерів, зважені по ван-дер-ваальсовим радіусам атомів (а) та ліпофільноті (б). Видно, що якісно інформаційні поля класичних біоізостерів більш подібні, ніж у випадку некласичних біоізостерів.

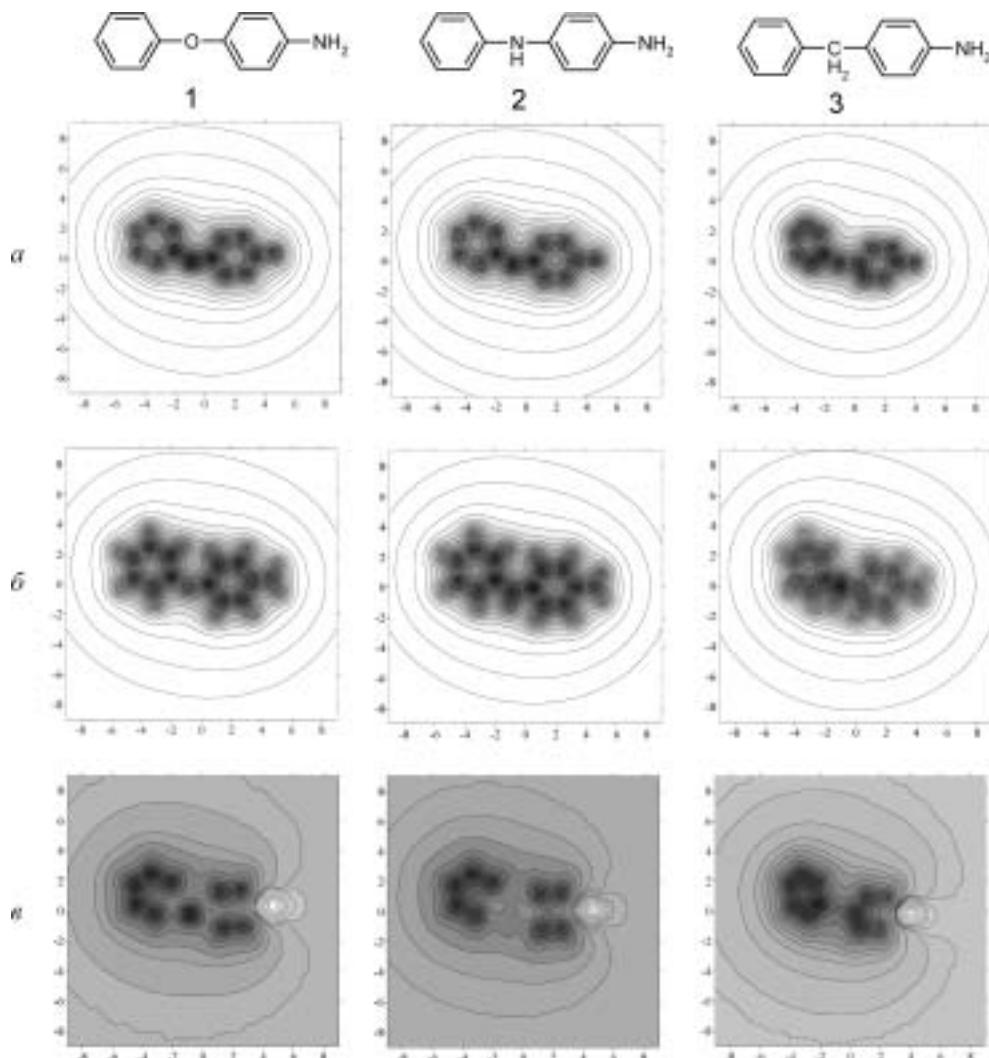


Рис. 1 Інформаційні поля класичних (1-3) біоізостерів

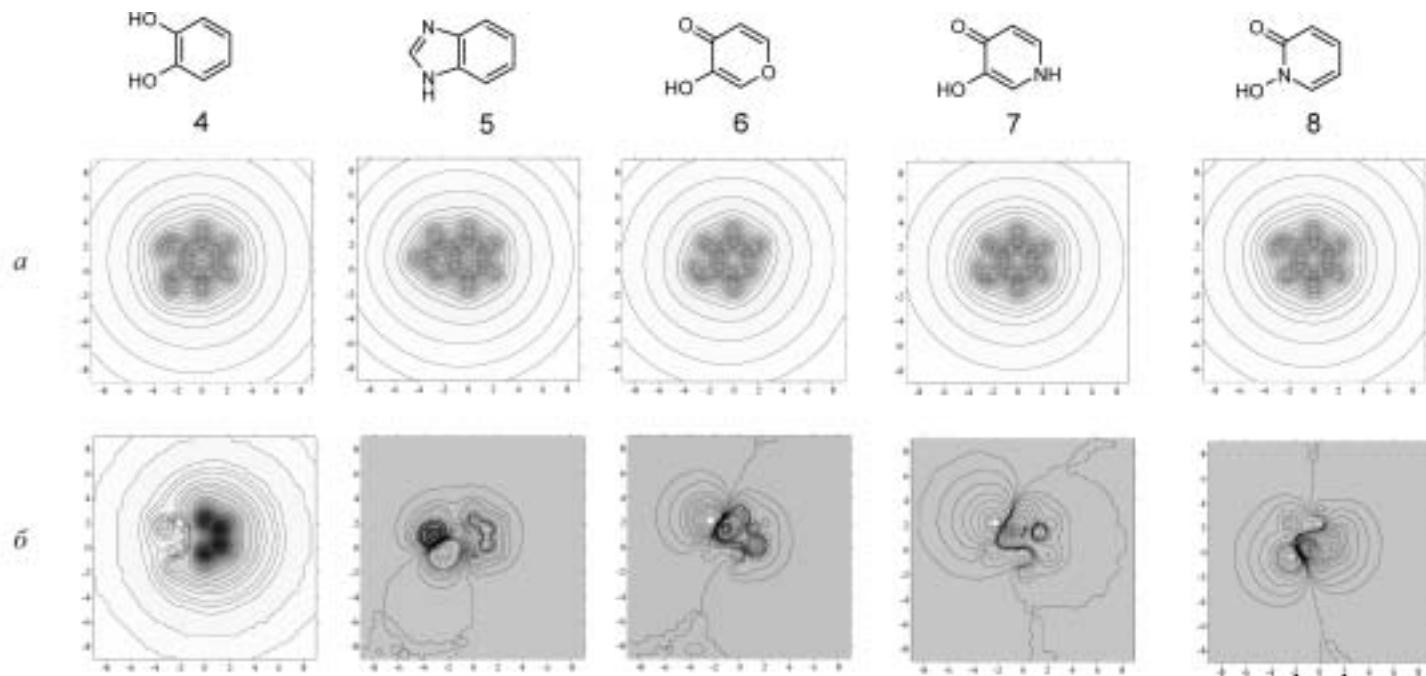


Рис. 2. Інформаційні поля некласичних (4–8) біоізостерів

Кількісно подібність молекул, що досліджуються, можна розглядати як відстань між точками, які відповідають кожній молекулі в інформаційному просторі. При аналізі різних інформаційних полів класичних біоізостерів виявлено, що їх відповідні інформаційні поля вельми подібні, що відстань між відповідними парами точок практично однаакова. Як видно із рис. 3 для класичних ізостерів крім того, що величина подібності в різних випадках міняється однаково, роздріб відстаней для них менше ніж для некласичних біоізостерів, для яких міра подібності міняється неоднаково в кожному конкретному разі. На рис. 3 використовано  $S$  — умовну шкалу відстаней ( $\Delta S_{ij} = |S_i - S_j|$ ), на основі якої оцінюється структурна подібність молекул і та ж. Шкалу отримано внаслідок операції "багатомірного шкалування" величини  $R_{ij}$  [4].

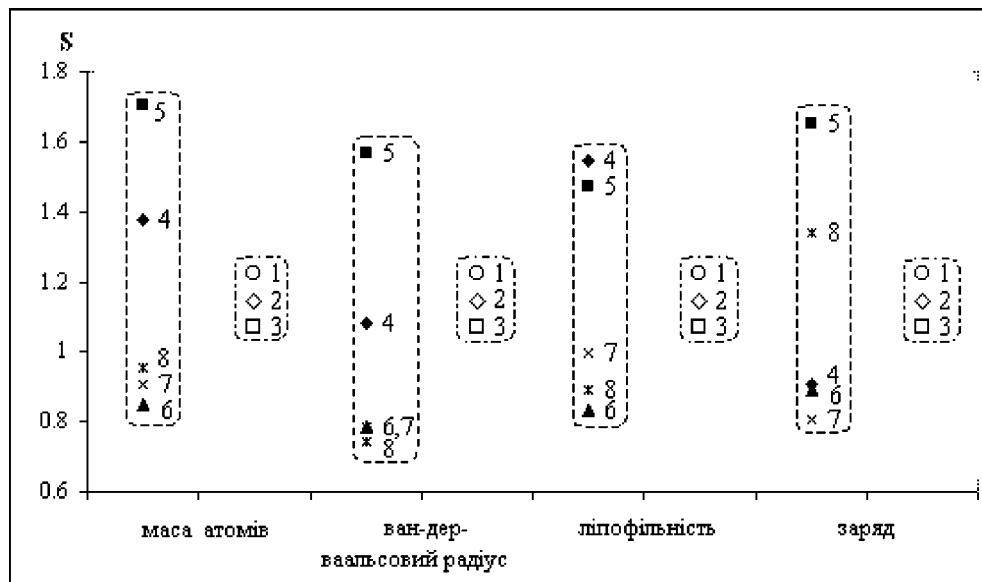


Рис. 3. Оцінка структурної подібності/відмінності класичних (1–3) та некласичних (4–8) біоізостерів

Таким чином, оцінюючи кількісно та якісно подібність інформаційних полів класичних біоізостерів, можна зробити висновок, що молекули 1, 2, 3 мають близькі структури, властивості та відповідні інформаційні поля, та їх однакова біологічна дія (імунологічна активність) виходить з їх структурної подібності.

При аналізі інформаційних полів некласичних біоізостерів, зважених по різним властивостям атомів було виявлено, що відповідні інформаційні поля для молекул 4, 5, 6, 7, 8 досить різні, що відстань між відповідними парами точок істотно розрізняється. Тобто, для некласичних біоізостерів міра структурної подібності залежить від структурних характеристик (атомні маси, ван-дер-ваальсові радіуси, ліпофільність, заряди).

Таким чином, ми вважаємо, що запропонована концепція інформаційного поля молекул відкриває новий погляд на особливості молекулярної структури, а параметри інформаційних полів можуть бути ефективні для рішення різноманітних задач "структурна — властивість".

## **Література**

1. Зефирова О. Н., Зефиров Н. С. Об истории возникновения и развития концепции биоизостеризма. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. — 2002. — Т. 43, № 4. — С. 251–256.
2. Кузьмин В. Е. Моделирование информационного поля молекул. // Доклады НАН Украины. — 2000. — № 3. — С. 159–163.
3. Kuz'min V. E., Ognichenko L. N., Artemenko A. G. Modeling of the informational field of molecules // J. Mol. Model. — 2001. — № 7. — С. 278–285.
4. Дейвисон М. Многомерное шкалирование. Методы наглядного представления данных. — М.: Финансы и статистика, 1988, 254 с.

## **В. Е. Кузьмин, Л. Н. Огниченко, А. В. Кузьмина**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова  
Украина, Одесса, 65026, ул. Дворянская, 2

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины  
Украина, Одесса, 65080, Люстдорфская дорога 86

Одесский государственный медицинский университет  
Украина, Одесса, 65026, Валиховский пер., 2

## **КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ИЗОСТЕРИЗМА (БИОИЗОСТЕРИЗМА) ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОЛЯ**

### **Резюме**

На основе концепции информационного поля молекул создана процедура для количественной оценки изостеризма (биоизостеризма) различных соединений. Построены информационные поля некоторых классических и неклассических биоизостеров, взвешенные по различным свойствам атомов: массам, ван-дер-ваальсовым радиусам, липофильности и зарядам. При оценке подобия информационных полей классических биоизостеров было обнаружено, что мера их подобия одинаково меняется при использовании различных свойств атомов. Данные молекулы обладают не только близкими структурами, свойствами, но и подобными информационными полями, и их одинаковое биологическое действие следует из их структурного подобия. Показано также, что для неклассических биоизостеров степень структурного подобия зависит от структурных характеристик, на основе которых строятся информационные поля.

**Ключевые слова:** информационное поле, биоизостеризм, структурное подобие.

**Victor E. Kuz'min, Ludmila N. Ognichenko, Alla V. Kuz'mina**

I. I. Mechnikov Odessa National University

A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of the NAS of Ukraine

Odessa State Medical University

**QUANTITATIVE ESTIMATION OF THE ISOSTERISM  
(BIOISOSTERISM) OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE BASIS OF  
THE CONCEPT OF AN INFORMATIONAL FIELD**

**Summary**

The procedure for a quantitative estimation of the isosterism (bioisosterism) of various compounds is created on the basis of the concept of an informational field of molecules. The informational fields of some classical and no-classical bioisosteres, weighed by various atom properties: by weights, by Van-Der-Waals radiiuses, by lipophilicity and by charges, were constructed. At an estimation of similarity of informational fields of classical bioisosteres it was revealed, that the measure of their similarity equally varies at use of various atom properties. The given molecules have not only identical structures, properties, but also similar informational fields, and their identical biological activity follows from their structural similarity. Is shown also, that measure of structural similarity for no-classical bioisosteres depends on the structural characteristics, on the basis of which the informational fields are constructed.

**Keywords:** informational field, bioisosterism, structural similarity.

## **ДАТИ. ФАКТИ. ПОДІЇ**

З 19 по 23 квітня 2004 року на хімічному факультеті Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова відбулася міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні напрямки розвитку хімії", присвячена 70-річчю з дня народження академіка О. В. Богатського.

В роботі конференції прийняли участь науковці, аспіранти та студенти України та країн близького зарубіжжя, 9 докторів і 35 кандидатів наук, директор та завідувачі відділів Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України (м. Одеса), завідувачі кафедр вищих учебних закладів м. Одеси. Взагалі в роботі конференції були представлені 40 ВУЗів та науково-дослідних інститутів. Серед них:

- з країн близького зарубіжжя: Інститут елементоорганічних сполук ім. А. М. Несмеянова (м. Москва), Інститут органічної хімії ім. Н. Д. Зелінського РАН (м. Москва), Московська академія тонкої хімічної технології, Ростовський державний університет, Російський хіміко-технологічний університет ім. Д. І. Менделеєва, Кокшетауський державний університет ім. Ш. Уаліханова (Казахстан), Казанський державний університет, Інститут твердого тіла УрО РАН (м. Екатеринбург), П'ятигорська державна фармацевтична академія, Ташкентський фармацевтичний інститут (Узбекістан);
- з України: Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Інститут хімії поверхні НАН України, Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Національний університет "Києво-Могилянська Академія", Дніпропетровський національний університет, Український державний хіміко-технологічний університет (м. Дніпропетровськ), Івано-Франківська державна медична академія, Полтавський університет споживчої кооперації України, Сумський державний університет ім. В. Даля, Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаський державний технологічний університет, Донецький національний університет, Донецький національний технічний університет, Донецький державний університет економіки і торгівлі М. І. Туган-Барановського, Східно-Український національний університет (м. Луганськ), Херсонський державний технічний університет, Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, Національний університет "Львівська політехніка", Львівський національний університет ім. Івана Франка, Дніпродзержинський державний технічний університет, технікум національного фармацевтичного університету (м. Харків), Хмельницький державний університет, Севастопольський національний технічний університет, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України (м. Одеса), Фізико-хімічний інститут захисту навколошнього середовища і людини МОН та НАН України (м. Одеса), Одеська національна академія хар-

чових технологій, Одеський політехнічний університет, Екологічний університет (м. Одеса), Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова.

Конференцію відкрив ректор ОНУ ім. І. І. Мечникова академік В. А. Сминтина. З вітаннями до учасників конференції звернулися декан хімічного факультету доцент В. В. Менчук, директор ФХІ ім. О. В. Богатського академік НАН України С. А. Андронаті, член-кор. НАНУ професор А. І. Грень Пленарну доповідь "Життя та наукова діяльність академіка О. В. Богатського" зробив член-кор. НАНУ професор М. Г. Лук'яненко.

В роботі конференції прийняли участь приблизно 300 студентів, аспірантів хімічного факультету ОНУ та інших ВУЗів. До початку конференції були надруковані Тези доповідей Міжнародної конференції студентів та аспірантів, присвяченої 75-річчю з дня народження академіка О. В. Богатського "Сучасні напрямки розвитку хімії". На засіданнях було представлено 136 доповідей у тому разі 66 усних. Всі вони мали конкретний змістовий характер за напрямками: загальна хімія, неорганічна хімія, аналітична хімія, органічна хімія, фізична хімія, колоїдна хімія, хімія високомолекулярних сполук, фармацевтична хімія, хімічна екологія.

На конференції обговорені питання: досягнення та перспективи розвитку хімічної науки в Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова та наукових установах України, міжнародна співпраця та інтеграція у сфері хімічної науки в Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова та наукових установах України, Росії та інших країн.

На заключному засіданні конференції 22 доповіді були відзначені почесними грамотами, автори п'яти найкращих робіт нагороджені пам'ятними подарунками: А. А. Яковенко (Інститут елементоорганічних сполук ім. А. М. Несмеянова (м. Москва), О. М. Швец (Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича) С. О. Солопан (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка), Н. Ю. Грибова (Донецький національний університет), В. В. Ткачук (Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України (м. Одеса).

Доцент А. Ф. Тимчук, доцент С. В. Курандо

## **ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ**

### **1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ**

1.1. “Вісник Одеського національного університету” (випуск “Хімія”) здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції “Вісника ...” подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники;
2. Рисунки та підписи до них;
3. Резюме – 2 примірники;
4. Колонтитул;
5. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
6. Експертний висновок;
7. Відомості про авторів;

8. Відрядагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та один примірник “роздруковки” з неї.

### **2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ**

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п'яти).
- 2.8. Колонтитул.

### **3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ**

3.1. Границний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), Е-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші паперу.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово “Резюме” або «Summary», текст резюме та ключові слова.

10. Рисунки додаються (в окремому конверті) разом з підписами та необхідними поясненнями до них.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

### **4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ**

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у “Списку літератури” (див. далі “Література”).

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

## *Інформація для авторів*

---

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, pcx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підрисункових підписів. На звороті рисунка позначається його порядковий номер, прізвище автора, назва статті.

4.6. У розділі “Результати досліджень” (якщо цей розділ не поєднаний з “Аналізами результатів”, див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів - всі коментарі та пояснення подаються в “Аналізі результатів”. При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звернати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі “Аналіз результатів” необхідно показати причинно-наслідкові зв’язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявленіх нових даних. При аналізі слід посилятися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповідю на питання, поставлені у вступі.

## **5. ЛІТЕРАТУРА**

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

Приклади бібліографічних описень

Книги, монографії

1. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.

2. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Ю. И. Турского. — Л.: Химия, 1967. — 331 с.

3. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Координационная химия. Практикум. — К., 1984. — 232 с.

4. Yungnickel I. L., Peter E. D., Polgar A., Weiss E. T. Organic Analysis. Vol. 1. — New York, 1953. — P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. Сейфуллина И. И., Скорогод Л. С. Андреянов А. Д. Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. 1985. — Т. 55, № 11. — С.25–59.

2. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 3. — С. 311–316.

3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. — 1995. — Vol. 90. — P. 153–158.

Збірки

1. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ.” — Одесса, 2001. — Т. 1. — С.193–195.

2. Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. — Київ, 2001. — С. 91.

3. Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. — Quebec (Canada), 2000. — Р. 31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. — № 113708. Заявл. 27.10.87. Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. Скороход Л. С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафтиалинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1991. — 217 с.

Депоновані наукові роботи

1. Чеботарев А.Н., Малахова Н.М. Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

## 6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацем) основному тексту статті.

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (вилючаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 1-05/1 збірник наукових праць “Вісник Одеського національного університету. Серія хімія” входить до переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

### *Інформація для авторів*

---

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редактувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з автором, а також не приймати рукописи, якщо вони не відповідають вимогам “Вісника ОНУ”. Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Odessa National University Herald

●  
Вестник Одесского национального университета  
●

ВІСНИК  
ОДЕСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ

Том 9 • Випуски 2-3 • 2004

Хімія

Технічний редактор Г. О. Куклєва

---

Здано у виробництво 03.06.2004. Підписано до друку 06.07.2004. Формат  
70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура SchoolBook. Друк офсетний.  
Ум. друк. арк. 15,05. Тираж 300 прим. Зам. № 540.

Надруковано у друкарні видавництва “Астропрінт”  
65026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.  
Тел.: (0482) 26-98-82, 26-96-82, 37-14-25  
[www.astropprint.odessa.ua](http://www.astropprint.odessa.ua)