

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 11. Випуски 4–5

Хімія

(Випуск 4, стор. 3–54;
Випуск 5, стор. 55–114)

2006

Редакційна колегія журналу: В. А. Сминтина (*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. Ракітська, 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, канд. хім. наук, (*технічний секретар*)

Мова видання: українська, російська

(Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: серія КВ №11461 від 7.07.2006 р.)

Адреса редколегії: 65026, м. Одеса, вул. Дворянська, 2, Одесський національний університет; e-mail: heraldchem@onu.edu.ua; матеріали збірника знаходяться на офіційному web-сайті: <http://www.onu.edu.ua/ru/pub/press.htm>

Рекомендовано до друку вченому радою Одесського національного університету ім. І. І. Мечникова.

Протокол № 3 від 26 грудня 2006 року

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кюсе, М. І. Гавриленко, В. Я. Волкова, Н. О. Мишаріна	
Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом	5
З. І. Жиліна, Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, А. В. Мазепа	
Взаємодія 2-формілтетрафенілпорфірина з діазометаном	13
О. В. Перлова, В. В. Прокоф'єва, О. В. Кацарська	
Деякі колоїдно-хімічні властивості та стійкість суспензій парафіну, модифікованого трибутилфосфатом	19
О. Д. Андріянов, І. О. Кузнецова	
Потрійні сплави Ni-Ti-Mn: електрокatalітична активність і енергія фермі їх компонентів	30
С. В. Бельюткова, О. І. Теслюк, О. О. Лівенцова	
Люмінесцентне визначення маркера якості коньяка — ваніліна	35
I. П. Колесникова, Н. М. Щадних, Ф. В. Макордей, В. Ю. Поліщук, І. А. Блайда	
Дослідження мідь-кобальтової шпінелі, отриманої екстрапо- лійно-піролітичним методом	41
П. О. Іванченко, А. В. Грекова, І. Й. Сейфулліна, М. В. Хитрич, Ю. К. Эпімахов	
Ініціююча активність гідропероксиду кумолу і трет-бутилпербензоату в присутності трис(N,N-діетил- дитіокарбамато)кобальту(ІІІ) при полімеризації стиролу	47

Содержание

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, М. И. Гавриленко, В. Я. Волкова, Н. А. Мишарина	
Динамика сорбции диоксида серы базальтовым туфом	5
З. И. Жилина, Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа	
Взаимодействие 2-формилтетрафенилпорфирина с диазометаном	13
О. В. Перлова, В. В. Прокофьева, Е. В. Кацарская	
Некоторые коллоидно-химические свойства и устойчивость суспензий парафина, модифицированного трибутилfosфатом	19
А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова	
Тройные сплавы Ni-Ti-Mn: электрокatalитическая активность и энергия ферми их компонентов	30
С. В. Бельтикова, О. И. Теслюк, Е. О. Ливенцева	
Люминесцентное определение маркера качества коньяка — ванилина	35
И. П. Колесникова, Н. М. Щадных, Ф. В. Макордей, В. Е. Полищук, И. А. Блайда	
Исследования медь-кобальтовой шпинели, полученной экстра- ционно-пиролитическим методом	41
П. А. Иванченко, А. В. Грекова, И. И. Сейфуллина, Н. В. Хитрич, Ю. К. Эпимахов	
Инициирующая активность гидропероксида кумола и трет-бутилпербензоата в присутствии три(N,N-диэтил- дитиокарбамато)кобальта(III) при полимеризации стирола	47

УДК 546.224-31:549.67:544.723

**Т. Л. Ракитська, Т. О. Кюсе, М. І. Гавриленко, В. Я. Волкова,
Н. О. Мішаріна**Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДИНАМІКА СОРБЦІЇ ДІОКСИДУ СІРКИ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ

В роботі досліджено динаміку сорбції діоксиду сірки при низьких температурах природним цеолітом — базальтовим туфом — при концентрації SO_2 у повітрі 100 мг/м³, вплив хімічного модифікування туфу і вмісту в ньому води на час його захисної дії

Ключові слова: діоксид сірки, базальтовий туф, динаміка сорбції.

Завдяки унікальним властивостям цеоліти інтенсивно досліджують, починаючи із середини 70-х років минулого сторіччя, з метою застосування їх у технології очистки газових сумішей від токсичних речовин і, зокрема, діоксиду сірки [1]. Незважаючи на меншу поглинальну здатність природних цеолітів у порівнянні із синтетичними [1–4], вона цілком достатня для очистки газоподібних викидів промислових підприємств, а порівняно низька вартість робить природні цеоліти ще більш перспективними для практичного застосування. Аналіз літератури показує, що дослідниками вивчався вплив температури [1, 5–9], складу газової суміші (концентрація SO_2 , присутність інших газоподібних домішок [1, 6, 9–11]), природи цеолітів і способів їхнього модифікування (кислотна обробка, іонообмінна адсорбція) на поглинальну здатність у статичних і динамічних умовах [4–8], але, за винятком [6], усі ці дослідження здійснено для газових сумішей, які взагалі не містять кисню, при відносно високій (5800–28500 мг/м³) концентрації SO_2 . Однак область застосування сорбентів для видалення діоксиду сірки не обмежується очищеннем димових газів та інших організованих викидів, оскільки на підприємствах різних галузей промисловості відбувається забруднення повітря робочої зони неорганізованими викидами, що містять SO_2 у концентраціях в 10–15 раз вище ГДК не тільки в аварійних ситуаціях, але й у звичайній штатній обстановці. Крім того, SO_2 навіть у низьких концентраціях є необоротно діючою отрутою для каталізаторів, що застосовують у засобах захисту органів дихання (ЗЗОД) від інших газоподібних токсикантів, зокрема, монооксиду вуглецю. Тому одним з актуальних завдань є створення сорбентів SO_2 для ЗЗОД, що вимагає проведення досліджень динамічної активності цеолітів при концентрації SO_2 у повітрі < 15 ГДК — максимальній концентрації токсиканту, при якій можливе застосування полегшених індивідуальних ЗЗОД —

респіраторів. У цьому зв'язку нами досліджувалася динаміка сорбції діоксиду сірки природним цеолітом — базальтовим туфом — при низьких температурах і концентрації SO_2 у повітрі, вплив хімічного модифікування туfu і вмісту в ньому води на час його захисної дії; тобто час, протягом якого концентрація SO_2 на виході з шару адсорбенту в реакторі не перевищує ГДК.

Матеріали та методи дослідження

В якості сорбенту використовували базальтовий туф з родовища в Ровенській області, що містить у мас. %: клиноптилоліт і морденіт — 35–40, монтморилоніт — 30–40, польовий шпат, кремнезем і гематит — решта до 100. Базальтовий туф подрібнювали і відокремлювали фракцію 0,5–1 мм.

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить SO_2 у концентрації 100 мг/м³, одержували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Для визначення початкової концентрації SO_2 у ГПС і концентрації на виході з реактора використовувався ацидометричний метод [12].

Дослідження динаміки сорбції SO_2 базальтовим туфом здійснювали в проточній по газу термостатованній при вибраній температурі установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС 1 л/хв. і відносній вологості повітря ~65%.

Розміри реактора, дисперсність зразків і об'ємна витрата ГПС забезпечують відсутність зовнішньо-дифузійного гальмування процесу, режим ідеального витиснення і протікання реакції в кінетичній області.

Результати та їх аналіз

Вплив маси сорбенту на динаміку сорбції SO_2 вивчали при лінійній швидкості ГПС $U = 10,2 \text{ см}/\text{с}$ (що відповідає питомій об'ємній витраті $\omega = 1 \text{ л}/\text{хв.}$). Зразки перед дослідженням витримували при температурі 110°C (БТ-110) до досягнення сталої маси.

Криві поглинання SO_2 при різній масі туfu (рис. 1) вказують на складність цього процесу. Так, коли маса зразків туfu дорівнює 1,0 і 1,5 г, концентрація SO_2 на виході з реактора через 15 хв. складає 50 мг/м³ і швидко досягає початкової концентрації. Якщо $m = 2,0 \text{ г}$, то протягом 90 хв. концентрація SO_2 на виході з реактора зменшується, потім залишається майже сталою, але вищою за ГДК; а через 200 хв. теж досягає початкової.

За умови сталої маси зразку ($m = 2,0 \text{ г}$) варіювали температуру від 15 до 5°C що позначилось на формі кривих поглинання (рис. 2), а саме при 5°C концентрація SO_2 на виході з реактору тільки наростає. В табл.1 наведено дані про загальну ($Q_{експ}$, мг) та питому (q , мг/г) сорбційну ємність зразків БТ-110. Можна зробити наступні висновки: із збільшенням маси зразка та температури $Q_{експ}$ і q зростають. Слід звернути увагу на те, що із зростанням маси туfu вдвічі сорбційна ємність зростає в 8,8 разів і тому питома

Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом

ємність не є сталою величиною і також зростає, але в 4,4 рази. На відміну від процесів сорбції SO_2 з суміші, які не містять кисень і для яких з підвищенням температури сорбційна ємність зменшується через фізичний характер адсорбції [1], у нашому випадку встановлено протилежний ефект.

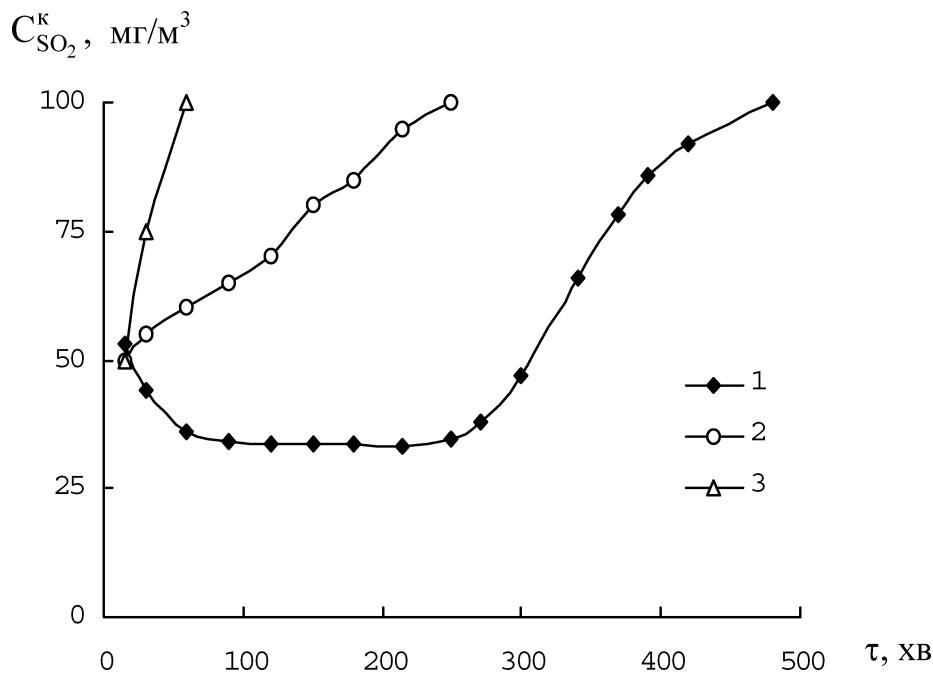


Рис. 1. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразками БТ-110 при різній масі, м, г: 1–2,0; 2–1,5; 3–1,0 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 100 \text{ мг}/\text{м}^3$; $T = 15^\circ\text{C}$; $U = 10,2 \text{ см}/\text{с}$; $\omega_s = 0,61 \text{ л}/\text{хв}\cdot\text{см}^2$)

Таблиця 1

Вплив маси зразків та температури на сорбційну ємність базальтового туфу, дегідратованого при 110°C (БТ-110)

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 100 \text{ мг}/\text{м}^3; U = 10,2 \text{ см}/\text{с}; \omega_s = 0,61 \text{ л}/\text{хв}\cdot\text{см}^2$$

A	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^5$, моль SO_2	$Q_{\text{експ}}$, мг SO_2	q, мг/г	L, см	Примітки
A = m, г; T = 15 °C					
1,0	3,8	2,4	2,4	0,50	
1,5	9,4	6,0	4,0	0,75	
2,0	32,9	21,1	10,5	1,00	
A = T, °C; m = 2,0 г					
5	7,0	4,4	2,2	1,00	$E_a = 56 \text{ кДж}/\text{моль}$
10	21,0	13,2	6,6	1,00	
15	32,9	21,1	10,5	1,00	

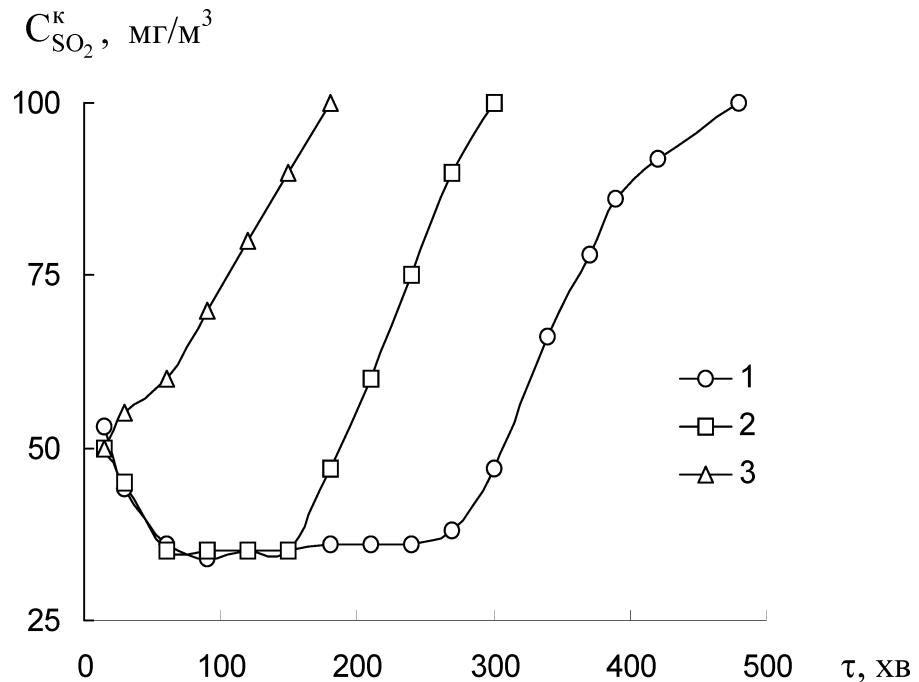


Рис. 2. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразками БТ-110 при різній температурі, T, °C: 1–15; 2–10; 3–5 ($C_{SO_2}^k = 100$ мг/м³; m = 2 г; U = 10,2 см/с; $\omega_s = 0,61$ л/хв·см²)

Отримані результати свідчать про те, що в присутності кисню відбувається хемосорбція, зумовлена наявністю у складі туфу оксидів, які реагують з діоксидом сірки. Розрахована енергія активації процесу, значення якої 56 кДж/моль, також вказує на хімічний характер сорбції. На хімічні процеси під час сорбції з газоповітряної суміші вказують також такі результати. Після того, як БТ-110 масою 10,0 г поглинав SO₂ протягом 500 хв. (кінцева концентрація SO₂ була сталою і дорівнювала 26 мг/м³), його продували 180 хв. повітрям ($\omega = 1$ л/хв.); на протязі цього часу діоксид сірки в повітрі після адсорбенту не визначався, але у водній витяжці за допомогою якісної реакції з хлоридом барію визначено наявність сульфат-іонів. Це доводить, що в присутності кисню відбувається окиснення відповідних сульфітів до сульфатів, як це встановлено у разі використання оксиду магнію (магнезитовий метод) [13]. Зразок після продувки повітрям зберігає свою ефективність.

Модифікування зразків туфу — кип'ятіння у розчинах кислот або лугів, в результаті якого зменшується вміст Al₂O₃ (зростає співвідношення SiO₂/Al₂O₃) та Fe₂O₃ [14] — викликає суттєву зміну динаміки сорбції SO₂ (рис. 3) та сорбційної емності зразків (табл. 2). Так, туф не адсорбує діоксид сірки у разі кислотної обробки і значно зменшує адсорбційну емність після лужної обробки.

$C_{SO_2}^k$, мг/м³

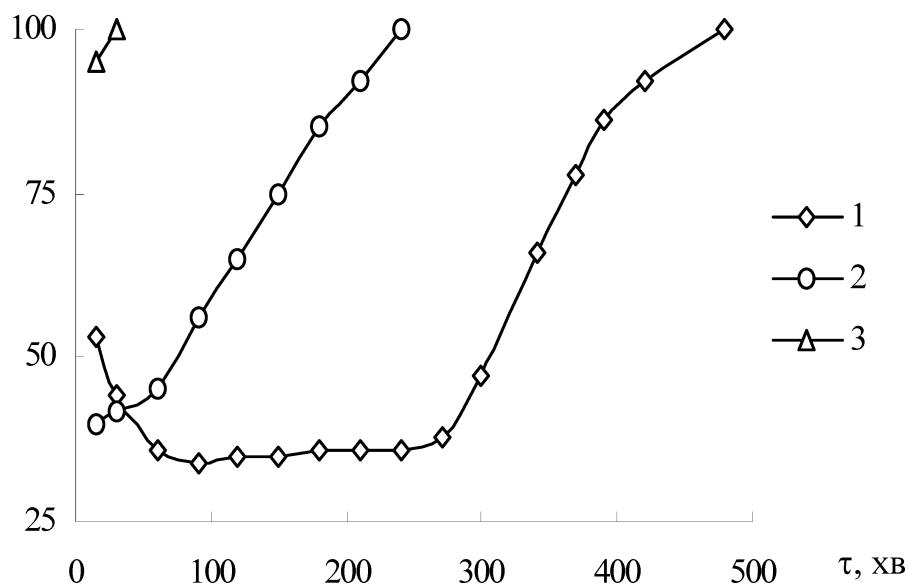


Рис. 3. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразком БТ-110 (1); зразками після кип'ятіння протягом 6 годин в 3М NaOH (2) та в 3М HNO₃ (3) ($C_{SO_2}^k = 100$ мг/м³; $T = 15^\circ\text{C}$; $m = 2$ г; $U = 10,2$ см/с; $(\omega_s = 0,61 \text{ л}/\text{хв} \cdot \text{см}^2)$)

Таблиця 2

Вплив хімічного модифікування зразків базальтового туфу на їх сорбційну ємність

$C_{SO_2}^k = 100$ мг/м³; $T = 15^\circ\text{C}$; $\omega = 1$ л/хв.

Зразок	$Q_{експ} \cdot 10^5$, моль SO ₂	$Q_{експ}$, мг SO ₂	q , мг/г	Примітки
БТ-110	32,9	21,1	10,5	$L = 1,0$ см $m = 2,0$ г $U = 10,2$ см/с $\omega_s = 0,61 \text{ л}/\text{хв} \cdot \text{см}^2$
БТ-110 (3М NaOH)	12,0	7,7	3,9	
БТ-110 (3М HNO ₃)	0	0	0	

Попередня адсорбція води у кількості 0,03 г/г (БТ-03) змінює властивості туфу і на кривій 2 (рис. 4) з'являється ділянка, яка характеризує час захисної дії сорбенту ($\tau_{ГДК} = 60$ хв.). Майже таку ж криву і адсорбційні показники отримують у разі повітряносухого базальтового туфу (БТ-ПС) (табл. 3, рис. 4, крива 3). В той же час крива 1, що відповідає зразку тієї ж маси, який перед дослідом витримували при температурі 110°C (БТ-110) до досягнення

постійної маси, демонструє відсутність захисної дії і вище значення при досягненні стаціонарного режиму.

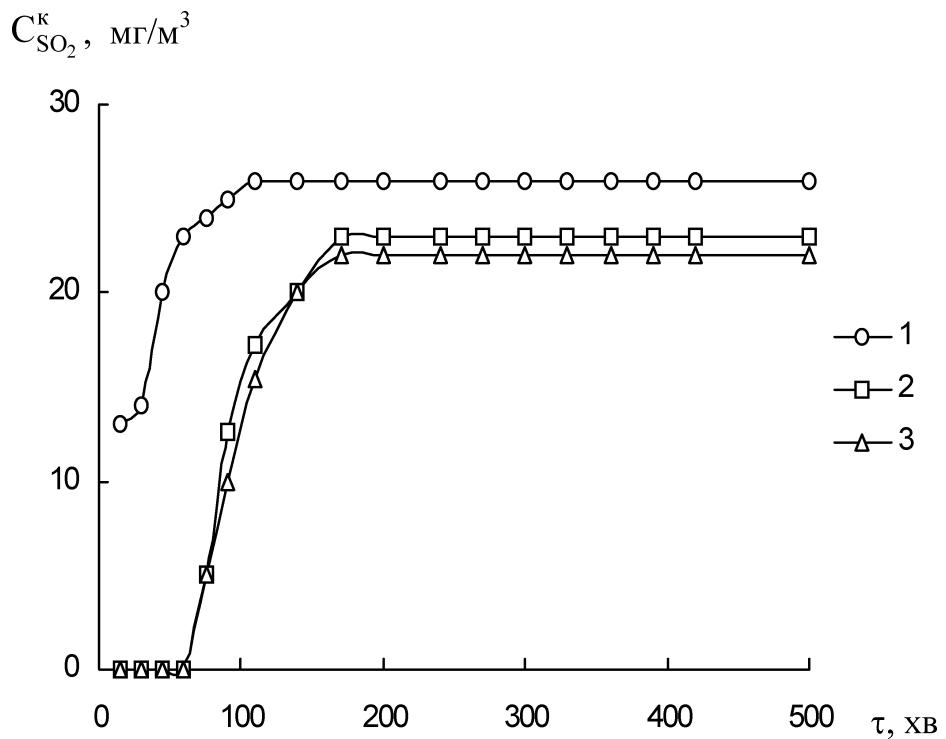


Рис. 4. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразками туфу: 1 — БТ-110; 2 — БТ-ПС; 3 — БТ-03 ($C_{SO_2}^{II} = 100 \text{ mg/m}^3$; $T = 15^\circ\text{C}$; $m = 10 \text{ г}$; $U = 4,2 \text{ см}/\text{с}$; $\omega_s = 0,25 \text{ л}/\text{хв} \cdot \text{см}^2$)

Таблиця 3
Вплив попередньо адсорбованої води на сорбційну ємність зразків базальтового туфу

$$C_{SO_2}^{II} = 100 \text{ mg/m}^3; T = 15^\circ\text{C}; \omega = 1 \text{ л}/\text{хв.}$$

Зразок	$Q_{експ} \cdot 10^5$, моль SO_2	$Q_{експ}$, mg SO_2	q , mg/g	Примітки
БТ-110	55*	35,0	3,5	$L = 3,9 \text{ см}$ $m = 10,0 \text{ г}$ $U = 4,2 \text{ см}/\text{с}$
БТ-03	72*	46,0	4,6	$\omega_s = 0,25 \text{ л}/\text{хв} \cdot \text{см}^2$
БТ-ПС	70*	45,3	4,5	

* Досліди зупинили через 500 хв.

Досліди показали, що зразки БТ-03, БТ-ПС повністю відновлюють свої властивості після сушки протягом 60 хв. при 110°C та повторної гідратації. Це вказує не тільки на участь молекул води у процесі хемосорбції SO₂, але і на каталітичну дію оксидів, що входять до складу туфу. Поступове зниження концентрації діоксиду сірки на виході з реактору у разі використання зразка БТ-110 масою 2 г (рис. 3, крива 1) пояснюється саме накопиченням води в туфі внаслідок адсорбції її з вологого повітря ($\Phi_{ГПС} \approx 65\%$).

Таким чином, вперше доведено, що природний цеоліт — базальтовий туф виявляє адсорбційні властивості, щодо діоксиду сірки при його концентрації в повітрі 100 мг/м³ (10 ГДК), але час захисної дії виявляють тільки попередньо гідратовані зразки туфу. Адсорбційні параметри туфу, визначені при різній температурі та за умови кислотної і лужної обробки зразків, вказують на хімічний характер адсорбції SO₂ в присутності кисню повітря.

Література

1. Смола В. И., Кельцев Н. В. Защита атмосферы от двуокиси серы. — М.: Металлургия, 1976. — С. 134–155.
2. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М.: Химия, 1985. — 396 с.
3. Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы / Н. Ф. Берман, Н. В. Кельцев, В. И. Смола, И. С. Гузев, А. С. Михайлов // Природные цеолиты. — Тбилиси: Мецниереба, 1979. — С. 56–62.
4. Динамика адсорбции сернистого ангидрида природным цеолитом / С. А. Ануров, И. А. Белицкий, И. Д. Кравцова, А. В. Кельцев, Н. С. Торочешников // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 79. — С. 5–7.
5. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами / С. А. Ануров, А. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников // Ж. физ. химии. — 1977. — Т. 51, вып. 6. — С. 1521–1522.
6. Tsibranska I., Assenov. A. Experimental verification of the model of adsorption in bimodal particles // Chem. Eng. Process. — 2000. — Vol. 39, N 2. — P. 149–159.
7. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбции в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами / С. А. Ануров, А. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников // Ж. физ. химии. — 1975. — Т. 49, вып. 10. — С. 2680–2681.
8. Ануров С. А., Кельцев А. В., Торочешников Н. С. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 79. — С. 3–4.
9. Rouf S. A., Eic M. Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. — 1998. — Vol. 4, N 1. — P. 25–33.
10. Mello M., Eic M. Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // Adsorption. — 2002. — Vol. 8, N 2. — P. 279–289.
11. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. — 2004. — Vol. 43, N 1. — P. 9–22.
12. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — 234 с.
13. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. — М.: Химия, 1979. — 344 с.
14. Влияниеdealюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киссе, В. Я. Волкова, А. Г. Волошук // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2005. — Т. 10, вип. 2. — С. 184–191.

Т. Л. Ракитська, Т. А. Кюсе, М. І. Гавриленко, В. Я. Волкова, Н. А. Мишаріна

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

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ БАЗАЛЬТОВЫМ ТУФОМ

Резюме

В работе исследованы динамика сорбции диоксида серы при низких температурах природным цеолитом — базальтовым туфом — при концентрации SO_2 в воздухе 100 мг/м³; влияние химического модифицирования туфа и содержания в нем воды на время его защитного действия.

Ключевые слова: базальтовый туф, диоксид серы, динамика сорбции.

**T. L. Rakitskaya, T. A. Kiose, M. I. Gavrilenko, V. Ya. Volkova,
N. A. Misharina**

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

DYNAMICS OF SULFUR DIOXIDE SORPTION BY BASALT TUFF

Summary

In the work, there have been studied dynamics of sulfur dioxide sorption by natural zeolite, basalt tuff, at SO_2 concentration in the air of 100 mg/m³; the effect of the chemical modification of the tuff and of the water content in it on the time of its protective action.

Keywords: basalt tuff, sulfur dioxide, dynamics of sorption.

УДК 547.979.733

З. І. Жилина, Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

Проблемная научно-исследовательская лаборатория

синтеза лекарственных препаратов,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. E-mail: zhilina@paco.net

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ФОРМИЛТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ДИАЗОМЕТАНОМ

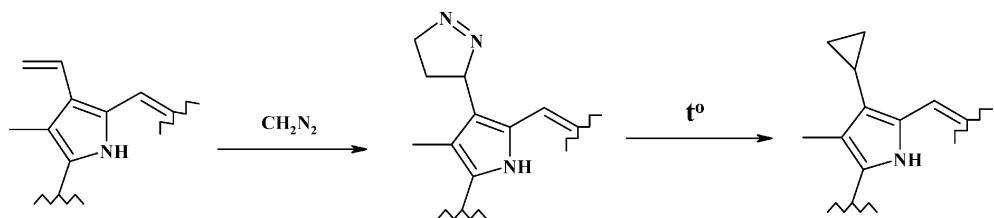
Взаимодействие 2-формилтетрафенилпорфирина с диазометаном приводит к смеси продуктов его гомологизации по формильной группе, среди которых основными являются 2-ацетилтетрафенилпорфирин и 2-ацетонилтетрафенилпорфирин.

Ключевые слова: порфирин, диазометан, ацетилпорфирин, ацетонилпорфирин.

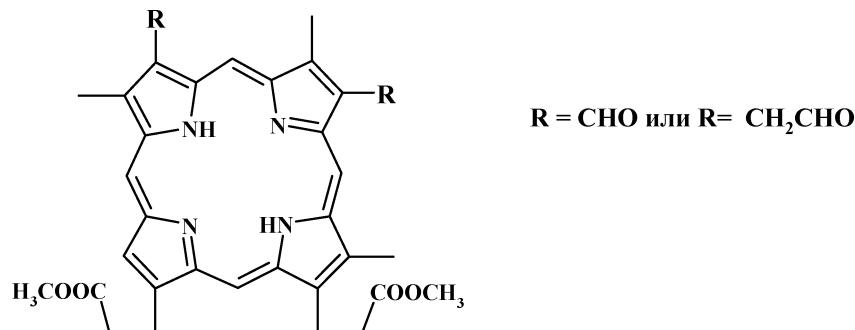
В последние 40 лет реакции превращения функциональных групп в молекулах природных и синтетических порфиринов являются объектом интенсивного изучения, что связано с большим интересом, проявляемым к функциональным производным порфиринов со стороны исследователей различных специальностей — от физиков до биологов [1].

Продолжая наши исследования химических превращений порфириров с альдегидной группой [2–6], мы решили осуществить реакцию гомологизации 2-формилтетрафенилпорфирина под действием диазометана.

Взаимодействию диазометана с порфиринами было посвящено достаточно много исследований.



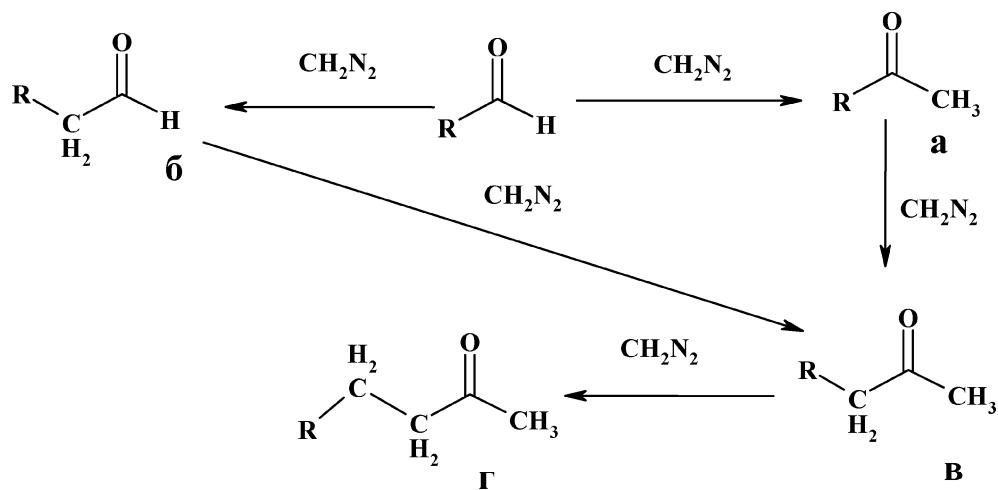
Так, винильные заместители в природных порфиринах, таких, как пирофеофорбид *a*, N-метилимид пурпуринга-18 и протопорфирин IX способны реагировать с диазометаном с образованием 1-пиразолинильных производных, которые претерпевают термолиз с образованием циклопропил-замещенных порфиринов и хлоринов [7, 8].



При взаимодействии с диазометаном диформилпорфирина ($\text{R} = \text{CHO}$) авторами работы [9] была получена сложная смесь неидентифицируемых продуктов, а гомолог диформилпорфирина ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CHO}$) приводил к смеси ацетильных и эпоксидных производных в различных комбинациях.

Изучение взаимодействия диазометана с 2-формилтетрафенилпорфирином (I) представляло, на первый взгляд, более простую задачу, поскольку в его молекуле имелась лишь одна формильная группа.

Взаимодействие ароматических альдегидов с диазометаном как правило приводит к метилкетонам (**a**), а основным побочным продуктом является не гомологичный альдегид (**b**), а эпоксид [10].

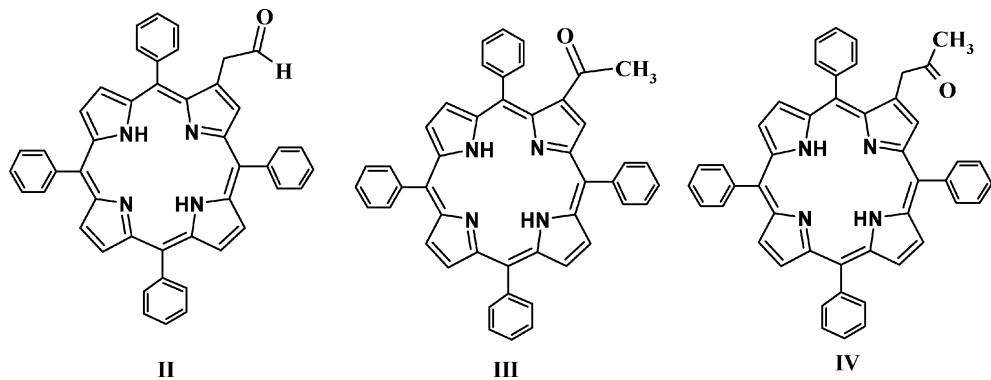


При значительном избытке диазометана, возможно его дальнейшее взаимодействие с продуктами реакции с образованием высших гомологов (**в**), (**г**) и т. п.

Взаимодействие 2-формилтетрафенилпорфирина с диазометаном

Мы исследовали взаимодействие свободного основания 2-формилтетрафенилпорфирина (I) с 10-кратным избытком диазометана при комнатной температуре в различных системах растворителей: этанол-бензол, метанол-бензол, метанол-хлороформ, метанол-хлористый метилен. В этом ряду выход смеси гомологов формилпорфирина увеличивался, достигая в 2-х последних случаях 55–60%. Оптимальное время реакции было около 2 ч, а затем выход продуктов гомологизации начинал снижаться.

Колоночной хроматографией на силикагеле (элюент — толуол) реакционная смесь была разделена на три фракции. Наименее полярную первую фракцию выделили в небольшом количестве и подвергли дополнительному разделению на силикагеле (элюент — четыреххлористый углерод-бензол, 1:1), что привело к исходному альдегиду (I) (0.5–1%) и к теоретически ожидаемому, но термодинамически маловероятному альдегиду (II), который является изомером ацетилпорфирина (III) (M^+) 656, однако, имел в ПМР спектре сигналы альдегидного (δ . м. д. 9.761 с (1H, CHO)) и метиленового (δ . м. д. 4.28 с (2H, CH₂)) протонов. В отличие от исходного 2-формилтетрафенилпорфирина (I) альдегид (II) в растворе неустойчив.



Вторая фракция, выход которой лежал в пределах 7–10%, представляла собой 2-ацетонилтетрафенилпорфирин (IV) (M^+) 670, δ . м. д. 4.104 с (2H, CH₂), 1.972 с (3H, CH₃). Согласно приведенной выше схеме, это соединение может образовываться как из продукта **а**, так и из продукта **б**.

Самая полярная третья фракция представляла собой ацетилпорфирин (III) (M^+ 656, δ . м. д. 2.29 с (3H, CH₃)) выход которого был в пределах 45–50%. Интересно, что авторы работы [11] пытались получить ацетилпорфирин (III) при ацилировании медного комплекса тетрафенилпорфирина уксусным ангидридом, однако в результате реакции вместо порфирина (III) получалась сложная смесь димерных порфиринов.

Следует отметить, что взаимодействие металлокомплексов 2-формилтетрафенилпорфиринов с диазометаном приводит к почти полному разрушению порфиринового макроцикла. Для медного комплекса нами было выделено не более 2% продуктов гомологизации, для цинкового комплекса — 8–10%.

Состав всех продуктов взаимодействия ТФП с диазометаном доказывали при помощи элементного анализа, их принадлежность к классу порфириновых соединений — электронными спектрами поглощения, а рассчитанное значение молекулярной массы — при помощи FAB масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР были записаны на спектрометре DPX-300 фирмы "Bruker" с рабочей частотой 300,13 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель CDCl_3 . Масс-спектры FAB записаны на приборе VC 7070 EQ. Десорбция ионов осуществлялась пучком атомов ксенона с энергией 8 kV из матрицы, которая является раствором исследуемого соединения в 3-нитробензиловом спирте. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-40 в CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТСХ осуществляли на пластинах Silufol UV-254. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100. 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирины и его медный и цинковый комплексы были получены нами, как описано в работе [3], элементный анализ проводили в условиях, описанных в работе [12].

Реакция 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с диазометаном. К охлажденному до 10°C раствору 0.250 г ($3.8 \cdot 10^{-3}$ моль) едкого кали в 15 мл метанола добавляли 0.450 г ($2.1 \cdot 10^{-3}$ моль) N-нитрозо-N-метил-пара-толуолсульфамида и перемешивали смесь до полного растворения последнего (обычно 2–3 мин). Образовавшийся раствор диазометана в метаноле приливали к раствору 0.130 г ($2.02 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-формилтетрафенилпорфирина (I) в 30 мл хлороформа. Смесь перемешивали 2 ч мин при комнатной температуре, добавляли 1 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивали еще 15 мин и выливали в 100 мл воды. Органический слой отделяли, промывали водой (2×50 мл) и хлороформ отгоняли досуха на водяной бане. Остаток растворяли в толуоле (~7–10 мл) и загружали в колонку с силикагелем (2×25 см), элюент — толуол. Первую неоднородную минорную зону собирали и упаривали досуха. Затем растворяли в минимальном количестве смеси четыреххlorистый углерод-бензол, 1:1 и повторно хроматографировали на силикагеле. Первую зону вымывали, упаривали и кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:5. Выход 0.0026 г (1.9%) соединения (II). R_f 0.76 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.761 с (1H, CHO), 8.869 м, 8.809 д, 8.610 с, 8.590 д (7H, β -пиррол), 8.202 м, 7.979 д (8H, о-фенил), 7.751 м (12H, м-, п-фенильн.), 4.28 с (2H, CH_2), — 2.761 уш. с. (2H, NH). Электронный спектр поглощения (CHCl_3), λ_{\max} ($\lg \epsilon$), нм: 420 (5.68), 515 (3.90), 551 (3.36), 593 (3.34), 648 (3.22). Масс-

спектр, m/z: (M⁺) 656, M_{расч.} 656.76. Элементный анализ: Найдено, %: C 83.90, H 5.10, N 8.33. Формула C₄₆H₃₂N₄O. Расчитано, %: C 84.12, H 4.91, N 8.53.

Следующую зону собирали, упаривали, и кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:5. Выход 0.0012 г (0.9%). Данные физико-химического анализа совпадали с данными для альдегида (I), приведенными в работе [3].

Вторую зону из первой колонки собирали, упаривали толуол и кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:10. Получали 0.0122 г (9.2%) соединения (IV). R_f 0.58 (толуол-ацетон, 15:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.873 м, 8.817 д, 8.64 с, 8.599 д (7H, β -пиррол), 8.211 м, 7.991 д, (8H, о-фенил), 7.733 м, 7.746 м (12H, м-, п-фенильн.), 4.104 с (2H, CH₂), 1.972 с (3H, CH₃), — 2.856 уш. С. (2H, NH). Электронный спектр поглощения (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 419 (5.70), 515 (3.88), 550 (3.35), 590 (3.33), 646 (3.19). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 670, M_{расч.} 670.82. Элементный анализ: Найдено, %: C 83.98, H 5.19, N 8.33. Формула C₄₇H₃₄N₄O. Расчитано, %: C 84.15, H 5.11, N 8.35.

Третью фракцию собирали, толуол удаляли, а остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 5:1. Получали 0.0611 г (46%) ацетилпорфирина (III). R_f 0.54 (толуол-ацетон, 15:1.). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.952 д, 8.885 м, 8.755 м (7H, β -пиррольн.), 8.190 м (8H, о-фенильн.), 7.733 м (12H, м-, п-фенильн.), 2.290 с (3H, CH₃), — 2.694 уш. С. (2H, NH). Электронный спектр поглощения (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 428 (5.12), 529 (3.89), 568 (3.48), 605 (3.36), 660 (3.37). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 656, M_{расч.} 656.76. Элементный анализ: Найдено, %: C 83.95, H 5.18, N 8.36. Формула C₄₆H₃₂N₄O. Расчитано, %: C 84.12, H 4.91, N 8.53.

Литература

1. *Juinod L. Functionalization of 5,10,15,20-tetra-substituted porphyrins // in The Porphyrin Handbook (ed. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R)*, N.-Y: Academic Press. — 2000. — Vol. 1, Chapt. 5. — P. 201–238.
2. *Порфирины и их производные. XIII. Синтез пентамерных порфиринов и их комплексов с медью / Ю. В. Ишков, З. И. Жилина, Ж. В. Грушевая, И. С. Волошановский // Журн. Органич. Химии. — 1990. — Т. 26, № 11. — С. 2433–2440.*
3. *Ишков Ю. В., Жилина З. И., Грушевая Ж. В. Порфирины и их производные. XVI. Синтез и свойства α,β-непредельных альдегидов тетрафенилпорфирина // Журн. Органич. Химии. — 1993. — Т. 29, № 11. — С. 2270–2274.*
4. *Ишков Ю. В., Жилина З. И., Грушевая Ж. В. Порфирины и их производные. XVII. Внутримолекулярная циклизация комплексов 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина // Журн. Органич. Химии. — 1995. — Т. 31, № 1. — С. 136–139.*
5. *Ишков Ю. В. Порфирины и их производные. XXII. Новый продукт внутримолекулярной циклизации медного комплекса 5,10,15,20-тетрафенил 2-формилпорфирина // Журн. Органич. Химии. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 301–303.*
6. *Порфирины и их производные. XXIII. Взаимодействие формилпорфиринов со слабыми СН-кислотами / Ю. В. Ишков, З. И. Жилина, Л. П. Бардай, С. В. Водзинский // Журн. Органич. Химии. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 461–464.*
7. *Kozyrev A. N., Alderfer J. L., Robinson B. C. Pyrazolinyl and cyclopropyl derivatives of protoporphyrin IX and chlorins related to chlorophyll a // Tetrahedron. — 2003. — Vol. 59, N 4. — P. 499–504.*

8. *Nitrogen extrusion from pyrazoline-substituted porphyrins and chlorins using long wavelength visible light* / A. Desjardins, J. Flemming, E. D. Sternberg, D. Dolphin // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 2002. — N 22. — P. 2622–2623.
9. *Kahl S. B., Schaeck J. J., Kao M. S.* Improved methods for the synthesis of porphyrin alcohols and aldehydes from Protoporphyrin IX dimethyl ester and their further modification // *J. Org. Chem.* — 1997. — Vol. 62, N 6. — P. 1875–1880.
10. *Марч Дж.* Органическая химия. — М.: Мир, 1988. — Т. 4. — С. 148–150.
11. *Colorful Friedel-Crafts chemistry of meso-tetraarylporphyrins. An unexpected route to porphyrinic spiro dimers* / C. Jeandon, R. Ruppert, S. Richeter, H. J. Callot // *Organic Letters.* — 2003. — Vol. 5, N 9. — P. 1487–1489.
12. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, — 1967. — 208c.

З. І. Жиліна, Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів,
вулиця Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна. Е-mail: zhilina@paco.net

ВЗАЄМОДІЯ 2-ФОРМІЛТЕТРАФЕНИЛПОРФІРИНА З ДІАЗОМЕТАНОМ

Резюме

Взаємодія 2-формілтетрафенілпорфірина з діазометаном призводить до суміші продуктів його гомологізації по формільній групі, серед яких головними є 2-ацетилтетрафенілпорфірин и 2-ацетонілтетрафенілпорфірин.

Ключові слова: порфірин, діазометан, ацетилпорфірин, ацетонілпорфірин.

Z. I. Zhilina, Yu. V. Ishkov, S. V. Vodzinskii, A. V. Mazepa

Odessa National University, Research Laboratory of drug design,
Dvoryanskaja Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine,

THE INTERACTION OF 2-FORMYLtetraphenylPORPHYRIN WITH DIAZOMETHANE

Summary

The interaction of 2-formyltetraphenylporphyrin with diazomethane lead to mixture products of gomologization on formyl group. The main substances were 2-acetyltetraphenylporphyrin and 2-acetonyltetraphenylporphyrin.

Keywords: porphyrin, diazomethane, acetylporphyrin, acetonylporphyrin.

УДК 544.022.5:544.77

О. В. Перлова, В. В. Прокоф'єва, О. В. Кацарська

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

ДЕЯКІ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЙ ПАРАФІНУ, МОДИФІКОВАНОГО ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Проведено комплекс досліджень колоїдно-хімічних властивостей водних сусpenзій парафіну, модифікованого трибутилфосфатом (дисперсність, питома поверхня, крайовий кут змочування, електрокінетичний потенціал, в'язкість, агрегативна стійкість). З використанням теорії стійкості ліофобних колоїдів ДЛФО пояснена агрегативна стійкість сусpenзій при різних pH. Встановлено, що найефективніше дисперсна фаза може бути виділена флотацією із сусpenзії з pH 1.

Ключові слова: колоїдна хімія, трибутилфосфат, парафін.

Для виділення металів з великих об'ємів розбавлених розчинів використовується метод йонної флотації [1], причому для інтенсифікації процесу в якості флотаційних збирачів запропоновано використовувати тонкоемульговані екстрагенти або тонкодисперговані тверді розчини іоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) у парафіні [2, 3], які являють собою кульки парафіну, поверхня якого модифікована ПАР. Введення збирачів у вигляді тонкодиспергованих твердих розчинів іоногенних ПАР у парафіні, які добре адсорбують йони металів і мають високу природну гідрофобність [4], дозволяє не тільки знизити вартість процесу очистки за рахунок зменшення витрати ПАР і можливості його легкої регенерації, але й попередити вторинне забруднення поверхнево-активними речовинами розчинів, які очищують. В літературі [2–5] наводяться дані про колоїдно-хімічні властивості і ефективність збираючої дії тонкодиспергованих твердих розчинів у парафіні виключно іоногенних ПАР — катіонних (первинні аліфатичні аміни) або аніонних (жирні кислоти). Збираюча здатність по відношенню до йонів металів та колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих твердих розчинів нейоногенних ПАР (в тому числі нейтральних екстрагентів, наприклад, ТБФ) до цього часу не досліджувалась.

Мета даної роботи — вивчення деяких колоїдно-хімічних властивостей та стійкості розбавлених водних сусpenзій парафіну, поверхня якого модифікована трибутилфосфатом (ТБФ), тобто сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні. Ці дані необхідні при подальшому використанні твердих розчинів ТБФ у парафіні в якості флотаційних збирачів (носіїв) іонів важких металів, зокрема, металів, які мають природну радіоактивність (уран, торій, радій).

Матеріали і методика експерименту

Об'єктами дослідження були 0,5% водні суспензії тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні, концентрація яких змінювалась від 0 до 1,0 моль/кг.

Тверді розчини ТБФ у парафіні готували шляхом розчинення в нагрітому до 60–70°C (рідкому) парафіні необхідної кількості ТБФ і подальшого охолодження. У роботі використовували лабораторний гомогенізатор парафін та ТБФ фірми MERCK кваліфікації "ч". Перед диспергуванням воду та речовину, що диспергували, нагрівали до 60–70°C (для її плавлення). Диспергування твердих розчинів ТБФ у парафіні (з метою отримання їх 0,5% суспензій) здійснювали за допомогою ультразвукового диспергатора УЗГ13 — 01/22 з частотою коливань 22 кГц. Отриману емульсію охолоджували до кімнатної температури. При емульгуванні розчину ТБФ у парафіні молекули ПАР орієнтувались на поверхні частинок парафіну таким чином, що полярними групами вони були спрямовані у воду (полярна рідина). Після охолодження емульсія перетворювалась на суспензію.

Розмір частинок дисперсної фази визначали турбідиметричним методом [6], а оптичну густину — за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП при довжині хвилі 315–750 нм та товщині кювети 1 см.

Питому поверхню ($S_{\text{пнт}}$) частинок дисперсної фази розраховували за рівнянням:

$$S_{\text{пнт}} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (1)$$

де r — радіус частинок дисперсної фази досліджуваної суспензії; ρ — густина дисперсної фази суспензії, яку прирівнювали густині парафіну.

Крайовий кут змочування поверхні парафіну та твердих розчинів ТБФ у парафіні дистильованою водою вимірювали за методикою, описаною у [7].

Електрокінетичний (ζ) потенціал частинок дисперсної фази суспензій визначали методом мікроелектрофорезу [6]. Питому електричну провідність суспензій вимірювали за допомогою кондуктометра Еконікс Експерт 002.

Динамічну в'язкість суспензій вимірювали за допомогою капілярного віскозиметра типу ВПЖ-2 (діаметр капіляра складав 0,56 мм) та розраховували за рівнянням [8]

$$\eta = \frac{\eta_0 \cdot \rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0}, \quad (2)$$

де η_0 , ρ_0 , τ_0 — відповідно в'язкість, густина та час проходження через капіляр стандартної рідини (дистильована вода), ρ и τ — густина та час проходження через капіляр суспензії.

Густину суспензій визначали пікнометричним методом та розраховували за рівнянням

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_0, \quad (3)$$

де m_0 , m_1 і m_2 — відповідно маси порожнього пікнометра, пікнометра з дистильованою водою та пікнометра з суспензією.

Товщину гідратної оболонки частинок дисперсної фази знаходили на підставі віскозиметричних досліджень та розраховували за допомогою рівняння [6]:

$$\delta = r \cdot \left[\left(\frac{\Phi_r}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (4)$$

де δ — товщина гідратної оболонки частинок дисперсної фази; r — середній радіус частинок дисперсної фази без гідратної оболонки; Φ_r — об'ємна частка дисперсної фази з гідратною оболонкою; Φ — об'ємна частка дисперсної фази без гідратної оболонки.

Флотаційну обробку суспензій здійснювали на установці для флотації шляхом пропускання через розчин диспергованого пористим матеріалом повітря, яка являла собою скляну колонку висотою 100 та діаметром 40 мм. Дном колонки та одночасно диспергатором повітря виступала скляна пориста платівка (фільтр Шотта № 4). Ступінь флотаційного виділення дисперсної фази визначали за формулою:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (5)$$

де C_0 і C — концентрація дисперсної фази суспензії до та після флотації відповідно.

Концентрацію дисперсної фази визначали за коефіцієнтом світлопропускання суспензій, який вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП при довжині хвилі 440 нм та товщині кювети 1 см.

Сумарну величину енергії взаємодії частинок дисперсної фази між собою та з бульбашками повітря, або енергетичний бар'єр відштовхування U , розраховували за рівнянням [8]:

$$U = U_m + U_i. \quad (6)$$

Енергію притягання (U_m) частинок дисперсної фази суспензій між собою, обумовлену дією сил Ван-дер-Ваальса-Лондона, розраховували за рівнянням, яке описує взаємодію двох сфер [9]:

$$U_m = - \frac{A^* \cdot \bar{R}_q}{12H}, \quad (7)$$

а частинок дисперсної фази суспензій та бульбашок повітря — за рівнянням [8]:

$$U_m = -\frac{A^{**}\bar{R}_q\bar{R}_n}{6H(\bar{R}_q + \bar{R}_n)}, \quad (8)$$

де A^* і A^{**} — складні сталі молекулярних сил притягнення Гамакера ($A^* = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, $A^{**} = 4,4 \cdot 10^{-21}$ Дж [10]); H — товщина шару розчину, який розділяє частинки; \bar{R}_q — середній радіус частинок дисперсної фази суспензій; \bar{R}_n — середній радіус бульбашок повітря ($\bar{R}_n = 7,5 \cdot 10^{-5}$ м).

Енергію йонно-електростатичного відштовхування (U_i) частинок дисперсної фази суспензії, обумовлену перекриванням їх подвійних електричних шарів, знаходили за рівнянням:

$$U_i = \frac{\varepsilon \bar{R}_q \psi_q^2}{4} \left[\ln \frac{1 + e^{-\alpha H}}{1 - e^{-\alpha H}} + \ln (1 - e^{-2\alpha H}) \right], \quad (9)$$

а частинок дисперсної фази суспензій та бульбашок повітря — за рівнянням:

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot \bar{R}_q \bar{R}_n (\psi_q^2 + \psi_n^2)}{4 \cdot (\bar{R}_q + \bar{R}_n)} \left[\frac{2 \cdot \psi_q \psi_n}{\psi_q^2 + \psi_n^2} \ln \frac{1 + e^{-\alpha H}}{1 - e^{-\alpha H}} + \ln (1 - e^{-2\alpha H}) \right], \quad (10)$$

де ε — діелектрична проникність середовища; ψ_q — штерновський потенціал частинок дисперсної фази суспензії; ψ_n — штерновський потенціал бульбашок повітря; α — параметр Дебая (величина, обернена ефективній товщині подвійного електричного шару)

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\pi e^2 \sum n_i z_i^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T}}, \quad (11)$$

який залежить від заряду (z_i) і концентрації (n_i) протіонів.

В роботі використовували електронні аналітичні терези OHAUS AR 3130, точність яких $\pm 0,001$.

Значення pH розчинів та суспензій визначали за допомогою універсального іономеру ЕВ — 74 зі скляним електродом. Для зміни pH використовували 0,1 М і 1 М розчини KOH і HCl.

Результати дослідження та їх аналіз

Проведені дослідження показали, що колоїдно-хімічні властивості поверхні твердих розчинів (крайовий кут змочування) та частинок дисперсної фази водних суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів (в'язкість, електрокінетичний потенціал, дисперсність)

залежать від концентрації твердих розчинів (рис. 1) та pH середовища (рис. 2).

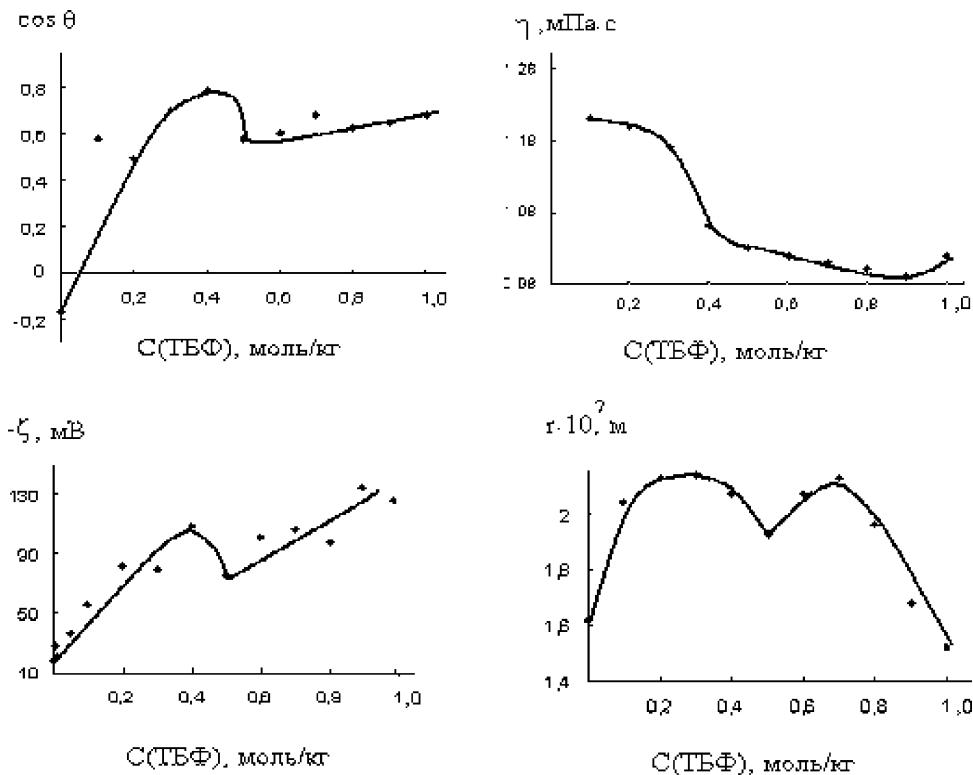


Рис. 1. Вплив концентрації (С) твердих розчинів ТБФ у пафіні на крайовий кут змочування ($\cos \theta$) їх поверхні дистильованою водою, динамічну в'язкість (η) суспензій, електрокінетичний (ζ) потенціал і радіус (r) частинок дисперсної фази їх суспензій

Зі збільшенням концентрації твердого розчину крайовий кут змочування (гідрофільність поверхні) спочатку збільшується (вірогідно, в зв'язку зі збільшенням кількості полярних груп ТБФ на поверхні пафіну), потім зменшується, після чого знов збільшується. Така зміна крайового кута змочування, на наш погляд, зв'язана з утворенням бімолекулярних і тримолекулярних шарів ТБФ на поверхні пафіну. Насичення поверхні пафіну полярними групами ТБФ не спостерігається на відміну від вивчених раніше систем [2–4]. Найменш гідрофільною є поверхня 0,5 моляльного твердого розчину ТБФ у пафіні (рис. 1).

Запропонований механізм утворення поверхневих шарів ТБФ на поверхні пафіну підтверджений результатами дослідів, направлених на вивчення впливу концентрації твердого розчину на в'язкість та електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази суспензій твердих розчинів (рис. 1).

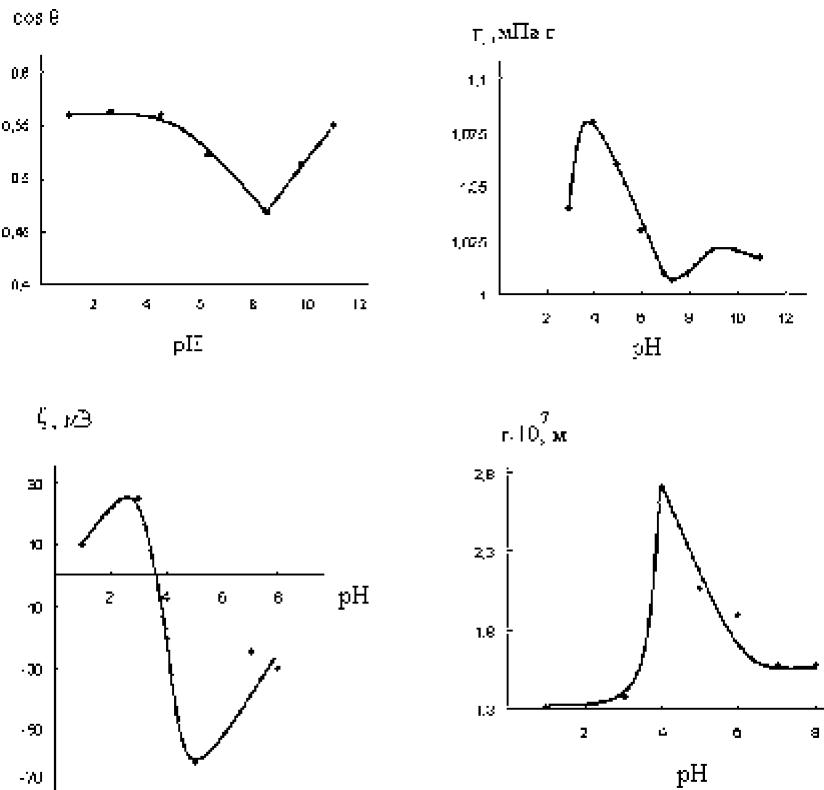


Рис. 2. Вплив рН рідкої фази на крайовий кут змочування ($\cos \theta$) поверхні твердих розчинів ТБФ у парафіні дистильованою водою, динамічну в'язкість (η) сусpenзій. електрокінетичний потенціал (ζ) і радіус (r) частинок їх сусpenзій

Хід кривої залежності електрокінетичного потенціалу від концентрації твердого розчину аналогічний ходу відповідної кривої залежності крайового кута змочування. В інтервалі концентрацій твердих розчинів від 0 до 0,4 моль ТБФ на 1 кг парафіну спостерігається збільшення негативного ζ — потенціалу частинок сусpenзій в результаті збільшення кількості полярних груп ТБФ, орієнтованих у водну фазу. Незначне зменшення та наступне збільшення негативного ζ — потенціалу при зростанні концентрації твердих розчинів від 0,4 до 1 моль/кг підтверджує, на наш погляд, утворення бі- і тримолекулярних шарів ТБФ на поверхні парафіну.

В'язкість водних сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні при збільшенні концентрації твердого розчину від 0,1 до 0,3 моль/кг практично постійна, оскільки при цьому в незначному ступені змінюється розмір частинок дисперсної фази та, відповідно, їх питома поверхня і товщина гідратної оболонки (табл.1). Зменшення динамічної в'язкості сусpenзій при збільшенні концентрації твердого розчину від 0,5 до 0,7 моль/кг пов'язано зі зменшенням питомої поверхні сусpenзій [6] (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив концентрації (С) твердих розчинів ТБФ у парафіні на питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) та товщину гідратної оболонки (δ) частинок дисперсної фази їх суспензій

С(ТБФ), моль/кг	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	20,8	15,7	15,8	15,8	16,3	17,5	16,3	15,8	17,2	20,0	22,0
$\delta, \text{нм}$		237	230	230	112	42	13				13

Зменшення питомої поверхні суспензій пояснюється збільшенням розміру частинок дисперсної фази у результаті все зростаючої кількості молекул ТБФ, що знаходяться на поверхні кульок парафіну. Збільшення розміру частинок призводить, в свою чергу, до зменшення товщини гідратної оболонки (табл. 1) на поверхні частинок дисперсної фази суспензій. В інтервалі концентрації твердого розчину ТБФ у парафіні від 0,7 до 1 моль/кг в'язкість суспензій залишається практично незмінною і близькою до в'язкості води. Розмір частинок дисперсної фази при цьому зменшується, що пов'язано, скоріш за все, з руйнуванням полімолекулярних шарів ТБФ на поверхні парафіну при зовнішніх впливах.

Таким чином, на основі комплексу проведених досліджень можна зробити висновок, що для подальшого застосування найдоцільніше використовувати 0,5 моляльний твердий розчин ТБФ у парафіні.

Значення pH рідкої фази впливає на колоїдно-хімічні властивості частинок дисперсної фази суспензій та поверхні твердих розчинів (рис. 2).

В інтервалі pH 1–3 частинки дисперсної фази заряджені позитивно, а в інтервалі pH 4–8 — негативно. Ізоелектричний стан частинок дисперсної фази суспензій має місце при pH ≈ 4. Максимальне значення позитивного ζ — потенціалу спостерігається при pH 3 і становить 25 мВ, а негативного — при pH 6 і становить — 68 мВ. Враховуючи хімічну інертність ТБФ та його стійкість до гідролізу в даному інтервалі pH [9], можна припустити, що позитивні (негативні) значення ζ — потенціалу частинок суспензій пояснюються адсорбцією іонів гідроксонію (гідроксилу) полярними групами ТБФ, спрямованими у водну фазу.

Значення pH ізоелектричного стану відповідає мінімальна питома поверхня суспензій (табл. 2), їх максимальна в'язкість, розмір частинок дисперсної фази суспензій (рис. 2) та товщина гідратної оболонки (табл. 2).

Вимірювання в'язкості та оптичної густини свіжовиготовлених суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні (pH 6) та суспензій через 1–14 діб після приготування (при температурі у лабораторії 15°C) або через 1–5 діб (при температурі у лабораторії 22°C), а також візуальні спостереження показали, що

розмір частинок дисперсної фази та їх питома поверхня залишаються постійними впродовж вказаного проміжку часу. Це має велике практичне значення, так як не потребує щоденного приготування нової сусpenзії, що значно зменшує витрати часу на проведення експерименту та покращує відтворюваність результатів. В той самий час досліджені сусpenзії з pH 1 не були агрегативно стійкими і розшаровувалися через 3–5 хв після приготування.

Таблиця 2
Вплив pH сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні на питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) та товщину гідратної оболонки (δ) частинок дисперсної фази

pH	3	4	5	6	9	10	11
$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	25,7	24,4	12,5	16,4	17,5	21,3	21,3
$\delta, \text{нм}$	63	125	99	42	21	13	-

Для пояснення агрегативної стійкості сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні були проведені розрахунки сумарної енергії взаємодії (U) частинок дисперсної фази сусpenзії між собою на основі теорії стійкості ліофобних колоїдів ДЛФО [10].

Розрахунки показали (рис. 3), що агрегативна стійкість сусpenзій залежить від їх pH. Наприклад, при pH 1 на всіх відстанях від 10 до 1000 Å між частинками діють сили притягання, що обумовлює агрегативну нестійкість сусpenзій з pH 1 та їх склонність до коагуляції. Напроти, у випадку сусpenзій з pH 6 на усіх відстанях від 10 до 1000 Å між частинками діють сили електростатичного відштовхування, що обумовлює агрегативну стійкість сусpenзій впродовж тривалого часу.

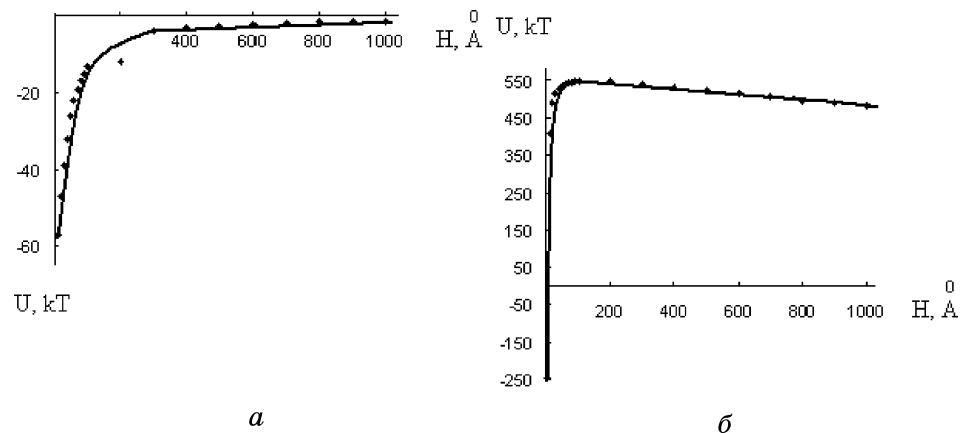


Рис. 3. Потенціальні криві взаємодії частинок дисперсної фази сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні між собою при pH 1 (a) та pH 6 (б)

У зв'язку з перспективою використання тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні в якості флотаційних збирачів (носіїв) іонів важких металів, було цікаво з'ясувати, чи володіють досліджувані суспензії здібністю флотуватися, та як впливає на цю здібність pH суспензій. Максимальний (при даних умовах експерименту) ступінь флотаційного виділення дисперсної фази суспензій спостерігається при pH 1 (рис. 4). При всіх інших pH дисперсну фазу суспензії виділити флотацією неможливо.

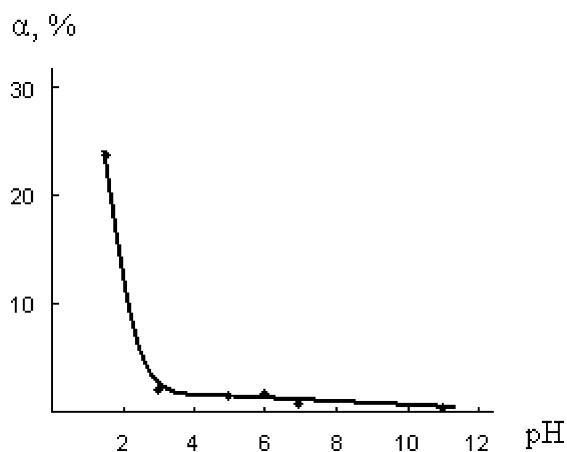


Рис. 4. Вплив pH на ступінь (α) флотаційного вилучення дисперсної фази суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні

Це можна пояснити, використовуючи результати розрахунків сумарної енергії взаємодії між частинками суспензій та бульбашками повітря (рис. 5), здійснених на основі теорії гетерокоагуляції ДЛФО [8].

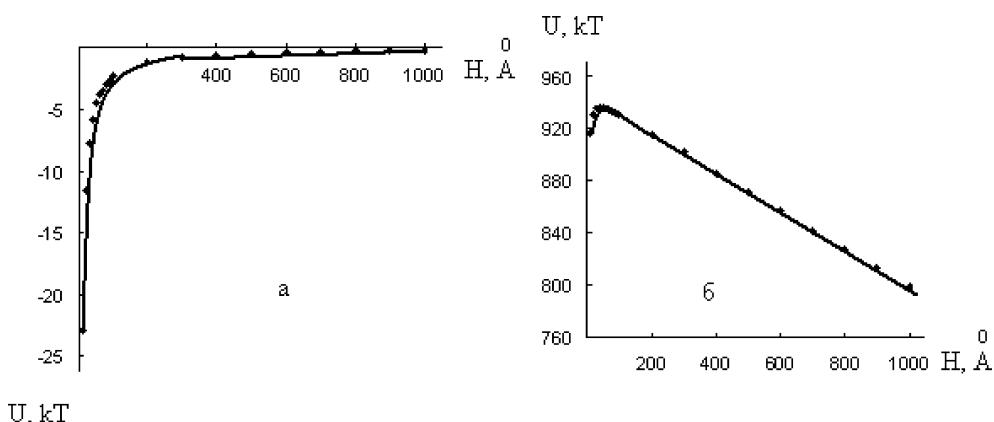


Рис. 5. Потенціальні криві взаємодії частинок дисперсної фази суспензій тонкодиспергованих твердих розчинів ТБФ у парафіні з бульбашками повітря при pH 1 (а) та pH 6 (б)

При зближенні частинок суспензій з pH 6 і бульбашок повітря між ними діють сили відштовхування. Величина енергетичного бар'єру відштовхування, обумовленого дією цих сил та пов'язаного з наявністю на поверхні частинок суспензій та бульбашок повітря адсорбційно-сольватних шарів, складає ≈950 од. кТ (рис. 5 б).

Література

1. Гольман А. М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
2. Скрылев Л. Д., Перлова О. В., Сазонова В. Ф. Флотационное выделение ионов тория, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов жирных кислот в бензоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35. — № 7. — С. 74–80.
3. Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собираители ионов урана / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, В. Ф. Сазонова, Л. М. Солдаткина // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1990. — № 2. — С. 2–6.
4. Адсорбция ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, А. Н. Пурич, А. Ю. Данилюк // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1987. — № 5. — С. 22–26.
5. Костик В. В. Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафінне как флотационные собираители истинно- и коллоидно-растворенных веществ. — Дис... канд. хим. наук. — О., 1988. — 217 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под ред. Ю. Г. Фролова. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
7. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.
8. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана. — Л.: Химия, 1972. — 448 с.
9. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. — М.: Мир, 1971. — 245 с.
10. Зонтаг Г., Штренге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л.: Химия, 1973. — 152 с.

О. В. Перлова, В. В. Прокоф'єва, Е. В. Кацарська

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

НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ПАРАФИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Резюме

Проведен комплекс исследований коллоидно-химических свойств водных суспензий парафина, модифицированного трибутилфосфатом (дисперсность, удельная поверхность, краевой угол смачивания, электрокинетический потенциал, вязкость, агрегативная устойчивость). С использованием теории устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО объяснена агрегативная устойчивость суспензий при различных pH. Установлено, что наиболее эффективно дисперсная фаза может быть выделена флотацией из суспензий с pH 1.

Ключевые слова: коллоидная химия, трибутилфосфат, парафин.

O. V. Perlova, V. V. Prokofeva, O. V. Katsarska

I. I. Mechnikov Odessa national university,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya st, 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SOME COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES AND STABILITY
OF THE PARAFFIN SUSPENSIONS MODIFIED BY TRIBUTYL
PHOSPHATE**

Summary

The colloidal-chemical properties research complex of the water suspensions of paraffin modified by tributyl phosphate (dispersiveness, a specific surface, limiting wetting angle, electrokinetic potential, viscosity, aggregate stability) is carried out. With the use of the stability theory DLFO suspensions aggregate stability at various pH is explained. It is established, that is the most effective a disperse phase can be allocated by flotation from suspensions with pH 1.

Keywords: colloidal chemistry, tributyl phosphate, paraffin.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра неорганической и общей химии,
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса-39, Украина,
e-mail: andran@te.net.ua

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ Ni-Ti-Mn: ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ИХ КОМПОНЕНТОВ

Установлена связь электрокатализической активности сплавов Ni-Ti-Mn при переменном содержании марганца со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокатализическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока методом суспензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дираха.

Ключевые слова: сплавы Ni-Ti-Mn, электрокатализическая активность, энергия Ферми.

Целью данной работы было установление взаимосвязи между электрокатализическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Mn в реакции электровосстановления кислорода и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы.

Сплавы Ni-Ti-Mn были получены по методике [1]. Введение титана в тройной сплав стабилизирует кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи титана в его кристаллической решетке больше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетке никеля [2]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, титан — гексагональную (ГЕК), а марганец — кубическую. Вследствие этого марганец и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности. Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных процентов, а марганец в отличие от титана образует с никелем непрерывные твердые растворы замещения [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было постоянным, равным 6 масс. % (оптимальное содержание титана с точки зрения электрокатализической активности тройных сплавов Ni-Ti-Mn), а содержание марганца варьировали от 5 до 80 масс. %.

Это позволило выявить влияние содержания марганца на электрокатализическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-рутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием марганца, с его массовой долей равной 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-титан-марганец от содержания марганца

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание марганца в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	210	290	260	250	210	170

В работе [5] показано, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Как известно [5], энергия Ферми (ϵ_F) — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T = 0$ по шкале Кельвина. Электроны, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объёма их $n_{\text{эф}} \approx n \cdot T / T_{\text{кв}} \ll n$, где n — плотность электронов; $n_{\text{эф}}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{\text{кв}}$ — температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т.е. в этой области температур они описываются квантовыми законами. Для вырожденных газов, например, фермионов (к ним относятся, в частности электроны) и бозонов (фотоны и др.) $T_{\text{кв}} = 10^5$. Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной ϵ_F .

Для расчета ϵ_F и скорости электронов (v_F) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака [6]. Согласно этой модели:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1 \text{ эв}}{(r_s/a_o)^2},$$

где k_F — волновой вектор Ферми (сфера с радиусом k_F , содержащая заполненные одноэлектронные уровни); $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, — постоянная План-

ка; r_s — радиус сферы, объём которой равен объёму, приходящемуся на один электрон проводимости (мера плотности электронов); m и e — масса и заряд электрона; $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — радиус атома водорода в основном состоянии, который используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний: r_s/a_0 .

В соответствии с этой моделью r_s вычисляют по формуле:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см³), которая равна: $n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}$, A — относительная атомная масса металла, Z — число электронов на внешнем уровне металла, ρ_m — массовая плотность металла (г/см³).

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,20}{r_s/a_0} \cdot 10^8 \text{ см/с},$$

где $p_F = \hbar k_F$ — импульс электронов, находящихся на одноэлектронных уровнях с наиболее высокой энергией, называемый импульсом Ферми.

Результаты расчёта плотности электронов проводимости, радиуса сферы Ферми, энергии Ферми и скорости Ферми для Mn, Ti и Ni представлены в табл. 2.

Таблица 2
Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми,
энергии Ферми скорости Ферми электронов в кристаллических
решётках Mn, Ti и Ni

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s/a_0	$\varepsilon_F, \text{эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Mn	16,31	1,14	2,15	10,88	1,96
Ti	11,33	1,28	2,42	8,53	1,73
Ni	18,28	1,09	2,06	11,74	2,03

Как видно из табл. 2, никель и марганец обладают близкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми в отличие от титана. Зато марганец и титан отличаются от никеля по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки "a", энергия ионизации, атомный радиус, электро-отрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона (табл. 3).

Такое различие марганца и никеля объясняет, почему при введении марганца в кристалл никеля постепенно меняется его струк-

тура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие титана в сплаве. Поверхности Ферми марганца и титана отличаются от поверхности Ферми никеля[6]. Поэтому введение марганца и титана в тройную систему благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми, обладающих более низкой энергией Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но большое увеличение содержания марганца при этом деформирует структуру тройной системы, как и в случае с титаном. В следствии этого должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-Mn при невысокой концентрации марганца, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 3

**Некоторые физические характеристики компонентов сплава
Ni-Ti-Mn [2, 7, 8]**

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации эВ	Электро-отрицательность по Полингу	Энергия решетки кДж/моль	Работа выхода эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Ti	ГЕК	0,295	0,146	6,82	1,5	469	3,95
Mn	КУБ	0,889	0,130	7,434	1,5	239,1	3,83

Литература

1. А. с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / А. Н. Софронков, Э. Н. Первый, А. Д. Андреянов Заявл. 05.07.90. Опубл. 15.06.92.
2. Соколовская Е. М. Общая химия. — М: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
3. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наук. думка, 1986. — 598 с.
4. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
5. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8 — С. 20–31.
6. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1. — 399 с.
7. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.; Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наук. Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії,
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна

**ПОТРІЙНІ СПЛАВИ Ni-Ti-Mn: ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА
АКТИВНІСТЬ І ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ ЇХ КОМПОНЕНТІВ**

Резюме

Встановлено зв'язок електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-Mn за змінного вмісту Mn зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалася за величиною густини струму за методом сусpenзійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалася модель Зоммерфельда, у якій розподіл електронів по швидкості описується статистикою Фермі-Дірака.

Ключові слова: сплави Ni-Ti-Mn, електрокаталітична активність, енергія Фермі.

A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Inorganic and General Chemistry,
Kanatna, 112, Odessa, 65039

**THE TRIPLE ALLOYS Ni-Ti-Mn: ELECTROCATALYTIC ACTIVITY
AND THE FERMI ENERGIES OF THEIR COMPONENTS**

Summary

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Ti-Mn at the variable contents of copper with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by the method of suspended half-element. For Fermi energy calculation of various metals Sommerfeld model, in which distribution of electrons by speed is described by Fermi-Dirac statistic was used.

Keywords: alloys Ni-Ti-Mn, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

УДК 546.65; 541.49; 543.426.

С. В. Бельтюкова^{1,3}, О. И. Теслюк^{1,2}, Е. О. Ливенцова³

¹ Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
отдел аналитической химии
и физико-химии координационных соединений,
Люстдорфская дорога, 86, 65080, Одесса, Украина

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

³ Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра аналитической химии
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса, Украина

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРА КАЧЕСТВА КОНЬЯКА — ВАНИЛИНА

Показана возможность определения маркера возраста и качества коньяка — ванилина в коньяках. Разработана простая и надежная методика количественного определения ванилина в коньяках методом тонкослойной хроматографии. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербия (III), что обуславливает появление на хроматографической пластиинке сенсибилизированной люминесценции иона лантанида.

Ключевые слова: ванилин, люминесценция, тербий (III), тонкослойная хроматография, коньяк.

Одним из показателей подлинности и качества коньяка является наличие в нем фенольных и фурановых веществ. В связи с этим для определения подлинности коньяка проводят измерение молярного коэффициента поглощения разбавленных растворов коньяка при длине волны 280 нм, при которой имеют максимум светопоглощения полифенольные соединения [1]. Однако, в последнее время в торговой сети появилось большое количество фальсификата, в который добавляют жженый сахар, экстракт чая, настои растительного сырья с высоким содержанием дубильных веществ, имеющих полосу поглощения в той же области спектра с $\lambda_{\text{max}} = 280$ нм. Поэтому этот показатель не может быть использован для достоверного определения подлинности коньяка и метод УФ-спектрометрии является предварительным. Для окончательной стандартизации, количественной оценки вкусовых качеств и определения подлинности коньяка требуется индивидуальное определение маркеров возраста. В качестве таких маркеров могут быть использованы ванилин, сиреневый, конифериловый, синаповый альдегиды [1]. Определение этих компонентов проводят обычно методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [1–3]. Метод требует дорогостоящей аппаратуры и сложен в выполнении. Известны также и методы тонкослойной хроматографии, позво-

ляющие проводить качественную оценку содержания ароматических альдегидов в коньяках [4]. Однако они не дают количественной оценки содержания этих соединений.

Целью настоящей работы являлась разработка более простой, надежной и экспрессной методики определения одного из маркеров качества коньяка — ванилина методом тонкослойной хроматографии. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербия (III), что обуславливает появление на хроматографической пластинке сенсибилизированной люминесценции иона лантанида в присутствии ванилина, вследствие внутримолекуллярной передачи энергии возбуждения от последнего к иону Tb (III).

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартные растворы хлорида тербия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), которые готовили из соответствующего оксида марки "ОСЧ" путем растворения его в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением её избытка упариванием. Концентрацию Tb (III) контролировали комплексонометрическим титрованием раствором комплексона III с индикатором арсеназо I в присутствии уротропина. Стандартные растворы ванилина ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), готовили растворением точной навески препарата в этаноле. Использовали растворители (бензол, толуол, ацетон, метанол, этанол, этилацетат, диоксан), уксусную кислоту марки х. ч. Для хроматографирования применяли пластиинки для тонкослойной хроматографии марки Sorbfil (сорбент силикагель; связывающее вещество — силиказоль, подложка — алюминиевая фольга), Silufol, фирмы Merk, СТХ — 1А.

Люминесценцию возбуждали излучением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1.

Результаты и их обсуждение

Нами установлено, что ароматический альдегид — ванилин вступает во взаимодействие с ионами лантанидов, проявляя интенсивную люминесценцию с ионами Tb (III) в слое сорбента. В растворах люминесценция практически не обнаруживается. Сенсибилизированная люминесценция иона Tb (III) в присутствии ванилина использована нами при разработке методики определения указанного альдегида в коньяке.

С целью выбора оптимальных условий и режимов хроматографирования исследовали ряд неподвижных фаз, которые различаются по своим свойствам — Silufol, Silufol — UV 254, Sorbfil — UV 254, СТХ — 1А. Наилучшим оказалось применение хроматографических пластиинок Silufol (фирмы Merk), на которых изображение пятен ванилина было более четким и пригодным для количественного анализа.

В качестве подвижной фазы были исследованы смеси растворителей кислотного, нейтрального и щелочного характера. Так, при ис-

Люминесцентное определение ванилина

пользовании смеси бензол: метанол: уксусная кислота в соотношении 100:50:1 и смеси бензол: диоксан: уксусная кислота (90:25:4) пятно ванилина на пластинке вытягивается, образуя "хвост". Наиболее оптимальной оказалась система нейтрального характера, в частности, бензол: этилацетат в соотношении 70:30. Подвижность (R_f) ванилина в этих условиях составила 0,57.

Исследование влияния объёма пробы, наносимого на пластинку показало, что наилучший результат достигается при нанесении пробы объёмом 1 мкл.

Интенсивность люминесценции Tb (III) на пятне хроматограммы зависит от концентрации иона лантанода в проявляющем растворе (таблица 1).

Таблица 1

Зависимость $I_{люм}$ Tb (III) на хроматограмме от его концентрации (моль/л)

$C_{Tb(III)}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$I_{люм}$	5	15	80	100

Наибольшая $I_{люм}$ наблюдается при концентрации Tb (III) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интенсивность люминесценции сорбата зависит также от кислотности проявляющего раствора. Наибольшая $I_{люм}$ Tb (III) на пластинке обнаруживается в присутствии уротропина 40%-ного ($pH = 6,8 - 7,2$). При значении $pH = 4,0$, создаваемом с помощью ацетатного буфера и при значениях $pH = 9,2 - 9,5$, создаваемом с помощью аммоний-аммиачного буферного раствора, $I_{люм}$ Tb (III) на пластинке значительно уменьшалась (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость $I_{люм}$ Tb (III) на хроматограмме от pH проявляющего раствора

pH раствора	$I_{люм}$, отн. ед.
4,0	30
7,0	100
9,0	20

Методика выполнения анализа

Пробу коньяка 1 мкл наносят микрошипцием на линию старта пластиинки размером 25×80 мм. Параллельно на пластиинку наносят стандартный раствор ванилина. В качестве стандартного используют водно-спиртовый (в соотношении 60:40) раствор ванилина с концентрацией 10^{-2} моль/л. Пластиинку подсушивают и помещают в хроматографическую камеру в подвижную фазу (0,4 см). В качестве подвижной фазы используют смесь бензола и этилацетата

в соотношении 70:30. Когда фронт растворителя достигнет высоты 75 мм, пластинку вынимают из камеры и отмечают положение фронта растворителя. Полученную хроматограмму высушивают и равномерно обрабатывают проявителем — раствором хлорида тербия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и уротропина 40%-ного, после чего снова высушивают. Качественную индикацию ванилина на пластинке проводят по появлению зеленой люминесценции Tb (III) под люминесцентной лампой с $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм (светофильтр УФС-2), визуально сравнивая $I_{\text{люм}}$ пробы и стандарта. Количественное определение ванилина проводят по градуировочному графику, для построения которого поступают следующим образом. На пластинку наносят разные количества стандартного раствора ванилина в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и дальше проводят хроматографирование и проявление хроматограммы, как описано выше. Пластинку высушивают, потом из пластинки вырезают пятна с ванилином, помещают в кювету для твердых образцов, интенсивность люминесценции измеряют при $\lambda = 545$ нм, при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах: $I_{\text{люм}} \text{ Tb (III)}$ — логарифм концентрации ванилина, по которому определяют содержание ванилина в коньяке.

Определение ванилина проведено в четырех образцах коньяка разных марок. Правильность анализа проверена методом добавок. Результаты определения приведены в таблице 3.

Таблица 3
Результаты определения ванилина в коньяках

№ п/п	Марка коньяка	Добавка, мг/л	Найдено в пробе с добавкой, мг/л	Содержание ванилина, мг/л	S_r
1	«Юбилейный» (Шустов)	2,0	5,8	3,8	0,07
2	«Шустов» (3 звезды)	1,0	1,9	0,9	0,07
3	«Белый аист» (Молдова)	30,0	96,9	66,9	0,06
4	«Армянский» (3 звезды)	50,0	217,0	167,0	0,06

Содержание ванилина в коньяках "Юбилейный" (Шустов) и "Шустов" (3 звезды, 3 года выдержки) согласуется с данными, найденными в коньяках разных марок [3]. Согласно литературным данным [1, 3] содержание ванилина в коньяке возрастом до 5-ти лет не превышает 0,46–0,56 мкг/мл, в коньяках марочных и коллекционных с возрастом от 3-х до 20-ти лет колеблется от 1,3 до 6,4 мкг/мл. В коньяках "Белый аист" (Молдова) и "Армянский" (3 звезды) получены высокие показатели содержания ванилина, что не характерно для натуральных коньяков. Можно предположить, что в них был введен ванилин с целью фальсификации напитка.

Чувствительность определения ванилина в коньяке определена на образцах коньяка, не содержащих ванилин, с использованием добавок стандартных растворов ванилина и составляет 0,15 мкг/мл.

Точность и достоверность определения ванилина в коньяке проверена путем статистической обработки результатов определения.

Люминесцентное определение ванилина

При $n = 5$ и $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения S_r составляет 0,06–0,07.

Выводы

Изучена возможность определения маркера качества и возраста коньяка — ванилина в коньяках. Разработана простая и надежная методика количественного определения ванилина в коньяках методом тонкослойной хроматографии. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербия (III).

Литература

- Савчук С. А., Власов В. Н., Апполонова С. А. и др. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56, № 3. — С. 246–264.
- Савчук С. А., Колесов Г. М. Хроматографические методы в контроле качества коньяков и коньячных спиртов // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60, № 8. — С. 848–868.
- Паносян А. Г., Мамиконян Г., Торосян М. и др. Определение фенольных альдегидов в коньяках и винах методом капиллярного электрофореза: новые маркеры качества коньяка // Журн. аналит. химии. — 2002. — Т. 57, № 4. — С. 422–428.
- Егоров И. А., Борисова Н. Б. Ароматические альдегиды коньячного производства. Труды ВНИИиВ "Магарач". — 1957. — Вып. 5. — С. 116–123.

С. В. Бельтикова^{1,3}, О. И. Теслюк^{1,2}, О. О. Лівенцова³

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук, Люстдорфська дорога, 86, 65080, Одеса, Україна

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

³ Одеська національна академія харчових технологій, кафедра аналітичної хімії, Канатна, 112, 65033, Одеса, Україна

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МАРКЕРА ЯКОСТІ КОНЬЯКА — ВАНИЛІНА

Резюме

Показана можливість визначення маркера якості коньяку — ваніліну в коньяках. Розроблено проста й надійна методика кількісного визначення ваніліну в коньяках методом тонкошарової хроматографії. В якості розчину, того що проявляє, запропоновано використовувати хлорид тербію (ІІІ), що обумовлює появу на хроматографічній пластинці сенсибілізованої люмінесценції іону лантаніду.

Ключові слова: ванілін, люмінесценція, тербій (ІІІ), тонкошарова хроматографія, коньяк.

S. V. Beltykova^{1,3}, O. I. Teslyuk^{1,2}, E. O. Liventsova³

¹ A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of the NAS of Ukraine,
Department of Analytical Chemistry
and Physico-Chemistry of Coordination Compounds,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

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

³ Odessa National Academy of Food Technologies,
Department of Analytical Chemistry,
Kanatnaya St., 112, Odessa, 65039, Ukraine

LUMINESCENT DETERMINATION OF THE MARKER OF COGNAC — VANILLINE QUALITY

Summary

The opportunity of determination of marker cognac — vanilline quality in cognacs has been demonstrated. The sample and reliable technique of quantitative determination of vanililine in cognacs by a thin-layer chromatography method has been developed. Terbium chloride (III) was proposed as a sensitized solution that causes sensitized luminescence of lanthanide ion on the chromatographic plate.

Keywords: vanilline, luminescence, terbium (III), thin-layer chromatography, cognac.

УДК 621.355

І. П. Колесникова, Н. М. Щадних, Ф. В. Макордей,**В. Ю. Поліщук, І. А. Блайда**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,

Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,

Вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МІДЬ-КОБАЛЬТОВОЇ ШПІНЕЛІ, ОТРИМАНОЇ ЕКСТРАЦІЙНО-ПІРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

Отримана мідь-кобальтова шпінель екстракційно-піролітичним методом, яким можна синтезувати хімічно та морфологічно однорідний каталізатор. Розроблені технологічні умови виготовлення складних оксидів. Досліджені кількісний та фазовий склад, електропровідність, електрохімічна активність зразків у реакції електровідновлення кисню.

Ключові слова: екстракційно-піролітичний метод, оксидні каталізатори, електрохімічна емність.

Відомо, що каталізаторами електровідновлення кисню на катодах хімічних джерел струму є складні оксиди типу шпінелей, перовскитів та інших багатокомпонентних оксидних систем [1–3]. Для отримання оксидних каталізаторів використовують реактиви високої чистоти (чда) та проводять синтез при постійному контролі продуктів. Метод синтезу вибирається таким чином, щоб уникнути можливого попадання домішок різної природи, які можуть змінити властивості отриманої сполуки.

Використовуються декілька методів синтезу каталізаторів: твердофазний (або керамічний), який передбачає багаторазове подрібнення, пресування та тривалу високотемпературну обробку простих оксидів; терморозклад суміші солей металів або попереднє сумісне осадження гідроксидів, карбонатів або оксалатів з послідуванням термообробкою. Останні методи мають перевагу в тому, що ці сполуки змішуються молекулярно. Використовуються і інші методи. Основною метою цих методів є отримання гомогенної суміші матеріалів, що необхідно для створення умов синтезу складних оксидів [4].

Нами використовувався метод хімічної екстракції для отримання шпінелей CuCo_2O_4 , що дозволяє використовувати реактиви чистоти "ч" або технічної та створює умови для отримання гомогенної суміші [5, 6]. Такі умови створюються при отриманні металів у вигляді суміші карбонових солей з послідуванням термообробкою. Цей метод базується на принципах екстракційного витягнення цільових компонентів з розчинів необхідних солей, змішуванні екстрактів і піролізі екстрагованих сполук для отримання однорідного продукту. При цьому екстракція забезпечує високу чистоту виділених з розчинів солей металів, однорідність змішування ком-

понентів в органічному розчині, і, як наслідок, гомогенність хімічного та морфологічного складу кінцевого продукту. Суміш складних оксидів міді та кобальту отримували екстракційним та для порівняння карбонатним способом. Для отримання екстрактів кобальта та міді використовувалась гептанова кислота, в якості розчинника — бензол. До 1 М розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ додавали розчин 1 М гептанової кислоти у бензолі у розрахованій кількості при pH 7. До необхідного значення pH розчину доводили 3 М розчином NaOH (або KOH). Термін контакту реагентів при постійному перемішуванні — 10 хвилин, після чого екстракти металів відділяли від рафінатів. Отримані екстракти змішували. Із суміші екстрактів відгоняли розчинник і залишали пасту, яку висушували при 100°C і термообробляли на повітрі. Таким чином були отримані шпінелі розрахованого складу зі співвідношенням металів: 1) Co:Cu=1:2; 2) Co:Cu=2:1.

На зразках системи Cu-Co-O, отриманих екстракційним способом, вивчали вплив умов термообробки на ряд фізико-хімічних властивостей. В залежності від температури випалювання, яка дорівнювалась 330, 400 та 600°C (тривалість обробки — 6 годин), вивчено фазовий склад, питома електропровідність та електрохімічна активність зразків у реакції електровідновлення кисню.

Контроль фазового складу проводили на порошкових зразках методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі УРС-50 ИМ на залізному аноді при прискорюючій напрузі 35 кВт при струмі 8 mA. При запису дифрактограми використовувалась швидкість обертання стола 1 град/хв при щілині $0,5 \times 0,5 \times 1,0$. На основі дифрактограм створені схеми-діаграми (рис. 1).

На рентгенограмах чітко визначається наявність шпінелі CuCo_2O_4 (рис. 1) та супутня фаза CuO . Співвідношення цих фаз залежить від умов синтезу. Кількісні характеристики цього аналізу наведені у таблиці 1.

Таблиця 1
Вплив умов синтезу на склад отриманих зразків CuCo_2O_4

№ п/п	Співвідно- шення Co:Cu	Склад буферного розчину	t, °C термо- обробки	Фаза CuO , %	Фаза CuCo_2O_4 , %	Електро- проводність, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
1.	1:2	NaOH	330	62	38	$2,8 \cdot 10^5$
2.	1:2	NaOH	400	67	33	$2,1 \cdot 10^4$
3.	2:1	NaOH	330	30	70	$2,1 \cdot 10^3$
4.	2:1	NaOH	400	31	69	$1,5 \cdot 10^3$
5.	2:1	KOH	330	39	61	$2,5 \cdot 10^3$
6.	2:1	KOH	400	36	64	$2,1 \cdot 10^3$

При співвідношенні металів Co:Cu = 1:2 кількість фази шпінелі CuCo_2O_4 пропорційно дорівнює кількості кобальту. При співвідношенні Co:Cu = 2:1 кількість шпінелі збільшується відповідно. Максимальна кількість шпінелі (70%) утворюється при використанні буферного розчину NaOH.

Визначена електропровідність зразків під тиском 5 МПа (таблиця 2) у вигляді стовпчиків з площею $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

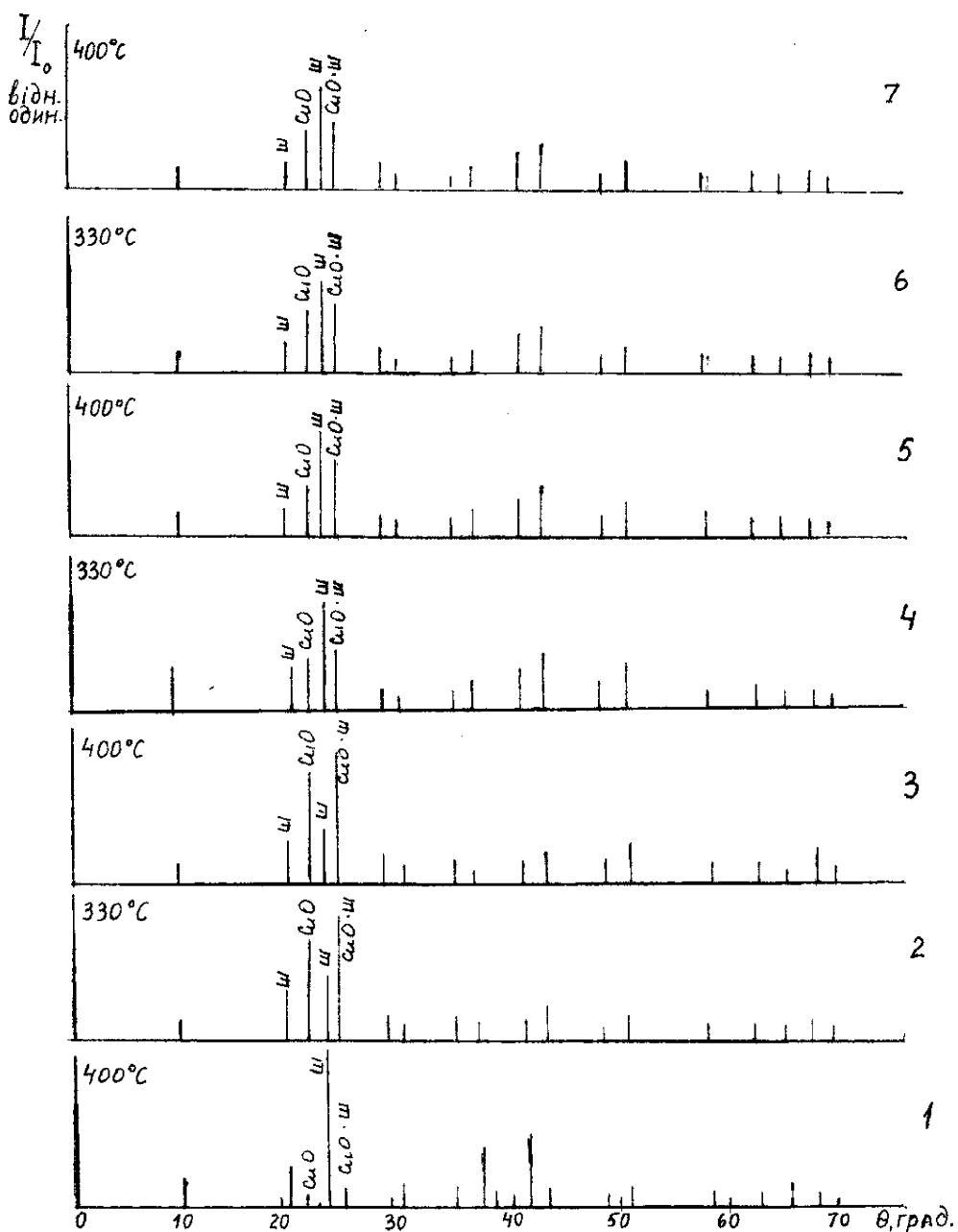


Рис. 1. Штрих — рентгенограми отриманих зразків (1 — карбонатний спосіб, 2-7 — екстракційно-піролітичний спосіб) мідь-кобальтової шпінелі (ш- CuCo_2O_4).
 1 — CuCo_2O_4 ; 2, 3 — CoCu_2O_4 , буферний розчин NaOH ; 4, 5 — CuCo_2O_4 , буферний розчин NaOH ; 6, 7 — CuCo_2O_4 , буферний розчин KOH

Таблиця 2
Електропровідність зразків CuCo_2O_4

№ п/п	Співвідношення Co:Cu	Склад буф. розвину	t, °C термообробки	Електропровідність, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
1.	1:2	NaOH	330	$2,8 \cdot 10^{-3}$
2.	1:2	NaOH	400	$2,1 \cdot 10^{-2}$
3.	1:2	NaOH	450	$1,5 \cdot 10^{-2}$
4.	2:1	NaOH	330	$2,1 \cdot 10^{-1}$
5.	2:1	NaOH	400	$1,5 \cdot 10^{-1}$
6.	2:1	KOH	330	$2,5 \cdot 10^{-1}$
7.	2:1	KOH	400	$2,1 \cdot 10^{-1}$
8.	2:1	KOH	500	$6,8 \cdot 10^{-3}$
9.	2:1	KOH	700	$5,3 \cdot 10^{-3}$

Як свідчать отримані дані, наявність фази CuO спричиняє низьку електропровідність зразків (перші три рядки). Зменшення кількості фази CuO та відповідно збільшення кількості фази шпінелі приводить до збільшення (на порядок) електропровідності.

Оптимальною температурою фазоутворення є $330\text{--}400^\circ\text{C}$. При збільшенні температури до 450°C , починається ріст опору, що пов'язане з розкладом шпінелі на окремі оксиди.

Склад буферного розчину практично не впливає на опір зразків, але впливає на повноту екстракції металів з розчину їх солей (таблиця 3).

Таблиця 3
Вплив складу буферного розчину на повноту естракції

№ п/п	Співвідношення Co:Cu		Склад буф. розвину	Склад рафінату, $\text{кг}/\text{л} \cdot 10^{-3}$	
	теоретичне	фактичне		Co	Cu
1.	1:2	1:2,5	NaOH	1,1-1,15	-
2.	2:1	1,8:1	NaOH	1,9	-
3.	2:1	1,5:1	KOH	2,8	0,95

Електрохімічна активність зразків вимірювалась в елементі Zn-повітря з катодом на основі синтезованих оксидів. Катод являв собою порошок, запресований у плексигласову ячейку у вигляді стовпчика висотою 10 мм та діаметром 2 мм з Ni-струмовідводом. Маса катоду — 500 мг з додаванням графіту для підвищення електропровідності (10–15%). Катод занурювався в електроліт — 6 N KOH без додаткового контакту з киснем повітря. Елемент розряджався від рівноважного значення ЕРС ($1,7\text{--}1,8$ В) струмом $1 \cdot 10^{-4} \text{--} 3 \cdot 10^{-4}$ А до напруги 1 В. Заряд проводився струмом $1 \cdot 10^{-3}$ А до напруги 1,9 В. Для визначення стабільності характеристик катода елемент циклювався 5–6 разів без зменшення характеристики. Визначені фізико-хімічні характеристики отриманих зразків наведені у таблиці 4.

Для порівняння була виготовлена мідь-кобальтова шпінель карбонатним способом, тобто осадженням Co^{2+} та Cu^{2+} карбонатом на трію. Провести пряме осадження обох металів неможливо, бо карбо-

нат кобальту осаджується при рН 9,65. В цих умовах іони Cu^{2+} знаходяться у розчині, утворюючи комплекс $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Тому на другій стадії до отриманої суспензії додають розчин NaOH (до рН 11,5) для розкладу комплексу та осадження іонів міді у вигляді $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Отриманий осад відмивали, висушували та термооброблювали при 400°C протягом 6 годин. Таким чином, двостадійність процесу призводить до неоднорідності отриманого осаду.

Таблиця 4

Фізико-хімічні характеристики зразків шпінелі CuCo_2O_4 , отриманих за різними технологіями

№ п/п	Фізико-хімічні характеристики	КОН		NaOH	
		330 °	400 °	330 °	400 °
1.	Кількість фази, %	61	64	70	69
2.	Співвідношення Co:Cu (фактичне)	2:1,3	2:1	1,8:1	1,8:1
3.	ρ , $\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot 10^{-2}$	4,0	4,8	5,11	6,7
4.	Електрохімічна ємність, $\text{А} \cdot \text{с} / \text{кг} \cdot 10^{-4}$	648-720	648-720	252-648	540-612

Рентгенофазовий аналіз показує наявність шпінелі CuCo_2O_4 та CuO (рис. 1). Оптимальна температура віджигу $370\text{--}400^\circ\text{C}$. При подальшому підвищенні температури шпінель розпадається на окремі оксиди. Питома електропровідність $1 \cdot 10^{-4} \text{ См. м}^{-1}$. Електрохімічна ємність — $288 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{с} / \text{кг}$.

Хімічний аналіз синтезованих зразків свідчить про співвідношення металів $\text{Co:Cu} = 2,5:0,9; 2,38:0,98$. Аналогічна залежність від співвідношення металів спостерігається і при використанні інших методів синтезу ($\text{Cu:Co} = 1:2; 1:1; 2:1, Q \approx 250 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{с} / \text{кг}$). Катодна ємність зразків, отриманих іншими способами, в 2–3 рази менша при наявності потрібної фази. Це явище може бути пов’язане з кількістю синтезованої фази, її дисперсністю та загальною однорідністю зразків, що впливає на проходження електрохімічної реакції на більшій довжині трьохфазної границі.

При виявленні залежності властивостей синтезованих зразків від співвідношення металів знайдено, що кількість шпінелей визначається кількістю кобальту. Але кількість утвореної шпінелі не однозначно впливає на електрохімічну активність зразків у реакції електровідновлення кисню. Так, при вмісті шпінелі у кількості $> 60\%$ електрохімічна ємність складає $\approx 700 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{с} / \text{кг}$, а при утриманні шпінелі у кількості $< 40\%$ ємність складає $\approx 600 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{с} / \text{кг}$. Достатньо висока ємність спостерігається для зразків з утриманням Co від 35 до 75%.

Таким чином, зразки мідь-кобальтової шпінелі, отримані екстракційно-піролітичним методом, по своїм фізико-хімічним властивостям значно відрізняються від зразків, отриманих по іншим технологіям: мають високу електропровідність, електрохімічну активність і стабільність.

Література

1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. — М.: Наука, 1984. — 256 с.
2. О некоторых электрокаталитических свойствах оксидных систем типа перовскитов / Ф. В. Макордей, М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Н. М. Щадных // Вопросы и ким. технологии. — 1999. — № 1. — С. 12–15.
3. Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — С. 769.
4. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Химические принципы получения сверхпроводниковых оксидов металлов // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 1. — С. 22–36.
5. Применение экстракционно-пиролитического метода для получения литиевого источника тока / Т. Н. Патрушева, Г. И. Сухова, В. А. Герасимов, А. И. Холькин // Тезисы докладов и лекций 12 Российской конференции по экстракции. М., 2001. — С. 174.
6. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод. — М: Мир, 2006. — 292 с.

**І. П. Колесникова, Н. М. Щадных, Ф. В. Макордей, В. Е. Полищук,
І. А. Блайда**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕДЬ-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Получена медь-cobальтовая шпинель экстракционно-пиролитическим методом, которым можно синтезировать химически и морфологически однородный катализатор. Разработаны технологические условия изготовления сложных оксидов. Исследованы количественный и фазовый состав, электропроводность и электрохимическая активность образцов в реакции электровосстановления кислорода.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, оксидные катализаторы, электрохимическая емкость.

**I. P. Kolesnikova, N. M. Schadnuh, F. V. Makordey, V. E. Polishchuk,
I. A. Blayda**

I. I. Mechnikova National University of Odessa,
Research Laboratory of Full cells,
Str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

STUDY OF THE COPPER-COBALT SPINEL, RECEIVED BY EXTRACTIVE-PYROLYTIC METHOD

Summary

The study of a physicist-chemical characteristics were carried. Copper-cobalt spinel was received by extractive-pyrolytic method which creates the conditions of syntheses of chemical and morphological uniform catalyst. Technological conditions of getting the complex oxideses were worked up. Received thereby catalyst has a high electrochemical activity in reaction of electrodissolution an oxygen.

Keywords: extractive-pyrolytic method, oxide catalysts, electrochemical capacity.

УДК 544.473-039.63-386:546.733:547.496.2:547.538

**П. А. Иванченко, А. В. Грекова, И. И. Сейфуллина, Н. В. Хитрич,
Ю. К. Эпимахов**

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

ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА И ТРЕТ-БУТИЛПЕРБЕНЗОАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИС(Н,Н-ДИЭТИЛ- ДИТИОКАРБАМАТО)КОБАЛЬТА(ІІІ) ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Изучена кинетика каталитического разложения гидропероксида кумола (ГПК) и трет-бутилпербензоата (ТБПБ) в присутствии трис(Н,Н-диэтилдитиокарбамато)кобальта(ІІІ) (CoL_3) в этилбензоле и хлорбензоле в температурном диапазоне 353–363 К. Рассчитаны константы скоростей каталитического разложения пероксидов на различных стадиях процесса. Определены кинетические параметры полимеризации стирола, инициируемой системами ГПК- CoL_3 и ТБПБ- CoL_3 в интервале температур 353–363 К: скорости полимеризации и инициирования, а также энергии активации этих процессов. Установлено, что ГПК и ТБПБ при совместном применении с CoL_3 могут быть использованы как генераторы свободных радикалов для форсирования полимеризации виниловых мономеров в области умеренно низких температур.

Ключевые слова: трис(Н,Н-диэтилдитиокарбамато)кобальт(ІІІ), стирол, гидропероксид кумола, трет-бутилпербензоат, полимеризация.

Ранее нами в работах [1, 2] были получены обнадеживающие результаты по использованию координационных соединений металлов переменной валентности, в частности трис(Н,Н-диметилдитиокарбамато)кобальта(ІІІ), в качестве катализаторов радикалообразования органических пероксидов при полимеризации стирола. Установлено, что при их применении процесс полимеризации стирола протекает с высокими скоростями в мягком температурном режиме.

Данная работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению инициирующей активности систем на основе гидропероксида кумола (ГПК) и трет-бутилпербензоата (ТБПБ) в присутствии трис(Н,Н-диэтилдитиокарбамато)кобальта(ІІІ) (CoL_3) при полимеризации стирола.

ГПК и ТБПБ — органические пероксиды с относительно высокой термической устойчивостью; используются в качестве инициаторов многочисленных радикальных процессов (окисление, полимеризация, деструкция) в области повышенных температур 423–473 К [3–5].

Выбор этих инициаторов обусловлен сугубо практическим интересом — проверить возможность использования CoL_3 в качестве катализатора их разложения в более мягких условиях (в области умеренно-низких температур 353–363 К).

Для оценки инициирующей активности выбранных объектов на первом этапе работы была поставлена задача: изучить кинетику термического разложения ГПК и ТБПБ в модельных растворителях (этилбензол, хлорбензол) в температурном диапазоне 353–363 К, а на втором этапе — исследовать кинетику полимеризации стирола в присутствии ГПК либо ТБПБ и CoL_3 .

Экспериментальная часть

Этилбензол и хлорбензол очищали согласно методикам, описанным в [6]. Очистку технического стирола от ингибитора проводили согласно [7]. Чистоту мономера определяли по показателям преломления и плотности ($n_D^{20} = 1,530$ и $d_4^{20} = 1,066 \text{ г/см}^3$), которые соответствуют литературным данным [8], а также по кинетическим параметрам.

Трет-бутилпербензоат очищали путем вакуумной перегонки при следующих условиях: $T_{\text{кип.}} = 348\text{--}350 \text{ К}$, давление 2 мм рт. ст. Перегнанный трет-бутилпербензоат имел следующие константы: $n_D^{20} = 1,5007$, $d_4^{20} = 1,0632 \text{ г/см}^3$. Содержание основного продукта было определено согласно [9] и составило 96,5%.

Очистка технического гидропероксида кумола была осуществлена в соответствии с [10] и измерены показатель преломления и плотность: $n_D^{20} = 1,5241$ и $d_4^{20} = 1,0623 \text{ г/см}^3$. Чистота используемой фракции гидропероксида кумола, определенная иодометрическим методом, составила 98,6%.

Трис(Н,Н-диэтилдитиокарбамато)кобальт(III) получали взаимодействием диэтилдитиокарбамата натрия с хлоридом кобальта(II) в водном растворе с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол и идентифицировали согласно [11].

Изучение кинетики полимеризации стирола, инициированной индивидуальными инициаторами — ГПК и ТБПБ, а также совместно с CoL_3 проводили дилатометрическим методом при температурах 353 и 363 К до значений конверсии стирола 15–45%.

Глубину полимеризации мономера рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\Delta V}{g(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n})} \cdot 100,$$

где S — глубина полимеризации, %; g — масса мономера в дилатометре, г; d_m , d_n — плотность мономера и полимера при температуре полимеризации; ΔV — контракция полимеризационной системы за определенный промежуток времени.

Скорость полимеризации находили по тангенсу угла наклона кинетической кривой $S = f(\tau)$, т. е. $\Delta S / \Delta \tau$ (%/мин), а затем выражали ее в моль $\text{л}^{-1} \text{ с}^{-1}$ по формуле:

$$W_{\text{пол.}} = \frac{\Delta S}{100 \cdot 60} [M]$$

где $[M]$ — концентрация мономера, моль/л.

Скорость инициирования рассчитывали по формуле:

$$W_{\text{ин.}} = \frac{W_{\text{пол.}}^2}{(K_p / K_o^{1/2})^2 [M]^2},$$

где K_p — константа скорости роста цепи, моль $\text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; K_o — константа скорости обрыва цепи, моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Значение $K_p / K_o^{1/2}$ при температуре опыта заимствовали из [7].

Результаты и их обсуждение

Предварительным опытом было установлено, что заметное разложение ГПК в исследуемом нами температурном диапазоне 353–363 К начинается лишь при введение в реакционную систему CoL_3 .

Кинетическая кривая расходования ГПК в этилбензоле (рис. 1, кривая 1), имеет два участка: на первом участке глубина разложения составляет 41% (в течение ~120 мин), на втором — более 90% (в течение ~80 мин) от исходной концентрации.

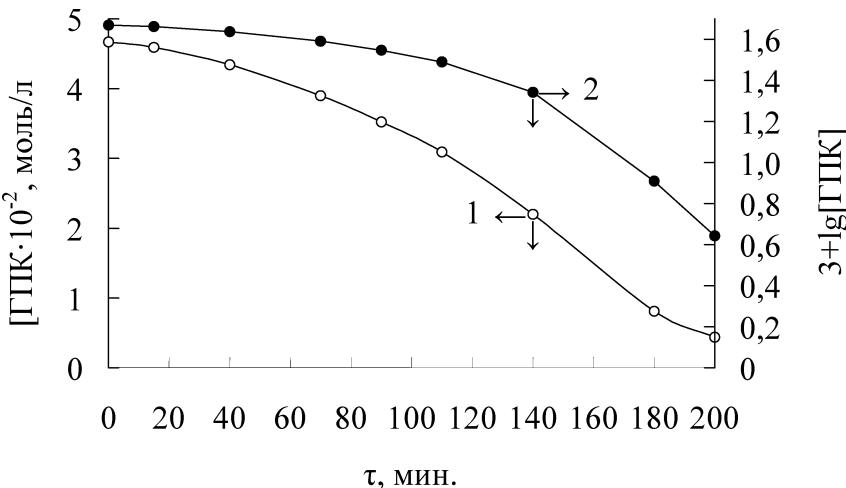


Рис. 1. Кинетическая кривая (1) расходования ГПК в этилбензоле при $T = 353$ К, $[\text{CoL}_3] = 5,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ГПК}] = 5,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

Во время опыта происходит изменение окраски раствора от зеленой к розовой, что свидетельствует об изменении электровалентного состояния кобальта от III к II.

По наклонам полулогарифмической анаморфозы (рис. 1, кривая 2) на этих участках были рассчитаны значения псевдомономолекулярных констант скоростей разложения гидропероксида кумола: $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $K_2 = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Число каталитических циклов ($\Delta[\text{ГПК}]/[\text{CoL}_3]$) составило 38 и 82 соответственно. Полученные результаты согласуются с литературными данными [3] о более высокой каталитической активности кобальта(II) по сравнению с кобальтом(III) в реакциях окисления углеводородов с образованием гидропероксидов.

Обнаруженный экспериментальный факт расходования гидропероксида кумола с различной скоростью в развивающемся процессе его разложения свидетельствует о постепенном накоплении активной формы катализатора. Если бы разложение гидропероксида кумола под влиянием CoL_3 осуществлялось по механизму с внешнесферной передачей электронов, то процесс расходования инициатора начинался бы сразу с высокой скоростью. Следовательно, можно предположить, что взаимодействие CoL_3 с ГПК протекает подобно наблюдаемому нами в реакциях с другими окислителями [12] с образованием активной формы катализатора, которая представляет собой анионный комплекс кобальта(II) с органическим катионом — 3,6-бис(диэтилиминио)-1,2,4,5-тетратрианом. Этот процесс сопровождается восстановлением кобальта(III) в кобальт(II). Наблюдение в ходе разложения гидропероксида кумола изменения зеленой окраски раствора на розовую, характерную для соединений двухвалентного кобальта, может служить тому косвенным подтверждением.

На рис. 2 представлена кинетическая кривая разложения трет-бутилпербензоата в хлорбензоле при температуре 358 К. Из рисунка видно, что расходование ТБПБ не происходит с заметной скоростью до тех пор, пока в реакционной системе отсутствует CoL_3 . При введении в реагент CoL_3 , отмеченном на рисунке значком " \downarrow ", начинается интенсивное разложение трет-бутилпербензоата, сопровождающееся значительным уменьшением концентрации инициатора. Реакция CoL_3 с ТБПБ с течением времени существенно не осложняется процессом дезактивации катализатора, о чем свидетельствует характер кинетической кривой (рис. 2, кривая 2) расходования трет-бутилпербензоата до 60%-ной степени конверсии.

Значение псевдомономолекулярной константы скорости разложения трет-бутилпербензоата в отсутствие CoL_3 , рассчитанное по тангенсу угла зависимости $\lg[\text{ТБПБ}]$ от t , составляет $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, в то время как в присутствии CoL_3 ее значение равно $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, CoL_3 может быть использован также для ускорения разложения термоустойчивых перэфиров в области умеренно низких температур.

На втором этапе исследования была изучена кинетика полимеризации стирола, инициированной индивидуальными гидропероксидами кумола и трет-бутилпербензоатом и системами на их основе с использованием CoL_3 . На рис. 3 представлены кинетические кри-

Инициирующая активность гидропероксида кумола и трет-бутилпербензоата

вые полимеризации стирола, инициированной ГПК без CoL_3 (кривая 1) и ГПК с CoL_3 (кривая 2) при 353 К; на рис. 4 — кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной ТБПБ без CoL_3 (кривая 1) и ТБПБ с CoL_3 (кривая 2) при 363 К.

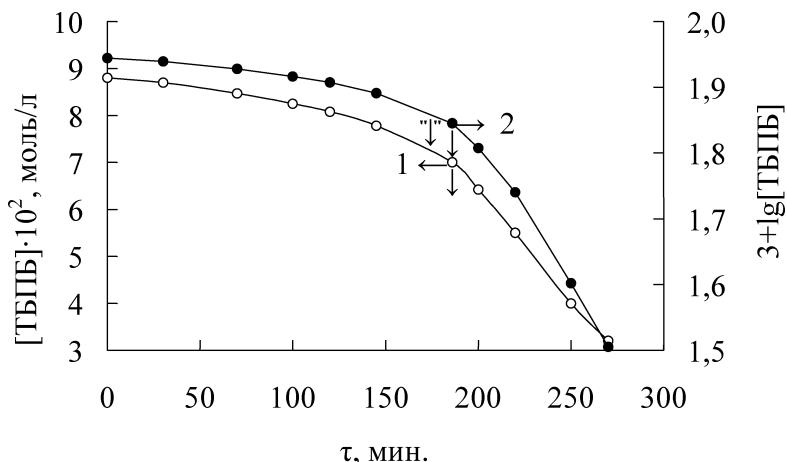


Рис. 2. Кинетическая кривая (1) расходования ТБПБ в хлорбензоле при $T = 358$ К, $[\text{CoL}_3] = 8,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{ТБПБ}] = 8,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

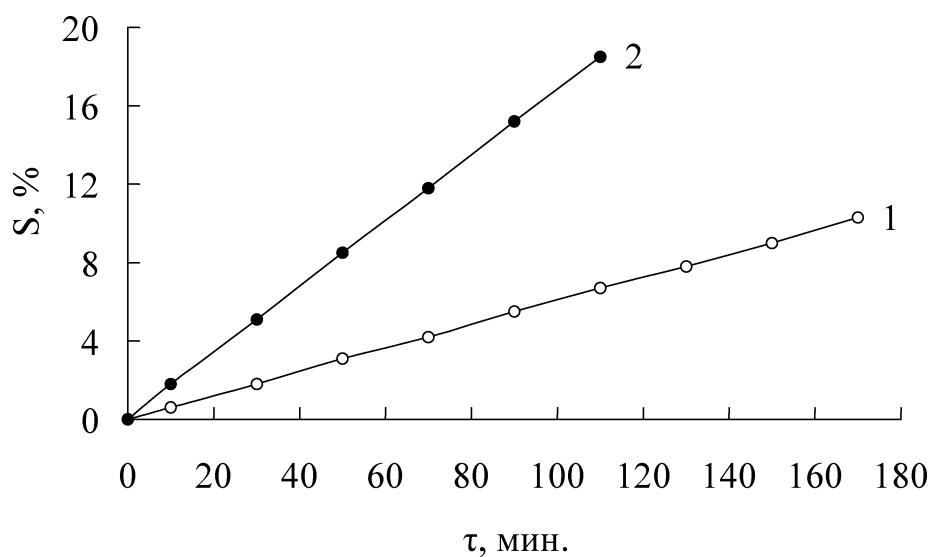


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера в полимер при полимеризации стирола, инициированной ГПК (1) и системой ГПК- CoL_3 (2), при $T = 353$ К, $[\text{ГПК}] = 5,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{CoL}_3] = 5,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л

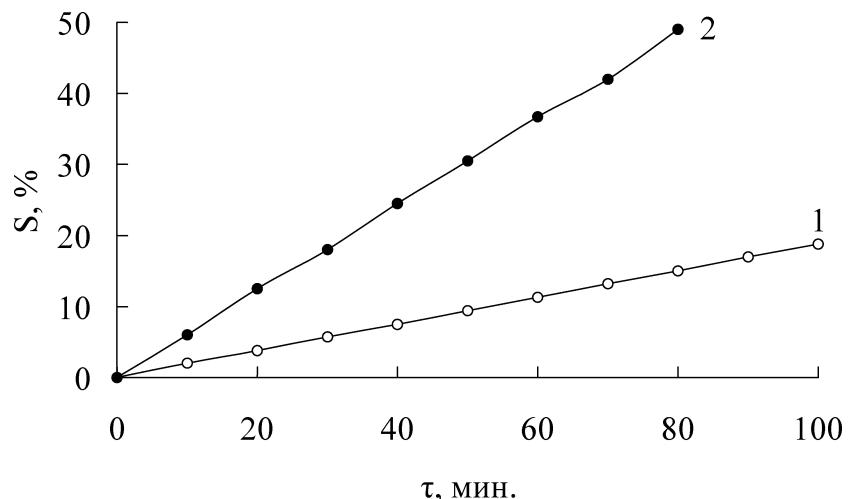


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной системой ТБПБ (1) и системой ТБПБ- CoL_3 (2) при $T = 363$ К,
 $[\text{ТБПБ}] = 8,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{CoL}_3] = 8,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Скорость полимеризации стирола при инициировании ГПК составляет $8,1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, в то время как в присутствии CoL_3 ее значение возрастает примерно в три раза, и составляет $2,3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

Аналогичное влияние оказывает CoL_3 на процесс полимеризации стирола, инициированной ТБПБ: скорость полимеризации стирола в присутствии ТБПБ — $1,04 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, совместно с CoL_3 — $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, т. е. возрастает более чем в четыре раза.

Оценка инициирующей активности индивидуального ТБПБ и совместно с CoL_3 была проведена на основании данных, полученных при изучении температурной зависимости скорости полимеризации стирола. Учитывая рекомбинационный механизм обрыва цепей при полимеризации стирола [13], из скоростей полимеризации были рассчитаны значения скоростей инициирования (таблица).

Таблица
Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной ТБПБ и ТБПБ в присутствии CoL_3 в температурном диапазоне 353–363 К. $[\text{ТБПБ}] = 8,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{CoL}_3] = 8,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л

T, К	Инициирующая система	$W_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$W_{\text{ин}} \cdot 10^7$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	E_A , кДж/моль	
		полимеризация	инициирование		
353	ТБПБ	1,04	1,31	93	118
		2,5	3,97		
363	ТБПБ- CoL_3	4,5	24,6	65,1	61,4
		8,3	43,8		

Инициирующая активность гидропероксида кумола и трет-бутилпербензоата

Сравнительная оценка позволяет однозначно сделать заключение, что присутствие в полимеризационной системе CoL_3 наряду с ТБПБ сопровождается существенным уменьшением энергии активации процесса инициирования от 118 до 61,4 кДж/моль.

Таким образом, проведенное исследование показало, что системы ГПК- CoL_3 и ТБПБ- CoL_3 могут быть использованы как генераторы свободных радикалов для форсирования полимеризации виниловых мономеров в области умеренно низких температур.

Литература

1. Каталитическое влияние три(Н,Н-диметилдитиокарбамато)кобальта (III) на радикалообразование гидропероксида кумола в модельных системах и при полимеризации стирола / П. А. Иванченко, Н. В. Хитрич, Ю. К. Эпимахов, И. И. Сейфулина // Вісник ОНУ. — 2005. — Т. 10, Хімія, № 1. — С. 5–12.
2. Влияние диметилдитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на полимеризацию стирола, инициированную трет-бутилпербензоатом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфулина, Ю. К. Эпимахов, П. А. Иванченко // Журн. прикладн. химии. — 2006. — Т. 79, № 9. — С. 1529–1533.
3. Эммануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 375 с.
4. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. — М.: Химия, 1990. — 286 с.
5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971. — 711 с.
6. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Ридик, Э. Тупс. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
7. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования / Ю. Н. Анисимов, В. И. Галибей, П. А. Иванченко, И. Н. Кириченко, В. И. Олещук, Ю. К. Эпимахов. — К.: Вища школа, 1987. — 160 с.
8. Вацулик П. Химия мономеров: Т. 1. Пер. с чеш. — М.: ИЛ, 1960. — 738 с.
9. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. — М.: Химия, 1978. — 307 с.
10. Карножицкий В. Органические перекиси. — М.: ИЛ, 1960. — 154 с.
11. Хитрич М. В., Сейфулліна І. Й. Синтез та будова три(дитіокарбаматів) кобальту(ІІІ) // Вісник ОНУ. — 2000. — Т. 5, Хімія, № 2. — С. 27–32.
12. Хитрич Н. В., Сейфулліна І. Й. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором и бромом // Коорд. химия. — 2000. — Т. 26, № 11. — С. 848–853.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1966. — 378 с.

**П. О. Іванченко, А. В. Грекова, І. Й. Сейфулліна, М. В. Хитрич,
Ю. К. Епімахов**

Одесський національний університет ім. І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**ІНІЦІЮЧА АКТИВНІСТЬ ГІДРОПЕРОКСИДУ КУМОЛУ
І ТРЕТ-БУТИЛПЕРБЕНЗОАТУ В ПРИСУТНОСТІ
ТРИС(Н,Н-ДІЕТИЛДІТИОКАРБАМАТО)КОБАЛЬТУ(ІІІ)
ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ**

Резюме

Досліджена кінетика каталітичного розкладу гідропероксиду кумолу (ГПК) і трет-бутилпербензоату (ТБПВ) в етилбензолі та хлорбензолі в присутності трис(ді-етилдітиокарбамато)кобальту(ІІІ) (CoL_3) в температурному діапазоні 353–363 К. Розраховані константи швидкостей каталітичного розкладу пероксидів на різних стадіях процесу. Визначені кінетичні параметри полімеризації стиролу, що ініціюється системами ГПК- CoL_3 і ТБПВ- CoL_3 в інтервалі температур 353–363 К: швидкості полімеризації та ініціювання, а також енергії активації цих процесів. Встановлено, що ГПК і ТБПВ при сумісному застосуванні з CoL_3 можуть бути використані як генератори вільних радикалів для форсування полімеризації вінілових мономерів в області помірно низьких температур.

Ключові слова: трис(діетилдітиокарбамато)кобальт(ІІІ), стирол, гідропероксид кумолу, трет-бутилпербензоат, полімеризація.

**P. A. Ivanchenko, A. V. Grekova, I. I. Seifullina, N. V. Khitrich,
Y. K. Epimakhov**

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

INITIATING ACTIVITY OF CUMENE HYDROPEROXIDE AND TERT-BUTYLPERBENZOATE AT PRESENCE OF TRIS(N,N-DIETHYL-DITHIOCARBAMATO)COBALT(III) AT POLYMERIZATION OF STYRENE

Summary

The kinetics of catalytic decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) and tert-butylperbenzoate (TBPB) in ethyl benzene and benzene chloride at presence of triis(N,N-diethyldithiocarbamato)cobalt(III) (CoL_3) is investigated in a temperature range 353–363 K. Rate constants of catalytic decay of peroxides on various stages of process are calculated. Kinetic parameters of styrene polymerization initiated by systems CHP- CoL_3 and TBPB- CoL_3 in temperature range 353–363 K are defined: polymerization and initiation rates and also energy of activation of these processes. It is established, that CHP and TBPB at joint application with CoL_3 may be used as generators of free radicals for speeding up of polymerization vinyl monomers in area of moderately low temperatures.

Keywords: triis(N,N-dimethyldithiocarbamato)cobalt(III), styrene, cumene hydroperoxide, tert-butylperbenzoate, polymerization.

ЗМІСТ

З. І. Жиліна, Ю. В. Ішков, Г. М. Кириченко, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа	
Кон'югація мезо-заміщених порфіринів з амінокислотами	57
О. Д. Андріянов, І. О. Кузнецова, В. П. Петросян	
Термодинамічні чинники та електрокаталітична активність потрійних сплавів Ni-Ti-Cd	63
І. І. Романовська, В. Є. Кузьмін, О. В. Осійчук, Є. Н. Муратов, А. Г. Артеменко, С. А. Андронаті	
QSPR аналіз реакційної здатності субстратів пероксидази	69
М. И. Гавриленко, С. В. Курандо	
Добування в апараті колонного типу газо-повітряних сумішей, що містять SO ₂	78
М. В. Умінський, І. П. Колесникова, А. В. Колесников	
Вугілля з введеними металами як каталізатор електровідновлення кисню	86
В. Л. Малиновський, Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, З. І. Жиліна	
Новий метод введення формільної групи в мезо-тетра-(арил-, гетерил)порфірини	92
О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, А. Г. Ковальова	
Сорбція елементів, що легко гідролізуються, гідратованними оксидами силіцію (IV), стануму (IV) та титану (IV)	97
Інформація для авторів	111

СОДЕРЖАНИЕ

З. И. Жилина, Ю. В. Ишков, А. М. Кириченко, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа	
Конъюгация мезо-замещенных порфиринов с аминокислотами	57
А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова, В. П. Петросян	
Термодинамические факторы и электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Cd	63
И. И. Романовская, В. Е. Кузьмин, О. В. Осейчук, Е. Н. Муратов, А. Г. Артеменко, С. А. Андронати	
QSPR анализ реакционной способности субстратов пероксидазы	69
М. И. Гавриленко, С. В. Курандо	
Получение в аппарате колонного типа газо-воздушных смесей, содержащих SO ₂	78
М. В. Уминский, И. П. Колесникова, А. В. Колесников	
Уголь с введенными металлами как катализатор электровосстановления кислорода	86
В. Л. Малиновский, Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, З. И. Жилина	
Новый метод введения формильной группы в мезо-тетра-(арил-, гетерил)порфирины	92
А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, А. Г. Ковалева	
Сорбция легкогидролизующихся элементов гидратированными оксидами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV)	97
Информация для авторов	111

УДК 547.979.733

**З. І. Жиліна, Ю. В. Ішков, Г. М. Кириченко, С. В. Водзінський,
О. В. Мазепа**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія
синтезу лікарських препаратів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна. E-mail: zhilina@paco.net

КОН'ЮГАЦІЯ мезо-ЗАМІЩЕНИХ ПОРФІРИНІВ З АМІНОКИСЛОТАМИ

Конденсацією амінопохідних мезо-заміщених порфіринів з α -аланіном та α -проліном отримані кон'югати порфіринів з зазначеними амінокислотами. Іх склад та будова доведені за допомогою фізико-хімічних методів аналізу.

Ключові слова: порфірин, металокомплекс, аланін, пролін, реакція.

Кон'югація мезо-заміщених порфіринів з ендогенними молекулами, такими як амінокислоти, пептиди, цукри, а також з іншими біологічно активними сполуками може полегшити зв'язування порфіринів з рецепторами клітин. Тим самим кон'югати можуть конкурувати з ендогенними сполуками за рецептори, блокування яких похідними порфіринів буде приводити до порушення нормального метаболізму клітин патогенних мікроорганізмів та пухлин. Крім того кон'югати будуть легше пронікати крізь біологічні мембрани та зв'язуватись з біологічно важливими елементами цих клітин, що призведе до загибелі останніх.

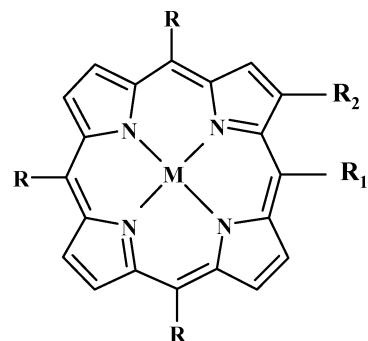
Одним з шляхів розв'язання цієї задачі є використання порфірінових кон'югатів з амінами, амінокислотами, поліпептидами та цукрами. Способи зв'язування тетрапрольних макроциклів з біомолекулами можуть бути різними: або асоціати з нуклеїновими кислотами катіонних гетерилпорфіринів, або ковалентний зв'язок за рахунок активних функціональних груп найбільш доступних арил(гетерил)-порфіринів. Останній спосіб кон'югації більш привабливий, оскільки ковалентно зв'язані сполуки більш стабільні [1].

В цій роботі ми повідомляємо про синтез та фізико-хімічні властивості порфіринів на підставі 5-(4-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірина (І), 2-аміно-5,10,15,20-тетра(6-хіолініл)порфірина, та, відповідно, їх мідних комплексів (ІІ) і (ІІІ), які містять залишки α -аланіна та α -проліна з метою створення на їх основі імунотропних сполук.

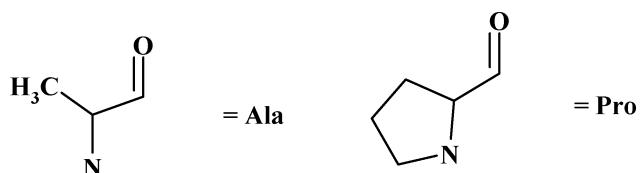
Дициклогексилкарбодіїмід був використаний нами як агент, що сприяє конденсації, а у якості захисту амінної функції вибрана карбобензокси-група.

Спочатку ми здійснили реакцію взаємодії 5-(4-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірина з N-карбобензоксиленіл- α -аланіном в прису-

тності дициклогексил-карбодіїміда та отримали продукт ковалентного зв'язування (V) з досить високим виходом 87.5%.



I - XI



- I. M = 2H, R = Ph, R₁ = 4-NH₂-Ph, R₂ = H;
- II. M = 2H, R = R₁ = 6-хинолинил, R₂ = NH₂;
- III. M = Cu, R = Ph, R₁ = 4-NH₂-Ph, R₂ = H;
- IV. M = Cu, R = R₁ = 6-хинолинил, R₂ = NH₂;
- V. M = 2H, R = Ph, R₁ = 4-Ph-NH-Ala-COO-CH₂-Ph, R₂ = H;
- VI. M = 2H, R = Ph, R₁ = 4-Ph-NH-Pro-COO-CH₂-Ph, R₂ = H;
- VII. M = Cu, R = Ph, R₁ = 4-Ph-NH-Ala-COO-CH₂-Ph, R₂ = H;
- VIII. M = Cu, R = Ph, R₁ = 4-Ph-NH-Pro-COO-CH₂-Ph, R₂ = H;
- IX. M = 2H, R = R₁ = 6-хинолинил, R₂ = NH-Pro-COO-CH₂-Ph;
- X. M = Cu, R = R₁ = 6-хинолинил, R₂ = NH-Pro-COO-CH₂-Ph;
- XI. M = Cu, R = R₁ = 6-хинолинил, 4-Ph-NH-Ala-COO-CH₂-Ph.

Реакцію проводили в хлористому метилені при кімнатній температурі протягом 2–3 годин, контролюючи її перебіг за допомогою ТШХ. Обробку реакційної суміші проводили у такий спосіб: спочатку відфільтровували дициклогексилсечовину, яка утворюється в цій реакції, фільтрат послідовно промивали розчином соди та водою, розчинник упарювали, а залишок хроматографували на колонці з силікагелем. Елюювали спочатку хлороформом для видалення вихідних порфіринів (I–IV), а потім сумішшю хлороформ-ацетон, 10:1 вимивали продукти (V–XI).

Кон'югація мезо-заміщених порфіринів з амінокислотами

Слід зауважити, що реакція взаємодії комплексів (III) та (IV) з N-захищеним проліном перебігає з утворенням кон'югатів з кращими виходами, крім того реакція амінопохідних (III) та (IV) з проліном потребує значно більше часу та додавання декількох краплин тріетиламіну.

Склад отриманих продуктів кон'югації доводили за допомогою елементного аналізу, належність до класу порфіринових сполук — електронними спектрами поглинання, особливості молекулярної будови — спектрами ПМР, а розраховану молекулярну масу — за допомогою FAB мас-спектрометрії.

Експериментальна частина

Спектри ПМР були виміряні на спектрометрі DPX-300 фірми "Brucker" з робочою частотою 300,13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FAB записані на приборі VC 7070 EQ. Десорбція іонів здійснювалась пучком атомів ксенона з енергією 8 kV з матриці, яка є розчином дослідженої сполуки у 3-нітробензиловому спирті. Електронні спектри поглинання записані на спектрофото-метрі Specord M-40 в CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТШХ здійснювали на пластинах Silufol UV-254. Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100. Сполуки 5-(4-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірин (I) та 2-аміно-5,10,15,20-тетра(6-хінолініл)порфірин (II) отримували як описано у роботах [2–4], а їх мідні комплекси (III, IV) — у роботі [5], елементний аналіз здійснювали в умовах, описаних в роботі [6].

5[4-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -аланін)амінофеніл]-10,15,20-трифенілпорфірин (V). Розчин 0.2 г ($9.0 \cdot 10^{-4}$ моль) бензилоксикарбоніл- α -аланіна, 0.2 г ($3.2 \cdot 10^{-4}$ моль) 5-(4-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірина (I) та 0.18 г ($8.7 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда в 60 мл хлороформа перемішували при кімнатній температурі протягом 2 годин. Дициклогексилсечовину, яка випадала з розчину, відфільтровували, реакційну суміш послідовно промивали 5% розчином соди (2×60 мл) та водой. Хлороформний шар віddіляли, сушили Na_2SO_4 та розчинник упарювали. Залишок хроматографували на силікагелі, використовуючи хлороформ для елюювання вихідного порфірина (I), а потім суміш хлороформ-ацетон, 10:1 для кон'югата (V). Вихід 0.21 г (87.5%). R_f 0.31 (ацетон-гексан, 1:2). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.78 м (8Н, β -прол.), 8.16 м (8Н, о-феніл.), 8.25 м, 7.72 м (11Н, м-, п-феніл.), 7.63 с (5Н, бензил.), 3.96 уш. с., 3.79 уш. с. (2Н, NH), 3.69 с (2Н, CH_2), 2.64 м (1Н, CH), 1.59 д (3Н, CH_3), -2.68 уш. с (2Н, NH-внутр.). Електронний спектр поглинання (CHCl_3), λ_{\max} (lg ε), нм: 420 (5.14), 518 (4.18), 547 (3.75), 588 (3.62), 648 (3.27). Мас-спектр, m/z : (M^+) 835, $M_{\text{позр}}$ 836.35. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 79.00, H 5.20, N 10.00. Формула $\text{C}_{55}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{O}_3$. Розраховано, %: C 79.04, H 5.15, N 10.06.

5[4-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -пролін)амінофеніл]-10,15,20-трифенілпорфі-рин (VI). Отримували аналогічно сполуці (V) з 0.14 г ($2.2 \cdot 10^{-4}$ моль) сполуки (I), 0.14 г ($5.8 \cdot 10^{-4}$ моль) N-бензилоксика-

рбоніл- α -проліна та 0.126 г ($6.1 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда у 60 мл хлороформа. Вихід 0.13 г (68.42%). R_f 0.30 (ацетон-гексан, 1:2). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.80 м (8Н, β -пірол.), 8.14 м (8Н, о-феніл.), 7.71 м (11Н, м-, п-феніл.), 7.62 м (5Н, бензил), 3.84 уш. с (1Н, NH), 3.65 с (2Н, CH₂), 2.62 м, 2.17 м (7Н, пролін), -2.64 уш. с. (NH, центр.). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 420 (5.22), 516 (4.37), 551 (3.81), 590 (3.57), 646 (3.33). Мас-спектр, m/z: (M⁺) 860, M_{пoзр} 861.38. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 79.28, H 5.60, N 9.40. Формула C₅₇H₄₄N₆O₃. Розраховано, %: C 79.59, H 5.12, N 9.76.

5[4-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -аланін)амінофеніл]-10,15,20-трифенілпорфінатомідь (VII). Отримували аналогічно кон'югату (V) з 0.2 г ($2.9 \cdot 10^{-4}$ моль) мідного комплексу (III), 0.2 г ($9.0 \cdot 10^{-4}$ моль) N-бензилоксикарбоніл- α -аланіна та 0.18 г ($8.7 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда у 60 мл хлороформа. Вихід 0.2 г (77.2%). R_f 0.32 (ацетон-гексан, 1:2). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 416 (5.60), 548 (4.28), 577 пл (3.21). Мас-спектр, m/z: (M⁺) 896, M_{пoзр} 897.87. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 79.00, H 5.00, N 9.00. Формула C₅₅H₄₁CuN₆O₃. Розраховано, %: C 79.59, H 4.57, N 9.36.

5[4-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -пролін)амінофеніл]-10,15,20-трифенілпорфінатомідь (VIII). Отримували аналогічно сполуці (V) з 0.14 г ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль) мідного комплекса (III), 0.14 г ($6.1 \cdot 10^{-4}$ моль) N-бензилоксикарбоніл- α -проліна та 0.126 г ($6.1 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда у 60 мл хлороформа. Вихід 0.18 г (96.3%). R_f 0.56 (ацетон-гексан, 1:2). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 416 (5.60), 540 (4.10), 570 пл (3.00). Мас-спектр, m/z: (M⁺) 922, M_{пoзр} 922.90. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 74.40, H 4.50, N 9.21. Формула C₅₇H₄₂CuN₆O₃. Розраховано, %: C 74.19, H 4.56, N 9.11.

2-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -пролін)-аміно-5,10,15,20-тетра-(6-хінолініл)-порфірин (IX). Отримували аналогічно сполуці (V) з 0.05 г ($6.1 \cdot 10^{-5}$ моль) 2-аміно-5,10,15,20-тетра-(6-хінолініл)порфірина (II), 0.05 г ($2.2 \cdot 10^{-4}$ моль) N-бензилоксикарбоніл- α -проліна та 0.041 г ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда у 30 мл хлороформа. Вихід 0.03 г (50%). R_f 0.30 (хлороформ-ацетон-метанол, 5:1:0.3). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.18 м (4Н, 2-хінолін.), 8.81 м, 8.64 м, 8.47 м (22Н, 7,8,12,13,17,18-пірол, 4,5,7,8-хінолін.), 7.65 м (10Н, 3-пірол, 3-хінолін, феніл), 3.71 с (2Н, CH₂-бензільн.), 3.82 уш. с (1Н, NH), 2.62 м, 2.17 м (7Н, пролін), -2.45 уш. с. (NH, центр.). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 421 (5.0), 520 (4.14), 550 (3.88), 600 (3.61), 648 (3.35). Мас-спектр, m/z: (M⁺) 1065, M_{пoзр} 1065.21. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 77.50, H 5.00, N 13.00. Формула C₆₉H₄₈N₁₀O₃. Розраховано, %: C 77.82, H 4.51, N 13.16.

2-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -пролін)-аміно-5,10,15,20-тетра-(6-хінолініл)-порфінатомідь (X). Отримували аналогічно сполуці (V) з 0.1 г ($1.1 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-аміно-5,10,15,20-тетра-(6-хінолініл)порфінатоміді (IV), 0.1 г ($4.2 \cdot 10^{-4}$ моль) N-бензилоксикарбоніл- α -проліна

та 0.082 г ($4.0 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда у 40 мл хлороформа. Нагрівали 7 годин. Вихід 0.065 г (52%). R_f 0.36 (хлороформ-ацетон-метанол, 5:1:0.3). Електронний спектр поглинання (CHCl_3), λ_{\max} ($\lg \epsilon$), нм: 425 (4.97), 540 (4.02), 580 (3.22). Мас-спектр, m/z : (M^+) 1126, $M_{\text{розр}}$ 1126.73. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 73.50, H 4.30, N 12.20. Формула $\text{C}_{69}\text{H}_{46}\text{CuN}_{10}\text{O}_3$. Розраховано, %: C 73.53, H 4.08, N 12.43.

2-N(N'-бензилоксикарбоніл- α -аланін)-аміно-5,10,15,20-тетра-(6-хінолініл)-порфінатомід (XI). Отримували аналогічно сполуці (V) з 0.1 г ($1.1 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-аміно-5,10,15,20-тетра-(6-хінолініл)порфінатоміді (II), 0.1 г ($4.5 \cdot 10^{-4}$ моль) N-бензилоксикарбоніл- α -аланіна та 0.09 г ($4.4 \cdot 10^{-4}$ моль) дициклогексилкарбодііміда у 70 мл хлороформа. Нагрівали 2–3 години. Вихід 0.060 г (48.7%). R_f 0.46 (хлороформ-ацетон-метанол, 5:1:0.3). Електронний спектр поглинання (CHCl_3), λ_{\max} ($\lg \epsilon$), нм: 422 (5.06), 543 (4.11), 582(3.34). Мас-спектр, m/z : (M^+) 1100, $M_{\text{розр}}$ 1100.69. Елементний аналіз. Знайдено, %: C 73.00, H 4.50, N 12.52. Формула $\text{C}_{67}\text{H}_{44}\text{CuN}_{10}\text{O}_3$. Розраховано, %: C 73.00, H 4.00, N 12.72.

Література

1. Комплексы порфиринов с нуклеиновыми кислотами типа гость-хозяин: каналы деактивации энергии электронного возбуждения порфиринов и взаимодействие с молекулярным кислородом / Б. М. Джагаров, Н. Н. Крук, В. С. Чирвоный, В. А. Галиевский, П. И. Турпен // В кн.: Успехи химии порфиринов Т. 2. — СПб.: НИИ Химии СпбГУ. — 1999. — С. 50–69.
2. Порфирины и их производные. XX. Синтез и свойства 2-нитро-5,10,15,20-тетрагетеропирропорфиринов / С. В. Водзинский, В. Л. Малиновский, Ю. В. Ишков, З. И. Жилина, А. М. Кириченко // Журн. Органич. Химии. — 1998. — Т. 34, № 6. — С. 933–936.
3. Synthesis and reaction of meso-(p-nitrophenyl)porphyrins / R. Luguya, L. Jaquinod, F. R. Froncerek, M. G. H. Vicente, K. M. Smith // Tetrahedron. — 2004. — Vol. 60. — P. 2757–2763.
4. Hombrecher H. K., Cherdau V. M., Ohm S. Sythesis and electrochemical investigation of β -alkyloxy substituted meso-tetraphenylporphyrins. — 1993. — Vol. 49, N 38. — P. 8569–8578.
5. Rothemund P., Menotti A. R. Porphyrin Studies. IV. The synthesis of a,b,g, d-tetraphenylporphyrine // J. Amer. Chem. Soc. — 1941. — Vol. 41, N 1. — P. 267–270.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, — 1967. — 208 с.

**З. И. Жилина, Ю. В. Ишков, А. М. Кириченко, С. В. Водзинский,
А. В. Мазепа**

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

**КОНЬЮГАЦИЯ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ
С АМИНОКИСЛОТАМИ**

Резюме

Конденсацией аминопроизводных мезо-замещенных порфиринов с α -аланином и α -пролином получены конъюгаты порфиринов с этими аминокислотами. Их состав и строение доказаны при помощи физико-химических методов анализа.

Ключевые слова: порфирин, металлокомплекс, аланин, пролин, реакция.

**Z. I. Zhilina, Yu. V. Ishkov, A. M. Kirichenko, S. V. Vodzinskii,
A. V. Mazepa**

Odessa National University, Research Laboratory of drug design,
Dvoryanskaja Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine,

**CONJUGATION OF MESO-SUBSTITUTED PORPHYRINS WITH
AMINOACIDS**

Summary

The conjugates of meso-substituted porphyrins with α -alanine, and α -proline were obtained by condensation of aminoderivatives of meso-substituted porphyrins with these aminoacids. The structures of conjugates were proved by various physico-chemical analyses.

Keywords: porphyrin, metallocomplex, alanine, proline, reaction.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова, В. П. ПетросянОдесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра неорганической и общей химии,
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Ti-Cd

Показано влияние энталпийного, энтропийного факторов, изменения энергии Гиббса, а также электронного строения Ni, Ti и Cd на электрокатализическую активность тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Cd. Установлено, что наличие максимума электрокатализической активности сплавов Ni-Ti-Cd при изменении содержания кадмия обусловлено противоположным действием энталпийного, энтропийного и электронного факторов.

Ключевые слова: сплавы Ni-Ti-Cd, электрокатализическая активность, энталпийный фактор, энтропийный фактор, энергия Гиббса, электронный фактор.

Цель работы — установление влияния термодинамических факторов (энтропии образования никеля, титана и кадмия, энталпии образования NiO, TiO₂ и CdO и их энергии Гиббса) на электрокатализическую активность тройных дисперсных сплавов никель-титан-кадмий в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Ti-Cd были получены по методике [1]. Введение титана в тройной сплав стабилизирует кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи титана в его кристаллической решетке больше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетке никеля [2]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, а титан и кадмий — гексагональную (ГЕК). Вследствие этого кадмий и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности. Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных процентов, а кадмий — в гораздо большем интервале концентраций: до 0,3265 мольных % [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 массовых %), а содержание кадмия варьировали от 5 до 30 масс. %.

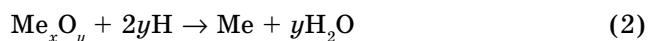
Сплавы никель-титан-кадмий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Опыты проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора

в ячейке составлял 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивался магнитной мешалкой. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-рутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрохимическую активность этих сплавов (табл. 1).

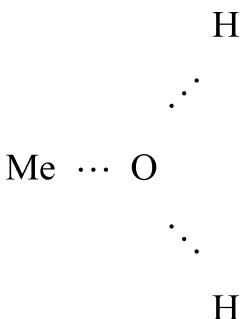
Таблица 1
**Электрохимическая активность тройных сплавов Ni-Ti-Cd
 в зависимости от содержания кадмия**

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание кадмия в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	210	310	230	110	90	70

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [5]. Процесс катализа реакции: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ на поверхности металла можно рассматривать в общем случае следующим образом:



При барботаже воздуха через суспензионный кислородный полуматериал на поверхности катализатора образуются оксиды, а при катодной поляризации на рабочем платиновом электроде выделяется водород, который восстанавливает поверхностные оксиды с образованием металла и воды. Таким образом, Me можно рассматривать как переносчик кислорода на водород по реакциям (1) и (2). При этом должен образовываться промежуточный активированный комплекс:



Сравнивая физические характеристики никеля, титана и кадмия, следует отметить, что кадмий по некоторым параметрам близок к титану (тип кристаллической решетки, параметр решетки "а", атомный радиус) и существенно отличается от никеля [6, 7] (табл. 2).

Таблица 2
Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-Cd

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации эВ	Электроотрицательность по Полингу	Работа выхода эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	4,50
Ti	ГЕК	0,295	0,146	6,820	1,5	3,95
Cd	ГЕК	0,298	0,156	8,994	1,7	4,10

Поэтому введение его в тройной сплав усиливает дефектность кристаллической структуры никеля, обусловленную наличием титана, повышает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует увеличению их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава.

Среди металлов, входящих в состав сплава, кадмий имеет наибольшую стандартную энтропию образования [6]:

$$S_f^\circ(Ni) = 29,86, S_f^\circ(Ti) = 30,66, S_f^\circ(Cd) = 51,76 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

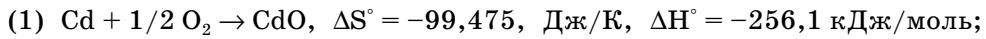
Из-за чего при добавлении кадмия в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие этого тройная система становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS° , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):



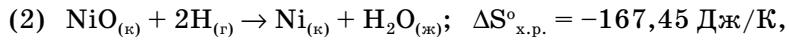
$$\Delta G^\circ = -211,597 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G^\circ = -887,73 \text{ кДж/моль};$$



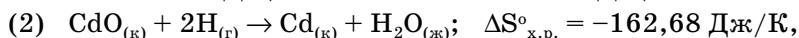
$$\Delta G^\circ = -226,456 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H^\circ = -481,94 \text{ кДж/моль}; \Delta G^\circ = -432,04 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H^\circ = -499,38 \text{ кДж/моль}; \Delta G^\circ = -398,26 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H^\circ = -465,54 \text{ кДж/моль}; \Delta G^\circ = -417,06 \text{ кДж/моль}.$$

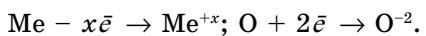
Из приведенных данных следует, что энтропийный фактор способствует реакции (1) с участием Ni и Cd (наблюдается наимень-

шая убыль энтропии в случае никеля и незначительно больше в случае кадмия). По изменению энтропии реакция (2) наиболее благоприятна с участием с участием Cd и Ni.

Энтальпийный фактор благоприятствует протеканию реакций (1) и (2) с участием Ti (наибольшее значение изменения энталпии по абсолютной величине в случае титана).

Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что энталпийный фактор вносит больший вклад в пользу образования оксида титана (наименьшее значение энергии Гиббса в реакциях (1) в случае TiO_2). Но в реакциях (2) энтропийный фактор не благоприятствуют образованию титана из его оксида, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наибольшее значение ΔG° реакции образования Ti). По изменению энергии Гиббса ΔG° в реакциях (2) наиболее термодинамически возможна реакция с участием никеля, а также кадмия (довольно близкие значения ΔG°). Что касается реакций (1) с участием кадмия изменение энергии Гиббса ΔG° показывает, что она менее термодинамически возможна, чем в случае титана, но более вероятна, чем в случае никеля. Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при небольших концентрациях кадмия, так как реакция (2) наименее термодинамически возможна с участием кадмия, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Наличие максимума электрокаталитической активности сплавов при изменении содержания кадмия обусловлено не только энталпийным и энтропийным факторами, но и электронным строением атомов, образующих сплав. В реакции (1) металл поставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Ti, Cd, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы титана: титан имеет наименьшее значение энергии ионизации (см. таблицу 2).

В реакции (2) металл, связанный в оксид, забирает электроны, способствуя образованию воды и свободного металла:



В этом случае главную роль играют атомы никеля, у которого наибольшее значение электроотрицательности по сравнению с Ti и Cd (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания кадмия в сплаве тормозит протекание реакции (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, с увеличением содержания кадмия в тройном сплаве (при постоянной концентрации титана) энталпийный фактор способствует ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2). При увеличении концентрации кадмия в сплаве энтропийный фактор замедляет реакцию (1), но ускоряет реакцию (2), но его вклад менее существенный в реакции (2), о чем свидетельствуют

значения энергии Гиббса. Электронный фактор тормозит протекание реакции (1) и (2) с повышением содержания кадмия в сплаве. В результате этого максимальное значение электрокаталитической активности сплава достигается при небольшой концентрации кадмия, равной 10 масс. %.

Литература

1. А. с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первий Э. Н., Андреянов А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Опубл. 15.06.92.
2. Соколовская Е. М. Общая химия. — М: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
3. Бараш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
4. Легенченко И. А., Первий Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
5. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
6. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.
7. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

О. Д. Андріянов, І. О. Кузнецова, В. П. Петросян

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ Ni-Ti-Cd

Резюме

Показано вплив ентальпійного, ентропійного факторів, зміни енергії Гіббса, а також електронної будові Ni, Ti і Cd на електрокаталітичну активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Ti-Cd. Встановлено, що наявність максимуму електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-Cd при зміні вмісту кадмію зумовлене протилежною дією ентальпійного, ентропійного та електронного чинників.

Ключові слова: сплави Ni-Ti-Cd, електрокаталітична активність, ентальпійний чинник, ентропійний чинник, енергія Гіббса, електронний чинник.

A. D. Andriyanov, I. A. Kuznyetsova, V. P. Petrosyan

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Inorganic and General Chemistry,
Kanatna St., 112, Odessa, 65039 Ukraine

THE THERMODYNAMIC FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE Ni-Ti-Cd ALLOYS

Summary

The effect of the enthalpy and entropy factors, Gibbs energy and also electronic structure of Ni, Ti, Cd on the electrocatalytic activity of the triple dispersed Ni-Ti-Cd alloys is shown. It is established, that the presence of the maximum of the electrocatalytic activity of Ni-Ti-Cd alloys at the variation of the contents of Cd is caused by opposite action of the enthalpy, entropy and electronic factors.

Keywords: alloys Ni-Ti-Cd, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.

УДК 577.152.1:541.6

**И. И. Романовская, В. Е. Кузьмин, О. В. Осейчук, Е. Н. Муратов,
А. Г. Артеменко, С. А. Андронати**
Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

QSPR АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СУБСТРАТОВ ПЕРОКСИДАЗЫ

Проведен QSPR¹ анализ реакционной способности производных фенола в реакциях окисления, катализируемых ПОХ². С помощью методов множественной линейной регрессии и PLS³ получены статистические модели, достаточно адекватно описывающие реакционную способность замещенных фенолов с использованием электронных параметров молекул, их липофильности, рефракции и параметров формы. Полученные модели позволяют с достаточной надежностью прогнозировать реакционную способность новых фенольных субстратов.

Ключевые слова: QSPR анализ, PLS, MLR, фенольные субстраты, пероксидаза хрена, компьютерное прогнозирование.

Одним из ферментов, широко используемых в химической энзимологии, биохимическом анализе, иммуноанализе, в медицинской практике, а также в биотехнологии для очистки сточных вод от фенольных соединений, является пероксидаза из корней хрена [1, 2].

Пероксидаза (КФ 1.11.1.7) — кальций содержащий гемогликопротеид, простетическая группа которого представлена протогемом (протопорфирином). Фермент катализирует реакции пероксидазного окисления субстратов и характеризуется высокой специфичностью по отношению к акцептору водорода — пероксиду водорода, и низкой специфичностью относительно субстрата — донора водорода (нафтолы, 4-гидроксицифенил, гидрохинон, гвяжкол, ароматические амины и др.) [3, 4].

Пероксидазное окисление фенолов — это трехстадийная циклическая реакция, в ходе которой сначала ПОХ окисляется пероксидом водорода, а затем восстанавливается в двух последовательных стадиях одноэлектронного переноса. Что касается субстрата, потеря 1 электрона сопровождается потерей протона, что ведет к образованию радикала. Радикалы окисленных фенолов полимеризуются в конечный продукт.

Данные исследований [5, 6] посвящены поиску связи между структурой фенольного соединения и степенью его биоконверсии в реакциях окисления, катализируемых пероксидазой. Например,

¹ QSPR — Quantitative Structure Property Relationship.

² ПОХ — Пероксидаза хрена.

³ PLS — Partial Least Squares.

электронодонорные заместители в ароматическом кольце субстрата, в отличие от электроноакцепторных, в большей степени способствуют ферментативной конверсии. Данный эффект связан с тем, что чем выше электронодонорные свойства заместителя фенола, тем больше электронная плотность переносится к железу гемина и на его порфириновый цикл при образовании пероксидазой фермент-субстратного комплекса, что приводит к увеличению активности фермента в процессах периферического переноса электрона в реакциях радикальной полимеризации.

Известны работы [7, 8], описывающие результаты QSPR анализа (однопараметрическая линейная регрессия, основанная на оценке энергии высшей занятой молекулярной орбитали — HOMO), позволяющие на небольшой выборке субстратов пероксидазы (фенол, *n*-хлорфенол, резорцин, *m*-, *n*-крезолы, *n*-гидроксибензойная кислота, *n*-метоксифенол, *n*-гидроксибензальдегид) прогнозировать относительные изменения суммарной скорости их трансформации.

В работе [9] изучали зависимость степени биоконверсии фенолов от их структуры, которая описывалась регрессионным уравнением с использованием в качестве структурных дескрипторов энергий HOMO⁴ и LUMO⁵ субстратов. Однако с использованием этих параметров не удалось получить адекватное статистическое уравнение для таких кинетических характеристик реакции пероксидазного окисления производных фенола, как ее максимальная скорость (V_{max}) и обратная константа Михаэлиса (KM^{-1}) — показатель средства фенолов к ферменту.

Поэтому в настоящей работе был проведен анализ количественной связи (QSPR) между структурой фенолов и их реакционной способностью (V_{max} , KM^{-1}), на основе расширенного набора структурных параметров, описывающих форму молекулы фенольного соединения (моменты инерции), ее электронную структуру (E_{HOMO} , E_{LUMO} , парциальный заряд фенольного атома кислорода, суммарная электроприятельность атомов, дипольный момент), молекулярную рефракцию и липофильность. Также был осуществлен прогноз реакционной способности для интересующих нас соединений, для которых отсутствует соответствующая экспериментальная информация.

Экспериментальная часть

В работе использовали пероксидазу хрена со спектральным показателем чистоты RZ (A_{403}/A_{278}) = 2,7 производства "Reanal" (Венгрия).

Концентрацию пероксидазы и пероксида водорода определяли спектрофотометрически, используя молярные коэффициенты поглощения ϵ 102000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ при 403 нм и ϵ 72,4 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ при 230 нм, соответственно.

Активность пероксидазы определяли при 20°C в 0,01 моль/дм³ фосфатном буферном растворе (pH 6,0) объемом 0,6 см³, добавляя

⁴ HOMO — Highest Occupied Molecular Orbital.

⁵ LUMO — Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

QSPR анализ реакционной способности субстратов пероксидазы

0,8 см³ раствора фермента, 0,8 см³ 10%-ного водного раствора пирогаллола и 0,6 см³ 2%-ного раствора пероксида водорода. Через 20 с определяли количество образовавшегося пурпурогаллина, используя ε 2470 М⁻¹·см⁻¹ при λ 429 нм [10].

За единицу пероксидазной активности принимали количество фермента, катализирующего образование 1 мг пурпурогаллина за 20 с при pH 6,0 и 20°C.

Реакцию окисления фенолов (0,075–2,4 мМ) пероксидом водорода (0,01–0,8 мМ) проводили при 30°C в среде 0,01 М Na-фосфатного буферного раствора (рН 7,0) при концентрации пероксидазы хрена 25–75 нМ. Окисление фенола, *o*-, *m* — гидроксиленолов, *o*-, *m*-, *n*-хлорфенолов, пентахлорфенола, *o*-, *m*-, *n*-крезолов, α-нафтоля регистрировали по убыли их концентрации 4-аминоантимириновым методом, а гидрохинона и 2,4,6-трихлорфенола, — используя соответствующие коэффициенты молярной экстинкции, согласно [11].

Кинетические параметры (максимальную скорость реакции V_{max} и константу Михаэлиса K_M) находили, используя преобразование Хейнса с помощью метода наименьших квадратов [12].

Объектами исследования являлось 41 соединение (рис. 1). В качестве целевых параметров QSPR анализа были использованы величины, характеризующие максимальную скорость (V_{max}, ммоль/мг/мин) реакции пероксидазного окисления производных фенола и их сродство к ферменту — обратная константа Михаэлиса (КМ⁻¹). Обучающую выборку составили соединения 1–13, а для соединений 14–41 был выполнен прогноз целевых параметров.

Расчеты энергий граничных орбиталей фенолов были проведены полуэмпирическим методом РМЗ [13]. Другие параметры, отражающие электронную структуру молекулы, были рассчитаны с использованием метода выравнивания электроотрицательностей Джолли-Перри [14].

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований методом пошаговой множественной линейной регрессии MLR [15] были построены уравнения для обратной константы Михаэлиса:

$$K_M^{-1} = 7,2 + 1,6 \operatorname{Log} P - 0,2 EN \quad (1)$$

где Log P — липофильность молекулы, EN — сумма электроотрицательностей атомов молекулы.

Статистические характеристики полученной модели следующие: коэффициент детерминации R² = 0,82; коэффициент детерминации, вычисленный в условиях скользящего контроля Q² = 0,74; стандартная ошибка предсказания SEP = 0,86. Вклады в изменение исследуемого свойства: Log P — 65%, EN — 35%.

Для константы скорости:

$$V_{\max} = -0,16 + 0,02 Rf - 0,16 \operatorname{Log} P \quad (2)$$

где Rf — молярная рефракция молекулы.

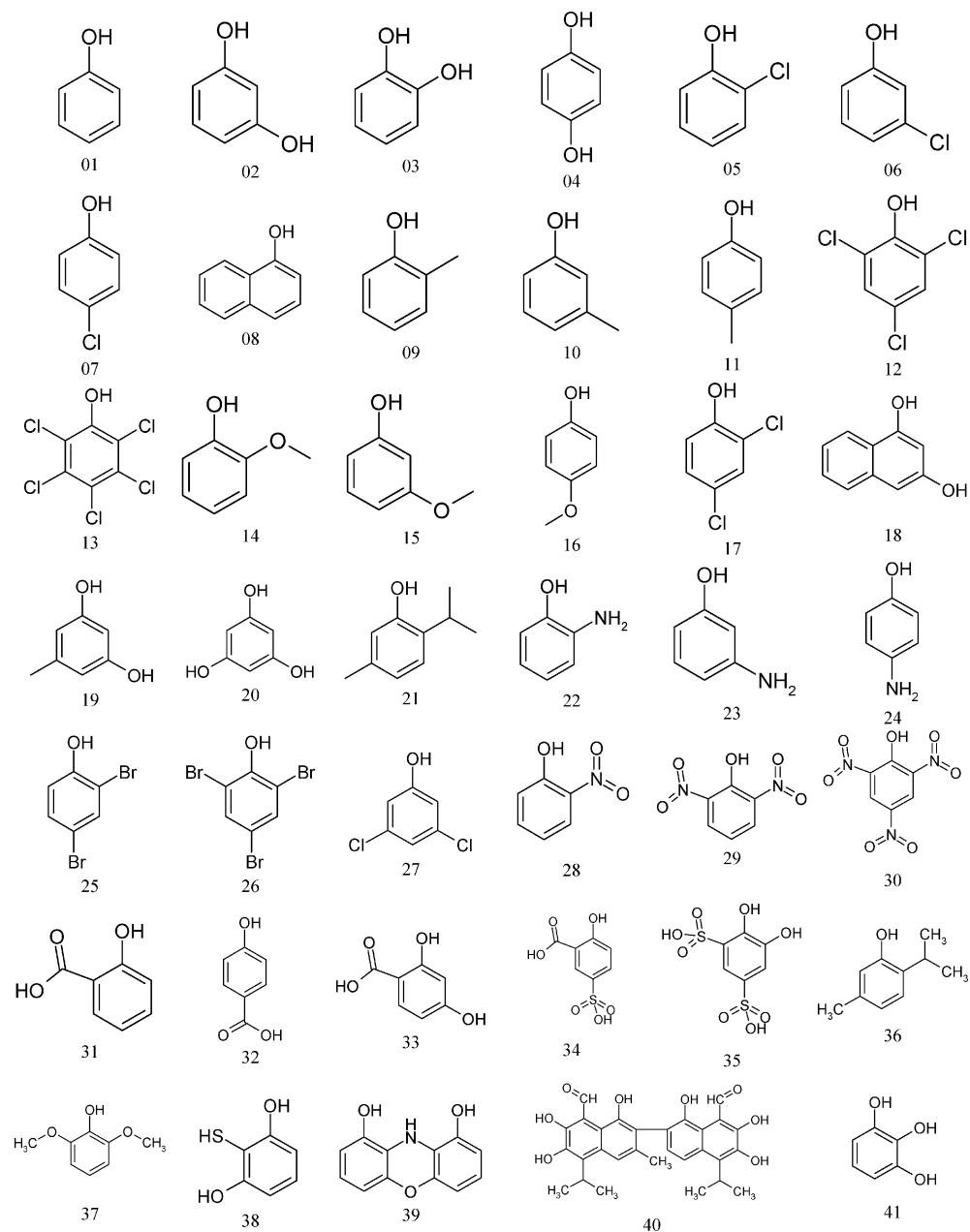


Рис. 1 Исследуемые соединения

QSPR анализ реакционной способности субстратов пероксидазы

Статистические характеристики полученной модели: $R^2 = 0,80$; $Q^2 = 0,59$; $SEP = 0,02$. Вклады в изменение исследуемого свойства: $\text{Log } P = 53\%$, $Rf = 47\%$.

Хотя полученные регрессионные модели являются значимыми, они обладают достаточно низкой прогнозирующей способностью.

Поэтому, для улучшения адекватности зависимостей "структурно-свойство" нами использован метод частичных наименьших квадратов PLS [16], известный также под названием метода проекций латентных структур [17], хорошо зарекомендовавший себя при решении множества задач QSAR/QSPR, например [18, 19]. Качество зависимостей "структурно-свойство", получаемых этим методом, заметно выше, чем в регрессионных моделях.

Так, для модели по K_M^{-1} $R^2 = 0,92$; $Q^2 = 0,90$; $SEP = 0,52$; количество структурных параметров в модели $N = 6$. Предсказанные значения K_M^{-1} для всех соединений (рис. 1) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наблюдаемые и предсказанные значения исследуемых свойств фенолов

Соединение	K_M^{-1} набл.	K_M^{-1} пред	S	V_{\max} набл.	V_{\max} пред	S
01	2,42	3,47	-1,2	0,04	0,04	-1,2
02	3,03	3,33	-1	0,08	0,07	-1,2
03	3,13	3,01	-0,7	0,08	0,06	0,5
04	2,65	2,09	0,4	0,14	0,13	1,4
05	5,81	5,97	-0,3	0,00	0,00	0,4
06	6,41	5,90	-0,2	0,00	0,00	0,4
07	5,78	5,52	-0,5	0,00	0,03	-0,8
08	2,62	3,27	-0,1	0,14	0,15	1,8
09	3,23	2,48	-0,1	0,07	0,08	-0,7
10	3,22	2,87	-0,2	0,07	0,08	-0,8
11	3,50	3,80	0	0,08	0,07	-1,1
12	5,75	6,11	1,4	0,04	0,02	0,4
13	8,13	7,84	2,5	0,04	0,01	0,8
14	—	3,14	0,2	—	0,10	0,2
15	—	2,63	-0,2	—	0,11	0,2
16	—	2,79	-0,3	—	0,14	1,2
17	—	7,47	1,2	—	-0,01	0,4
18	—	3,45	-1,2	—	0,14	1,1
19	—	2,43	-0,1	—	0,10	-0,3
20	—	0,83	3	—	0,14	1,4
21	—	4,54	22,5	—	0,15	1,4
22	—	1,01	1,6	—	0,15	1,3
23	—	2,86	-0,6	—	0,10	-0,1
24	—	5,01	-0,1	—	0,07	0
25	—	11,62	5,4	—	-0,04	1,5
26	—	10,28	5,4	—	-0,02	1,8
27	—	5,45	-0,4	—	0,02	-0,4
28	—	15,15	9,9	—	-0,18	9
29	—	12,17	6,7	—	-0,01	4,1
30	—	8,45	2,7	—	0,13	0,8
31	2,76	2,84	0,1	0,08	0,10	1,4

Окончание таблицы 1

Соединение	K_M^{-1} набл.	K_M^{-1} пред.	S	V_{\max} набл.	V_{\max} пред.	S
32	—	8,18	2,8	—	0,01	1,9
33	—	2,02	0,6	—	0,17	2
34	—	7,97	12,3	—	0,12	3
35	—	4,78	17,8	—	0,27	6,2
36	—	4,55	22,5	—	0,15	1,4
37	—	2,41	1,8	—	0,15	2,8
38	—	3,40	-0,1	—	0,08	-0,8
39	—	6,17	0,8	—	0,18	2,8
40	—	32,28	35,3	—	0,50	17,6
41	2,3	3,13	-0,8	0,09	0,08	1,2

Из полученных результатов можно вычислить вклады дескрипторов в изменение исследуемого свойства: характеристики электронной структуры — 66%, параметры формы — 34% (рис. 2 а).

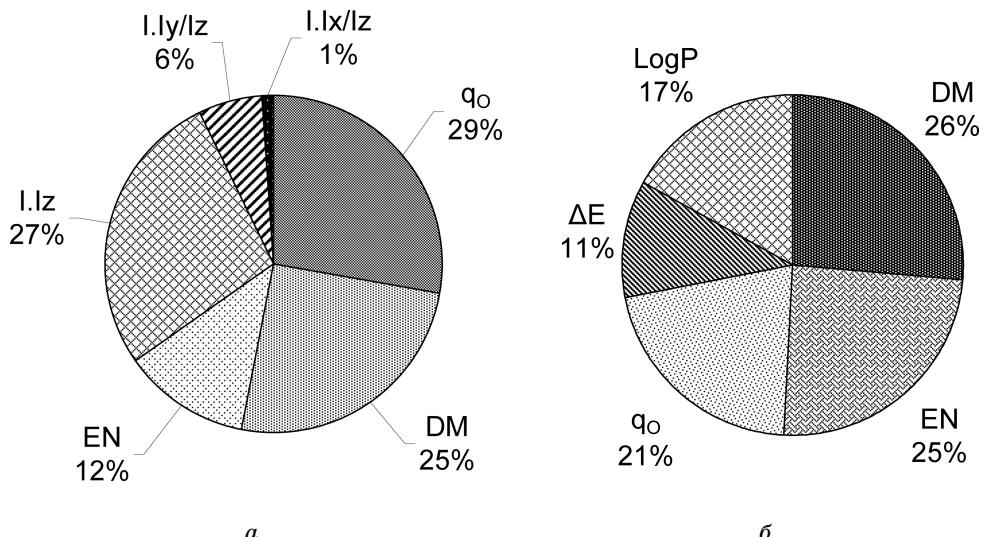


Рис. 2. Вклады структурных дескрипторов в изменение $a - K_M^{-1}$; $\delta - V_{\max}$
 $(I_x, I_y, I_z$ — моменты инерции вдоль координатных осей, $\log P$ — липофильность,
 DM — дипольный момент, EN — сумма электроотрицательностей атомов,
 q_O — заряд на фенольном атоме кислорода, $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)

Влияние формы субстратов, по всей вероятности, обусловлено необходимостью соответствия молекул фенолов полости фермента. Активные молекулы должны быть плоскими и умеренно вытянутыми. Из анализа влияния электронных параметров видно, что чем больший отрицательный заряд имеет фенольный атом кислорода, тем более реакционноспособно соединение. По-видимому, это связано с донорными свойствами атома кислорода, благодаря которым фенол более эффективно взаимодействует с ионом железа при образовании фермент-субстратного комплекса. Кроме того, как пока-

зывают результаты расчета, у активных молекул дипольный момент не должен быть большим ($DM < 1D$). Можно также отметить, что молекулы с высокой суммарной электроотрицательностью атомов более реакционноспособны. Это справедливо как для PLS, так и для MLR уравнения, куда также входит этот дескриптор.

Можно предположить, что, в данном случае, этот структурный фактор (высокая суммарная электроотрицательность) определяет большую устойчивость фенокси-радикалов, которые образуются в реакции ферментативного окисления.

Для PLS модели, построенной для V_{max} , $R^2 = 0,91$; $Q^2 = 0,85$; $SEP = 0,02$; $N = 5$. Предсказанные значения V_{max} для всех соединений приведены в табл. 1.

Вклады дескрипторов в изменение исследуемого свойства отражены на рис. 2 б. Наблюдается одинаковое влияние липофильности на значение V_{max} в PLS и MLR уравнениях, откуда следует, что наиболее реакционноспособны молекулы с относительно невысокой липофильностью ($\log P < 1.6$).

Из анализа влияния электронных параметров (их суммарный вклад составляет 83%) видно, что, как и в случае с K_M^{-1} , чем больший отрицательный заряд имеет фенольный атом кислорода, тем более активно соединение и, как показывают результаты расчетов, его дипольный момент не должен быть большим ($DM < 1D$), а суммарная электроотрицательность атомов, наоборот, должна увеличиваться. Кроме того, уменьшение разницы (ΔE) энергий HOMO и LUMO повышает степень конверсии фенолов. Очевидно, что чем меньше различие в энергиях HOMO и LUMO, тем выше поляризуемость молекулы. Это согласуется с результатами регрессионной модели (2), в которой электронная поляризуемость (рефракция), способствующая увеличению стабильности соответствующих феноксильных радикалов, также имеет положительный вклад.

Для проверки качества полученных зависимостей для соединений 31 и 41 результаты прогноза были проверены проведением дополнительных кинетических экспериментов с ПОХ. Как видно из табл. 1, соответствие предсказанных и наблюдаемых значений V_{max} и K_M^{-1} вполне удовлетворительно.

Таким образом, нам удалось найти структурные характеристики фенольных субстратов, которые определяют их реакционную способность (K_M^{-1} и V_{max}) в реакции окисления производных фенола, катализируемой пероксидазой.

Полученные методом PLS QSPR модели позволяют с достаточной надежностью прогнозировать величины K_M^{-1} и V_{max} для новых фенольных субстратов.

Литература

1. Veitch N. C., Smith A. T. Horseradish peroxidase // Adv. Inorg. Chem. — 2001. — Vol. 51. — P. 107–162.
2. Krieg R., Halbhuber K. G. Recent advances in catalitic peroxidase histochemistry // Cell. Mol. Biol. — 2003. — Vol. 49. — P. 547–563.

3. *Окисление хлорфенолов с использованием пероксидазы хрена / Т. И. Давиденко, И. И. Романовская, О. В. Осейчук, О. В. Севастьянов // Химия и технология воды. — 2004. — Т. 26, № 6. — С. 582–591.*
4. *Peroxidase oxidation of phenols / Т. И. Davidenko, O. V. Oseychuk, O. V. Sevastyanov, I. I. Romanovskaya // Appl. Microb. And Biotech. 2004. — Vol. 40, № 6. — P. 542–546.*
5. *Guopsng Z., Nicell J. A. Treatment of aqueous pentachlorophenol by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide // Water Research. — 2000. — Vol. 34, № 5. — P. 1629–1637.*
6. *Wagner M., Nicell J. A. Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide // Water Research. — 2002. — Vol. 36. — P. 4041–4052.*
7. *Koichi S., Toichiro H. Kinetic and molecular orbital studies on the rate of oxidation of monosubstituted phenols and anilines by lactoperoxidase compound II in comparison with the case of horseradish peroxidase // J. of Biological Physics. — 1991. — Vol. 18, № 3. — P. 175–183.*
8. *Marjon J. H. van Haandel Ivonne M. C. M. Rietjens. Computer calculation-based quantitative structure-activity relationships for the oxidation of phenol derivatives by horseradish peroxidase compound II // SBIC. — 1996. — N 1. — P. 460–467.*
9. *Анализ влияния структуры фенольных соединений на степень их ферментативной конверсии / И. И. Романовская, Е. Н. Муратов, В. Е. Кузьмин, О. В. Осейчук, А. Г. Артеменко, С. А. Андронати // Доповіді НАН України (в печати).*
10. *Михлин Д. М. Биологическое окисление. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956. — 442 с.*
11. *Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. — 360 с.*
12. *Березин И. В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. Гл. 2. М.: МГУ, 1976. — 365 с.*
13. *Hyperchem Software. — Hypercube Inc, FL USA. Hyperchem 6.0 trial-version from <http://www.hyper.com>.*
14. *Jolly W. L., Perry W. B. J. Estimation of Atomic Charges by an Electronegativity Equalization Procedure Calibration with Core Binding Energies // Am. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95. — P. 5442–5450.*
15. *Фёрстер Э., Рёнц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа М.: Финансы и статистика, 1983. — 302 с.*
16. *A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part 1: Theory and algorithm / S. Rannar, F. Lindgren, P. Geladi, S. Wold // J. Chemometrics. — 1994. — Vol. 8. — P. 111–125.*
17. *Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хемометрика в аналитической химии М.: Финансы и статистика, 2005. — 61 с.*
18. *The Analysis of Structure-Anticancer and Antiviral Activity Relationships for Macroyclic Pyridinophanes and Their Analogues on the Basis of 4D QSAR Models (Simplex Representation of Molecular Structure) / V. E. Kuz'min, A. G. Artemenko, V. P. Lozitsky, E. N. Muratov, A. S. Fedtchouk, N. S. Dyachenko, L. N. Nosach, T. L. Gridina, L. I. Shitikova, L. M. Mudrik, A. K. Mescheriakov, V. A. Chelombitko, A. I. Zheltvay, J.-J. Vanden Eynde // Acta Biochim. Polon. — 2002. — Vol. 49. — P. 157–168.*
19. *Investigation of Anticancer Activity by Means of 4D QSAR Based on Simplex Representation of Molecular Structure / V. E. Kuz'min, A. G. Artemenko, R. N. Lozitska, A. S. Fedtchouk, V. P. Lozitsky, E. N. Muratov, A. K. Mescheriakov // SAR and QSAR in Env. Res. — 2005. — Vol. 16. — P. 219–230.*

I. I. Романовська, В. Є. Кузьмін, О. В. Осійчук, Е. Н. Муратов,

А. Г. Артеменко, С. А. Андронаті

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

QSPR АНАЛІЗ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СУБСТРАТІВ ПЕРОКСИДАЗИ

Резюме

Проведен QSPR аналіз реакційної здатності похідних фенолу в реакціях окислення, що катализуються ПОХ. За допомогою методів множинної лінійної регресії і PLS отримані статистичні моделі, що достатньо адекватно описують реакційну здатність заміщених фенолів з використанням електронних параметрів молекул, іх ліпофільноти, рефракції і параметрів форми. Одержані моделі дозволяють з достатньою надійністю прогнозувати реакційну здатність нових фенольних субстратів.

Ключові слова: QSPR аналіз, PLS, MLR, фенольні субстрати, пероксидаза хрону, комп'ютерне прогнозування.

I. I. Romanovskaya, V. E. Kuz'min, O. V. Oseychuk, E. N. Muratov,

A. G. Artemenko, S. A. Andronati

The A.V. Bogatsky's Physico-chemical institute, NAS of Ukraine

Luystdorfskaya dor., 86, Odessa, 65080

THE QSPR ANALYSIS OF PEROXIDASE SUBSTRATES REACTIVITY

Summary

The QSPR analysis of phenol derivatives reactivity in the horseradish peroxidase - catalyzed oxidative reactions was conducted. Using methods of multiple linear regression and PLS, the statistic models sufficiently adequate describing the substituted phenols reactivity, applying the molecular electron parameters, their lipophilicity, refraction and form parameters are obtained. The models obtained allows with sufficient reliability to predict the reactivity of the new phenolic substrates.

Keywords: QSPR analysis, PLS, MLR, phenolic substrates, horseradish peroxidase, computer prediction.

УДК 66.071.6:546.224-31

М. И. Гавриленко, С. В. Курандо

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина; e-mail: kurando@onu.edu.ua

ПОЛУЧЕНИЕ В АППАРАТЕ КОЛОННОГО ТИПА ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ SO_2

Рассмотрены способы получения стабильных во времени газо-воздушных смесей, содержащих оксид серы (IV) различной концентрации. Предложено для получения таких смесей использовать метод десорбции SO_2 из падающих капель в аппарате колонного типа.

Ключевые слова: оксид серы (IV), десорбция, газо-воздушные смеси.

Значительное место в реализации защитных мероприятий по охране окружающей среды принадлежит современной технологии очистки и утилизации выбросов отходящих газов промышленных предприятий. Именно оксид серы (IV) является одним из основных источников загрязнения атмосферы [1], выпадание которого на поверхность Земли, оказывает вредное воздействие на человека, растительный, животный мир и вызывает коррозию металлов и бетона. В этой связи актуальным является комплексный подход к решению проблемы загрязнения атмосферы SO_2 в развитых странах. Так, например, в США проходят аукционы по решению этой проблемы. По данным работ [2, 3] во время аукциона было рассмотрено более 275 тыс. предложений по снижению выбросов SO_2 . Предполагается довести уменьшение выбросов SO_2 на 8,5 млн. тонн в год к 2007 году. Актуальна эта проблема и в Европе, Украине и России, где, например, средний уровень загрязнения атмосферы городов оксидом серы (IV) на стационарных постах металлургических производств [4] в промышленных городах составляет 2,6–4,4 ПДК (10 мг/м³). Превышение допустимых нормативов регистрируется в среднем в 10% случаях от общего числа наблюдений за год, что диктует настоятельную необходимость в разработке новых методов по снижению выбросов оксида серы (IV), путем десульфуризации отходящих газов промышленных предприятий. Разработка этих методов требует предварительных лабораторных исследований, которые невозможны без надежных приемов получения исходных газо-воздушных смесей (ГВС), содержащих SO_2 , стабильных по концентрации оксида серы (IV) во времени. В этой связи, целью настоящей работы является разработка методики получения ГВС с содержанием SO_2 5–50 ПДК.

При анализе методов приготовления ГВС, содержащих оксид серы (IV), сделана попытка обобщить имеющиеся разработки, которые применяются в лабораторных исследованиях и одновременно

позволяют на практике осуществлять метрологическое обеспечение измерений, как в области экологического контроля за состоянием природной среды, так и чистоты воздуха рабочей зоны цехов промышленных предприятий.

Одним из универсальных методов приготовления ГВС, содержащих SO_2 , является динамический метод дозированного смешения потоков воздуха и оксида серы (IV) из баллонов под давлением с применением капиллярных реометров [5]. Метод позволяет получать ГВС в интервале от 100 до 200 $\text{мг}/\text{м}^3$ оксида серы (10–20 ПДК) в азоте или воздухе, стабильность которых во времени зависит от давления газов в баллонах. Особое внимание исследователей занимает конструирование различного типа дозаторов, в которых непосредственно происходит смешение газов.

Для получения газовоздушных смесей с содержанием SO_2 в микроколичествах порядка 0,2–2 $\text{мг}/\text{м}^3$ (0,02–0,2 ПДК), т. е. значительно ниже ПДК, многие исследователи используют эффект диффузии SO_2 через полимерные материалы, которые конструктивно оформлены в виде мембран, капсул или трубок. Газ, который диффундирует через полимерный материал разбавляется воздухом или, иногда, азотом. Так, например, в работе [6] предложена динамическая установка с диффузионным микродозатором, представляющая собой устройство, которое позволяет получать от 0,6 до 1,9 $\text{мг}/\text{м}^3$ оксида серы (IV) (0,06–0,19 ПДК) в воздухе и обеспечивает расход ГВС 5–20 $\text{мл}/\text{мин}$. Динамические характеристики этого микродозатора могут быть описаны передаточной функцией первого порядка. Её постоянная времени достигает 10 часов, то есть процесс получения стабильной ГВС возможен спустя не менее 20 часов после начала продувки. Это, естественно, является основным недостатком этого микродозатора. Кроме того, концентрация получаемой ГВС существенно зависит от температуры, особенно выше 15°C [5].

Динамическая установка фирмы "Бендикс" (США), описанная авторами [6], использует для получения калибровочных газовых смесей, содержащих SO_2 , диффузионную проницаемость полимерной трубки. За счёт регулирования скорости потока газа-разбавителя в интервале 8,3–66,6 $\text{мл}/\text{с}$ можно получить концентрации оксида серы (IV) от 0,147 до 2,62 $\text{мг}/\text{м}^3$, что составляет ~0,01–0,26 ПДК.

Следует отметить, что при разработке различных микродозаторов SO_2 [5–6] особое внимание уделялось выбору конструкционных материалов, из которых выполнены микродозаторы. Отмечено, что инертными материалами к оксиду серы (IV) являются стекло, фторопласт и полиэтилен. Полиэтиленовый трубопровод не снижает концентрации SO_2 в интервале 2–10 $\text{мг}/\text{м}^3$ даже на длине 25 м при скорости до 50 $\text{см}^3/\text{с}$. Полированные трубы из нержавеющей стали марки X18H9T понижают содержание оксида серы (IV) при этой же концентрации за счет сорбционных процессов на 10% уже на длине от 2 до 20 м. Одновременно вдвое увеличивается время продувки системы нулевым газом. Влажные трубопроводы особенно сильно сорбируют оксид серы (IV). Указанные данные, без со-

мнения, должны учитываться при практической реализации микродозаторов.

Из анализа литературных данных следует, что применяемые в экспериментальной лабораторной технике микродозаторы и установки для получения ГВС, которые основаны на диффузионных процессах SO_2 через полимерные материалы обладают следующими основными недостатками:

- низкая концентрация получаемых ГВС;
- большая продолжительность выхода на стационарный режим работы устройства;
- малые расходы ГВС.

Цель настоящей работы — получить стабильные во времени ГВС различной концентрации SO_2 в термостатированном аппарате колонного типа. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

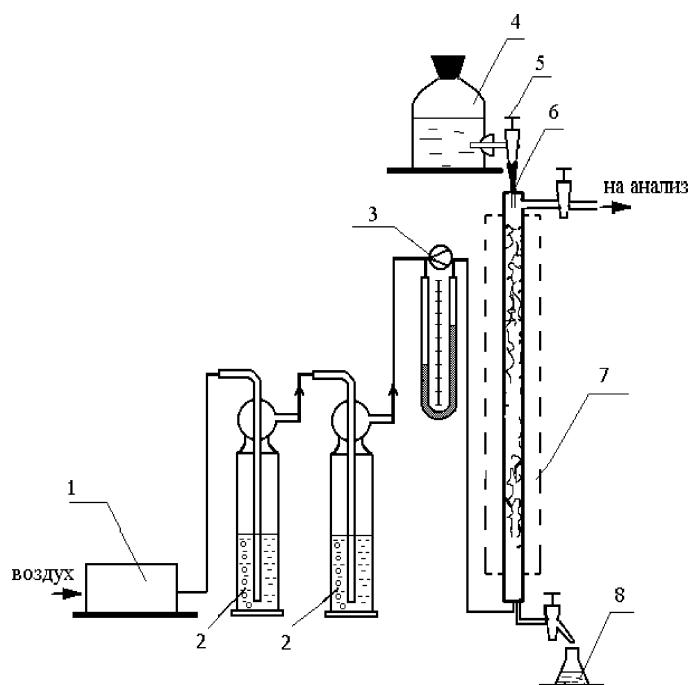


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для получения стабильной по концентрации SO_2 во времени ГВС:

1 — компрессор; 2 — склянки Дрекселя с концентрированной серной кислотой; 3 — реометр; 4 — напорная ёмкость; 5 — кран подачи раствора, насыщенного SO_2 ; 6 — калиброванный капилляр; 7 — аппарат колонного типа; 8 — сборник отработанного раствора

Основным элементом установки является аппарат колонного типа 7 с двойными стенками, в кольцевом зазоре между которыми циркулирует термостатирующая жидкость. Водный раствор с заданной концентрацией SO_2 находится в напорной ёмкости 4, откуда через калибранный капилляр 6 фиксированного диаметра в виде капель подается в колонный аппарат. При падении капель происходит десорбция SO_2 с их поверхности в газовый поток, который движется снизу вверх с постоянной объемной скоростью. Для предотвращения десорбции SO_2 из жидкости, которая скапливается в нижней части колонны, эта жидкость периодически удаляется из аппарата и отделена от ГВС в колонне масляной пленкой. Концентрация получаемой в аппарате ГВС может меняться за счет изменения:

- концентрации водного раствора SO_2 в напорной склянке;
- диаметра калиброванного капилляра (что позволяет менять размеры капель, падающих в колонном аппарате);
- расхода водного раствора SO_2 , подаваемого в колонный аппарат;
- температуры в самом аппарате.

Варьируя расходом водного раствора SO_2 и диаметром капилляра можно изменять количество капель раствора, одновременно находящихся в падении внутри аппарата, что означает возможность изменять поверхность фазового контакта между газовой и жидкой фазами.

Анализ получаемой ГВС осуществлялся ацидиметрическим методом, чувствительность которого $8 \text{ мг}/\text{м}^3$ [7].

Основные исследования проводились при объёмном расходе ГВС $1 \text{ л}/\text{мин}$. Концентрация водного раствора SO_2 варьировалась $0,5\text{--}2 \text{ моль}/\text{л}$, а его расход составлял $10\text{--}20 \text{ мл}/\text{мин}$. В ходе эксперимента использовались капилляры диаметром $0,5\text{--}2 \text{ мм}$.

Эксперименты проводили следующим образом: предварительно очищенный от примесей воздух пропускали через аппарат колонного типа, в который непрерывно подавался водный раствор оксида серы (IV) при фиксированной его концентрации в виде падающих капель. При этом в аппарате происходила десорбция SO_2 в газовую фазу с образованием ГВС, анализ которой осуществлялся на выходе из аппарата указанным выше методом. Время контакта отдельных капель жидкости с воздухом в аппарате составляло приблизительно $0,35 \text{ секунд}$. Был определен коэффициент массопередачи процесса десорбции SO_2 с поверхности падающих капель по формуле:

$$K = \frac{U}{F \cdot \Delta y_{\text{ср}}}, \quad (1)$$

где K — коэффициент массопередачи, $\text{мг}/\text{м}^2\text{с}$; U — скорость процесса массопередачи, $\text{мг } \text{SO}_2/\text{с}$; F — поверхность массопередачи, м^2 ; Δy — движущая сила процесса массопередачи, $\text{кг } \text{SO}_2/\text{кг}_{\text{ГВС}}$.

Движущую силу процесса массопередачи находили по формуле [8]:

$$\Delta y_{\text{cp.}} = \frac{y_{\text{ж.н.}}^* - y_{\text{г.}} - y_{\text{ж.к.}}^*}{\ln \frac{y_{\text{ж.н.}}^* - y_{\text{г.}}}{y_{\text{ж.к.}}^*}}, \quad (2)$$

где $y_{\text{ж.н.}}^*$ — содержание SO_2 в газовой фазе равновесной с жидкостью на входе в десорбционную колонну (кг/кг_{поглот.}); $y_{\text{ж.к.}}^*$ — содержание SO_2 в газовой фазе равновесной с жидкостью на выходе из десорбционной колонны (кг/кг_{поглот.}); $y_{\text{г.}}$ — содержание SO_2 в газовой смеси на выходе из десорбционной колонны (кг/кг_{поглот.}).

Поверхность массопередачи рассчитывали по формуле:

$$F = 2\pi r^2 n, \quad (3)$$

где n — число капель одновременно находящихся в полёте в десорбционной колонне; r — радиус капли (мм).

Получено, например, что при использовании капилляра диаметром 2 мм и изменении концентрации водного раствора SO_2 от 0,5 до 2 моль/л $K = 3,52 - 6,12 \text{ мг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. Зависимость коэффициента массопередачи от концентрации водного раствора SO_2 связано с изменением его физико-химических свойств (в первую очередь коэффициента поверхностного натяжения водного раствора SO_2), которые влияют на диаметр падающих капель, а, следовательно, на силу сопротивления газовой среды при падении капли.

В результате проведенной серии опытов установлено, что время получения ГВС стабильной во времени концентрации наступает уже через 2–5 мин. После чего концентрация полученной ГВС остается практически постоянной в течение всего времени подачи водного раствора SO_2 . В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость концентрации полученной ГВС как функции времени. Из него видно, что выходная концентрация ГВС практически постоянная во времени. Этот факт позволяет использовать предлагаемый способ получения ГВС при длительных экспериментах, связанных с изучением динамики сорбции (как адсорбции так и абсорбции) SO_2 различными поглотительными системами.

Отметим, что варьируя расходом, концентрацией водного раствора SO_2 , диаметром капилляра можно получать ГВС с содержанием SO_2 , изменяющимся в широком диапазоне. В частности нами, получены ГВС, содержащие SO_2 в диапазоне 20–500 $\text{мг}/\text{м}^3$ (2–50 ПДК). Однако, отметим, что наиболее устойчивыми во времени являются ГВС с концентрацией SO_2 от 50 $\text{мг}/\text{м}^3$. Полученные результаты представлены на рис. 3 аппроксимированы с помощью программы "Table Curve 3D v2" в виде следующей зависимости:

$$z = a + bx + cy + dx^2 + ey^2 + fxy + gx^3 + hy^3 + ixy^2 + jx^2y, \quad (4)$$

где x — диаметр капилляра, (d), мм; y — концентрация водного раствора SO_2 , ($C_{\text{исх}}$), моль/л; z — концентрация SO_2 в ГВС на выходе ($C_{\text{вых}}$), $\text{мг}/\text{м}^3$. Величина достоверности аппроксимации $r^2 = 0,97$.

Коэффициенты уравнения приведены ниже.

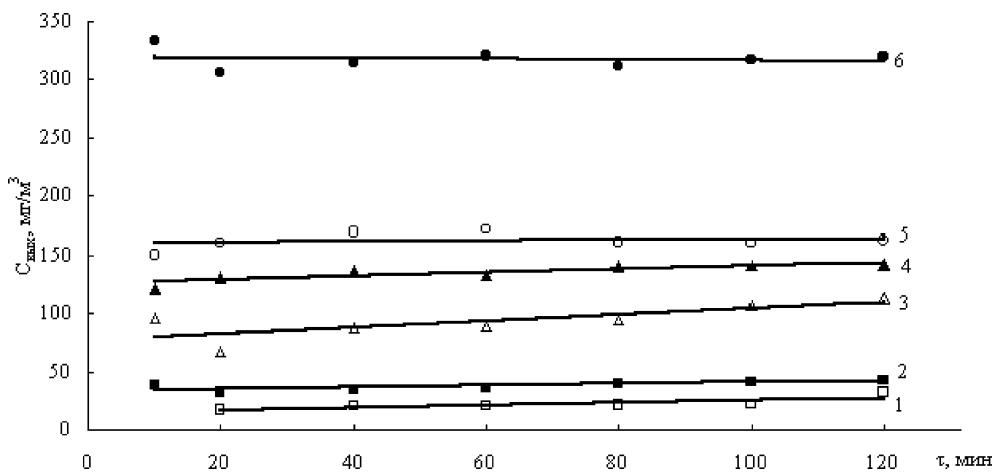


Рис. 2. Зависимость концентрации SO_2 в ГВС на выходе ($C_{\text{вых}}$) от времени насыщения ГВС водным раствором SO_2 при $C_{\text{ж.н.}}$, моль/л: 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75; 4 — 1; 5 — 1,5; 6 — 2. ($v_{\text{возд.}} = 1 \text{ л/м}$; $Q = 10 \text{ мл/мин}$; $d = 2 \text{ мм}$)

Таблица
Коэффициенты расчета по корреляционным уравнениям

$Q, \text{мл/мин}^*$	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
10	-138,02	323,81	165,43	-306,84	-202,91	75,52	85,18	71,18	1,97	-9,13
20	-258,02	740,72	69,93	683,22	-8,60	124,61	185,56	2,97	-9,15	-8,12

* Q — скорость подачи водного раствора SO_2 в десорбционную колонну.

Таким образом, для получения ГВС необходимой концентрации можно используя данные рис. 3 и уравнения 4, определить параметры работы экспериментальной установки.

Описанный метод получения стабильных во времени ГВС, содержащих SO_2 успешно применен [9], а также используется для исследования защитных свойств сорбентов при очистке воздуха от оксида серы (IV) в диапазоне его концентраций 50–500 $\text{мг}/\text{м}^3$.

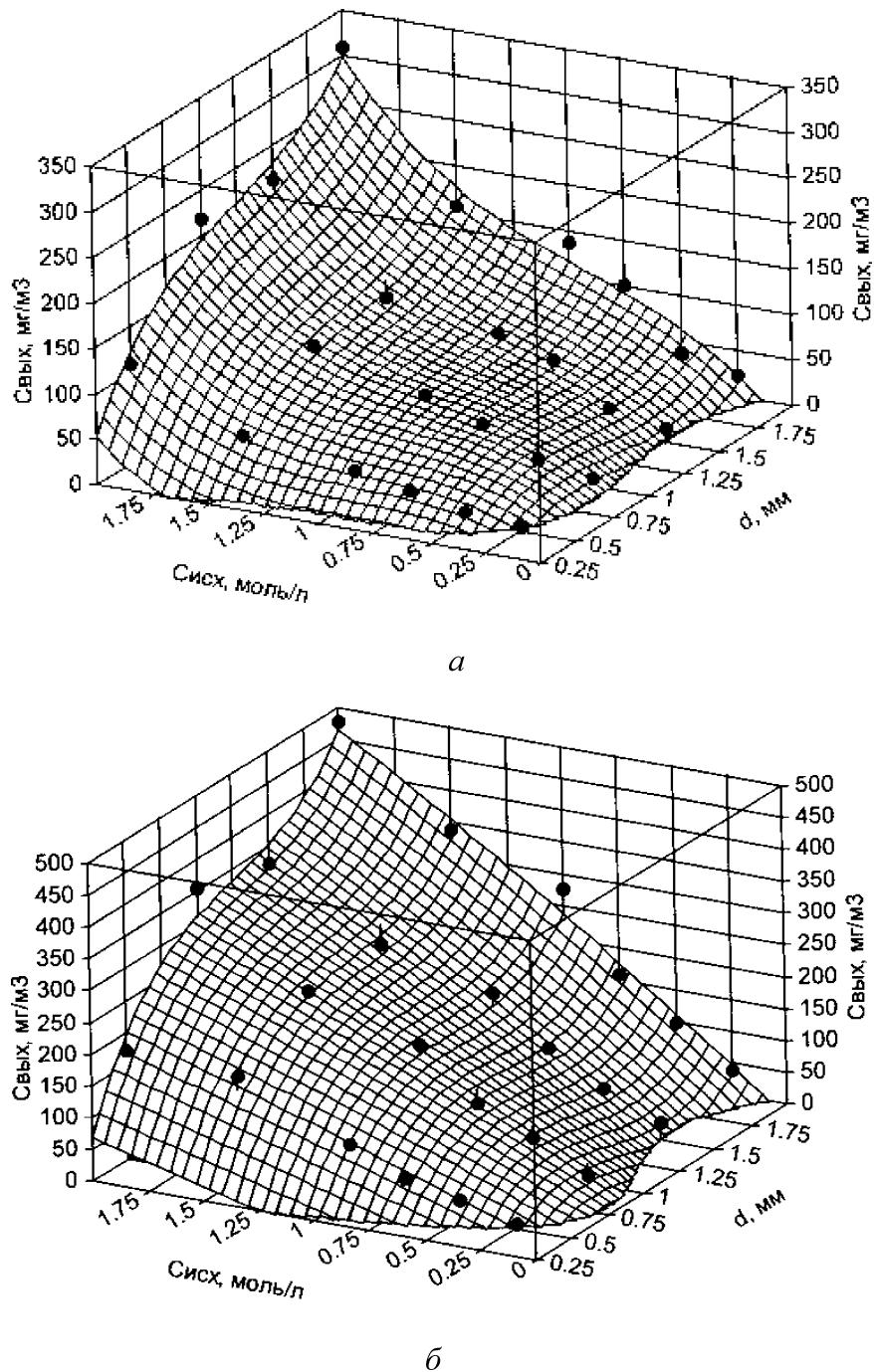


Рис. 3. Зависимость концентрации SO_2 в ГВС от диаметра капилляра и концентрации оксида серы (IV) в водном растворе: а) $Q = 10 \text{ мл/мин}$; б) $Q = 20 \text{ мл/мин}$

Литература

1. Вилесов Н. Г., Большунов В. Г. Утилизация промышленных сернистых газов. — К.: Наукова думка, 1990. — 136 с.
2. *Sulfur dioxide emission auction in US nets US\$ 53.2 million. // World Coal.* — 1999. — 8, № 4. — С. 55.
3. *Allowance auction earns \$ 25 million // Coal Age.* — 2000. — 105, N 5. — С. 15.
4. Бойко И. В., Буркова И. И., Калайда Е. В. Комплексный подход к решению проблемы загрязнения атмосферы диоксидом серы // Цв. Мет. — 1999. — № 11. — С. 78–81.
5. Рейман Л. В. Техника микродозирования газов. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
6. Буренин Н. С., Вольберг Н. Ш., Зайцев А. С. Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха. Труды ГГО. № 352. — Л.: Гидрометеиздат, 1975. — 224 с.
7. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — 390 с.
8. Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З. Процессы и аппараты химической технологии. — М.: ГНТИ ХЛ, 1962. — 846 с.
9. Гавриленко М. І., Хома Р. Є., Кирічук Т. І. Десульфурація газо-повітряних сумішей водними розчинами карбаміду в ерліфтному апараті // Вісн. Од. нац. ун-ту. Серія "Хімія". — 2005. — Т. 10, вип. 8. — С. 21–30.

М. И. Гавриленко, С. В. Курандо

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
ул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна; e-mail: kurando@onu.edu.ua

ДОБУВАННЯ В АПАРАТІ КОЛОННОГО ТИПУ ГАЗО-ПОВІТРЯНИХ СУМІШЕЙ, ЩО МІСТЯТЬ SO₂

Резюме

Розглянуто способи добування стабільних у часі газо-повітряних сумішей, що містять оксид сірки (IV) різної концентрації. Запропоновано використовувати метод десорбції SO₂ з падаючих крапель в апараті колонного типу для добування таких сумішей.

Ключові слова: оксид сірки (IV), десорбція, газо-повітряні суміші.

M. I. Gavrilenko, S. V. Kurando

Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine; e-mail: kurando@onu.edu.ua

THE OBTAINING OF GAS-AIR MIXTURES CONTAINING SO₂ IN A TOWER

Summary

The ways of obtaining of stable in time gas-air mixtures containing sulfur(IV) oxide different concentrations have been considered. The method of SO₂ desorption from drops in free fall in a tower to obtain such mixtures has been offered to use.

Keywords: sulfur(IV) oxide, desorption, gas-air mixtures.

УДК 541.136

М. В. Умінський, І. П. Колесникова, А. В. КолесниковОдеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна**ВУГІЛЛЯ З ВВЕДЕНИМИ МЕТАЛАМИ ЯК КАТАЛІЗАТОР
ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ**

Досліджена можливість промотування вугілля термічним введенням у його об'єм атомів перехідних металів. Просочування вугілля солями металів, їх розклад з подальшим відновленням в атмосфері водню з наступною високотемпературною обробкою в струмі аргону може привести до утворення карбідів, а їх низькотемпературне окислювання — оксикарбідів. Отримані системи електрохімічно активні в реакції електровідновлення кисню. Найбільш активною є маса з утриманням 5 ат % заліза.

Ключові слова: каталіз, вугілля, елетроди, карбіди, метали.

Відоме застосування вугільних матеріалів, активованих простими чи складними оксидами як каталізатори електровідновлення кисню в джерелах струму [1–3]. Такі електрокаталізатори мають високу активність, що зменшується згодом за рахунок зміни фазового складу сполуки, розчинення, відшаровування каталізатора відносій ін. причин. Відомо також застосування як каталізаторів цих реакцій карбідів перехідних металів [3]. Однак карбіди перехідних металів, отримані відомими способами, мають невисоку питому поверхню — 2–3 м²/г, що не дозволяє одержувати достатні щільності струму на електродах, виготовлених з цих матеріалів.

З метою створення активних і стабільних повітряних електродів, що дозволяють знімати достатні щільності струму, був розроблений спосіб одержання електрокаталізаторів з високорозвиненою поверхнею на основі модифікованих вуглєграфітових матеріалів. Спосіб дає змогу отримати карбіди металів з високорозвинutoю поверхнею і створити граничну сполуку метал-вуглець.

Як вихідний матеріал застосовувалось активоване вугілля марки КАД-мелений. Сутність розробленого методу полягає в тому, що у вуглецевий матеріал методом високотемпературної обробки вводяться атоми металів — заліза, нікелю, кобальту, марганцю і нікель-кобальту. Кількість металів, що вводяться у вихідне вугілля, варіювалася від 0,2 до 10 ат %.

Для цього вугілля просочувалось 10% розчином оцтовокислих солей відповідних металів. Зразки висушувалися при 100°C і оброблялись в струмі водню протягом 2 годин при 700°C. Після цього проводили високотемпературну обробку отриманих мас у камері індукційної печі в атмосфері Ar при 1800°C на протязі 30 хв. Така обробка може привести до утворення карбідів металів. Рентгено-

графічні дослідження отриманих зразків свідчать про появу ліній графіту, зрушених убік великих кутів, відбувається зменшення постійних гратки. Фази металів чи їхніх сполук не виявляються, що, імовірно, зв'язано з їхньою високою дисперсністю.

Для одержання оксикарбідів зразки окислюють на повітрі при температурі 350°C на протязі 30 хв., 1 години і 3 годин.

Методом БЕТ проведений вимір питомої поверхні всіх зразків. Дані по вимірю поверхні наведені на рис 1.

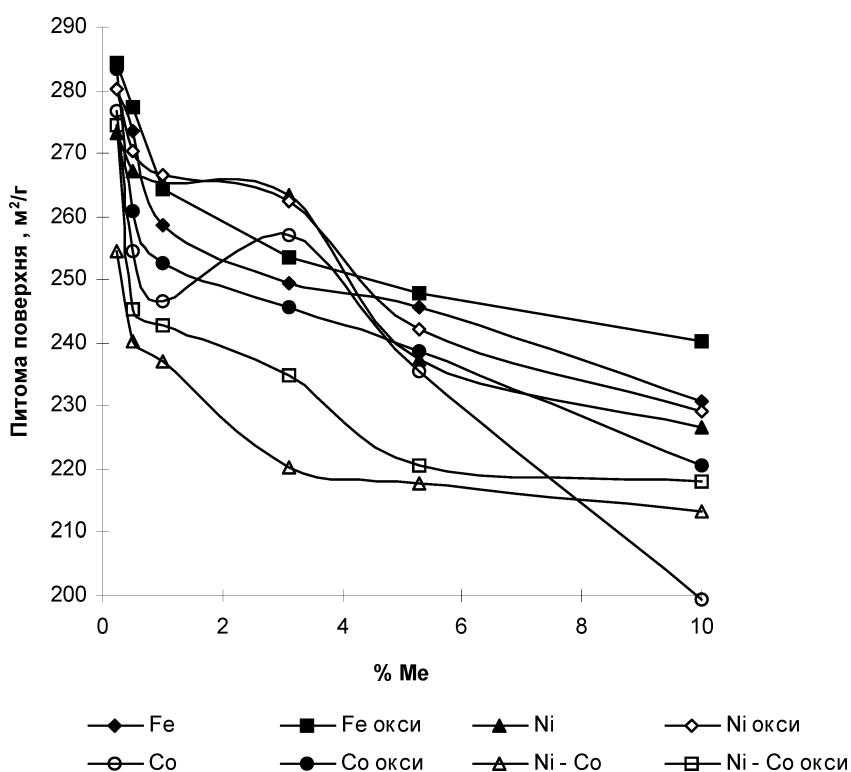


Рис. 1. Залежність величини питомої поверхні зразків промотованого вугілля від кількості введеного металу та його форми

Як видно з наведеного рис. 1, питома поверхня матеріалів, отриманих віджигом у струмі аргону при температурі 1800°C , складає 250–270 м²/г, що є достатнім для реалізації високої електрохімичної активності електродів. Слід зазначити також, що величина поверхні зменшується зі збільшенням вмісту металу, що зв'язано з каталітичним вигорянням вугілля. Зміна вагових характеристик досліджуваних зразків, термооброблених при 350°C на повітрі протягом 3 годин, показана на рис 2.

Розходження у зміні ваги можна пояснити різною швидкістю окислювання металів чи карбідів металів та вигоряння вугілля.

Максимальною швидкістю окислювання при 350°C відрізняється система, промотована кобальтом.

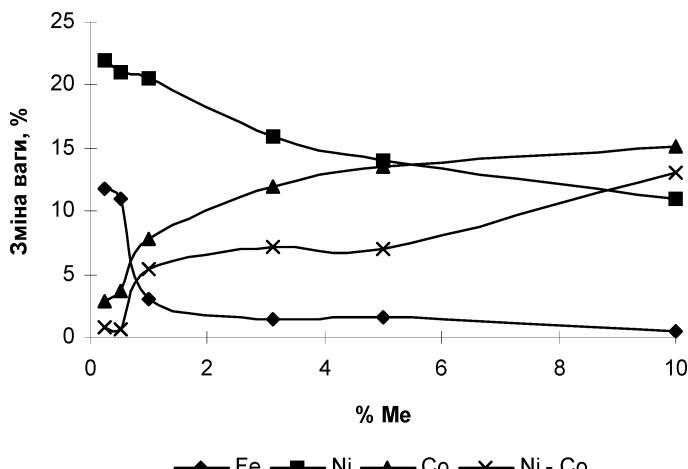


Рис. 2. Зміна вагових характеристик промотованого вугілля після термообробки при 350°C

Зазначені втрати ваги дозволяють застосувати технологію виготовлення газодифузійних гідрофобізованих електродів з тефлоновим зв'язуючим.

Для виготовлення електродів активну масу просочували 20% (ваг.) емульсії фторопласта Ф-4Д, висушували при 100°C, подрібнювали та просіювали через сито 450 мк. Приготовлену масу наносили на нікелеву сітку того ж розміру у кількості 40 мг/см², пресували при тиску 500 кг/см² і спекали при 3000С на протязі 1 години на повітрі. Дослідження електрохімічної активності електродів проводили при 25°C в 30% розчині KOH у зануреному стані. Потенціали електродів вимірювали відносно окисно-срібного електроду порівняння (0,26 В щодо нормального водневого електрода). Дані електрохімічних вимірювань наведені на рис. 3.

Слід зазначити, що початкові стаціонарні значення потенціалів для цих електродів складають -0,17 — -0,20 В відносно окисно-срібного електрода порівняння. Активність всіх електродів проходить через максимум, що спостерігається при введенні 5 ат. % металу. Найбільш активним є карбід заліза. Така ж залежність спостерігається і для електродів на основі оксикарбідів. Початковий потенціал таких електродів на 0,15–0,17 В позитивніший, чим для неокислених систем.

Для всіх систем проведено дослідження залежності електрохімічної активності від тривалості окисної обробки. Оптимальною тривалістю окислювання є 3 години.

З отриманих оксикарбідів були виготовлені і досліджені двошарові газодифузійні електроди, гідрозапірний шар яких був виготовлений з порошку фторопласта Ф-4Д. Результати досліджень приведені на рис. 4.

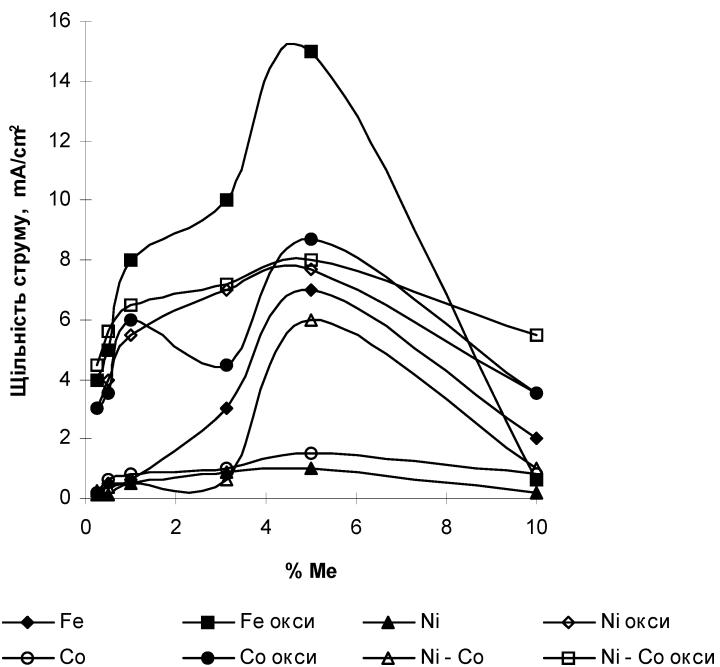


Рис. 3. Поляризаційні криві електродів з вугілля, промочених різними металами

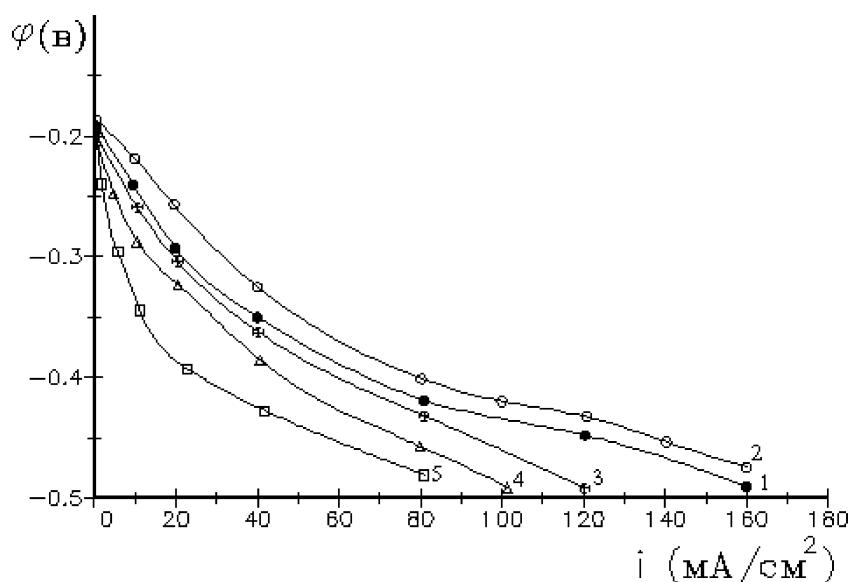


Рис. 4. Поляризаційні криві двошарових газодифузійних електродів, виготовлених з вугілля, промочених різними металами: 1. КАД чистий 2. Fe 5% окислений 3. Ni-Co 5% окислений 4. Со 5% окислений 5. Ni 5% окислений

Таким чином, модифікування вугілля термічним уведенням металів і їхніх оксидів приводить до утворення електрохімічно активних мас. Їхня активність залежить від металу, що вводиться, і його кількості. Найбільш активною є маса вугілля, промотованого введенням 5 ат % металу.

У порівнянні з вихідним вугіллям активність збільшилося на 25 %. Однак слід зазначити, що після термообробки при 1800°C електрохімічна активність вугілля різко падає до 5 ма/см² проти 70 ма/см². Ефект промотування високий — 80 ма/см².

Література

1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. — М.: Наука, 1984. — 253 с.
2. О соотношении между каталитической и электрохимической активностями угля / В. И. Ганц, Е. Н. Смирнова, В. В. Сысоева, Н. Н. Сторчак // ЖПХ. 1969, — Т. 42, № 11. — С. 2489–2493.
3. Давтян О. К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов. — Ереван: Изд АН Арм. ССР, 1984. — 385 с.
4. Паланкер В. Т., Сокольский Д. В., Байбатыров Е. Н. Адсорбция и электрохимические реакции водорода на карбиде вольфрама // Материалы IV Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. — Алма-Ата, 1974. — С. 270–274.

М. В. Уминский, И. П. Колесникова, А. В. Колесников

Одесский національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

УГОЛЬ С ВВЕДЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК КАТАЛИЗАТОР ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Резюме

Исследована возможность промотирования угля термическим введением в его объем атомов переходных металлов. Пропитка угля солями металлов, их разложение и дальнейшее восстановление в токе водорода с последующей высокотемпературной обработкой в токе аргона может привести к образованию карбидов, а их низкотемпературное окисление — оксикарбидов. Полученные системы электрохимически активны в реакции электровосстановления кислорода. Наиболее активной является масса с введением 5 ат % железа.

Ключевые слова: катализ, уголь, электроды, карбиды, металлы.

M. V. Uminskiy, I. P. Kolesnikova, A. V. Kolesnikov

Odessa National University, problematic research and development lab of fuel cells,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**COAL WITH IMPREGNATED METALS AS CATALYST OF
ELECTROREDUCTION OF OXYGEN**

Summary

The possibility of coal promotion by the thermal impregnation to its volume atoms of transitional metals has been investigated. The coal was soaking by the metals salts, then their decomposition and further reduction in the hydrogen was realised. Following highwarm-up processing in the argon flow possibly forms carbides, and their low temperature oxidation brings about oxycarbides. Received systems are electrochemical active in the reactions of electroreduction of oxygen. The most active are mass with introduction 5 at % Fe.

Keywords: catalyst, coal, electrodes, carbides, metals.

УДК 547.979.733

В. Л. Малиновський, Ю. В. Ішков, С. В. Водзінський, З. І. Жиліна

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія синтеза лікарських препаратів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна. E-mail: zhilina@paco.net

НОВИЙ МЕТОД ВВЕДЕННЯ ФОРМІЛЬНОЇ ГРУПИ В МЕЗО-ТЕТРА-(АРИЛ-, ГЕТЕРИЛ)ПОРФІРИНИ

Розроблен новий непрямий метод введення формільної групи в мезо-тетра-(арил-, гетерил)порфірини виходячи з металокомплексів їх 2-нітропохідних через кіне-заміщення нітрогрупи на нітрометильну та окиснення останньої згідно реакції Нефа.

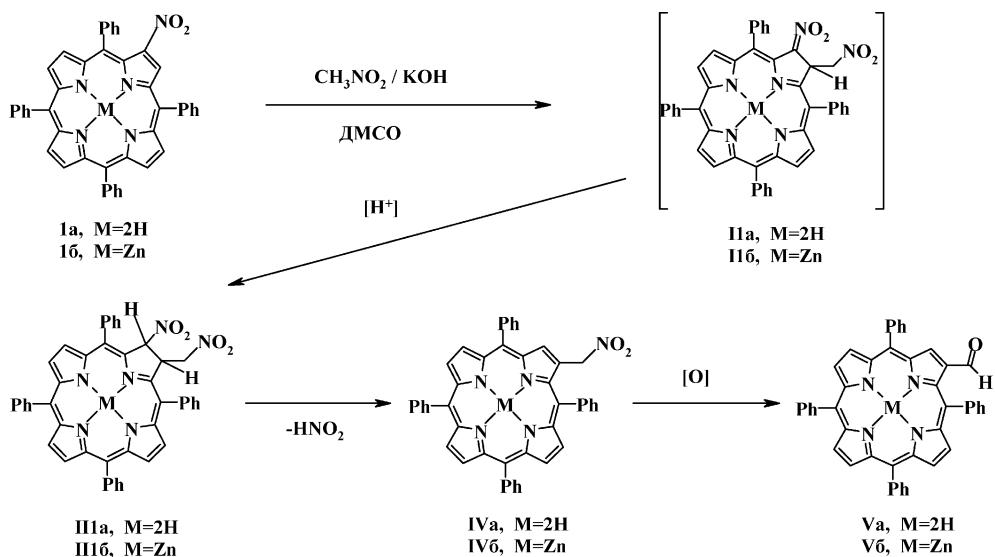
Ключові слова: порфірин, альдегід, кіне-заміщення, реакція Нефа.

Порфіринальдегіди є цінними вихідними сполуками для отримання цілої низки похідних цих макроциклів [1]. Добре відомо, що формільна група досить легко вводиться у металокомплекси мезо-тетра-арилпорфіринів в умовах реакції Вільсмайера [2, 3]. Проте цей метод не спрацьовує, коли потрібно ввести альдегідну функцію в мезо-тетра-гетерилпорфірини. Це пов'язано, напевно, з дезактивацією порфіринового макроцикла по відношенню до електрофільної атаки через утворення аддукта реагента Вільсмайера з периферійними атомами азота гетерильних мезо-замісників.

Наше повідомлення присвячене розробці непрямого метода введення альдегідної функції в мезо-тетра-(арил-, гетерил)порфірини виходячи з 2-нітропохідних порфіринів.

Нешодавно ми показали, що комплекси гетерилпорфіринів, подібно арилпорфіринам, здатні вступати в реакцію радикального нітрування розчином діоксиду азоту в хлороформі з утворенням відповідних 2-нітропохідних з майже кількісним виходом [4]. Реакція останніх з бромметил-пара-толілсульфоном призводить до так званого "вікаріозного" заміщення водню по Макоші у сусідньому з нітрогрупою положенні макроцикла на метил-толіл-сульфонільний залишок [5].

Ми припустили, що подібно реакції з бромметил-пара-толілсульфоном з порфірином з утворенням s-комплексу може реагувати нітрометан. Але в даному випадку s-комплекс може стабілізуватися не по механізму ВНЗ, а під дією кисні повітря за рахунок викиду гідрид-іона, що призводить до утворення продукта, який містить як нітро, так і нітрометильну групу. Ця сполука належить до класу нестійких відновлених похідних порфіринів — хлоринів і стабілізується за рахунок відщеплення азотистої кислоти з утворенням нітрометильного похідного порфірина. Останній в умовах реакції Нефа [6] перетворюється на бажаний альдегід.



У якості модельної вихідної сполуки ми вибрали 2-нітротетрафенілпорфірин та його цинковий комплекс (І а, б), а в якості нуклеофільної частки використовувався карбаніон, який генерували з нітрометана в диметилсульфоксиді в присутності КОН. Їх взаємодія призводить до проміжного σ -комплекса (ІІ а, б), який після підкислення перетворюється на 2,3-дигідро-2-нітро-3-нітрометилтетрафенілпорфірин (ІІІ а, б) з майже кількісним виходом. При стоянні у розчині цей хлорин повільно відщипляє азотисту кислоту і перетворюється на стабільний нітрометилпорфірин (ІV а, б), а при нагріванні до 60°C цей процес прискорюється. Нітрометилпорфірин (ІV а, б) з кількісним виходом окислюється до альдегіда (V а, б), фізико-хімічні характеристики якого повністю збігаються з даними альдегіда отриманого по реакції Вільсмайера [3].

Описаний метод був випробуван нами також на 2-нітро-тетра(4-піридил)порфірині та його цінковому комплексі, що дозволило вперше отримати відповідні формільні похідні (VI а, б). Проте нам не вдалось виділити у чистому виді нітрометильні похідні цих сполук через легкість їх окиснення до альдегидів (VI а, б).

Експериментальна частина

Спектри ПМР були записані на спектрометрі DPX-300 фірми "Brucker" з робочою частотою 300,13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FAB записані на приборі VC 7070 EQ. Десорбція іонів здійснювалась пучком атомів ксенону з енергією 8 kV з матриці, яка є розчином речовини, що досліджується, в 3-нітробензиловому спирті. Електронні спектри поглинання

записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТСХ здійснювали на платівках Silufol UV-254. Для колонкової хроматографії використовували кизилгель та силікагель L 40/100. 2-нітро-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин, 2-нітро-5,10,15,20-тетра(4-піридин)порфірин та його цінковий комплекс були отримані нами, як описано в роботі [4], елементний аналіз проводили в умовах, описаних в роботі [7].

2-Нірометил-5,10,15,20-тетрафенілпорфінатоцинк (IV б). У 40 мл диметил-сульфоксиду при 80°C розчиняли 0.1316 г (0.182 ммоль) порфірина (І б) та оставляли охолоджуватись до кімнатної температури. Потім добавляли 2 мл нітрометана та 0.2 г (5 ммоль) мілкоздрібненого КОН та інтенсивно перемішували при кімнатній температурі протягом 5 хвилин. Вилівали в 250 мл 5% оцтової кислоти. Екстрагували 150 мл бензола та органічну фракцію упарювали досуха. Залишок розчиняли у 8 мл хлороформа та пропускали скрізь колонку з кізельгелем (1.5×10 см). Елюювали системою розчинників хлороформ-метанол, 100:1. Практично з фронтом вимивали бузкову зону нітрометилпорфірина (IV б), а потім зелену зону альдегіда (V б). Продукт (IV б) кристалізували з суміші хлороформ-гептан, 1:2. Вихід 0.0872 г (65%). R_f 0.77 (бензол). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.98 с (1Н, H^3 β -пірол), 8.94-8.93 м (4Н, $\text{H}^{7,8,12,13}$ β -пірол), 8.87 д (1Н, H^{17} β -пірол, $J_{17,18}$ 5 Гц), 8.72 д (1Н, H^{18} β -пірол, $J_{17,18}$ 5 Гц), 8.00-8.22 м (8Н, $\text{H}^{2,6}$ феніл), 7.65-7.85 м (12Н, $\text{H}^{3,4}$ феніл), 5.58 с (2Н, CH_2). Електронний спектр поглинання (CHCl_3), λ_{\max} (lg ε), нм: 427 (5.58), 558 (4.12), 599 (3.85). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 737, $M_{\text{позр.}}$ 737.14. Елементний аналіз: Знайдено, %: С 73.22, Н 3.67, N 9.42. Формула $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$. Розраховано, %: С 73.32, Н 3.97, N 9.50.

2-Нірометил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (IV а). Деметаллювали 0.046 г (0.0624 ммоль) цінкового комплекса (IV б) в 10 мл мурашиної кислоти. Вихід 0.0399 г (95%). R_f 0.85 (бензол). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.96 с (1Н, H^3 β -пірол), 8.94-8.78 м (6Н, $\text{H}^{7,8,12,13,17,18}$ β -пірол), 8.30-8.02 м (8Н, $\text{H}^{2,6}$ феніл), 7.80-7.71 м (12Н, $\text{H}^{3,4}$ феніл), 5.61 с (2Н, CH_2), -2.72 с (2Н, NH). Електронний спектр поглинання (CHCl_3), λ_{\max} (lg ε), нм: 422 (5.60), 518 (4.26), 553 (3.60), 596 (3.58), 652 (3.82). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 673, $M_{\text{позр.}}$ 673.78. Елементний аналіз: Знайдено, %: С 80.80, Н 4.34, N 10.10. Формула $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2$. Розраховано, %: С 80.22, Н 4.64, N 10.39.

2-Форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфінатоцинк (V б). У 40 мл диметил-сульфоксиду при 80°C розчиняли 0.1316 г (0.182 ммоль) порфірина (І б) та оставляли охолоджуватись до кімнатної температури. Потім добавляли 2 мл нітрометана та 0.2 г (5 ммоль) мілкоздрібненого КОН та інтенсивно перемішували при кімнатній температурі протягом 5 хвилин. Вилівали в 250 мл 5% оцтової кислоти. Екстрагували 150 мл бензола та органічну фракцію упарювали досуха. Залишок розчиняли у 8 мл хлороформа та хроматографували на колонці з силікагелем (1.5×10 см) де відбувалось окислення нітрометильного похідного (IV б) до альдегіда (V б). Елюювали системою розчинників хлороформ-метанол, 100:1. Вимивали зелену зону альдегіда (V б). Продукт (V б) кристалізувався з суміші хлороформ-гептан, 1:2. Вихід 0.0672 г (60%). R_f 0.77 (бензол). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.98 с (1Н, H^3 β -пірол), 8.94-8.93 м (4Н, $\text{H}^{7,8,12,13}$ β -пірол), 8.87 д (1Н, H^{17} β -пірол, $J_{17,18}$ 5 Гц), 8.72 д (1Н, H^{18} β -пірол, $J_{17,18}$ 5 Гц), 8.00-8.22 м (8Н, $\text{H}^{2,6}$ феніл), 7.65-7.85 м (12Н, $\text{H}^{3,4}$ феніл), 5.58 с (2Н, CH_2). Електронний спектр поглинання (CHCl_3), λ_{\max} (lg ε), нм: 427 (5.58), 558 (4.12), 599 (3.85). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 737, $M_{\text{позр.}}$ 737.14. Елементний аналіз: Знайдено, %: С 73.22, Н 3.67, N 9.42. Формула $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$. Розраховано, %: С 73.32, Н 3.97, N 9.50.

Новий метод введення формільної групи в мезо-тетра-(арил-, гетерил)порфірини

вали з суміші хлороформ-гептан, 1:2. Вихід 0.1156 г (90%). R_f 0.31 (бензол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.48 с (1H, CHO), 9.23 с (1H, H³ β-пірол), 8.86-8.80 м (6H, H^{7,8,12,13,17,18} β-пірол), 8.19-8.10 м (8H, H^{2,6} феніл), 7.76-7.66 м (12H, H^{3,4} феніл). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 433 (5.53), 599 (4.14), 602 (3.99). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 705, M_{попр.} 706.12. Елементний аналіз: Знайдено, %: C 76.35, H 4.02, N 7.82. Формула C₄₅H₂₈N₄OZn. Розраховано, %: C 76.55, H 4.00, N 7.93.

2-Форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (V а). Отримували аналогічно сполуці (IV а). Вихід 98%. %. R_f 0.38 (бензол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.33 с (1H, CHO), 9.16 с (1H, H³ β-пірол), 8.80-8.70 м (6H, H^{7,8,12,13,17,18} β-пірол), 8.19-8.06 м (8H, H^{2,6} феніл), 7.76-7.62 м (12H, H^{3,4} феніл), -2.60 с(2H, NH). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 431 (5.49), 524 (4.25), 566 (3.89), 605 (3.76), 663 (3.83). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 642, M_{попр.} 642.77. Елементний аналіз: Знайдено, %: C 83.98, H 4.52, N 8.68. Формула C₄₅H₃₀N₄O. Розраховано, %: C 84.09, H 4.70, N 8.72.

2-Форміл-5,10,15,20-тетра(4-піridил)порфінатоцинк (VI б). У 10 мл ДМСО при 80°C розчиняли 0.056 г (0.077 ммоль) 2-нітромезо-тетра(4-піридил)порфірина та залишали охолоджуватись до 50°C. Потім добавляли 1 мл нітрометана та 0.1 г (2.5 ммоль) мілкоздрібненого KOH та інтенсивно розмішували при цій же температурі протягом 5 хвилин. Вилівали у 150 мл 5% оцтової кислоти. Екстрагували 200 мл суміші розчинників хлороформ-етанол, 2:1. До органічної фази додавали 80 мл толуола та упарювали досуха під вакуумом, потім сушили при 120°C протягом 1 години. Залишок розчиняли в системі хлороформ-етанол, 25:1 (25 мл) та поміщали у колонку з кізельгелем (1.5 × 20 см). Єлюювали сумішшю хлороформ-метанол, 25:1, збиралі зелену зону формілпорфірина (VI б). Кристалізували з суміші розчинників хлороформ-етанол, 1:4. Вихід 0.0437 (80%). R_f 0.28 (хлороформ-метанол, 25:1). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 439 (5.32), 569 (4.10), 614 (3.90). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 710, M_{попр.} 710.07. Елементний аналіз: Знайдено, %: C 69.31, H 3.31, N 15.63. Формула C₄₁H₂₄N₈OZn. Розраховано, %: C 69.35, H 3.51, N 15.78.

2-Форміл-5,10,15,20-тетра(4-піридил)порфірин (VI а). До 0.035 г (0.0493 ммоль) сполуки (VI б) добавляли 0.5 мл концентрованої соляної кислоти та витримували протягом 10 хвилин при кімнатній температурі. Отриманий розчин вилівали у 10 мл охолодженого розчину аміаку. Осад, який випав, відфільтровували, промивали водою, етанолом та сушили при 120°C. Кристалізували з суміші хлороформ-етанол, 1:1. Вихід 0.0293 г (92%). R_f 0.40 (хлороформ-метанол, 25:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.33 с (1H, CHO), 9.28 с (1H, H³ β-пірол), 8.90-8.70 м (6H, H^{7,8,12,13,17,18} β-пірол), 9.08-8.98 м (8H, H^{2,6} піридил), 8.20-8.10 м (8H, H^{3,5} піридил), -2.75 с(2H, NH). Електронний спектр поглинання (CHCl₃), $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ε), нм: 428 (5.40), 524 (4.21), 596 (3.70), 661 (3.84). Масс-спектр, m/z: (M⁺) 646, M_{попр.} 646.72. Елементний аналіз: Знайдено, %: C 75.95, H 3.95, N 17.26. Формула C₄₁H₂₆N₈O. Розраховано, %: C 76.15, H 4.05, N 17.33.

Література

1. *Jaquinod L.* Functionalization of 5,10,15,20-tetra-substituted porphyrins // in *The Porphyrin Handbook* (ed. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R), N.-Y: Academic Press. — 2000. — Vol. 1, Chapt. 5. — P. 201–238.
2. *Five-coordinate iron (II) porphyrins derived from meso-a,b,g,d-tetraphenylporphyrin: synthesis, characterization and coordination properties / M. Momenteau, B. Loock, E. Bisagni, M. Rougee // Can. J. Chem. — 1979. — Vol. 57, N 14. — P. 1804–1813.*
3. *Ішков Ю. В., Жилина З. І., Грушевая Ж. В.* Порфирины и их производные. XVI. Синтез и свойства а,б-непредельных альдегидов тетрафенилпорфирина // Журн. Органич. Химии. — 1993. — Т. 29, № 11. — С. 2270–2274.
4. *Порфирины и их производные. XX. Синтез и свойства 2-нитро-5,10,15,20-тетрагетерилпорфиринов / С. В. Водзинский, В. Л. Малиновский, Ю. В. Ишков, З. И. Жилина, А. М. Кириченко // Журн. Органич. Химии. — 1998. — Т. 34, № 6. — С. 933–936.*
5. *Порфирины и их производные. XVIII. Викариозное нуклеофильное замещение водорода в 2-нитро-5,10,15,20-тетрафенил-порфиринов / В. Л. Малиновский, С. В. Водзинский, Ю. В. Ишков, З. И. Жилина, С. А. Андронати, А. В. Мазепа // Журн. Органич. Химии. — 1996. — Т. 32, № 1. — С. 119–123.*
6. *Noland W. E. The Nef reaction // Chem. Rev. — 1955. — Vol. 55, N 1. — P. 137–155.*
7. *Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, — 1967. — 208 с.*

В. Л. Малиновский, Ю. В. Ишков, С. В. Водзинский, З. И. Жилина

Одесский національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна научно-исследовательская лаборатория
синтеза лекарственных препаратов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. E-mail: zhilina@paco.net

НОВЫЙ МЕТОД ВВЕДЕНИЯ ФОРМИЛЬНОЙ ГРУППЫ В МЕЗО-ТЕТРА-(АРИЛ-, ГЕТЕРИЛ)ПОРФИРИНЫ

Резюме

Разработан новый непрямой метод введения формильной группы в мезо-тетра-(арил-, гетерил)порфирины исходя из металлокомплексов их нитропроизводных посредством кине-замещения нитрогруппы на нитрометильную и окисления последней по реакции Нефа.

Ключевые слова: порфирин, альдегид, кине-замещение, реакция Нефа.

V. L. Malinovsky, Yu. V. Ishkov, S. V. Vodzinskii, Z. I. Zhilina

Odessa National University, Research Laboratory of drug design,
Dvoryanskaja Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine,

THE NEW METHOD INDIRECT FORMYLATION OF MESO-TETRA-(ARYL-, HETERYL)PORPHYRINS

Summary

The new indirect formylation of meso-tetra-(aryl-, heteryl)porphyrins has been developed. It include cine-substitution of nitro group in metalocomplexes of their 2-nitroderivatives by nitromethyl group and its oxidation according to Nef reaction.

Keywords: porphyrin, aldehyd, cine-substitution, Nef reaction.

УДК 544.723:546.6:546.282

А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, А. Г. Ковалева
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, химический факультет,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СОРБЦИЯ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГИДРАТИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ (IV), ОЛОВА (IV) И ТИТАНА (IV)

Исследованы сорбционные свойства оксидов кремния (IV), олова (IV) и титана (IV) по отношению к легкогидролизующимся элементам — Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV), Bi (III), Fe (III), а также, для сравнения, к элементам, гидролизующимся в щелочной области pH — Ni (II), Co (II), в зависимости от pH среды и времени контакта фаз. Установлено, что легкогидролизующиеся элементы, в отличие от Ni (II), Co (II), претерпевают дополнительный приповерхностный гидролиз на рассматриваемых оксигидратах. При этом данные оксигидраты в определенной степени нивелируют различия в кислотно-основных свойствах гидроксоформ легкогидролизуемых элементов.

Показано, что вклад комплексообразования в общий сорбционный процесс зависит от кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы, что отражается на значении pH_{опт}.

Ключевые слова: сорбция, оксигидраты, легкогидролизующиеся элементы, гетерогенный гидролиз, кислотно-основные свойства.

Несмотря на значительные успехи в изучении механизма сорбции ионов металлов на оксигидратных сорбентах (гидратированных оксидах, оксигидратах, гидроксидных сорбентах, оксигидроксидах) [1, 4], многие вопросы этой важной проблемы все еще остаются нерешенными. В частности, при выборе соответствующего эффективного сорбента возникают определенные трудности, связанные с необходимостью четкой дифференциации вклада в общую энергию сорбции электростатической и химической составляющих; отсутствием прямого доказательства одновременной сорбции как нейтральных, так и заряженных форм сорбата, что в свою очередь не позволяет прогнозировать оптимальные условия извлечения и однозначно определяться в действующем механизме сорбции. Хотя именно это позволило бы сделать выбор между довольно большим числом описанных в литературе [1–4] моделей адсорбции: электростатической, ионообменной, координационной, кислотно-основной, неоднородного сорбата и сорбента, гетерогенного гидролиза и т. д. При этом наиболее известные сорбционные процессы, такие как ионный обмен, комплексообразование, образование водородных связей и ионных пар, в принципе можно описать с позиций протолитической теории кислот и оснований [1]. В этом случае основной характеристикой, ответственной за различия в сорбции, могут быть кислотно-основные

свойства компонентов гетерогенной системы. Несомненно, что для сорбата наиболее наглядно и специфично влияние его кислотно-основных характеристик на сорбционные процессы будет проявляться на примере легкогидролизуемых элементов (ЛГЭ), сорбционное разделение которых возможно осуществить с учетом их способности к гидролизу и различии кислотно-основных свойств гидролизованных форм в водных растворах. В качестве сорбентов при этом интересны оксигидраты, гидроксильные группы которых близки по прототитическим характеристикам, что позволяет при неизменном механизме сорбции заметить тонкие различия в сорбционной способности оксигидратов. В тоже время, учитывая определяющее влияние молекул воды в приповерхностных слоях при образовании адсорбционных центров оксигидратных сорбентов, а также ее роль, наряду с кислотностью среды, в формировании состава ионно-молекулярных форм и выделении из них наиболее сорбционноактивных, становится очевидным необходимость учитывать и вклад воды при формировании механизма сорбции ЛГЭ оксигидратами.

Ранее была изучена сорбция V (V) и Mo (VI) на поверхности SiO_2 и SnO_2 [5], Al (III), Ga (III), In (III) поверхностью Fe_2O_3 [6], ряда неорганических ионов (Fe (III), Ni (II), Co (II), Bi (III)) на поверхности TiO_2 [7], соосаждение Co (II) с ZrO_2 [8]. Однако в перечисленных работах преследовались различные цели: выяснение закономерностей и механизма сорбции на отдельно взятом сорбенте, распределение и извлечение рассеянных элементов, очистка сточных вод. При этом установлена определенная связь между способностью сорбата к гидролизу и эффективностью сорбции микроточеств элементов. Однако эта зависимость установлена для отдельно взятого сорбента [6, 7, 9], очевидно, вследствие сложности сорбционных явлений, определяемых одновременно состоянием сорбента и сорбата в данных условиях. Обычно исследователи практически не рассматривают одновременно влияние кислотно-основных свойств поверхностных гидроксильных групп и ионно-молекулярных форм сорбируемых элементов на механизм сорбции, не учитывают все же определенную полифункциональность поверхности оксигидратов, а также разнообразие вариантов участия молекул среды, в частности воды, во всех приповерхностных процессах и реакциях.

Настоящая работа посвящена изучению сорбции легкогидролизуемых элементов Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV), Bi (III), Fe (III) на оксигидратах кремния (IV), титана (IV) и олова (IV) с целью нахождения корреляции между кислотно-основными характеристиками сорбата и сорбента и вкладом различных по природе сил взаимодействия в указанных гетерогенных системах в сорбционный процесс в целом. Для сравнения изучалась сорбция элементов, гидролизующихся в щелочной области pH: Ni(II), Co(II).

Материалы и методы исследования

Исходные растворы Al (III), Ga (III), In (III), Ti (IV) с концентрацией 1 мг/см³ готовили из стандартных образцов аттестованных

растворов; для Bi (III), Fe (III), Ni(II), Co (II) растворы с концентрацией 10 мг/см³ готовили растворением особо чистых металлов или их оксидов в соответствующей кислоте. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных перед проведением эксперимента. Исследования по сорбции проводили в интервале концентраций металлов $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, где исследуемые элементы существуют только в форме моноядерных частиц [11].

Влияние природы оксигидратов на их адсорбционные свойства, в принципе, определяется сочетанием нескольких физико-химических характеристик сорбентов: величиной удельной поверхности, содержанием и типом адсорбционных центров, а также, как видно из вышесказанного, в особенности их кислотно-основными свойствами. Поэтому для возможности сравнения адсорбционной способности исследуемых оксигидратов были выбраны оксиды, имеющие близкие значения концентрации OH-групп на поверхности и схожие по их кислотно-основным характеристикам: непористый аэросил А-300, прокаленный при 400°C смешаннопористый гидратированный диоксид олова (ГДО), гранулированный и термообработанный при 200°C гидратированный диоксид титана (ГДТ) [12–14].

Соответствующие pH водных растворов устанавливали при помощи иономера универсального ЭВ-74 добавлением различных объемов H₂SO₄ и NaOH (0,1 моль·дм⁻³, 1 моль·дм⁻³), которые готовили из реактивов квалификации "х. ч.". Для создания постоянной ионной силы в сорбционных системах прибавляли растворы нитрата калия (0,01 моль·дм⁻³, 0,1 моль·дм⁻³, 1 моль·дм⁻³), полученные растворением определенных навесок.

Методика исследования процесса сорбции заключалась в следующем. На аналитических весах взвешивали заданные навески в пределах 0,02 \div 0,20 г оксигидратного сорбента и помещали в коническую колбу вместимостью 100 см³. В стаканы на 50 см³ отбирали необходимые объемы стандартного раствора исследуемого металла, устанавливали определенное значение pH раствора, количественно переносили в колбы на 25 см³ и доводили до метки водой с определенным pH. Предварительными опытами установлено, что соотношение фаз Т : Ж = 1 : 250 для исследуемых систем отвечает наименьшей погрешности сорбционного эксперимента и отличается приемлемой воспроизводимостью параллельных результатов. Перемешивали сорбент с полученным раствором соответствующего элемента, контролировали pH суспензии, закрывали пробками и помещали на встряхиватель при температуре 18 \pm 0,5°C на время, необходимое для установления сорбционного равновесия. Время установления равновесия определялось из кинетических экспериментов в интервале 5 \div 60 мин. Сорбцию проводили в статических условиях в установке механического встряхивания с термостатом открытого типа Elpan-357 при постоянном перемешивании (частота 150 циклов · мин⁻¹). По окончании сорбции отделяли сорбент от равновесного раствора фильтрованием или центрифугированием.

Десорбцию проводили в динамическом режиме. В качестве элюентов использовали дистиллиированную воду, растворы солей аммо-

ния и щелочных металлов ($0,1 \div 1,0$ моль \cdot дм $^{-3}$), а также растворы серной кислоты с концентрацией $0,01 \div 1,0$ моль \cdot дм $^{-3}$.

Полноту сорбционного извлечения исследуемых элементов и эффективность десорбции контролировали по соответствующим аналитическим реакциям на фотоколориметре КФК-2. Равновесные концентрации металлов определяли спектрофотометрически: Al — с хромазуролом S, Ga — с ксиленоловым оранжевым, In — с пиридилазорезорцином, Ti — с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой, Ni — с диметилглиоксимом, Co — с нитрозо-β нафтол солью, Fe — с о-фенантролином [15]. Построение градуировочных графиков осуществляли по методу наименьших квадратов.

Степень сорбции ($S, \%$) и десорбцию ($D, \%$) сорбатов рассчитывали по формулам:

$$S = (c_{\text{исх}} - c_p) \cdot 100 / c_{\text{исх}}$$

$$D = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / A \cdot m,$$

где $c_{\text{исх}}$ и c_p — исходная и равновесная концентрации сорбата в растворе, моль \cdot дм $^{-3}$; V — объем раствора, см 3 ; m — масса сорбента, г; $c_{\text{дес}}$ — концентрации адсорбата в растворе после его десорбции, моль \cdot дм $^{-3}$; A — количество адсорбированного компонента, моль \cdot г $^{-1}$.

Таким образом, для достижения поставленной цели первоочередная задача состояла в установлении оптимальных условий сорбции для всех рассматриваемых гетерогенных систем, т. е. определение таких значений параметров сорбции (величина pH, время контакта фаз, масса навески сорбента), при которых достигается максимальная степень извлечения данных элементов из водных растворов. Знание степени десорбции сорбатов с поверхности оксигидратов позволит судить о прочности их закрепления на поверхности и вкладе различных по природе сил в сорбционный процесс.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Несомненно, одним из важнейших параметров, определяющих эффективность сорбционных процессов является pH раствора, из которого производится извлечение элементов поверхностью сорбентов. Величина pH, с одной стороны, определяет разнообразие ионно-молекулярных форм ЛГЭ, участвующих в сорбции, а с другой стороны — оказывает влияние на состояние поверхностных групп сорбента. Поэтому изучение влияния кислотности среды на сорбцию вышеуказанных элементов поверхностью гидратированных оксидов Si(IV), Sn(IV), Ti(IV), позволит выявить наиболее общие тенденции, отражающие связь между сорбционным средством компонентов гетерогенных систем и их природой, что в данном случае необходимо для построения реальной модели процесса сорбции.

Типичные кривые зависимостей $S=f(pH)$ для Ni(II) и Co(II) представлены на рис. 1, для ЛГЭ — на рис. 2. В табл. 1 представлены значения pH, соответствующие максимальной сорбции исследуемых элементов оксигидратами — ($pH_{\text{опт}}$), а также основные

физико-химические характеристики компонентов гетерогенных систем, где pK_1 , pK_2 — соответствующие константы кислотной диссоциации поверхностных гидроксильных групп сорбентов [12–14], $pH_{\text{т.н.з.}}$ — значение pH в точке нулевого заряда поверхности сорбентов, $pK_{\text{гидр}}$ — константы гидролиза ионно-молекулярных форм металлов [11], $pH_{\text{Me(OH)}_n}$ — pH образования нейтральной гидроксоформы для данного элемента. Сравнение форм кривых $S = f(pH)$ и их количественных значений пространственного расположения в координационном поле (рис. 1,2) однозначно указывают на отличительные особенности сорбционного поведения рассматриваемых двух групп элементов по отношению к данным оксигидратам. Как следует из рис. 1, для элементов Ni(II) и Co(II), гидролизующихся в щелочной области, максимальное извлечение их приходится на $pH_{\text{опт}} = 7 \div 8$, что значительно больше величины $pH_{\text{т.н.з.}}$ для А-300 и ГДО (табл. 1). Однако, отмеченное значение $pH_{\text{опт}}$ для Ni(II) и Co(II) близко значению pH начала образования их нейтральных гидроксоформ ($pH_{\text{Me(OH)}_n}$) в разбавленных водных растворах, равных 8 и 9 соответственно.

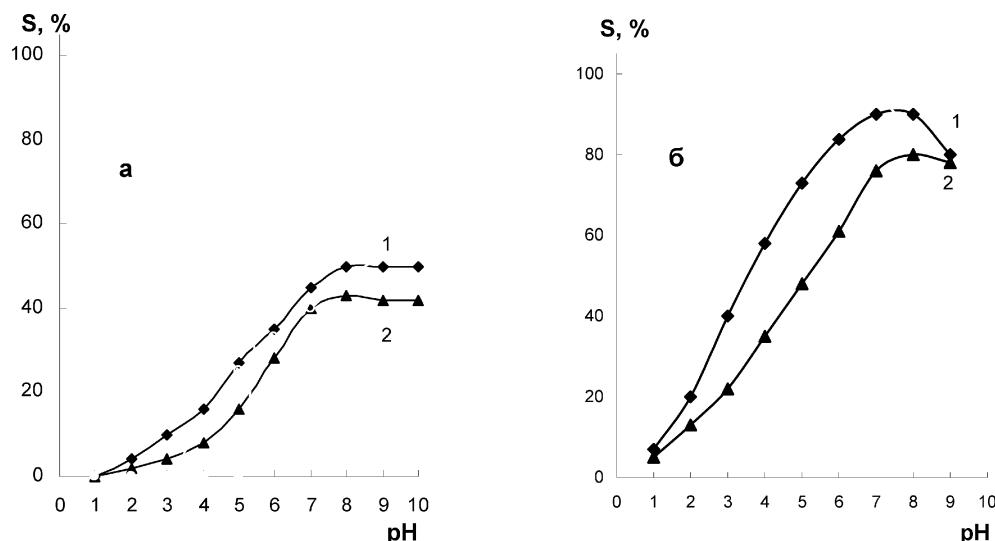


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 1 — Ni (II), 2 — Co (II) от pH раствора оксигидратами: а) А-300; б) ГДО

Это дает нам основание предположить, что в данном случае приоритетной формой в качестве сорбата выступает нейтральная молекула $\text{Me}(\text{OH})_2$, наличие которой в растворе обуславливает их максимально возможное извлечение оксигидратами кремния и олова. С другой стороны, как следует из рис. 1, максимум сорбции для указанных элементов связан и с кислотно-основными свойствами указанных сорбентов. Так в случае аэросила, как более кислотного оксида (табл. 1) сорбция Ni(II) и Co(II) не превышает ≈50% и ≈40%, в отличии от ГДО, где степень извлечения их достигает

$\approx 90\%$ и $\approx 80\%$ соответственно. Заметное извлечение указанных элементов при $pH_{opt} = 7 \div 8$, с нашей точки зрения, в основном осуществляется за счет образования H-связей между нейтральной молекулой гидроксида и недиссоциированными поверхностными группами, а также вследствие электростатических взаимодействий между оставшимися не до конца гидратированными катионными формами металлов и частично депротонированными гидроксогруппами оксигидратов. Подтверждением сказанного может быть практически полное отсутствие сорбции Ni(II) и Co(II) при pH 1 и 2 на аэросиле А-300 и небольшая их сорбция (15–20%) оксигидратом олова, по причине того, что в данной области pH они находятся исключительно в форме простых катионов (Ni^{2+} и Co^{2+}), а сама поверхность рассматриваемых оксигидратов имеет небольшой положительный заряд, вследствие частичной протонизации поверхностных OH-групп.

Таблица 1
Физико-химические характеристики компонентов гетерогенной системы и pH_{opt} сорбции на оксигидратах кремния (IV), олова (IV) и титана (IV)

Оксид	Характеристика сорбента				Характеристика сорбата				pH_{opt} сорбции		
	$C_{он粗тп}^2$ ммоль/м ²	$pH_{T.H.z.}$	pK_1	pK_2	Ме	$pK_{тип}^п$ Me^{n+}	$pK_{тип}^п$ $Me(OH)^{+}_{n-1}$	$pH_{Me(OH)n}$	SiO_2	SnO_2	TiO_2
SiO ₂	8-9	2,5-3,5	5,8	7,0	Bi	1,30	2,40	1,0	4	-	4
SnO ₂	2-10	3,8-5,0	7,3	9,4	Ti	-0,7	0,26	1,0	4	3	-
TiO ₂	2-10	4,0-5,0	7,1	10,0	Ga	2,90	4,50	3,0	4	3	5
					In	3,50	5,10	4,5	4	5	5
					Al	5,00	6,00	5,0	4	5	5
					Fe	2,58	5,61	4,0	6	4	4*
					Ni	9,00	-	8,0	8	8	8*
					Co	9,80	-	9,0	8	8	8*

*Данные по сорбции Fe, Ni, Co на поверхности ГДТ взяты из литературы для сравнения [7].

Несколько иная картина (рис. 2) сорбционного поведения на оксигидратах характеризует элементы, гидролиз которых начинается в кислой области ($pH = 0 \div 5$, табл. 1). В отличии от Ni(II) и Co(II), сорбционное извлечение ЛГЭ в разной степени интенсивности происходит во всей исследуемой области pH ($1 \div 9$). Причем все без исключения ЛГЭ замечено сорбируются (25–65%) даже при pH 1, а практически полное извлечение ЛГЭ, кроме Fe(III), происходит в области pH 3–5, т. е. вблизи значения $pH_{T.H.z.}$ соответствующего оксигидрата (табл. 1). Для ряда элементов (Al, Ga и Fe) при $pH > 6$ (особенно для ГДО и ГДТ) происходит снижение сорбции в пределах 30–50%. Можно предположить, что такое понижение сорбции для данных элементов связано с образованием

анионных гидроксоформ, что и обуславливает их отталкивание от частично депротонированных гидроксогрупп поверхности.

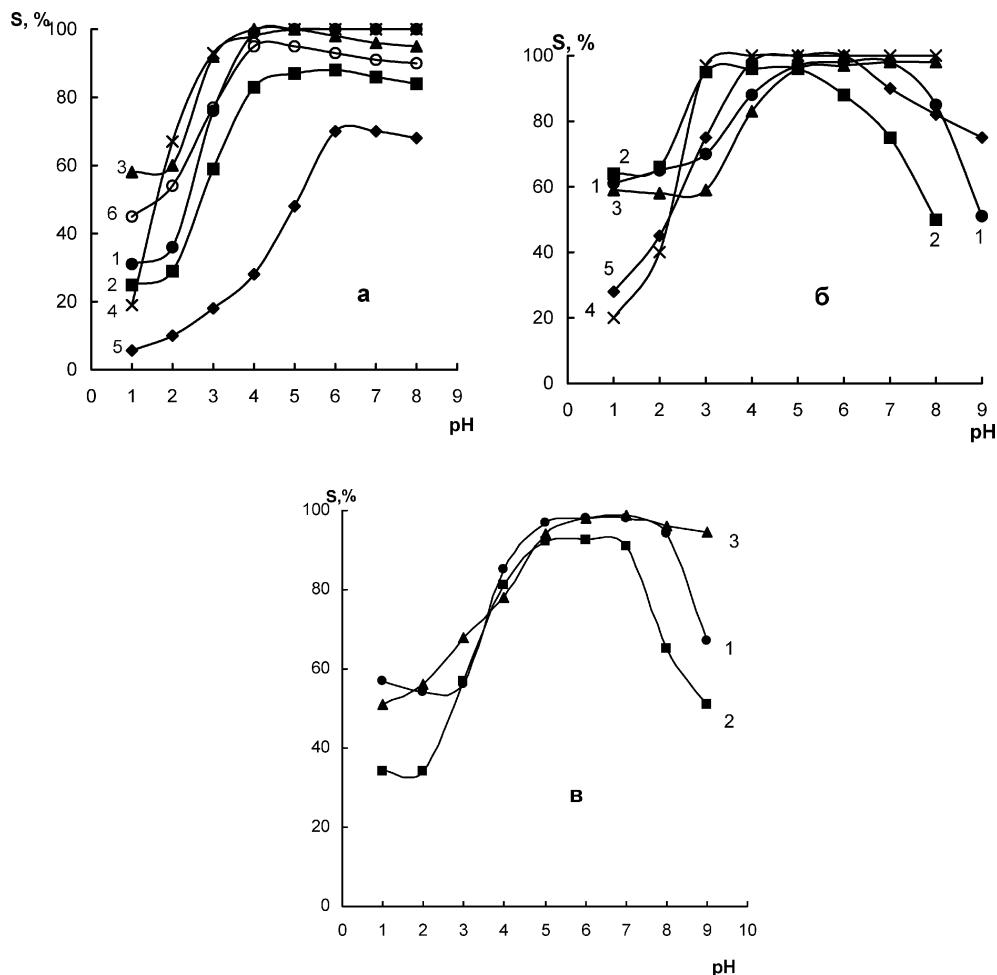
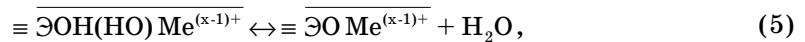
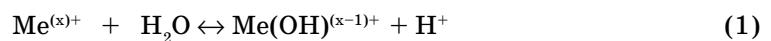


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 1 — Al (III), 2 — Ga (III), 3 — In (III), 4 — Ti (IV), 5 — Fe (III), 6 — Bi (III) от pH раствора оксигидратами: а) А-300; б) ГДО; в) ГДТ

Учитывая вышесказанное, можно с уверенностью считать, что основной сорбционно-активной формой всех исследуемых элементов является нейтральная гидроксоформа Me(OH)_n , наличие которой в растворе обуславливает их максимальное извлечение оксигидратами. Однако, для ЛГЭ, как видно из рис. 2, механизм сорбции усложняется: с одной стороны, наблюдается заметное извлечение в кислой области ($\text{pH } 1\text{--}2$), а с другой стороны — значение $\text{pH}_{\text{опт}}$ сорбции близко значению $\text{pH}_{\text{т.н.з.}}$ сорбента и не всегда соответствует pH образования нейтральной формы металла в растворе Me(OH)_n (табл. 1).

Известно [2], что частичная, а порой и заметная сорбция элементов в кислой области до $pH_{T.H.z}$ является проявлением так называемого кажущегося ионного обмена, который тесно связан с процессами как протонизации поверхностных гидроксогрупп, так и с процессами акватации катионов металлов в приповерхностном гидратном слое с образованием соответствующих гидроксоформ (приповерхностный гидролиз).

В нашем случае за сорбцию ЛГЭ из кислых сред, соответствующих $pH < pH_{T.H.z}$, ответственны катионные гидроксокомплексы, способные к кажущемуся ионному обмену в кислых средах, осложненному процессами акватации ионов металлов в приповерхностном слое сорбента согласно приведенным уравнениям:



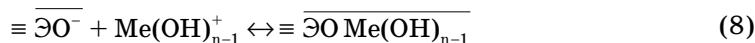
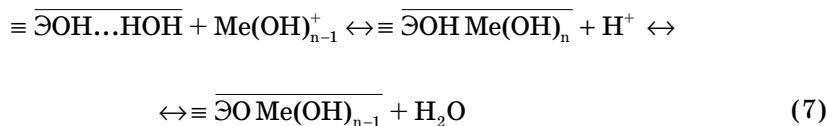
где Э — Si, Sn, Ti.

Очевидно, что относительное содержание катионов и гидроксокатионов ЛГЭ обуславливает различие в степени извлечения их оксигидратами из кислых сред ($pH \approx 1$).

Сравнение степени извлечения элементов подгруппы алюминия при $pH < pH_{T.H.z}$ поверхностью оксигидратов ($S_{A-300, Al} \approx 30\%$, $S_{ГДТ, Al} \approx 50\%$, $S_{ГДО, Al} \approx 60\%$, $S_{A-300, Ga} \approx 25\%$, $S_{ГДТ, Ga} \approx 35\%$, $S_{ГДО, Ga} \approx 60\%$, $S_{A-300, In} \approx S_{ГДТ, In} \approx S_{ГДО, In} \approx 60\%$) показало, что чем больше значение pK_1 оксигидрата, тем больше сродство данного сорбента к катионным гидроксокомплексам элемента. Таким образом, оксигидраты по эффективности сорбции в кислых средах можно расположить в ряд: ГДО > ГДТ > A-300. Необходимо отметить, что ГДО как сорбент с наибольшим значением pK_1 , т. е. с более выраженными основными свойствами поверхностных групп, нивелирует разницу сорбционной активности Al, Ga, In: степень извлечения ($S \approx 60\%$) указанных элементов в условиях данной кислотности не зависит от кислотно-основных свойств сорбата. В случае ГДТ и A-300 при $pH < pH_{T.H.z}$ по склонности вступать в кажущийся ионный обмен элементы можно расположить в ряд In > Al > Ga, который соответствует ряду основности этих элементов. При этом индий в данной области pH независимо от кислотно-основных свойств сорбентов сорбируется на 60%, по сравнению с алюминием и галлием. Что же касается практически полного извлечения ЛГЭ вблизи $pH_{T.H.z}$ ($3 \div 5$) для исследуемых оксигидратов, однозначно можно утверждать, что сама гетерогенная система еще в большей степени проду-

цирует образование нейтральных гидроксоформ, которые и являются преимущественно сорбционно-активными, а сам процесс сорбции заканчивается образованием поверхностного комплекса за счет ковалентного связывания, т. е. хемосорбцией. Однако, в этих условиях не исключен и классический ионный обмен, интенсивность которого связана с кислотностью (лабильностью) протона гидроксогруппы сорбента. С превышением $pH_{т.н.з.}$ поверхности, происходит частичное депротонирование гидроксогрупп и, как следствие, некоторое увеличение сорбции за счет электростатического взаимодействия не полностью гидролизованных катионных гидроксокомплексов с частично отрицательно заряженными адсорбционными центрами типа $\equiv \text{ЭO}^-$. При этом, очевидно, что максимальная сорбция исследуемых ЛГЭ оксигидратами является отражением суммарного процесса отдельных стадий: ковалентного связывания, классического ионного обмена, образования Н-связей, а также слабых электростатических сил взаимодействия с разной вероятностью протекающих на поверхности.

В общем, схему взаимодействия адсорбционных центров оксигидратов с сорбционно-активными формами исследуемых элементов вблизи $pH_{т.н.з.}$ можно представить в виде следующих уравнений:



Следует подчеркнуть, что указанные равновесные процессы являются составляющими единого процесса сорбции, а их вклад (соотношение) будет определяться величинами кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы. Однако, несомненно, во всех случаях наиболее сорбционно-активной формой является нейтральная молекула Me(OH)_n , вследствие отсутствия электростатического барьера при ее подходе к нейтральной поверхности оксигидрата, а конечным продуктом сорбции, как правило, является ковалентно связанный поверхностный гидроксокомплекс.

Влияние кислотно-основной природы оксигидрата на сорбцию ЛГЭ можно продемонстрировать на примере галлия, для которого максимальное извлечение на аэросиле устанавливается при $pH = 5$, а на ГДО полное извлечение наступает значительно раньше, уже при $pH = 3$. Полученные данные могут свидетельствовать о неодинаковом вкладе различных механизмов сорбции в процесс извлечения галлия гидратированными диоксидами олова, кремния и титана. С точки зрения возможности образования поверхностного комплекса

с гидроксогруппами оксигидратов, наиболее кислотный $\text{Ga}(\text{OH})_3$ имеет преимущество перед гидроксидами элементов-аналогов [6]. Действительно, в соответствии с представлениями о комплексообразовании, как о процессе кислотно-основного взаимодействия [2, 6], вероятность образования комплекса на поверхности тем больше, чем значительнее различия кислотно-основных характеристик сорбента и сорбата. Разница между $pK_1(\text{ГДО})$, $pK_2(\text{ГДО})$ и $pK_{\text{гидр}}$ форм галлия (табл. 1) более значительна ($\Delta pK_{1\text{ГДО}, \text{Ga}} = 2,8$, $\Delta pK_{2\text{ГДО}, \text{Ga}} = 4,7$), чем аналогичная разница для $pK_{\text{гидр}}$ алюминия ($\Delta pK_{1\text{ГДО}, \text{Al}} = 1,3$, $\Delta pK_{2\text{ГДО}, \text{Al}} = 3,2$) и индия ($\Delta pK_{1\text{ГДО}, \text{In}} = 2,2$, $\Delta pK_{2\text{ГДО}, \text{In}} = 4,1$), что и обуславливает, по-видимому, больший вклад механизма комплексообразования в общий сорбционный процесс галлия согласно вышеприведенным уравнениям 6, 7.

Для подтверждения сказанного на примере Ga и Al изучена их десорбция с поверхности исследуемых сорбентов дистиллированной водой, растворами солей аммония и щелочных металлов, а также растворами серной кислоты с концентрацией в пределах $0,01 \div 1$ моль/л. Обычно используемые для десорбции ионообменно поглощаемых элементов, растворы разной концентрации солей щелочных металлов или аммония в данных случаях оказались не эффективны, так как десорбция рассматриваемых ионов сопряжена со значительными трудностями и не превышает 10% при объеме элюентов более 100 мл. Заметная десорбция рассматриваемых элементов достигается лишь при использовании достаточно концентрированных растворов серной кислоты равных 1 моль/л (рис. 3). Из рис. 3 видно, что при использовании 100 мл 1М H_2SO_4 максимальная степень элюирования — около 60%, возможна в случае Al с поверхности А-300 и ГДО и в пределах ~50% для ГДТ. Иная картина наблюдается для Ga: максимум десорбции ~30% возможен с поверхности А-300 и всего около 10% с поверхности ГДО и ГДТ. В то же время, если провести сравнение хода кривых десорбции, расположенных в пределах участков I и II, то следует отметить, что первые 50 мл 1М H_2SO_4 элюируют большую часть максимально возможных количеств сорбированных алюминия и галлия. Так в случае Al в зависимости от рассматриваемого оксигидрата десорбция лежит в пределах 45 \div 55%, а галлия всего 10 \div 20%. При этом даже при значительном увеличении объема элюента до 100 мл десорбция Ga в случае ГДО и ГДТ остается на уровне ~10%, что свидетельствует о его более прочном закреплении на поверхности исследуемых оксигидратов по сравнению с алюминием, вследствие образования поверхностных комплексов согласно уравнениям 6, 7. Для алюминия, по-видимому, оба предложенных механизма в динамическом режиме взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами равновероятны. При этом, как видно из результатов десорбции алюминия и галлия, на соотношение вкладов различных сил в ионный обмен и комплексообразование в целом формирующих сорбционный процесс, влияет не только природа сорбата, но и изменение кислотно-основных характеристик сорбентов (табл. 1).

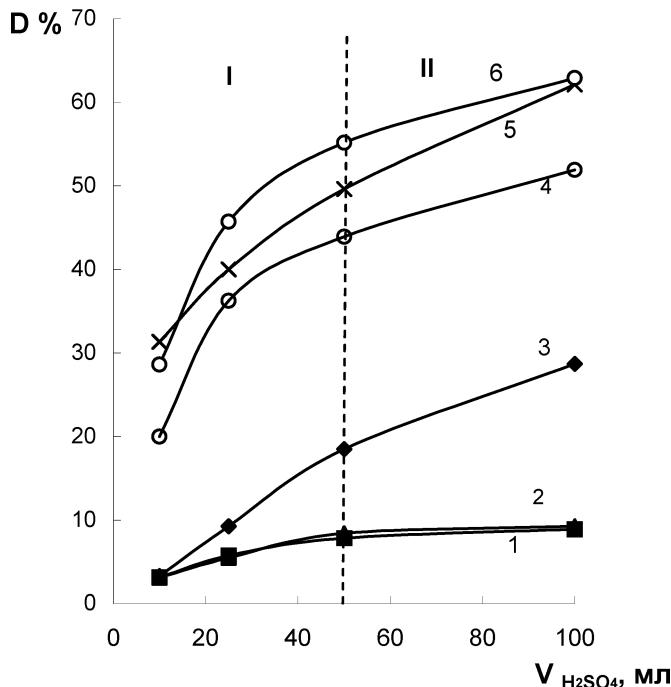


Рис. 3. Зависимость степени десорбции 1, 2, 3 — галлия и 4, 5, 6 — алюминия с поверхности 3, 6 -А-300, 2, 5 — ГДО и 1, 4 — ГДТ 1 М раствором H_2SO_4

Предлагаемый механизм адсорбции ЛГЭ оксигидратами подтверждается полученными нами ранее термодинамическими расчетами [10], свидетельствующими, что чем более склонен элемент к гидролизу, тем существеннее вклад ковалентного связывания в адсорбцию. При этом, вследствие дополнительного гидролиза ЛГЭ в приповерхностном слое сорбента, в определенной степени нивелируются отличия кислотно-основных характеристиках их ионно-молекулярных форм.

Для доказательства факта приповерхностного гидролиза ЛГЭ нами, на примере сорбции Al, Ga, In аэросилом A-300, проведены кинетические исследования (табл. 2). Необходимо отметить, что аэросил A-300 характеризуется отсутствием пор, поэтому влиянием внутридиффузионных процессов при сорбции Al, Ga, In можно пренебречь, а лимитирующей стадией сорбции можно считать внешнюю диффузию.

Действительно, поверхность аэросила A-300 в значительной степени акватирована и поэтому сорбционноактивные формы Al, Ga, In, прежде чем проникнуть к сорбционным центрам вынуждены диффундировать сквозь ряд образовавшихся на поверхности гидратных слоев. При этом, по-видимому, на границе раздела аэросила с водным раствором исследуемых элементов молекулы воды активно участвуют в гидролитических процессах с легкогидролизуемыми элементами подгруппы алюминия. Данная стадия, вероятно, и оказывает лимитирующее влияние на кинетику сорбции Al, Ga, In аэросилом A-300. Определяющее влияние процессов акватации

и гидролиза в приповерхностном слое на кинетику сорбции исследуемых элементов аэросилом А-300 подтверждается прямолинейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе (табл. 2) и склонностью элементов к гидролизу с образованием конечной нейтральной формы, характеризуемой соответствующей константой равновесия $pK_{\text{гидр}} \text{Me(OH)}^{+}_{n-1}$ (рис. 4). Увеличение времени установления адсорбционного равновесия для Al до 20 минут по сравнению с Ga (5 минут) на аэросиле А-300 с увеличением $pK \text{Me(OH)}^{+}_{n-1}$ можно объяснить более длительным прохождением процесса аквации менее склонного к гидролизу алюминия, что тормозит процесс установления равновесия в данной гетерогенной системе.

Таблица 2

Эффективность сорбционного извлечения Al, Ga, In аэросилом А-300Условия сорбции: $m_e = 0,1$ г; $V = 25$ мл; $t = 18 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Параметры сорбции	Элемент		
	Ga	In	Al
T, мин.	5	10	20
S, %	90	100	90

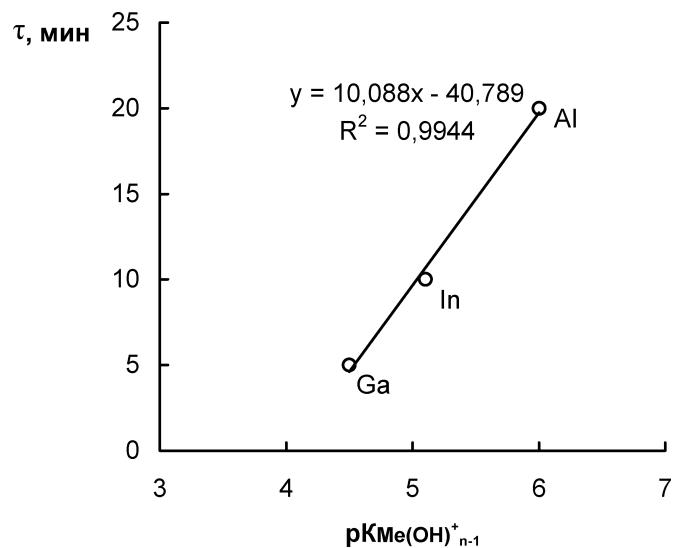


Рис. 4. Связь времени установления равновесия в гетерогенных системах "аэросил А-300 — растворы Al, Ga, In" с величиной $pK_{\text{гидр}} \text{Me(OH)}^{+}_{n-1}$.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных рассмотрены общие закономерности сорбции Ві (ІІІ), Ti (ІV) Al (ІІІ), Ga (ІІІ), In (ІІІ), Fe (ІІІ), Ni (ІІ), Co (ІІ) гидратированными оксидами кремния (ІV), олова (ІV) и титана (ІV), с учетом вклада индивидуальных кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы в формирование механизма сор-

бции и оптимизации ее основных параметров. Показано, что изменение соотношения вкладов электростатической и химической составляющих общего сорбционного процесса в целом определяется кислотно-основными свойствами адсорбционных центров оксигидратов и способностью ионов элементов к гидролизу. Причем, в случае ЛГЭ необходимо учитывать возможность дополнительного приповерхностного гидролиза. При этом, так как ионный обмен, комплексообразование и гидролиз являются функциями соответствующих кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы, то в дальнейшем возможно получение количественной зависимости между параметрами, характеризующими эффективность сорбционного извлечения, и кислотно-основными свойствами исследуемых элементов и оксигидратов.

Литература

1. Печенюк С. И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // Успехи химии. — 1992. — Т. 61, вып. 4. — С. 711–733.
2. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидроксидами. — М.: Атомиздат, 1975. — 198 с.
3. Артиухин П. И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. — 1982. — Вып. 1. — С. 53–59.
4. Мелихов И. В., Бордоносова Д. Г., Сичейкин Г. И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Усп. химии. — 2002. — Т. 71, вып. 2. — С. 159–178.
5. Чеботарев А. Н., Зеленая Е. А., Ковальчук Т. Н. Сорбция ванадия (V) и молибдена (VI) гидратированными диоксидами олова (IV) и кремния (IV) // Ж. прикл. химии. — 1998. — № 4. — С. 579–584.
6. Новиков А. И., Егорова Л. А., Пак Г. Зависимость между гидролизом элементов группы III-А и их сорбцией оксидом железа (III) // Ж. аналит. химии. — 1977. — Т. 32, вып. 11. — С. 2162–2167.
7. Шабанов Е. В. Исследование сорбции неорганических ионов на гидратированном диоксиде титана анатазного типа: Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. — Одесса, 1983. — 222 с.
8. Новиков А. И., Хамидов Б. О., Ахмедов Х. Соосаждение кобальта с гидроокисью циркония // Ж. аналит. химии. — 1974. — Т. 29, вып. 12. — С. 2443–2445.
9. Новиков А. И., Стеценко В. Я. Расчет зависимости сорбции ионов на оксидах гидроксидов металлов от pH среды по логистической кривой. I. Сорбция катионов // Радиохимия. — 1984. — Т. 26, № 6. — С. 759–764.
10. Чеботарев О. М., Рахлицька О. М., Паладенко Т. В. Термодинаміка сорбції елементів підгрупи алю-мінію оксигідратами силі-цію (IV), стануму (IV) і титану (IV) // Вісник ОНУ. — 2002. — Т. 6, вип. 7. — С. 30–36.
11. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
12. Плетнев Р. Н., Иванин А. А., Клещев Д. Г. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. — М.: Наука, 1986. — 160 с.
13. Чеботарев А. Н., Маркова В. Г., Нгуен Данг Ди. Протолитические свойства кремнеzemных сорбентов // Укр. хим. журнал. — 1991. — Т. 57, № 10. — С. 1073–1076.
14. Гунько В. М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // Теор. и эксп. химия. — 2000. — Т. 36, № 1. — С. 1–27.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 234 с.

О. М. Чеботарев, О. М. Рахлицька, А. Г. Ковалевова

Одесський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**СОРБЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ, ЩО ЛЕГКО ГІДРОЛІЗУЮТЬСЯ,
ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ СИЛІЦІЮ (IV), СТАНУМУ (IV)
ТА ТИТАНУ (IV)**

Резюме

Дослідженні сорбційні властивості оксигідратів силіцію, стануму та титану по відношенню до елементів, що легко гідролізуються — Al (ІІІ), Ga (ІІІ), In (ІІІ), Ti (ІV), Bi (ІІІ), Fe (ІІІ), а також елементів, які гідролізуються в лужній області pH — Ni (ІІ), Co (ІІ), в залежності від pH середовища та часу контакту фаз. Встановлено, що елементи, які легко гідролізуються, на відміну від Ni (ІІ) і Co (ІІ), беруть участь в додатковому приповерхневому гідролізі на оксигідратах. При цьому досліджуванні оксигідратів нівелюють різницю кислотно-основних властивостей гідроксоформ елементів, що легко гідролізуються. Показано, що внесок комплексоутворення в загальний сорбційний процес залежить від кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи, що позначається на значенні pH_{opt} .

Ключові слова: сорбція, оксигідрати, елементи, що легко гідролізуються, гетерогенний гідроліз, кислотно-основні властивості.

A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlitskaya, A. G. Kovaleva

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

**THE SORPTION OF EASILY HYDROLYZED ELEMENTS BY
HYDRATED SILICON (IV), TIN (IV) AND TITANIUM (IV) OXIDES**

Summary

The sorption properties of silicon (IV), tin (IV) and titanium (IV) oxides towards easily hydrolyzed elements - Al (ІІІ), Ga (ІІІ), In (ІІІ), Ti (ІV), Bi (ІІІ), Fe (ІІІ) as well as for comparison towards elements hydrolyzed in an alkaline pH area - Ni (ІІ), Co (ІІ) are studied depending on a medium pH and a phases contact time. It is stated the easily hydrolyzed elements, in contrast to Ni (ІІ), Co (ІІ), to undergo an additional surface hydrolysis on the oxyhydrates involved. At the same time these oxyhydrates fairly grade the differences in the acid-basic properties of easily hydrolyzed elements hydroxoforms. It is shown the contribution of a complex-formation to the common sorption process to depend on the acid-basic characteristics of components of heterogeneous system having effect on pH_{opt} of sorption.

Keywords: sorption, oxyhydrates, easily hydrolyzed elements, heterogeneous hydrolysis, acid-basic properties.

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. Відредагований 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 СТАТТИ – 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 СТАТТИ

3.1. Границьний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа в редакцію – 4 сторінки; 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.
 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.
- 4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, 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 підрисувочних підписів. На звороті рисунка позначається його порядковий номер, прізвище автора, назва статті.

При об'єднанні декількох рисунків або фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



б

Рис. Підпис рисунку

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 звертати 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 оформляється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посиляється автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

Приклади бібліографічних описань

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, МКІ 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 нафталинсульфокислот // 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 стиска характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзаком) основному тексту статті.

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подається 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.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редактувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відрядагований варіант з автором, а також не приймати рукописи, якщо вони не відповідають вимогам "Вісника ОНУ. Серія: хімія". Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Odessa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

Том 11 • Випуски 4–5 • 2006

Хімія

Технічний редактор Г. О. Куклєва

Здано у виробництво 01.12.2006. Підписано до друку 28.12.2006.
Формат 70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура SchoolBook. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 10,15. Тираж 300 прим. Зам. № 36.

Надруковано у друкарні видавництва “Астропрінт”
(Свідоцтво ДК № 1373 від 28.05.2003 р.)
65026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.
Тел.: 726-98-82, 726-96-82, 37-14-25
www.astropprint.odessa.ua