

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

Odessa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

ТОМ 9. Випуски 6–7

Хімія

(Випуск 6, стр. 3–112;
Випуск 7, стр. 113–215)

До 140-річчя університету

2004

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

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

Мова видання: українська, російська

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

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

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

Протокол № 3 від 30 листопада 2004 року

ЗМІСТ

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфулліна, Т. Г. Вербецька

Синтез, будова та властивості комплексів германію (IV) с бензоїл-,
о-аміnobензоїлгідрозонами 2-гідроксинафтальдегіду 7

**В. О. Іваниця, М. І. Гавриленко, Р. Є. Хома, Т. Л. Ракітська,
О. Л. Рахімова**

Дослідження водних розчинів комплексів карbamіду з діоксидом
сульфуру в якості antimікробних агентів 15

А. Д. Андріянов, И. А. Кузнецова

Електрокаталітична активність потрійних дисперсних сплавів
Ni-Cr-Nd і енергія Фермі цих металів 28

Т. Л. Ракітська, Т. О. Кюсе, В. Я. Волкова

Металеві, оксидні і металокомплексні каталізатори
низькотемпературного окиснювання монооксиду вуглецю киснем 33

П. О. Косоруков, С. В. Паховчішін, Л. Г. Надєл, В. А. Прокопенко

Структурно-механічні властивості водних дисперсій варваровського
бентоніта 46

Б. П. Мінаєв, Л. Б. Ящук

Вивчення інтенсивності $c^1\Sigma_u^-$ - $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ - $a^1\Delta_g$ і $c^1\Sigma_u^-$ - $b^1\Sigma_g^+$
переходів в молекулі кисню в системі O₂ + He 52

В. Ф. Анікін, С. Е. Самбурський

Склад і будова продуктів нітрування 3,5- і 5,6-дибром-
аценафтилендіонів-1,2 62

О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, І. В. Пузирьова

Властивості пін розчинів поверхнево-активних речовин, що містять
поліакриламід 67

Л. М. Патей, І. Л. Орел, Н. П. Галаган

Нанокомпозит на основі високодисперсного кремнезему та сахарози
і його дія на поверхню еритроцитів крові людини 75

М. В. Дзевенко, В. М. Давидов, Я. М. Каличак

Кристалічна структура фази Er_{1-x}Co₃In_x (x=0,07; 0,28) 81

В. В. Кутаров, А. Персона	
Визначення фрактальних характеристик шорсткуватої поверхні адсорбенту з урахуванням її енергетичної неоднорідності	87
К. О. Вітюкова, А. В. Сгорова, С. В. Бельтюкова, О. В. Малінка	
Визначення оксітетрацикліну в молоці із використанням сенсиблізованої люмінесценції іонів Eu (ІІ)	97
Ю. Е. Іванов, А. О. Яволовський, С. С. Басок, О. В. Шишкін, Р. І. Зубатюк, Г. Л. Камалов, Э. І. Іванов	
Синтез і структура продуктів реакції 4,9-дibenzoїлдіімідазо [1,5-а; 1',5'-д] піразин-5,10(1Н, 6Н)-діону с 1,2-діаміноетаном та 1,3-діамінопропаном	106

СОДЕРЖАНИЕ

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, Т. Г. Вербецкая

Синтез, строение и свойства комплексов германия (IV) с бензоил-,
о-аминобензоилгидразонами 2-гидроксинафтальдегида 7

В. А. Иваница, М. И. Гавриленко, Р. Е. Хома, Т. Л. Ракитская, Е. Л. Рахимова

Исследование водных растворов комплексов карбамида с диоксидом
серы в качестве антимикробных агентов 15

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова

Электротермическая активность тройных дисперсных сплавов
Ni-Cr-Nd и энергия Ферми этих металлов 28

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова

Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы
низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом 33

П. А. Косоруков, С. В. Паховчишин, Л. Г. Надел, В. А. Прокопенко

Структурно-механические свойства водных дисперсий варваровского
бентонита 46

Б. П. Минаев, Л. Б. Ящук

Изучение интенсивности $c^1\Sigma_u^-$ - $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ - $a^1\Delta_g$ и $c^1\Sigma_u^-$ - $b^1\Sigma_g^+$
переходов в молекуле кислорода в системе O₂ + He 52

В. Ф. Аникин, С. Э. Самбурский

Состав и строение продуктов нитрования 3,5- и 5,6-дигром-
аценафтилендионов-1,2 62

Е. А. Стрельцова, А. Ф. Тымчук, И. В. Пузырева

Свойства пен растворов поверхностно-активных веществ, содержащих
полиакриламид 67

Л. М. Патей, И. Л. Орел, Н. П. Галаган

Нанокомпозит на основе высокодисперсного кремнезему и сахарозы
и его действие на поверхность эритроцитов крови человека 75

М. В. Дзевенеко, В. М. Давыдов, Я. М. Калычак

Кристаллическая структура фазы Er_{1-x}Co₃In_x (x=0,07; 0,28) 81

Содержание

В. В. Кутаров, А. Персона	
Определение фрактальных характеристик шероховатой поверхности адсорбента с учетом её энергетической неоднородности	87
Е. О. Витюкова, А. В. Егорова, С. В. Бельтиюкова, Е. В. Малинка	
Определение окситетрациклина в молоке с использованием сенсибилизированной люминесценции ионов Eu (III)	97
Ю. Э. Иванов, А. А. Яволовский, С. С. Басок, О. В. Шишкун, Р. И. Зубатюк, Г. Л. Камалов, Э. И. Иванов	
Синтез и структура продуктов реакции 4,9-дibenзоилдиимидаzo [1,5-а; 1',5'-d] пиразин-5,10(1Н, 6Н)-диона с 1,2-диаминоэтаном и 1,3-диаминопропаном	106

УДК 546.289.131+654.49

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, Т. Г. Вербецкая²¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра общей химии и полимеров ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, кафедра физической химии ул. Владимирская, 64, Киев, 01017, Украина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) С БЕНЗОИЛ-, О-АМИНОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИНАФТАЛЬДЕГИДА

Взаимодействием GeCl_4 с N-[R-бензоил]гидразонами 2-гидроксинафтальдегида ($\text{R}-\text{H}_2\text{Bnf}$, $\text{R} = \text{H}$, $2-\text{NH}_2$) в метаноле получены комплексы $[\text{Ge}(\text{Bnf})_2]$ (I) и $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$ (II), а в водно-спиртовой среде — $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2\text{-Bnf})_2]$ (III), который также синтезирован при обработке II водой. Состав и строение соединений I–III определены на основании данных элементного анализа, электропроводности, термогравиметрии и спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . Установлено, что лиганды в I–III координированы через азометиновый атом азота и кислороды окси- и оксиазинной групп, при этом в II — в виде гидрохлорида. Рассмотрены особенности фрагментации I–III под действием электронного удара.

Ключевые слова: тетрахлорид германия, бензоилгидразон 2-гидроксинафтальдегида, комплексообразование.

Ранее нами было изучено комплексообразование тетрахлорида германия с бензоилгидразонами 2-гидроксибензальдегида в спиртовых средах [1–3]. Выделены комплексы, определены их состав, строение и структура совокупностью методов масс-спектрометрии, термогравиметрии, спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и РСА. В продолжение этих исследований была сформулирована цель настоящей работы — оценить влияние изменения альдегидного фрагмента (2-гидроксибензаль- на 2-гидроксинафталь-) на координационно-химическую характеристику указанных лигандов по отношению к GeCl_4 в аналогичных условиях синтеза.

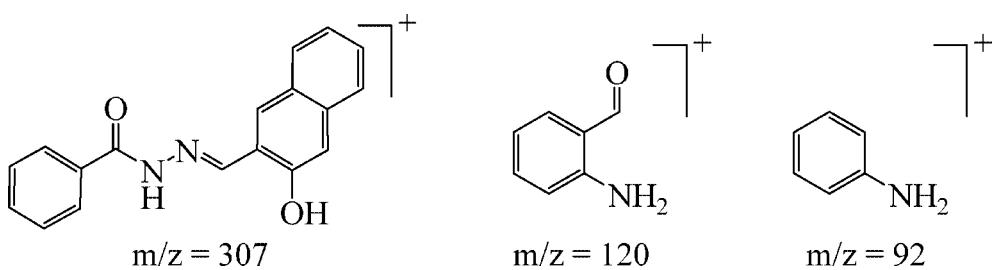
В работе использовали GeCl_4 "ос. ч.", $d = 1,89 \text{ г}/\text{см}^3$; гидразиды бензойной, $2-\text{NH}_2$ -замещенной бензойной кислот, полученные по методикам [4,5], и 2-гидроксинафтальдегид "ч.". Органические растворители (метанол, ДМФА) очищали и абсолютизовали по методикам [6].

Синтез бензоилгидразонов 2-гидроксинафтальдегида проводили реакцией конденсации [4] альдегида с эквимолярным количеством гидразида соответствующей кислоты в метаноле.

Чистоту полученных гидразонов контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в элюентах хлороформ:ацетон = 1:10 и хлороформ:ацетон:гексан = 5:2:3. Их индивидуальность устанавливали

вали данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии с учетом имеющихся литературных данных [7, 8] и подтверждали по т. пл. (выход, %, $[\text{M}]^+$, т. пл., $^\circ\text{C}$: H_2Bnf – 75, $[289]^+$, 185; $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bnf}$ – 66, $[305]^+$, 180).

Следует отметить, что наличие в молекуле гидразида 2-аминобензойной кислоты двух нуклеофильных центров не исключает возможность получения смеси веществ — продуктов конденсаций не только по гидразидной группе, как более основной, но и по аминогруппе. Поэтому синтезируемый гидразон подвергали двойной перекристаллизации из метанола и контролировали его чистоту методом ТСХ, строение устанавливали по наличию пиков в масс-спектрах:



В итоге было доказано, что полученный гидразон не содержит продуктов двойной конденсации.

Синтез комплексных соединений $[\text{Ge}(\text{Bnf})_2]$ (I), $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$ (II) осуществляли следующим образом: к насыщенным при $64,5^\circ\text{C}$ метанольным растворам 0,001 моль лигандов H_2Bnf и $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bnf}$ в 10 и 30 мл, соответственно, прибавляли при непрерывном перемешивании GeCl_4 (мольное соотношение GeCl_4 :лиганд = 1:2). Образующиеся растворы выдерживали при температуре 50°C в течение 10 минут. При этом в случае I наблюдалось образование осадка, а для получения II раствор оставляли в течение 12 часов для кристаллизации.

Комплекс $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf})_2]$ (III) был получен кипячением 0,001 моль II в 20 мл воды до перехода окраски из оранжевой в красную, а также в результате прибавления при непрерывном перемешивании, по каплям, 10 мл воды к насыщенному метанольному раствору, полученному при синтезе II. При этом наблюдалось образование осадка, который по мере добавления воды не растворялся.

Продукты I–III отделяли на фильтре Шотта, промывали метанолом (2×5 мл), сушили при 80°C , а затем анализировали на содержание герmania методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанный плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV" и хлора — меркурометрически [9]. ИК спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr , записывали на спектрофотометре Specord 75 IR.

Масс-спектры снимали на приборе MX 1320 путем прямого ввода пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ. Спектры ЯМР ^1H растворов комплексов в ДМСО регистрировались

Комплексы германия (IV) с гидразонами

на спектрометре "SF-400" фирмы "Varian" на ядрах ^1H (400 МГц). Химические сдвиги сигналов пересчитаны в шкалу ТМС.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 100 мг, держатель образца — платиновый тигель без крышки, эталон — про-каленный оксид алюминия.

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I–III представлены в табл. 1.

Соединения I, II представляют собой кристаллические вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО и нерастворимые в остальных органических растворителях. Они отличаются по составу и типу электролитической диссоциации — $[\text{Ge}(\text{Bnf})_2]$ (I) — неэлектролит и $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$ (II) — трехионный электролит (табл. 1).

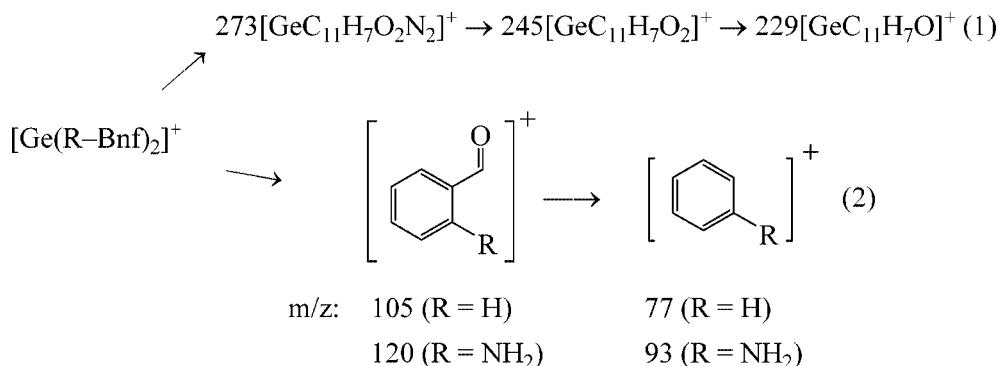
Таблица 1
Данные элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I–III

№ комплекса	Окраска	Брутто-формула	найдено вычислено, %		λ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Выход, %
			Ge	Cl		
$[\text{Ge}(\text{Bnf})_2]$ (I)	желтый	$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{GeN}_4\text{O}_4$	10,9 11,23	—	11,5	85
$[\text{Ge}(2-\text{NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$ (II)	оранжевый	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{GeCl}_2\text{N}_6\text{O}_2$	9,2 9,7	10,5 9,44	140	70
$[\text{Ge}(2-\text{NH}_2\text{-Bnf})_2]$ (III)	красный	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{GeN}_6\text{O}_2$	10,5 10,75	—	10	94

Различный состав комплексов отражается на характере их термализа. Так, термораспад II происходит в интервале температур 180–230°C и сопровождается эндоэффектом ($t_{\max} = 220^\circ\text{C}$) с убылью массы по ТГ ($\Delta m = 10,2\%$). В результате анализа твердого остатка, полученного изотермическим закаливанием образца при температуре начала этого эффекта ($\text{Ge} = 10,2\%$, Cl = 0%) было установлено, что происходит отщепление двух молекул хлороводорода ($\Delta m_{\text{теор}} = 9,74\%$). Последующая деструкция и высокотемпературное выгорание органической части молекулы сопровождаются рядом эндо- и экзоэффектов при $t_{\max} \sim 420^\circ\text{C}$ (↓), 650°C (↓) и 830°C (↑), 900°C (↓).

В отличие от II, комплекс I термически устойчив до 390°C . Его термораспад происходит ступенчато и сопровождается эффектами при 620°C (↓), 820°C (↑), 890°C (↓), при которых происходит разложение и выгорание органической части вещества. Конечным продуктом термализа I и II является GeO_2 , что согласуется с результатами РФА [10].

Детальный анализ масс-спектров I, II показал наличие в них группы пиков молекулярных и комплексных ионов, масса которых соответствует частицам $652 [\text{Ge}(\text{Bnf})_2]^+$ и $682 [\text{Ge}(2-\text{NH}_2\text{-Bnf})_2]^+$ с наиболее распространенным изотопом Ge^{74} . Их фрагментация под действием электронного удара может быть представлена двумя направлениями:



Следует отметить, что в II присутствует пик иона хлороводорода с $m/z[36]^+$, а основное направление фрагментации $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bnf})_2]^+$ под действием электронного удара связано с образованием осколочных ионов лиганда (направление 2), интенсивность которых составляет 100%.

Способ координации лигандов в комплексах I, II определяли сравнительным анализом их ИК-спектров в области колебаний характеристических частот функциональных групп, ответственных за образование связей с германием. Так, в ИК-спектрах комплексов отсутствуют полосы поглощения $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C=O})$ (в спектрах лигандов при 3370, 3200 и 1650 cm^{-1} , соответственно). Эти изменения и появление новых полос валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O}) = 675 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu(\text{Ge-N}) = 625 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствуют о том, что лиганды входят в состав комплексов в дважды депротонированной форме с образованием связей германия с атомами кислорода оксиазинной и депротонированной гидроксигрупп.

С учетом энергетической выгодности сопряженных пяти- и шестичленных германийсодержащих циклов логично предположить, что наряду с указанными выше, происходит образование связи германия с азометиновым атомом азота. На основании данных ИК-спектроскопии такой вывод однозначно сделать невозможно из-за наложения полос поглощения $\nu(\text{C=N})$ и $\delta(\text{CH})$ кольца. Поэтому для большей достоверности были привлечены данные ПМР спектров 2-NH₂-H₂Bnf и комплекса II. Их выбор был обусловлен также необходимостью ответа на вопрос об участии аминогруппы лиганда в дополнительной координации с германием.

Как видно из рис., в ПМР-спектре комплекса II происходит смещение в слабое поле сигнала протонов ($-\text{CH}=\text{N}-$) групп (в лиганде — 9,08 м. д.) и исчезновение протонов групп OH- и NH-(13,31 и 12,14 м. д. в лиганде. Указанные изменения свидетельствуют не только о тридентатной координации лиганда с участием атома азота, но и *цик*-изомерной форме лиганда [7]. Таким образом, достигается валентное насыщение Ge (IV). Следовательно, присутствие ионов хлора в составе комплекса II предположительно можно объяснить протониро-

Комплексы германия (IV) с гидразонами

ванием аминогруппы бензольного кольца хлороводородом. Образование хлороводорода происходит в результате смещения кето-енольного равновесия молекулы $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{BnF}$ в сторону енольной формы и ее депротонирования при образовании связи Ge-O, а также за счет сольволиза GeCl_4 по схеме:

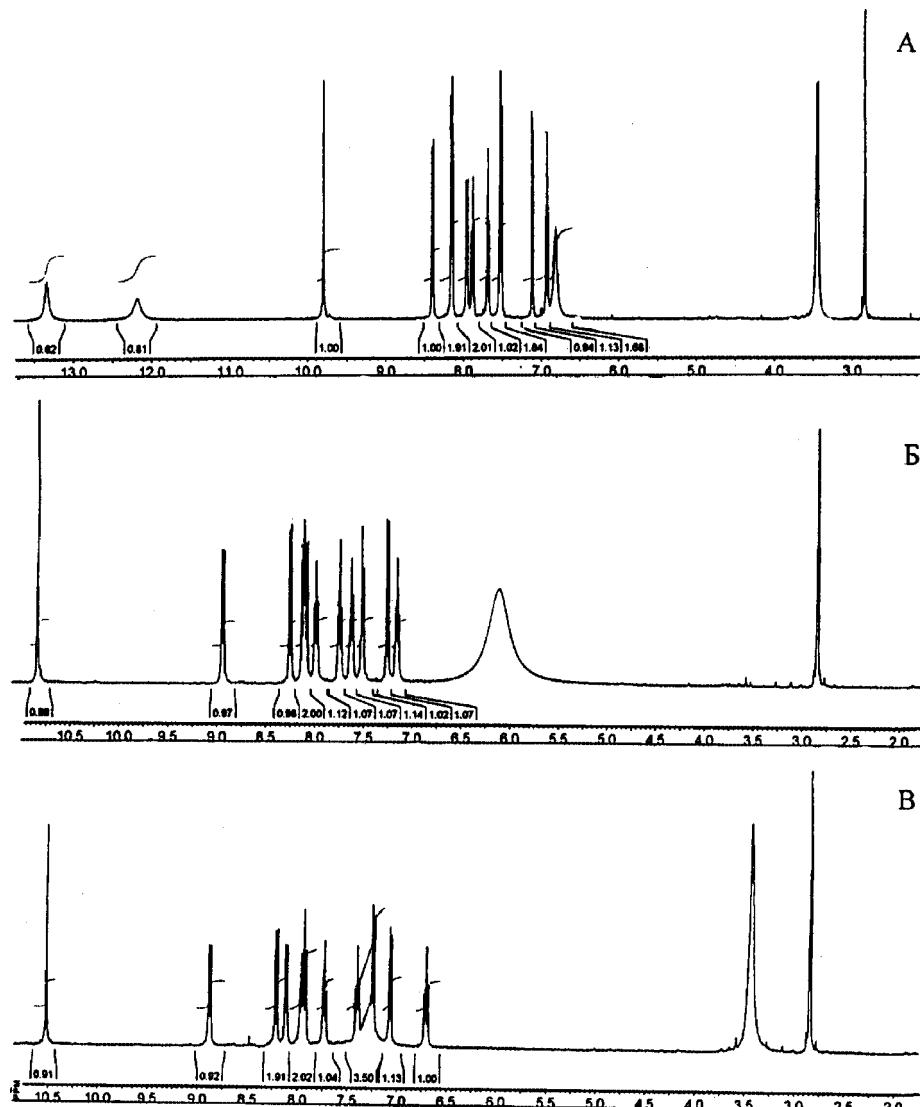
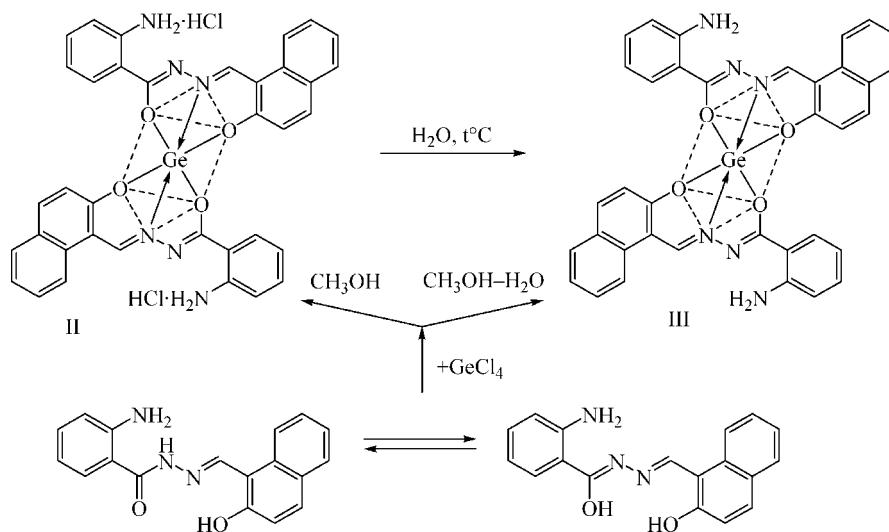


Рис. ^1H ЯМР спектры $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ (A), $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2]$ (Б), $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$ (В)

При кипячении комплекса II в воде, а также в водно-спиртовой среде было получено соединение $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf})_2]$ (III), которое по данным электропроводности является неэлектролитом (табл. 1). Массспектр III также содержит пик с m/z 682, который для него уже является молекулярным — $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf})_2]^+$. Характерно, что распад $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf})_2]^+$ под действием электронного удара происходит, как и для II, по второму направлению. Термогравиметрическая кривая III, в отличие от II, не содержит низкотемпературного эффекта дегидролюминесценции и характеризуется только наличием ряда высокотемпературных эффектов, характерных для II. ИК-спектры II, III идентичны в области полос поглощения функциональных групп, связанных с германием. Что касается ЯМР ^1H спектров, то сигнал протонов группы Ar-NH₂, наблюдающийся в спектре лиганда при 6,82 м.д., в спектре II смещается до 6,2 м. д., что вызвано обменным взаимодействием NH₃⁺ с H₂O растворителя, а в спектре III участвует в обменном взаимодействии с протонами ароматического кольца и проявляется при 7,27 м. д. Отмеченное однозначно указывает на отсутствие связи аминогруппы с германием и реализацию в I–III одинакового способа координации лиганда. Приведенная ниже схема иллюстрирует строение и превращение полученных комплексов:



Таким образом, было установлено, что в процессе комплексообразования с GeCl₄ арилгидразоны 2-гидроксинафтальдегида в спиртовой и водно-спиртовой средах ведут себя подобно гидразонам 2-гидроксибензальдегида. Образуются хелаты с тридентатной координацией дважды депротонированной формы лиганда с реализацией сочлененных пяти- и шестичленных германийсодержащих циклов. Аминогруппа лиганда не связывается с германием, а протонируется. При взаимо-

действии II с H_2O происходит дегидрохлорирование лиганда, которое не влечет за собой разрушения комплекса. Отмечается некоторое повышение термической устойчивости I–III по сравнению с ранее изученными комплексами Ge (IV) с бензоилгидразонами 2-гидроксибензальдегида.

Литература

1. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Координационные соединения германия с хлорзамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Вопр. химии и хим. технологии. — 2003. — № 2. — С. 20–23.
2. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Мазепа А. В. Координационные соединения германия (IV) с нитрозамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Коорд. химия. — 2002. — Т. 28, № 1. — С. 17–20.
3. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Мазепа А. В., Багрицкий В. В. Координационные соединения германия (IV) с салицилальгидразонами бензойной кислоты и ее гидроксипроизводных // Укр. хим. журнал. — 2001. — Т. 67, № 6. — С. 65–68.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
5. Smith R. F., Jonson O. S., Abgott R. A. Reactivity of the hydrazine derivatives // J. Org. Chem. — 1972. — V. 41. — P. 833–837.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
7. Орисик С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б. Координаційні сполуки родю (ІІІ) з саліциліденгідрозонами карбонових кислот // Укр. хим. журн. — 2001. — Т. 67, № 1. — С. 3–7.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
9. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
10. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.

Н. В. Шматкова¹, І. Й. Сейфулліна¹, Т. Г. Вербецька²

¹ Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів. вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, кафедра фізичної хімії вул. Володимирська, 65, Київ, 01017, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ (IV) З БЕНЗОЇЛ-, О-АМІНОБЕНЗОЇЛГІДРАЗОНАМИ 2-ГІДРОКСИНАФТАЛЬДЕГІДУ

Резюме

Взаємодією GeCl_4 з $\text{N}[\text{R}-\text{бензоїл}]$ гідрозонами 2-гідроксинафтальдегіду ($\text{R}-\text{H}_2\text{Bnf}$, $\text{R} = \text{H}, 2-\text{NH}_2$) в метанолі отримано комплекси $[\text{Ge}(\text{Bnf})_2]$ (І) та $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$ (ІІ), а у водно-спиртовому середовищі — $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bnf})_2]$ (ІІІ), який було також синтезовано обробкою II водою. Склад та будова I–ІІІ визначено на підставі даних елементного аналізу, електропровідності, термогравіметрії та спектроскопії ГЧ та ПМР. Встановлено, що ліганди в I–ІІІ координовані через азометиновий атом нітро-

гену та кисню окси- та оксиазинних груп, при цьому в II — у вигляді гідрохлориду.

Ключові слова: тетрахлорид германію, бензоїлгідразон 2-гідроксинафтальдегіду, комплексоутворення.

N. V. Shmatkova¹, I. I. Seifullina¹, T. G. Verbetskaya²

¹ Odessa national university of I. I. Mechnikov,
Department of General Chemistry and Polymers
str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine.

² Kyiv national university of Tarasa Shevchenko,
Department of Physical Chemistry
str. Vladimirskaya, 64, Kyiv, 01017, Ukraine

**SYNTHESYS, STRUCTURE AND PROPERTIES
OF GERMANIUM (IV) COMPLEX COMPOUND
WITH BENZOYL-, O-AMINOBENZOYLHYDRAZONES
OF 2-HYDROXYNAPHTHALDEHYDE**

Summary

New germanium (IV) complexes with N-[R-benzoyl]hydrazones of 2-hydroxynaphthaldehyde ($R\text{-H}_2\text{Bnf}$, $R = \text{H}$, 2-NH_2) have been synthesized: $[\text{Ge}(\text{Bnf})_2]$ (I), $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$ (II) — in methanol, $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bnf})_2]$ (III) — in aqua-alcohol solution and also reaction II with aqua. Complexes studied by elemental analysis, conductivity measurements, ^1H NMR and IR spectroscopy, thermogravimetry, mass-spectrometry. Ligands coordinates through azometin nitrogen atoms and oxygens of oxazin and oxy-groups. It has been shown coordination $2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ in II in hydrochloride form.

Keywords: germanium tetrachloride, benzoylhydrazone of 2-hydroxynaphthaldehyde, complex formation.

УДК 54-145.2+546.224+547.495.2+632.952:632.953

**В. О. Іваниця¹, М. І. Гавриленко², Р. Є. Хома², Т. Л. Ракитська²,
О. Л. Рахімова¹**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,

¹ кафедра мікробіології,

² кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КОМПЛЕКСІВ КАРБАМІДУ З ДІОКСИДОМ СУЛЬФУРУ В ЯКОСТІ АНТИМІКРОБНИХ АГЕНТІВ

Водні розчини комплексів карбаміду з діоксидом сульфуру рекомендуються як antimікробний засіб бактерицидного та фунгіцидного характеру. Ці розчини мають явну antimікробну активність з бактеріолітичним механізмом дії на зростаючі та вирослі клітини мікроорганізмів. Це пов'язано з присутністю у водних розчинах продуктів взаємодії SO_2 з карбамідом у вигляді комплексних сполук.

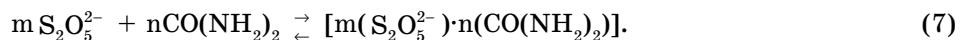
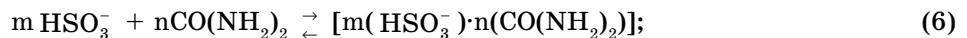
Ключові слова: діоксид сульфуру, карбамід, комплекси, antimікробні властивості, вода.

Відомо, що діоксид сульфуру є активним дезінфікуючим засобом [1, 2]. Фунгіцидні властивості SO_2 (та його сполук) сприяють використанню його при перевезенні і зберіганні ягід та фруктів [3, 4]. Згідно даним [1] інгібуюча активність іонізованих форм (HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ і SO_3^{2-}) приблизно в 5–6 разів нижча, ніж молекулярного SO_2 .

Про використання у сільському господарстві гербіцидної композиції на основі antimікробної речовини — сульфанілкарбаміду в суміші з солями амонію повідомляється в [5]. Недоліком цієї композиції є її висока вартість та плоха розчинність у воді (до 0,8 %). КА та його суміші з іншими добривами у водних розчинах використовуються для позакореневої підгодівлі сільськогосподарських рослин [6, 7].

Попередніми дослідженнями [8–11] було встановлено, що під час сорбції SO_2 водними розчинами карбаміду (КА) перебігають процеси, які викликані кислотно-основними взаємодіями (1–4) та комплексоутворенням (5–7):





Як показано в [9–11], природа, склад та стійкість сполук в системі $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{SO}_2$ залежить від концентрації компонентів в розчині та температури. На комплексоутворення вищевказаній системі також суттєво впливають процеси гідратації [11, 12]. Що дозволяє зробити висновок про різну гідратну оболонку сполук карбаміду з діоксидом сульфуру в розчинах при варіації концентрації реагуючих речовин.

Однак у літературі не знайдено інформації про антимікробні властивості сполук КА з SO_2 у водних розчинах та їх стійкість на відкритому повітрі. Метою даної роботи є вивчення кінетики десорбції діоксиду сульфуру з водних розчинів КА та дослідження антимікробних властивостей продуктів взаємодії діоксиду сульфуру з КА у водних розчинах.

1. Вивчення десорбції діоксиду сульфуру із системи $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_2\text{CONH}_2 - \text{SO}_2$

В ході роботи визначення вмісту всього SO_2 в системах (Q_{SO_2} , моль $\cdot\text{l}^{-1}$), які вивчалися, проводилось паралельно йодометрично [13] та за Шенігером [14]. Концентрацію карбаміду в досліджуваних системах контролювали фотометрично [15].

Десорбцію діоксиду сульфуру із водних розчинів досліджували, використовуючи наступну методику. У відкриті чашки Петрі ($\varnothing = 9,3$ см), розташовані у витяжній шафі, заливали по 5 мл водних розчинів з різним співвідношенням концентрацій карбаміду та SO_2 . Через певний час відбирали проби на аналіз діоксиду сульфуру.

На рис. 1. зображена кінетика десорбції діоксиду сульфуру із водних розчинів карбаміду при 293 К. Згідно отриманим даним приблизно за 2 години Q_{SO_2} в водних розчинах карбаміду за рахунок руйнування продуктів взаємодії та процесів десорбції зменшується в 50–300 раз, в залежності від початкової Q_{SO_2} та концентрації карбаміду (Q_{KA}).

Швидкість десорбції діоксиду сульфуру із системи $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_2\text{CONH}_2 - \text{SO}_2$ залежить від загального вмісту діоксиду сульфуру в системах. Наприклад, при $Q_{\text{KA}} = 3,50$ М цю залежність можна описати

степеневою функцією (8) з величиною достовірності апроксимації (R) 0,964.

$$\frac{dQ_{\text{SO}_2}}{d\tau} = 0,81 \cdot Q_{\text{SO}_2}^{1,86}, \quad (8)$$

де Q_{SO_2} — загальний вміст SO_2 в системах, моль $\cdot\text{l}^{-1}$; τ — час, хв.

Проведені дослідження показали, що при вмісті SO_2 не більше 0,008 М ($\text{pH} > 2,8$ [6]) у водних розчинах КА, Q_{SO_2} на відкритому повітрі при 293 К з часом практично не змінюється. Це пов'язано з тим, що при таких умовах діоксид сульфуру зв'язується в порівняно стійкі сполуки з КА, а концентраційна константа рівноваги процесів (5–7), згідно [9–11], суттєво залежить від вмісту реагуючих компонентів.

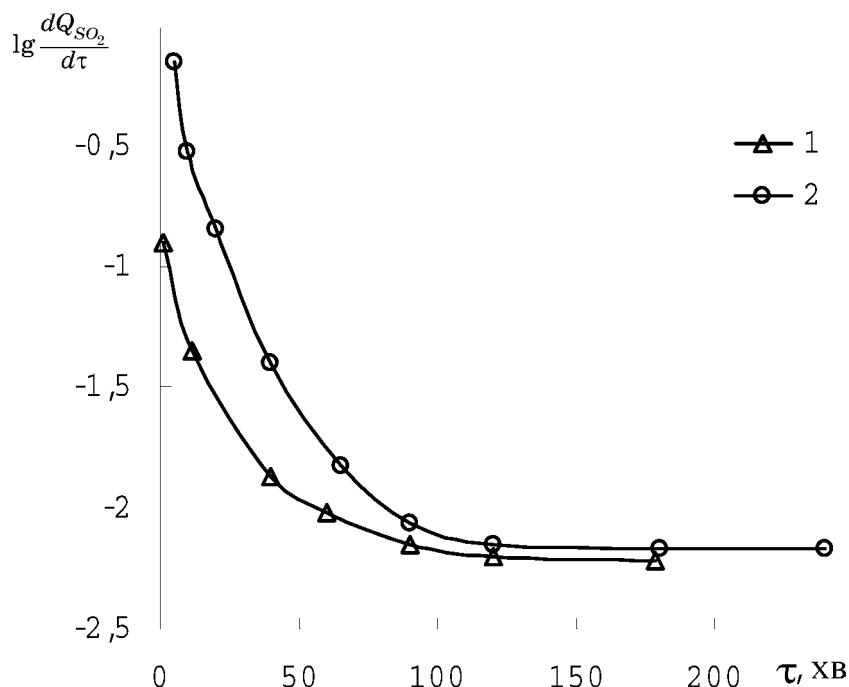


Рис. 1. Десорбція діоксиду сірки із водних розчинів карбаміду при 293 К. Q_{KA} , моль $\cdot\text{l}^{-1}$: 1 – 0,17; 2 – 3,50. Початковий вміст SO_2 , моль $\cdot\text{l}^{-1}$: 1 – 0,20; 2 – 2,10.

2. Антимікробні властивості системи $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_2\text{CONH}_2 - \text{SO}_2$

Для дослідження антимікробної дії водних розчинів КА з діоксидом сульфуру був використаний модифікований метод дифузії в агар за допомогою лунок [16]. Газон тест-штампу висівали на поверхню

агарової пластиинки. У лунку ($\varnothing = 1$ см) вносили розчин в об'ємі 0,2 мл. Чашки Петрі інкубували не перевертаючи. Для запобігання розмивання зон відсутності росту конденсатом чашки накривали стерильними паперовими ковпачками. Для приготування агарових пластиинок використовували наступні середовища: АГВ (панкреатичний гідролізат кільки 25 г; NaCl 5 г; крохмаль 0,5 г; агар 13,5 г; Na_3PO_4); Сабуро чи глюкозо-пептонне середовище (глюкоза 40 г; пептон 10 г; агар 20 г; вода водопровідна — 1000 мл); глюкозо-амонійне середовище (глюкоза 20 г; $(NH_4)_2SO_4$ 5,0 г; $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ 1,0 г; KH_2PO_4 0,85 г; K_2HPO_4 0,15 г; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5 г; NaCl 0,1 г, агар 6 г; вода водопровідна 1000 мл); М-9 (I. NaCl 5 г, Na_2HPO_4 6 г, KH_2PO_4 3 г, NH_4Cl 1 г, H_2O 70 мл; II. $CaCl_2$ 0,1 г, H_2O 10 мл; III. $MgSO_4$ 0,2 г, H_2O 10 мл; IV. глюкоза 1 г, H_2O 10 мл; розчини I—IV поміщали окремо в автоклав і додавались до 0,9 л 20 %-ного стерильного розплавленого агару у воді).

Тест-штамами для визначення наявності антимікробного впливу служили референт-штами для контролю точності визначення чутливості мікроорганізмів до антибіотиків: *Escherichia coli* ATCC_B 25922; *Staphylococcus aureus* ATCC_B 25923; *Micrococcus luteus* ATCC_{A_c} 4698; *Agrobacterium tumefaciens* ATCC_B 13333, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Candida albicans* ATCC_y 18804, *Cryptococcus albidus* UCM_y 1014, *Rhodotorula bogoriensis* ATCC_y 18809, *Saccharomyces vini* UCM_y 530, *Saccharomyces cerevisiae* UCM_y 497.

Як контроль для порівняння антибактеріальної активності використовували бензилпеніцилін у терапевтичних розведеннях. Облік результатів проводили через 24 години інкубації при 310 К.

Попередні дослідження на середовищі АГВ показали, що 0,02 М водні розчини карбаміду і SO_2 поодиноко здатні затримувати ріст деяких з досліджених штамів бактерій (*A. tumefaciens*), так і дріжджеподібних грибів (*S. cerevisiae*). Однак при використанні розчину при сумісній присутності карбаміду і SO_2 (по 0,02 М кожного), зони відсутності росту зростають у два і більше рази.

Найкращі результати отримані на середовищі АГВ: рясний ріст, чітко обмежена границя росту, швидке (8–12 годин) одержання результатів. Але наявність у цьому середовищі пептону, який використовувався в якості джерела вуглецю та енергії для мікроорганізмів, приводило до інактивації розчинів, що обумовлено взаємодією SO_2 з активними компонентами пептону. На середовищах глюкозо-амонійному та Сабуро спостерігався переважний ріст тест-штамів із групи дріжджеподібних грибів. Слабкий ріст представників бактерій і антиміцетів спостерігався на середовищі Сабуро, оскільки до її складу входила незначна кількість пептону.

Таким чином, найбільш оптимальним для наших досліджень з погляду росту всіх представників тест-штамів і компонентів, що входили в її склад, було визнане синтетичне середовище М-9.

Далі було проведено дослідження антимікробних властивостей в більш широкому діапазоні варіації концентрацій водних розчинів КА і діоксиду сульфуру.

Оскільки попередній скринінг дозволив установити, що найбільш сильний антимікробний вплив розчини карбаміду і SO₂ проявляють по відношенню до представників групи дріжджеподібних грибів, то в подальшому використовували представників саме цієї групи. Необхідно відзначити, що спостерігався антимікробний вплив і на бактерії, зокрема, на ґрунтovий мікроорганізм *A. tumefaciens* — збудник бактеріального раку рослин. На умовно патогенні бактерії *P. aeruginosa* та на звичайних представників шкірної мікробіоти людини *S. aureus* антимікробного впливу зареєстровано не було.

Експериментальні дані, приведені в табл. 1, вказують, що при використанні синтетичного середовища М-9 найбільш сильний вплив порівняно з дією відомого протигрибкового агенту циклогексіміду (ЦГ) [17], досліджені розчини виявляли на тест-штами дріжджеподібних грибів. Причому, тільки КА у всьому діапазоні досліджених концентрацій (0,005–0,02 М) не пригнічував росту тест-штамів як і дистилльована вода. У діапазоні концентрацій діоксиду сульфуру від 0,005 до 0,05 М зони відсутності росту тест-штамів поступово зменшуються від 40 мм до 0–4 мм (для різних видів мікроорганізмів).

Використання водних розчинів КА і SO₂ при їхній сумісній присутності приводило також до зменшення антимікробного впливу зі зменшенням вмісту діоксиду сульфуру при одній і тієї же C_{КА} в розчині. Необхідно відзначити, що введення КА у водні розчини SO₂ у деяких випадках викликало сінергічний, а іноді — антагоністичний ефекти (табл. 1). Один і той самий розчин виявляє неоднаковий антимікробний вплив на різні мікроорганізми. Вищесказане обумовлене тим, що карбамід з діоксидом сульфуру у воді утворює сполуки різного складу (рівняння 5–7), стійкість яких суттєво залежить від концентрації реагуючих компонентів у розчині [9–12].

Точний склад вищезгаданих сполук вказати неможливо, так як введення синтетичного середовища, в який входять електроліти (NaCl, Na₂HPO₄, K₂PO₄, NH₄Cl, CaCl₂, MgSO₄), в систему H₂O – NH₂CONH₂ – SO₂ може призводити до утворення нових сполук. На це вказують УФ спектрофотометричні дослідження. При введенні в водні розчини КА з SO₂ в якості фону NaCl та KCl фіксувалось утворення нових сполук.

Можливо комплекси, які по відношенню до всіх досліджених мікроорганізмів проявляють сінергічний ефект, є молекулярними — типу [m(SO₂)·n(CO(NH₂)₂)·h(H₂O)]; а комплекси, які, навпаки, проявляють антагоністичний ефект, є іонними — [m(HSO₃⁻)·n(CO(NH₂)₂)] чи [m(S₂O₅²⁻)·n(CO(NH₂)₂)]. Це пояснюється тим, що інгібуюча активність сполук, до яких входять іонні форми (HSO₃⁻ та S₂O₅²⁻) (рівняння 6, 7) в декілька раз нижча, ніж молекулярних комплексів (рівняння 5) [1]. Таким чином, комплекси різного складу між КА і SO₂ виявляють антимікробний та фунгіцидний вплив на мікроорганізми.

Варіювання вмісту карбаміду і діоксиду сульфуру в розчині дозволило виявити найбільш оптимальний зміст цих компонентів для одержання максимального антимікробного ефекту: 0,05 М SO₂ і 0,005–0,02 М КА.

Таблиця 1
Антимікробний вплив на *Candida albicans*, *Rhodotorula bogoriensis* і *Cryptococcus albidus* водних розчинів карбаміду та SO_2 у вигляді зон затримання росту (мм)

Концентрація компонентів		C_{SO_2} , М					
		0	0,005	0,0075	0,01	0,02	0,05
		Зони затримання росту (мм)					
<i>Candida albicans</i>							
C_{KA} , М	0	0	2	8	10	20	40
	0,005	0	2	7**	9**	22*	>50*
	0,0075	0	4*	4**	13*	21*	>50*
	0,01	0	2	5**	6**	>50*	>50*
	0,02	0	3*	7**	8**	15	>50*
<i>Rhodotorula bogoriensis</i>							
C_{KA} , М	0	0	0	6	8	18	40
	0,005	0	0	2**	6**	16**	>50*
	0,0075	0	3*	5**	7**	15**	>50*
	0,01	0	2*	5**	7**	>50*	>50*
	0,02	0	0	6	7**	20*	>50*
<i>Cryptococcus albidus</i>							
C_{KA} , М	0	0	4	8	10	25	40
	0,005	0	2**	6**	8**	22**	>50*
	0,0075	0	2**	6**	12*	18	>50*
	0,01	0	4	4**	6**	>50*	>50*
	0,02	0	2**	6**	12*	28*	>50*
$\text{C}_{\text{ЦГ}}$, мкг/мл	30	<i>Candida albicans</i>					
		16					
		<i>Rhodotorula bogoriensis</i>					
		1					
		<i>Cryptococcus albidus</i>					
		1					

* синергічний ефект; ** антагоністичний ефект

На наступному етапі досліджень була зроблена спроба визначення мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) — найменшої концентрації, що запобігає видимому росту культури, — для тест-штамів трьох

дріжджеподібних грибів: *C. albicans*, *R. bogoriensisy*, *C. albidus* і одного штаму актиноміцетів *M. luteus* у синтетичному середовищі М-9. Для цього 1–2 мл розчину з визначеною концентрацією карбаміду та діоксиду сульфуру додавали до охолодженого, але ще не застиглого живильного агару, доводячи загальний об'єм до 20 мл. Агар ретельно перемішували і розмазували на чашки Петрі для утворення агарової пластинки. На застиглий агар наносили асептично суспензії кліток тест-штамів за до-помогою штам-реплікатору. Інкубували при 310 К на протязі доби. В якості контролю використовували циклогексімід (30 мкг/мл) та фізіологічний розчин. Дані антимікробного впливу водних розчинів SO₂ і карбаміду в синтетичному агаризованому живильному середовищі представлени в табл. 2.

Таблиця 2
**Антимікробний вплив водних розчинів SO₂ та карбаміду (КА)
 в синтетичному агаризованому живильному середовищі
 М-9 на тест-штами***

№ п/п	Тест-штами	Фізіо- логічний розчин	Цикло- гексімід, 30 мкг/мл	Концентрація компонентів в агарі			
				1·10 ⁻³ M SO ₂ , 2·5·10 ⁻⁴ M KA	2·10 ⁻³ M SO ₂ , 5·10 ⁻⁴ M KA	1·10 ⁻³ M SO ₂ , 3·75·10 ⁻⁴ M KA	2·10 ⁻³ M SO ₂ , 7·5·10 ⁻⁴ M KA
1.	<i>Candida albicans</i>	+	-	+	+/-	+	+
2.	<i>Rhodotorula bogoriensis</i>	+	-	+	+/-	+	+
3.	<i>Cryptococcus albidus</i>	+	-	+	+/-	+	+
4.	<i>Micrococcus luteus</i>	+	-	-	-	-	-

* "+" — присутність росту, "+/—" — слабкий ріст, "—" — відсутність росту мікроорганізмів.

Згідно з даними табл. 2, помітної антимікробної дії вищевказаним методом виявити не удалось, що ймовірніше всього пов'язано з руйнуванням комплексів карбаміду з SO₂ з подальшою десорбцією діоксиду сульфуру при контакті з розплавленим агаризованим середовищем при T = 318 К. Це обумовлено тим, що при температурі вище 313 К десорбція діоксиду сульфуру з водних розчинів перевищує над сорбцією [18]. За тих самих умов позитивна гідратація КА переважає над негативною [19], а процеси гідратації у свою чергу можуть впливати на специфічність поведінки КА у водних розчинах [20], тобто на його здатність до комплексоутворення і в свою чергу на антимікробний вплив. Крім того, понижена антимікробна активність дослідженых розчинів може бути зумовлена взаємодією SO₂ з агаром, який має полісахаридну будову.

У зв'язку з цим було зроблено спробу визначення МІК у рідкому живильному середовищі. Для цього використовували синтетичне середовище М-9 без агару. Дослідження проводили з модельним розчином, що містив 0,01 М SO_2 і 0,02 М КА. Розчин розводили живильним середовищем у співвідношеннях 1/4, 1/8, 1/12, 1/16. Як контроль використовували ЦГ (30 мкг/мл) і фізіологічний розчин. Отримані дані представлені в табл. 3.

Таблиця 3
Антимікробна дія водних розчинів SO_2 та карбаміду
у рідкому живильному середовищі на тест-штами*

№ п/п	Тест-штами	Фізіологічний розчин	Циклогексімід, 30 мкг/мл	Концентрація компонентів у живильному середовищі			
				$2 \cdot 10^{-3}$ М SO_2 , $4 \cdot 10^{-3}$ М КА	$1,1 \cdot 10^{-4}$ М SO_2 , $2,2 \cdot 10^{-4}$ М КА	$7,7 \cdot 10^{-4}$ М SO_2 , $1,54 \cdot 10^{-3}$ М КА	$5,9 \cdot 10^{-4}$ М SO_2 , $1,12 \cdot 10^{-3}$ М КА
1.	<i>Candida albicans</i>	+	-	+/-	+/-	+	+
2.	<i>Rhodotorula bogoriensis</i>	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
3.	<i>Cryptococcus albidus</i>	+	-	-	-	-	-(+/-)

* "+" — присутність росту, "+/—" — слабкий ріст, "—" — відсутність росту мікроорганізмів.

Таким чином, за допомогою останньої методики в обраному діапазоні концентрацій удалось знайти МІК. *C. albicans*, *C. albidus* — найбільш чутливі з досліджених штамів до продуктів взаємодії SO_2 з КА у водних розчинах.

Для визначення характеру впливу водного розчину SO_2 і КА був використаний штам *C. albicans*, для якого була визначена МІК. З цією метою модельний тест-штам висівали по 0,5 мл у колби з рідким живильним середовищем М-9 в об'ємі 30 мл. Сусpenзію тест-штаму готували на фізіологічному розчині за стандартом мутності (5 од. мутності [16]). Колби розміщували для інкубації на ротаторі ІТЖ-003 при 310 К та включенному вібраторі. Після чотирьох годин інкубації в колби додавали певний об'єм модельного розчину (0,05 М SO_2 і 0,02 М КА) для отримання потрібної концентрації компонентів у живильному середовищі.

В якості контролю у ростове середовище додавали 1 мл фізіологічного розчину (характеризується відомою відсутністю антимікробної дії на модельний штам [16]). В другий контроль додавали циклогексімід до кінцевої концентрації 30 мкг/мл.

Відбір проб проводили перед початком інкубування та через 1, 2, 24 години. У відібраних пробах враховували кількість життєздатних

кліток (КЕО), шляхом висіву на щільне живильне середовище Сабуро з наступним підрахунком КЕО/мл. Також визначали оптичну густину суспензії при довжині хвилі 540 нм для визначення густини кліток в інкубаційному флаконі [21]. Отримані результати представлені в табл. 4.

Найбільш тривалий антимікробний ефект забезпечував розчин з концентрацією SO₂ і КА в ростовому середовищі $8,33 \cdot 10^{-3}$ та $3,33 \cdot 10^{-3}$ М, відповідно. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що характер антимікробної дії продуктів взаємодії карбаміду з діоксидом сульфуру у воді буде бактерицидний. Це показує на те, що SO₂ у водних розчинах з КА утворює комплекси молекулярного типу (рівняння 5), так як молекулярний діоксид сульфуру та його сполуки діють бактерицидно, а іонні форми (HSO₃⁻, S₂O₃²⁻ і SO₃²⁻) — бактеріостатично [1]. Причому механізм бактерицидної дії зв'язаний з лізисом (повним руйнуванням) кліток.

Також була зроблена оцінка антимікробного впливу на клітини уже вирослої культури. Для цього культуру в стаціонарній фазі росту збирави центрифу-гуванням і ресуспендували в буферному розчині при pH 7,0. Культуру поміща-ли у дві колби в однаковому об'ємі. До однієї частини культури додавали 1 мл модельного розчину (0,05 М SO₂ і 0,02 М КА), до іншої — стерильну водопровідну воду в тому ж об'ємі. Вимірювали оптичну густину при 540 нм суспензії як до додавання модельного розчину та води, так і через 24 години інкубування з розчином та водою. Спостерігалося зниження оптичної густини суспензії на 50% у порівнянні з контролем.

Таким чином, досліджений розчин карбаміду з діоксидом сульфуру володіє явною антимікробною дією бактерицидного характеру з бактеріолітичним механізмом дії. Причому вплив спостерігався як на зростаючі, так і на вирослі клітини, що знаходилися в буферному розчині. Це зумовлено тим, що у водних розчинах SO₂ зв'язаний з КА у комплекси, склад та стійкість яких досліджено у роботах [9–11].

Отже, на прикладі модельних систем H₂O – NH₂CONH₂ – SO₂ показано, що водні розчини КА після хемосорбції ними діоксиду сульфуру можна рекомендувати як антимікробний засіб бактерицидного та протигрибкового характеру та для позакореневої підгодівлі рослин. Розведення вищезгаданих систем перед застосуванням потрібно робити таким чином, щоб концентрація діоксиду сульфуру в них була $0,003 \text{ M} \leq Q_{\text{SO}_2} \leq 0,008 \text{ M}$. Це забезпечить менше ураження ро-слин за рахунок шкідливого впливу на них SO₂ та ці розчини мають достатню антимікробну активність та відносну стійкість на відкритому повітрі.

Крім вищесказаного потрібно відмітити, що важлива роль SO₂ як поліутанта атмосфери стимулювала розвиток досліджень поглинання цього газу багатьма системами. Серед усієї різноманітності існуючих абсорбційних методів десульфуризації відходящих газів особливе місце займає карбамідний метод [22, 23].

Таблиця 4

Характер дії водного розчину SO₂ та КА на тест-штам *Candida albicans*

Проба	Kоntrpoch (фізіологічний розчин)	Kоntrpoch (норморекомідія)	Кількість життєздатних клітин (КОЕ/мл)	Оптична густина розчину (A_{540})			
				0	1	2	24
1,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 6,67·10 ⁻⁴ M KA	3,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 1,33·10 ⁻³ M KA	6,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2,67·10 ⁻³ M KA	8,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 3,33·10 ⁻³ M KA	0,020	0,020	0,020	0,020
5·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2·10 ⁻³ M KA	3,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 1,33·10 ⁻³ M KA	6,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2,67·10 ⁻³ M KA	8,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 3,33·10 ⁻³ M KA	0,019	0,015	0,010	0,009
2·10 ⁻³ M KA	1,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 6,67·10 ⁻⁴ M KA	3,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 1,33·10 ⁻³ M KA	6,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2,67·10 ⁻³ M KA	0,010	0,010	0,009	0,005
5·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2·10 ⁻³ M KA	3,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 1,33·10 ⁻³ M KA	6,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2,67·10 ⁻³ M KA	8,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 3,33·10 ⁻³ M KA	0,010	0,010	0,010	0,010
1,33·10 ⁻³ M KA	Kоntrpoch (норморекомідія)	Kоntrpoch (фізіологічний розчин)	1,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 6,67·10 ⁻⁴ M KA	0,009	0,011	0,011	0,011
2·10 ⁻³ M KA	Kоntrpoch (норморекомідія)	Kоntrpoch (фізіологічний розчин)	3,33·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 1,33·10 ⁻³ M KA	0,010	0,010	0,010	0,010
6,67·10 ⁻³ M KA	Kоntrpoch (норморекомідія)	Kоntrpoch (фізіологічний розчин)	6,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 2,67·10 ⁻³ M KA	0,010	0,010	0,010	0,010
1,33·10 ⁻³ M KA	Kоntrpoch (норморекомідія)	Kоntrpoch (фізіологічний розчин)	1,67·10 ⁻³ M SO ₄ ²⁻ , 6,67·10 ⁻⁴ M KA	0,009	0,009	0,009	0,009
0	0	0	0	0,020	0,020	0,020	0,020

Таким чином, в якості антимікробного засобу можна рекомендувати відпрацьовані водні розчини КА після десульфурізації ними відходящих газів промислових виробництв (з метою їх подальшої утилізації).

Література

1. Кишковский З. Н., Мизюк О. Я. Современные представления о возможности снижения содержания SO₂ винах // Виноделие и виноградство. — 1987, № 3. — С. 55–59.
2. Один И. Н. Серы диоксид // Химическая энциклопедия. — М.: Большая Российская энцикл., 1995. — Т. 4. — С. 657–658.
3. Коцуррова А. И. Еще раз об использовании таблеток метабисульфита калия при перевозках и хранении винограда // Виноделие и виноградство. — 1987, № 3. — С. 19–20.
4. Baralwal V. K., Majumder S., Ahlawat Y. S., Singh R. P. Sodium sulphite yields improved DNA of higher stability for PCR detection of Citrus yellow mosaic virus from citrus leaves // J. Virol. Meth. — 2004. — Vol. 112, № 1–2. — P. 153–156.
5. Пат. 26981 України, МКІ 6 А01 57/20. Гербіцидна композиція: Пат. 26981 України, МКІ 6 А01 57/20 Нобуюкі Сакасіта (JP), Xiposi Йосі (JP), Софіті Хонзава (JP), Xiposi Кікугава (JP). — № 93003468; Заявл. 19.09.1991; Опубл. 28.02.2000, Бюл. № 1, — SU4895666. — 4 с.
6. Турчин Ф. В. Азотное питание растений и применение азотных удобрений. — М.: Колос, 1972. — 336 с.
7. Гумовський А. Т. Эффективность совместного применения микроудобрений, мочевины и плава при поздних некорневых подкормках озимой пшеницы // Удобрение и продуктивность растений. — Кишинев: Штиинца. — 1985. — С. 122–130.
8. Нікітін В. І., Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Драгутіна О. К. Діаграми складу водних розчинів діоксиду сірки // Вісник Одеського національного університету. Серія "Хімія". 2002. — Т. 6, № 5. — С. 44–49.
9. Хома Р. Е., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. О взаємодействии диоксида серы с водными растворами // Журн. прикл. химии. — 2003, Т. 76, № 4. — С. 533–537.
10. Хома Р. Е., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Исследования комплексообразования в системе вода – карбамид – диоксид серы при 293 К // Журн. прикл. химии. — 2004, Т. 77, № 8. — С. 1266–1270.
11. Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Вплив гідратації та температури на комплексоутворення алкілкарбамідів з SO₂ у воді // Тези доповідей XVI Української конференції з неорганічної хімії з міжнародною участю. — Ужгород, 2004. — С. 102.
12. Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Напівемпіричні розрахунки рівноваг в системах діоксид сірки – карбамід – вода методом Монте-Карло // Вісник Одеського національного університету. Серія "Хімія" — 2004. — Т. 9, № 2, — С. 28–45.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. — 976 с.
14. Климова В. А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 104 с.
15. Инструкция по определению мочевины в биологических жидкостях: ТУ У 24607793.001-98: Утв. Пред. фарм. комитета МОЗ Украины 30.01.98. — К., 1998. — 2 с.
16. Егоров Н. С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. — М.: Изд-во МГУ, 1983. — 220 с.
17. Negwer M., Scharnow H.-G. Organic-Chemical Drugs and Their Synonyms: 6 v. / Wienheim: Wiley-VCH, 2001. — Vol. 2. — 1704 p.
18. Справочник сернокислотчика / Под ред. К. М. Малина. М.: Химия, 1971. — С. 73.
19. Хургин Ю. И., Кудряшова В. А., Завизион В. А. Исследование молекулярных взаимодействий в растворах методом миллиметровой спектроскопии. Сообщение 4. Отрицательная и положительная гидратация в водных растворах мочевины // Изв. АН. СССР. Сер. хим. — 1990. — № 2. С. 314–320.

20. Виноградов С. Структурные аспекты водородной связи в аминокислотах, пептидах, белках и модельных системах / Молекулярные взаимодействия. / Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилла-Томаса. — М.: Мир, 1984. — С. 184–232.
21. Горячковский А. М. Клиническая биохимия. — Одесса: Астропrint, 1998. — 603 с.
22. Хома Р. Є., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. Сорбція діоксиду сірки водними розчинами азотовмісних основ та їх регенерація // Вісник Одеського національного університету. Серія "Хімія". — 2000. — Т. 5, № 5. — С. 39–44.
23. Охотікова О. П., Костоглод О. Б., Астrelін И. М., Князєв Ю. В. Механізм взаємодії сірчастого ангідріду з розчином карбаміду при очистці викидних газів тукових підприємств. // Сб. научн. тр. Международной научно-технической конференции "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ". — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 156–159.

**В. А. Иваница¹, М. И. Гавриленко², Р. Е. Хома², Т. Л. Ракитская²,
Е. Л. Рахимова¹**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

¹ кафедра микробиологии

² кафедра неорганической химии и химической экологии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ КАРБАМИДА С ДИОКСИДОМ СЕРЫ В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ АГЕНТОВ

Резюме

Водные растворы комплексов карбамида после десульфуризации отходящих газов (с целью их дальнейшей утилизации) рекомендуются как антимикробное средство бактерицидного и фунгицидного характера. Эти растворы имеют явную антимикробную активность с бактериолитическим механизмом действия на растущие и выросшие клетки микроорганизмов. Это связано с присутствием в водных растворах продуктов взаимодействия SO_2 с карбамидом в виде комплексных соединений.

Ключевые слова: диоксид серы, карбамид, комплексы, антимикробные свойства, вода.

**V. O. Ivanitsa¹, M. I. Gavrilenko², R. E. Khoma², T. L. Rakitskaya²,
O. L. Rakhimova¹**

Odessa I. I. Mechnikov National University,

¹ Department of Microbiology

² Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THE STUDY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF UREA COMPLEXES WITH SULFUR DIOXIDE AS ANTIMICROBE AGENTS

Summary

The water solutions complex of urea complexes after desulfurization of leaving gas (for their further salvaging) are recommended as antimicrobe remedy of bactericide

Дослідження комплексів карбаміду з SO₂ в якості антимікробних агентів

and fungicide nature. These solutions have evident antimicrobe activity with bacteriolytic mechanism of action on rising and rised cells of microorganism. This is caused by a presence of SO₂ with urea interaction products as complex compounds.

Keywords: sulfur dioxide, urea, complexes, antimicrobial characteristics, water.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра неорганической и общей химии
Канатная, 112, Одесса, 65039

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-Nd И ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена корреляция электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Nd при переменном содержании неодима со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по плотностям тока, определенных экстраполяцией тафелевских прямых построенных на основе поляризационных кривых сплавов Ni-Cr-Nd, изученных методом супензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака.

Ключевые слова: сплавы Ni-Cr-Nd, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Целью данной работы было установление корреляции между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Nd и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы.

Сплавы Ni-Cr-Nd были получены по методике [1]. Никель и хром образуют твердые растворы, но при этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, а хром - объёмно-центрированную кубическую (ОЦК). Вследствие этого хром создает дефектность кристаллической структуры никеля, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 масс. долям %. Было интересно изучить на примере неодима влияние третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание неодима в сплавах варьировали от 5 до 80 масс. %.

Сплавы никель-титан-неодим, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом супензионного кислородного полуэлемента [2]. 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 — 1г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окиснорутный 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 (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость электрокаталитической активности сплавов
никель-хром-неодим от содержания неодима.

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание неодима в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, $A \cdot 10^6$	230	370	260	150	90	80

В работе [3] показано, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Как известно [3], энергия Ферми (ε_F) — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T = 0$. Электронов, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объёма их $n_{\text{эф}} \approx n \cdot T / T_{\text{кв}}$, где n — плотность электронов; $n_{\text{эф}}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{\text{кв}}$ — температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т. е. для них в этой области температур справедливы квантовые законы. 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 и скорости электронов (v_F) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дираха [4]. Согласно этой модели:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1eV}{(r_s/a_0)^2},$$

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

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

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см³), которая равна:

$$n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A},$$

где A — относительная атомная плотность металла, Z — число электронов на внешнем уровне атома металла, ρ_m — массовая плотность металла в 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, r_s/a_0 , энергии Ферми и скорости Ферми для неодима, хрома и никеля представлены в табл. 2.

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

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s/a_0	$\epsilon_F, \text{ эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Nd	8,78	1,40	2,65	7,13	1,58
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Ni	18,28	1,09	2,06	11,67	2,04

Как видно из табл. 2, неодим и хром обладают близкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми в отличие от никеля. Зато неодим существенно отличается от хрома и никеля по ряду физических характеристик: разные типы кристаллической решетки, значительно меньшие значения энергии ионизации, атомного радиуса, электроотрицательности, работы выхода электрона по сравнению с Ni и Cr, за исключением близких значений параметра "а" кристаллической решетки Ni и Nd, (табл. 3).

Из этого следует, что введение в сплав хрома и неодима увеличивает долю медленных электронов, находящихся на поверхности Ферми, поэтому наблюдается увеличение каталитической активности сплавов. Но при более высоких концентрациях неодима сказывается сущ-

ственное различие вышеуказанных физических характеристик неодима, никеля и хрома, что приводит к значительной неоднородности сплавов и в результате к уменьшению их электрокаталитической активности. Следовательно, должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплава Ni-Cr-Nd, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Nd [5,6]

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации эВ	Электротри-цательность по Полингу	Работа выхода эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,1246	7,635	1,8	4,50
Cr	ОЦК	0,289	0,1249	6,765	1,6	4,58
Nd	ГЕК	0,366	0,1820	5,490	1,1	3,20

Литература

1. Ас. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного топливного элемента / Софонков А. Н., Первий Э. Н., Андреянов А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Опубл. 15.06.92.
2. Легченко И. А., Первий Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полузлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
3. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8. — С. 20–31.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1 — 399 с.
5. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — Киев: Наукова Думка, 1987. — 829 с.
6. 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

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії
Канатна, 112, Одеса, 65039

**ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ
ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Nd І ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ ЦИХ
МЕТАЛІВ**

Резюме

Встановлено кореляцію електрокаталітичної активності сплавів Ni-Cr-Nd за змінного вмісту неодима зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалась за щільностями струму, що визначалися екстраполяцією тафелівських прямих, побудованих на основі поляризацій-

них кривих сплавів Ni-Cr-Nd, що вивчалися методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалась модель Зомерфельда, у якій розподіл електронів за швидкістю описується статистикою Фермі-Дірака.

Ключові слова: сплави Ni-Cr-Nd, електрокаталітична активність, енергія Фермі.

A. D. Andriyanov, I. A. Kuznetsova

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

ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-Nd ALLOYS AND THE FERMI ENERGY OF THESE METALS

Summary

It was established the correlation of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Cr-Nd 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 extrapolation of Tafel straight lines, constructed on the basis of polarizing curve alloys Ni-Cr-Nd investigated 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-Cr-Nd, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе¹, В. Я. Волкова²

¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026. E-mail: rabbit@farlep.net

² Физико-химический институт защиты окружающей среды
и человека МОН и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65026

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ, ОКСИДНЫЕ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ

Представлены данные сравнительных исследований окисления CO кислородом в присутствии катализаторов: металлического Pd/Al₂O₃, гопкалита MnO₂-CuO и закрепленных на трепеле галогенидных комплексов Pd(II) и Cu(II) (Pd(II)-Cu(II)/ТЗК-М). Показано, что закрепленный на носитель металлокомплексный катализатор активен и стабилен при низком содержании палладия и высокой влажности газовоздушной смеси.

Ключевые слова:monoоксид углерода, окисление, гопкалит, закрепленный металлический катализатор, нанесенный металлокомплексный катализатор.

Анализ научной и патентной литературы указывает на то, что усилия разработчиков катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом сосредоточены в области поиска высокоактивных металлических, оксидных и оксидно-металлических катализаторов, как массивных, так и нанесенных на различные носители. Несмотря на многообразие предложений, в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от CO (противогазы и малогабаритные стационарные установки очистки воздуха) преимущественно используются оксидные катализаторы типа гопкалита и металлические Pd/Al₂O₃ [1]. Однако указанные катализаторы имеют ряд недостатков, среди которых наиболее существенные — отравляемость парами воды для гопкалита и высокое содержание (до 5 масс. %) палладия во втором катализаторе. Нами показано [2], что галогенидные комплексы Pd(II) и Cu(II), закрепленные на трепеле ТЗК-М (диатомит), при определенном соотношении компонентов являются эффективными лишенными перечисленных недостатков катализаторами окисления CO кислородом. В цитируемых, а также во многих других работах отсутствуют данные о кинетике окисления CO кислородом, близких к условиям эксплуатации катализатора в противогазах, особенно при сравнительно низком содержании CO в газовоздушной смеси (ГВС), например не более 300 мг/м³ (15 ПДК), из-за чего затрудняется оценка

защитных свойств катализатора и возможности использования его в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека.

Цель работы — сопоставить защитные свойства трех типов катализаторов: металлического Pd/Al₂O₃, гопкалита MnO₂-CuO (промышленные образцы) и металлокомплексного Pd(II)-Cu(II)/ТЗК-М.

1. Методика эксперимента

Для опытов использовали следующие промышленные образцы. Катализатор АК-62 (ТУ 6-16-2578-82), содержащий 2,4 масс. % палладия в активной форме на Al₂O₃ (Pd/Al₂O₃) и гопкалит формованный ГФГ (ТУ-6-16-2432-80), содержащий в масс. %: MnO₂ — 60,0; CuO — 25,0 [3].

Закрепленные на трепеле ТЗК-М металлокомплексные катализаторы получали методом импрегнирования носителя водным раствором, содержащем хлорид палладия(II), хлорид (или нитрат) меди(II) и дополнительные компоненты в виде галогенидов (Cl⁻, Br⁻) щелочного металла. Объем пропитывающего раствора должен примерно в 1,5 раза превышать суммарный объем пор носителя. Полученную влажную рыхлую массу сушили при температуре 383 К до постоянной массы, а затем образец выдерживали в эксикаторе над раствором серной кислоты (30–35 %) с относительным давлением насыщенных паров Р/Р_о = 0,50–0,56 в течении одного часа так, чтобы образец адсорбировал 0,1 г H₂O на 1 г носителя.

Тестирование образцов трех типов катализатора осуществляли в проточной по газу термостатированной при 293 К установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов и линейная скорость ГВС соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области для закрепленного металлокомплексного Pd(II)-Cu(II)/ТЗК-М катализатора и промышленного гопкалита [4]. В случае промышленного катализатора Pd/Al₂O₃ может происходить искажение режима идеального вытеснения за счет пристеночного эффекта.

ГВС с определенной концентрацией CO получали путем разбавления концентрированного газа (98–99 об. % CO) очищенным воздухом до требуемой концентрации — 100; 200; 300 мг/м³ (или 3,57·10⁻⁶; 7,14·10⁻⁶; 10,72·10⁻⁶ моль/л). Начальную (C_{CO}^H) и конечную (C_{CO}^K) концентрации определяли с помощью газоанализатора 621ЭХО4 ("Аналитприлад", Украина), чувствительность которого 2 мг/м³. Влажность ГВС (φ_{ГВС}) поддерживали постоянной (70 %).

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W \frac{\omega(C_{CO}^H - C_{CO}^K)}{m_k}, \text{ моль/(г·с)} \quad (1)$$

где ω = 1,67·10⁻² — объемный расход, л/с; C_{CO}^H, C_{CO}^K — начальная и конечная концентрации CO, моль/л; m_k — масса образца катализатора, г.

Результаты исследования представляли в виде выходных кривых $C_{CO}^K - \tau$ и $W - \tau$ (τ — время реакции).

На основании экспериментальных данных для стационарного режима рассчитывали константу скорости:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{CO}^H}{C_{CO}^K}, \text{ c}^{-1} \quad (2)$$

где τ' — эффективное время контакта, а также степень превращения CO (η_{ct}):

$$\eta_{ct} = \frac{(C_{CO}^H - C_{CO}^K)}{C_{CO}^H} \cdot 100, \% . \quad (3)$$

2. Кинетика окисления CO кислородом в присутствии Pd/Al₂O₃-катализатора

Ассортимент металлических катализаторов для низкотемпературной очистки воздуха от CO достаточно широкий [1], однако для использования в СИЗОД предлагаются в основном одно-, двух- или многокомпонентные катализаторы, содержащие от 0,15 до 5,0 масс. % металлов платиновой группы, а именно Pt и Pd [5–9], золото [10–13].

Применение катализаторов на основе золота в СИЗОД (патронные респираторы) было продемонстрировано на выставке, проводимой в рамках 13 Международного конгресса по катализу (11–16 июля 2004, Париж). Согласно рекламным материалам для снаряжения патрона необходимо всего 10 г катализатора.

На территории СНГ только Электростальский химический завод (Россия) выпускает два типа Pd/Al₂O₃ — катализаторов — АК-62 и АК-64, отличающихся содержанием активного палладия (2,4 и 4 масс. %, соответственно) [3]. В настоящей работе представлены данные по кинетике окисления CO в присутствии катализатора АК-62.

Влияние макрокинетических факторов. Известно, что такие показатели работы катализатора, как степень превращения CO, скорость реакции, время достижения стационарного режима процесса, время защитного действия ($\tau_{ПДК}$) определяются макрокинетическими факторами, а именно дисперсностью (d_3 — средний размер зерен), массой катализатора (m_k), линейной скоростью ГВС (U , см/с) и эффективным временем контакта ГВС с катализатором (τ' , с). На рис. 1 а представлены данные по изменению C_{CO}^K во времени при использовании разных навесок катализатора ($m_k = 2,0; 4,0$ и $7,0$ г) и варьировании U и τ' . Все кривые характеризуются выходом на стационарный режим, в котором степень превращения CO (η , %) зависит от навески катализатора, линейной скорости ГВС и эффективного времени контакта.

Очевидно, что при $m_k = 2,0$ г, $U = 8,4$ и $11,1$ см/с $C_{CO}^k >> ПДК_{CO}$ ($ПДК_{CO} = 20,0$ мг/м³ — для рабочей зоны); при $m_k = 4,0$ г конечная концентрация CO в стационарном режиме уменьшается с увеличением U от 2,9 до 9,8 см/с и при $U > 2,9$ см/с $C_{CO}^k < ПДК_{CO}$; при $m_k = 7,0$ г линейная скорость мало влияет на ход процесса (кривые 6, 7): $C_{CO}^k << ПДК_{CO}$ и практически не зависит от линейной скорости (от 2,5 до 4,4 см/с). Скорость реакции изменяется во времени следующим образом (рис. 1 б). При $m_k = 2,0$ и $4,0$ г $W_n > W_{ct}$ и скорость реакции в стационарном режиме определяется линейной скоростью ГВС. Так, при $m_k = 4,0$ г и $U \geq 5,3$ см/с $W_{ct} = \text{const}$. При $m_k = 7,0$ г $W_n \approx W_{ct}$ и остаются постоянными при $U = 2,5$ и $4,4$ см/с.

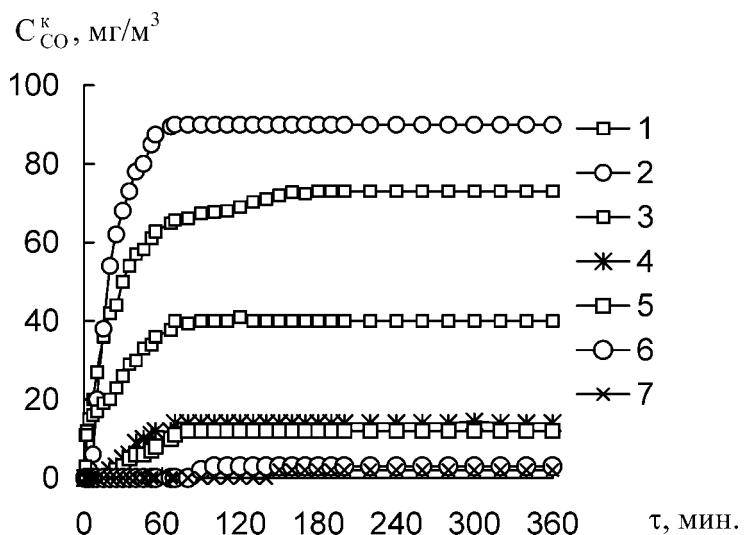


Рис. 1 а. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом в присутствии Pd/Al_2O_3 — катализатора (2,4 масс % Pd)

$$C_{CO}^k = 300 \text{ мг/м}^3; \omega = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ л/мин}; d_s = 1-2 \text{ мм}; T = 293 \text{ K};$$

$$\Phi_{ГВС} = 70\%; m_k = 2 \text{ г}; U, \text{ см/с: } 1 - 8,4; 2 - 11,1; m_k = 4 \text{ г}; U, \text{ см/с: } 3 - 2,9; 4 - 5,3; 5 - 9,8; m_k = 7 \text{ г}; U, \text{ см/с: } 6 - 2,5; 7 - 4,4.$$

В табл. 1 обобщены данные по влиянию макрокинетических параметров на показатели процесса окисления CO. Видно, что с увеличением τ' от 0,20 до 0,75 с степень превращения CO возрастает и мало изменяется при $U \geq 5,3$ см/с, ($m_k = 4,0$ г),

Для образца массой 7,0 г степень превращения не зависит от линейной скорости ГВС. Анализ констант k_1 для стационарного участка кинетической кривой подтверждает сделанный выше вывод.

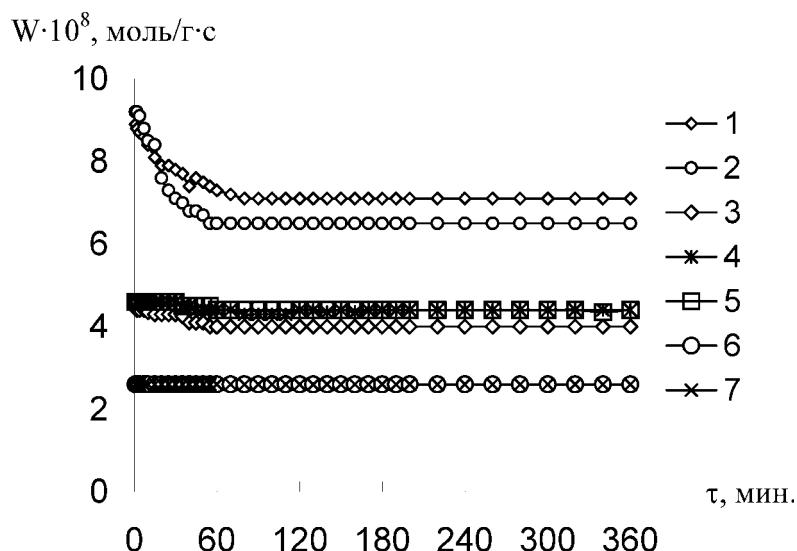


Рис. 1 б. Изменение W во времени при окислении CO кислородом в присутствии Pd/Al₂O₃-катализатора (2,4 масс. % Pd)

$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ л/мин}$; $d_s = 1-2 \text{ мм}$; $T = 293 \text{ К}$;

$\Phi_{ГВС} = 70\%$; $m_k = 2 \text{ г}$; $U, \text{ см/с}$: 1 — 8,4; 2 — 11,1; $m_k = 4 \text{ г}$; $U, \text{ см/с}$: 3 — 2,9; 4 — 5,3; 5 — 9,8; $m_k = 7 \text{ г}$; $U, \text{ см/с}$: 6 — 2,5; 7 — 4,4.

Таблица 1

Влияние макрокинетических параметров на показатели процесса окисления CO кислородом в присутствии Pd/Al₂O₃-катализатора (2,4 масс. % Pd)

$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$; $d_s = 1-2 \text{ мм}$; $T = 293 \text{ К}$; $\Phi_{ГВС} = 70\%$.

$m_k, \text{ г}$	$U, \text{ см/с}$	$\tau', \text{ с}$	$W \cdot 10^8, \text{ моль/г·с}$ по (1)		$C_{CO}^K, \text{ мг/м}^3$	$k_b, \text{ с}^{-1}$ по (2)	$\eta_{ct}, \%$ по (3)
			W_H	W_{ct}			
2,0	8,4	0,20	8,9	7,1	73	7,1	76
2,0	11,1	0,20	9,2	6,5	90	6,0	70
4,0	2,9	0,41	4,6	4,0	40	4,8	87
4,0	5,3	0,42	4,6	4,4	14	7,4	95
4,0	9,8	0,42	4,6	4,4	12	7,7	96
7,0	2,5	0,75	2,6	2,6	2	6,5	99
7,0	4,4	0,76	2,6	2,6	2	6,5	99

Влияние C_{CO}^H . При разных навесках катализатора ($m_k = 2,0; 4,0$ и $7,0 \text{ г}$) начальную концентрацию CO варьировали от 100 до 300 мг/м^3 ($3,57 \cdot 10^{-6}; 7,14 \cdot 10^{-6}; 10,72 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$). Нами показано, что характерный вид кривых (см. рис. 1 а, б) сохраняется при всех указанных C_{CO}^H . На рис. 2 в качестве примера показано изменение W во времени

при $m_k = 4,0$ г. Видно, что с увеличением C_{CO}^H пропорционально возрастают W_h и W_{cr} , что указывает на первый порядок реакции по CO.

$$W \cdot 10^8, \text{моль/г·с}$$

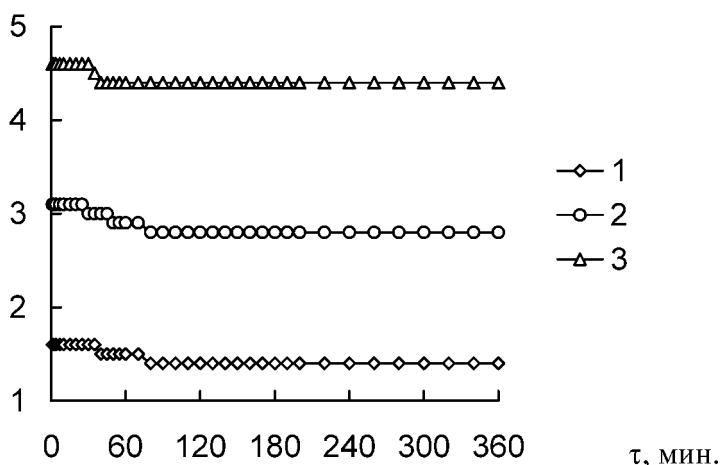


Рис. 2. Изменение W во времени при окислении CO кислородом в присутствии Pd/Al_2O_3 — катализатора при разных C_{CO}^H в ГВС
 C_{CO}^H , мг/м³: 1 — 100; 2 — 200; 3 — 300; $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ л/с; $d_3 = 1-2$ мм; $T = 293$ К; $\varphi_{ГВС} = 70\%$; $m_k = 4$ г; $\tau' = 0,42$ с; $U = 5,3$ см/с.

В табл. 2 представлены обобщенные данные по влиянию C_{CO}^H на кинетические параметры реакции при разных m_k .

Таблица 2

Влияние C_{CO}^H на показатели реакции (W_h , W_{cr} , k_i и η) окисления CO кислородом в присутствии Pd/Al_2O_3 -катализатора при разных макрокинетических условиях
 $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ л/с; $d_3 = 1-2$ мм; $T = 293$ К; $\varphi_{ГВС} = 70\%$

C_{CO}^H , мг/м ³	$W \cdot 10^8$, моль/г·с по (1)		C_{CO}^K , мг/м ³ (станд. режим)	$k_i, \text{с}^{-1}$ по (2)	$\eta_{cr}, \%$ по (3)	Условия опыта
	W_h	W_{cr}				
100	3,2	2,1	35	5,2	65	$m_k = 2,0$ г $U = 8,4$ см/с $\tau' = 0,2$ с
200	5,9	3,3		5,7	68	
300	8,9	7,0		7,0	75	
100	1,6	1,4	10	5,5	90	$m_k = 4,0$ г $U = 5,3$ см/с $\tau' = 0,42$ с
200	3,1	2,8		5,4	90	
300	4,6	4,4		7,4	95	
100	0,9	0,9	0	-	100	$m_k = 7,0$ г $U = 4,4$ см/с $\tau' = 0,75$ с
200	1,8	1,8		6,5	99	
300	2,6	2,6		6,5	99	

Таким образом, показано, что промышленный катализатор АК-62 ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2,4 масс. % Pd) обеспечивает очистку воздуха от CO до и ниже ПДК в области C_{CO}^{H} от 100 до 300 мг/м³ при условии $\tau' = 0,42$ с. При относительной влажности ГВС 67–70 % катализатор не отравляется парами воды (допустимое содержание адсорбированной воды не более 5,0 масс. % [3]).

3. Кинетика окисления CO кислородом в присутствии оксидного катализатора типа гопкалита

Несмотря на огромное количество работ в области создания низкотемпературных оксидных катализаторов для очистки воздуха от CO [1], катализаторы на основе оксидов марганца и меди (гопкалиты) являются довольно распространенными коммерческими катализаторами и в настоящее время производятся в значительных количествах для снаряжения СИЗОД [14].

На рис. 3 показаны выходные кривые $C_{\text{CO}}^{\text{K}} - \tau$, полученные для разных навесок гопкалита $\text{MnO}_2\text{-CuO}$. Видно, что концентрация CO на выходе из реактора быстро нарастает и только при $m_k > 5$ г катализатор обнаруживает защитные свойства. При этом $\tau_{\text{ПДК}}$ возрастает от 9 мин до 70 мин с увеличением m_k от 10 до 25 г, соответственно. Во всех случаях достигается начальная концентрация CO.

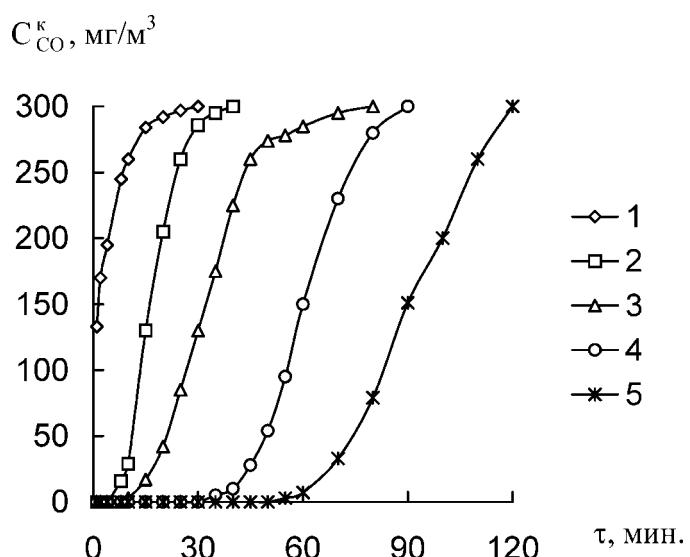


Рис. 3. Изменение C_{CO}^{K} во времени при окислении CO кислородом в присутствии $\text{MnO}_2\text{-CuO}$ — катализатора при разной массе катализатора m_k , г: 1 — 5,0; 2 — 10,0; 3 — 15,0; 4 — 20,0; 5 — 25,0; $C_{\text{CO}}^{\text{H}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ л/с}$; $T = 293 \text{ К}$; $\phi_{\text{ГВС}} = 70 \%$; $U = 4,4 \text{ см/с}$.

Потеря активности катализатора связана с отравлением его парами воды. После сушки катализатор восстанавливает свою активность, однако, не более 3 регенераций.

Таким образом, испытания гопкалита $MnO_2\text{-}CuO$ показали его неперспективность для дальнейших кинетических исследований при низких C_{CO}^H и высокой влажности ГВС.

4. Кинетика окисления CO кислородом в присутствии закрепленного на трепеле металлокомплексного Pd(II)-Cu(II)-катализатора

Закрепленные на различных носителях металлокомплексные соединения совмещают лучшие свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов; могут в широких пределах изменять свою активность благодаря варьированию соотношения наносимых компонентов, изменению природы лиганда и способа связывания центрального атома с функциональной группой носителя. Высокую активность и стабильность в реакциях низкотемпературного окисления CO как при высоких ($6200\text{--}12000$ мг/м³) так и при низких ($100\text{--}300$ мг/м³) его концентрациях обнаружили закрепленные на трепеле (ТЗК-М) галогенидные комплексы Pd(II) и Cu(II) [15, 16, 17].

В области низких концентраций CO от 100 до 300 мг/м³ установлен первый порядок реакции по CO [17] и сложные зависимости W от соотношения Pd(II) : Cu(II) : X⁻, где X⁻ = Cl⁻, Br⁻ или их совместное присутствие [18].

Влияние C_{PdCl_2} . Известно, что заметная скорость катализического окисления CO кислородом наблюдается только при совместном присутствии Pd(II) и Cu(II) и зависит от природы ацидолигандов в их координационной сфере [15, 16]. В этой связи влияние C_{PdCl_2} на скорость реакции изучали в системах разного состава: $PdCl_2\text{-}CuCl_2\text{-}NaBr\text{-}H_2O\text{/TZK-M}$ (I) и $PdCl_2\text{-}Cu(NO_3)_2\text{-}NaBr\text{-}H_2O\text{/TZK-M}$ (II). На рис. 4 показано изменение C_{CO}^K во времени при варьировании содержания $PdCl_2$ в катализаторе(I). Как видно из рис. 4, в отсутствие палладия(II) CO не окисляется кислородом и $C_{CO}^H = C_{CO}^K$; с увеличением C_{PdCl_2} в составе катализатора быстро устанавливается стационарный режим реакции и C_{CO}^K понижается, однако остается выше ПДК. Аналогичную серию по влиянию C_{PdCl_2} на скорость реакции выполнили для катализатора(II), в которой использовали в качестве исходной соли нитрат меди(II). Обобщенные данные по двум сериям представлены в табл. 3, на основании данных которой можно сделать такие выводы:

- 1) с увеличением C_{PdCl_2} возрастают W_н, W_{ст}, k₁, а также степень превращения CO в стационарном режиме;
- 2) резкое возрастание константы k₁ и η_{ст} наблюдается при соотношении $C_{Pd(II)}/C_{Cu(II)} = 1$, если в качестве сокатализатора используется $Cu(NO_3)_2$;

3) высокая активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора проявляется, в отличие от металлических катализаторов, при низком содержании Pd(II);

4) с уменьшением суммарного содержания Cl^- -ионов (за счет замены CuCl_2 на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) и увеличением содержания Br^- -ионов активность катализатора(II) повышается.

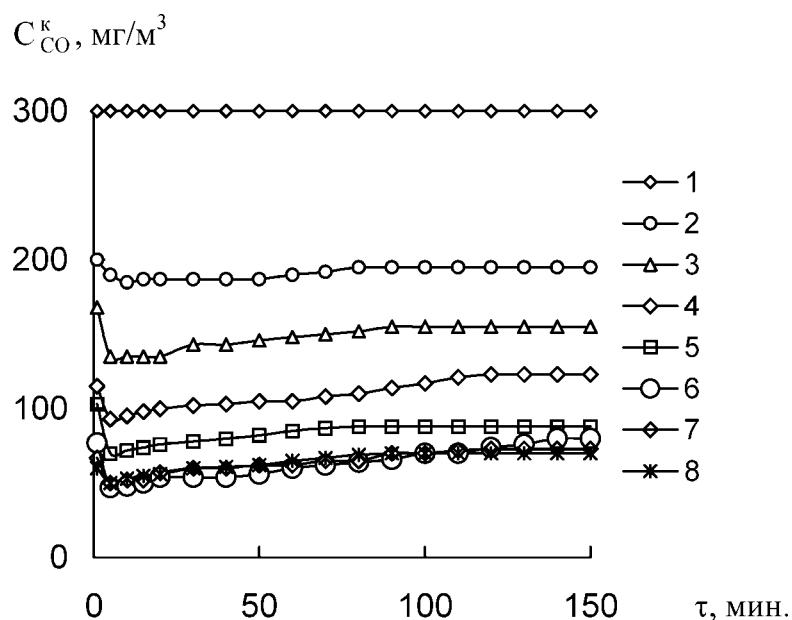


Рис. 4. Изменение C_{CO}^{K} во времени при окислении CO кислородом при разном содержании Pd(II) в катализаторе $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O} - \text{TZK-M}$ (II)
 $C_{\text{PdCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1-0; 2-0,68; 3-1,36; 4-2,40; 5-3,05; 6-4,40; 7-4,75;
8-5,65; $C_{\text{CuCl}_2} = 1,17 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{NaBr}} = 5,10 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{H}} = 300$ мг/м³;
 $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ л/с; $T = 293$ К; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ г/г; $U = 4,4$ см/с.

Влияние C_{NaBr} . Детально изучено влияние C_{NaBr} на активность катализатора состава $\text{PdCl}_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O} / \text{TZK-M}$. На рис. 5 показано изменение C_{CO}^{K} во времени при разном содержании бромида натрия в составе катализатора(II). Видно, что как в отсутствие (кривая 1), так и в присутствии бромид-ионов, процесс за короткий промежуток времени выходит на стационарный режим, в котором с увеличением C_{Br^-} до $10,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г C_{CO}^{K} понижается, а при $C_{\text{Br}^-} \geq 15,3 \cdot 10^{-5}$ моль/г повышается. Результаты обработки полученных данных представлены в табл. 4.

Таблица 3

Влияние C_{PdCl_2} в составе катализаторов I и II на кинетические параметры реакции окисления CO кислородом

$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$; $m_{H_2O} = 0,1 \text{ г/г}$; $d_3 = 0,5-1 \text{ мм}$; $T = 293 \text{ К}$; $U = 4,4 \text{ см/с}$; $\tau' = 1,02 \text{ с}$

$C_{PdCl_2} \cdot 10^5$, моль/г	$C_{Pd(II)}/C_{Cu(II)}$	$C_{Pd(II)}$, масс. %	$W \cdot 10^8$, моль/г·с по (1)		$k_b, \text{с}^{-1}$ по (2)	C_{CO}^K , мг/м ³	$\eta_{cr}, \%$ по (3)
			W_H	W_{cr}			
Катализатор (I): $C_{CuCl_2} = 1,17 \cdot 10^{-4}$; $C_{NaBr} = 5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г							
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	300	0
0,68	0,06	0,07	0,68	0,63	0,42	195	35
1,36	0,12	0,14	1,02	0,87	0,64	155	48
2,40	0,21	0,25	1,24	1,05	0,86	123	59
3,05	0,26	0,32	1,38	1,27	1,20	88	71
4,40	0,38	0,46	1,51	1,34	1,30	80	73
4,75	0,41	0,49	1,51	1,36	1,40	73	76
5,65	0,48	0,53	1,50	1,38	1,42	70	77
Катализатор (II): $C_{Cu(NO_3)_2} = 2,90 \cdot 10^{-5}$; $C_{NaBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г							
0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	300	0
0,56	0,19	0,06	1,17	0,09	0,10	285	5
1,36	0,47	0,14	1,62	0,54	0,30	210	30
2,03	0,70	0,21	1,73	0,96	0,70	140	53
3,05	1,05	0,32	1,77	1,73	3,10	12	96
3,73	1,29	0,39	1,76	1,69	2,80	18	94
4,75	1,64	0,49	1,75	1,76	3,60	8	97

Таблица 4

Влияние C_{NaBr} в составе катализатора $PdCl_2\text{-}Cu(NO_3)_2\text{-}NaBr\text{-}H_2O/TZK\text{-}M$ на кинетические параметры реакции окисления CO кислородом

$C_{PdCl_2} = 3,10 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(NO_3)_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ (моль/г); $C_{Pd(II)}/C_{Cu(II)} = 1$; $C = 300 \text{ мг/м}^3$;

$m_{H_2O} = 0,1 \text{ г/г}$; $d_3 = 0,5-1 \text{ мм}$; $T = 293 \text{ К}$; $U = 4,4 \text{ см/с}$; $\tau' = 1,02 \text{ с}$

$C_{NaBr} \cdot 10^5$, моль/г	$C_{Br^-}/C_{Pd(II)}$	$W \cdot 10^8$, моль/г·с по (1)		$k_b, \text{с}^{-1}$ по (2)	C_{CO}^K , мг/м ³	$\eta_{cr}, \%$ по (3)
		W_H	W_{cr}			
0	-	1,20	1,14	1,0	110	63
1,0	0,3	1,38	1,44	1,6	60	80
2,6	0,8	1,45	1,56	2,0	40	87
5,1	1,7	1,68	1,68	2,7	20	93
7,4	2,4	1,76	1,72	3,0	14	95
10,2	3,3	1,77	1,73	3,2	12	96
15,8	5,0	1,77	1,19	1,1	102	66
30,6	10,0	1,62	0,54	0,3	210	30

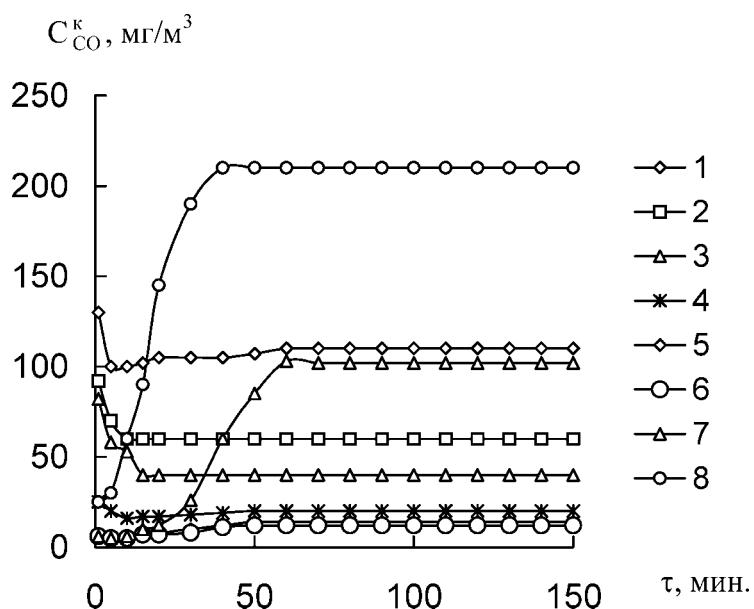


Рис. 5. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом при разном содержании NaBr в катализаторе $PdCl_2 - Cu(NO_3)_2 - NaBr/TZK-M$ (II) $C_{NaBr} \cdot 10^5$, моль/г: 1-0; 2-1,02; 3-2,60; 4-5,10; 5-7,70; 6-10,2; 7-15,3; 8-30,6; $C_{PdCl_2} = 3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{Cu(NO_3)_2} = 5,10 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³; $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ л/с; $T = 293$ К; $m_{H_2O} = 0,1$ г/г; $U = 4,4$ см/с

Как видно из данных табл. 4, с увеличением содержания NaBr в катализаторе W_n возрастает, а W_{ct} , k_i и η_{ct} проходят через максимум, когда $C_{Br^-}/C_{Pd(II)} = 3,3$, а $C_{Pd(II)}/C_{Cu(II)} = 1$. Полученные данные указывают на то, что активными в реакции окисления CO кислородом являются биядерные Pd(II)-Cu(II)-комpleксы с определенным числом бромид-ионов в координационной сфере.

Показано, что катализатор $PdCl_2-Cu(NO_3)_2-NaBr-H_2O/TZK-M$ обеспечивает очистку воздуха от CO ниже ПДК при содержании палладия 0,32 масс. %, что в 15 раз ниже, чем в промышленно выпускаемом Pd/Al_2O_3 катализаторе, и, в отличие от гопкалита, активируется парами воды.

Литература

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Паина В. Я. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода. — М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1991. — 36 с.
2. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Паина В. Я. О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металлокомплексных катализаторов // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1978. — Т. 21, вып. 7. — С. 1007–1010.
3. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. Химические поглотители. Каталог. — Черкассы: НИТЭХИМ, 1996. — 124 с.

4. *Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica* / T. L. Rakitskaya, A. A. Ennan, I. V. Granatyuk, A. Yu. Bandurko, G. G. A. Balavoine, Y. V. Geletii, V. Ya. Paina // Catal. Today. — 1999. — Vol. 53, N 4. — P. 715–723.
5. Заявка 59-26334 Япония, 1984. Катализатор для обработки воздуха, содержащего оксид углерода / Ниппон энгэрухарудо К. К.
6. Заявка 59-26335 Япония, 1984. Катализатор окисления с металлом платиновой группы и способ получения / Никки Юнибасару К. К.
7. Катализатор окисления оксида углерода / С. Н. Павлова, В. А. Сазонов, В. В. Поповский и др. // Каталит. очистка газов: Матер. 4 Всесоюз. конф. — Алма-Ата, 1985. — Ч. 1. — С. 32–36.
8. Пат. 3758666 США, 1973. Removal of carbon monoxide from air / L. K. Prevel, L. J. Kressey, The Dow Chemical Co.
9. Investigation of low temperature carbon monoxide oxidation catalysts / R. B. Jagow, R. A. Lamparter, T. Katan, C. D. Ray // Am. Soc. Mech. Eng. — 1977. — (77-ENAs-28). — Rep. — 16 pp.
10. Thompson D. T. Perspective on industrial and scientific aspects of gold catalysis // Appl. Catal. A: Gen. — 2003. — Vol. 243, N 3. — P. 201–205.
11. Cameron D., Holliday R., Thompson D. Gold's future role in fuel cell systems // J. Power Sources. — 2003. — Vol. 118, N 2. — P. 298–303.
12. Lin J.-N., Wan B.-Z. Effects of preparation conditions on gold / Y-type zeolite for CO oxidation // Appl. Catal. B: Environ. — 2003. — Vol. 41, N 1. — P. 83–95.
13. Mallick K., Scurrell M. S. CO oxidation over gold nanoparticles supported on TiO₂ and TiO₂-ZnO: catalytic activity effect due to surface modification of TiO₂ with ZnO // Appl. Catal. A: Gen. — 2003. — Vol. 253, N 4. — P. 527–536.
14. Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na⁺ acting as catalyst poison / A. A. Mirzaei, H. R. Shaterian, R. W. Joyner, M. Stockenhuber, S. H. Taylor, G. J. Hutchings // Catal. Commun. — 2003. — Vol. 4, N 1. — P. 17–20.
15. Ракитська Т. Л., Паїна В. Я., Эннан А. А. Состав и катализическая активность гидроксборомидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. — 1987. — Т. 13, вып. 10. — С. 1393–1397.
16. Ракитська Т. Л., Паїна В. Я. Впливіннямістуводи на катализіческую активностінанесеннихкомплексівPd(II) і Cu(II) вреакціїокисленнямонооксидауглеродакислородом // Кінетика і катализ. — 1990. — Т. 31, вып. 2. — С. 371–375.
17. Ракитська Т. Л., Кюсе Т. О., Волкова В. Я. Окисненнямонооксидувуглецюкис-нем в присутності Pd(II)-Cu(II)-катализатора, нанесеного на діatomітовийносій // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2003. — Т. 8, вип. 8. — С. 153–158.
18. Кюсе Т. А. Нанесенные на трепел хлорборомидные комплексы Pd(II) и Cu(II) — катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // Міжнар. конф. студентів та аспірантів, присвяч. 75-річчю з дня народження академіка О. В. Богатирьского "Сучасні напрямки розвитку хімії": Тези доп. — Одеса: Астропрінт, 2004. — С. 38.

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кюсе¹, В. Я. Волкова²

¹ Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії і хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна.

² Фізико-хімічний інститут захисту навколошнього середовища і людини МОН і НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65026, Україна.

МЕТАЛЕВІ, ОКСИДНІ І МЕТАЛКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗATORИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЮВАННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ

Резюме

Наведено дані порівняльних досліджень окиснення CO киснем у присутності катализаторів: металевого Pd/ Al_2O_3 , гопкаліту MnO₂-CuO і закріплених на трепелі гало-генідних комплексів Pd(II) і Cu(II) (Pd(II)-Cu(II)/TZK-M). Показано, що закріплений на носії металокомплексний катализатор активний і стабільний при низькому змісті палладія і високої вологості газоповітряної суміші.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, гопкаліт, закріплений металевий катализатор, нанесений металокомплексний катализатор.

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose¹, V. Ya. Volkova²

¹ Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

² Physico-Chemical Institute of Environment and Human Being Protection,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65026, Ukraine

METAL, OXIDE, AND METAL-COMPLEX CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATUR CARBON MONOXIDE OXIDATION BY DIOXYGEN

Summary

Results of comparative study of CO oxidation by dioxygen over three catalysts: metal Pd/ Al_2O_3 , MnO₂-CuO hopcalite, and tripoli-supported halogenide complexes of Pd(II) and Cu(II) (Pd(II)-Cu(II)/TZK-M) are presented. As is shown, the support-anchored metal-complex catalyst is active and stable at a low palladium content and at a high value of humidity of gas-air mixture.

Keywords: carbon monoxide, oxidation, hopcalite, anchored metal catalyst, supported metal-complex catalyst.

УДК 544.77.051

П. А. Косоруков, С. В. Паховчишин, Л. Г. Надел, В. А. Прокопенко
Інститут біоколлоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка
Національної академії наук України, г. Київ
бульвар Академіка Вернадського, 42, г. Київ, 03142, Україна

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ВАРВАРОВСКОГО БЕНТОНИТА

Исследована бентонитовая порода Варваровского месторождения. Установлено, что основным породообразующим минералом является диоктаэдрический смектит. Изучены структурно-механические, ионнообменные и реологические свойства водных дисперсий варваровского бентонита. Показано, что структурно-механические свойства этих дисперсий возможно регулировать с помощью ионного обмена.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, диоктаэдрический смектит, обменная емкость, реология.

Введение

Характер взаимодействия аллюмосиликатов с водой, способность к ионному обмену, гидрофильные, сорбционные и структурно-механические свойства глинистых минералов определяются фазовым составом бентонитовых пород, минералогической принадлежностью породообразующего минерала и свойствами поверхности частиц. Исследования минерального состава и физико-химических свойств дисперсных минералов новых месторождений Украины позволят рекомендовать их для использования в качестве эффективных сорбентов и компонентов промывочных жидкостей.

Согласно разрезу скважин нового месторождения бентонитовых глин (с. Варваровка, Хмельницкая обл.), покрывающий слой месторождения представлен известняками — до 0,6 м, слоем бентонитовой породы глубиной 4,5–6 м, сапонитовым слоем — до 70–80 м [1].

Целью настоящей работы является исследование минерального состава нового Варваровского бентонитового месторождения, изучение структурно-механических и реологических свойств водных дисперсий глинистого минерала, а также исследование взаимосвязи гидрофильных характеристик и структурно-механических свойств дисперсий варваровского бентонита.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали образцы бентонитовой породы, мономинеральной фракции и Na-формы глинистого минерала Варваровского месторождения.

Структурно-механические свойства водных дисперсий варваровского бентонита

Рентгенофазовый анализ (РФА) бентонитовой породы, катионзамещенных форм глинистого минерала осуществляли на дифрактометре ДРОН-УМ1. Идентификацию минерального состава проб проводили в соответствии с картотекой ASTM [2,3]. Обменную емкость катионов глинистого минерала определяли по методике, описанной в [4], ионный состав растворов — на атомно-абсорбционном спектрометре S-115. Реологические свойства дисперсий изучали на ротационном вискозиметре "Реотест 2", а структурно-механические — на приборе Вейлера-Ребиндера с автоматической записью кривых деформации-время ($\varepsilon=f(t)$) при различных напряжениях сдвига [5].

Результаты исследования и их анализ

Анализ минерального состава бентонитовой породы месторождения, по данным РФА, указывает, что основным породообразующим минералом является диоктаэдрический смектит, содержание которого ~ 50% (табл. 1). В виде примесей в породе присутствуют слюда, каолинит и полевые шпаты (до 10%). В мономинеральной фракции содержание смектита составляет ~ 80 %.

Таблица 1

Минеральный состав, количественное содержание (% мас.) и характеристики дифракционные отражения (нм) минералов бентонитовой породы Варваровского месторождения по данным РФА

Исследуемые образцы	Минеральный Состав	Содержание фаз, % мас.	Межплоскостные отражения, нм
Бентонит (порода)	Смектит	30-35	1,539; 0,498; 0,447; 0,256; 0, 149
	Кварц	50 – 55	0,426; 0,334; 0,246; 0,228; 0,223; 0,213; 0,197; 0,181; 0,167; 0,154
	Слюда	5	1,00; 0,258
	Каолинит	3 - 5	0,717; 0,353
	Полевые шпаты	5 – 10	0,325; 0,313
Бентонит отмученный	Смектит	80	1,567; 0,503; 0,447; 0,256; 0,149
	Каолинит	3 – 5	0,714; 0,353
	Слюда	3 - 5	1,00; 0,258
	Кварц	3 - 5	0,426; 0,334
	Полевые шпаты	5 - 10	0,325; 0,313

В исследуемых образцах породы было определено содержание обменных катионов, мг-экв / 100 г породы: бентонитовая порода — Ca^{2+} — 21,4; Mg^{2+} — 2,26; Na^+ — 3,10; K^+ — 0,38; мономинеральная фракция — Ca^{2+} — 39,3; Mg^{2+} — 5,14; Na^+ — 1,54; K^+ — 0,51. Суммарные емкости катионного обмена природного и мономинерального смектита составляют 27,1 и 46,5 мг-экв / 100 г минерала соответственно. Низкое значение обменной емкости бентонитовой породы обусловлено наличием значительного содержания примесей.

На основе данных РФА, обменной емкости и в соответствии с идентификацией по тесту Грин-Келли [6], исследуемый глинистый минерал Варваровского месторождения относится к группе диоктаэдрических смектитов, а именно, к A1 — Fe монтмориллониту по классификации [7].

Результаты реологических исследований водных дисперсий седиментационных осадков минерала представлены на рис. 1.

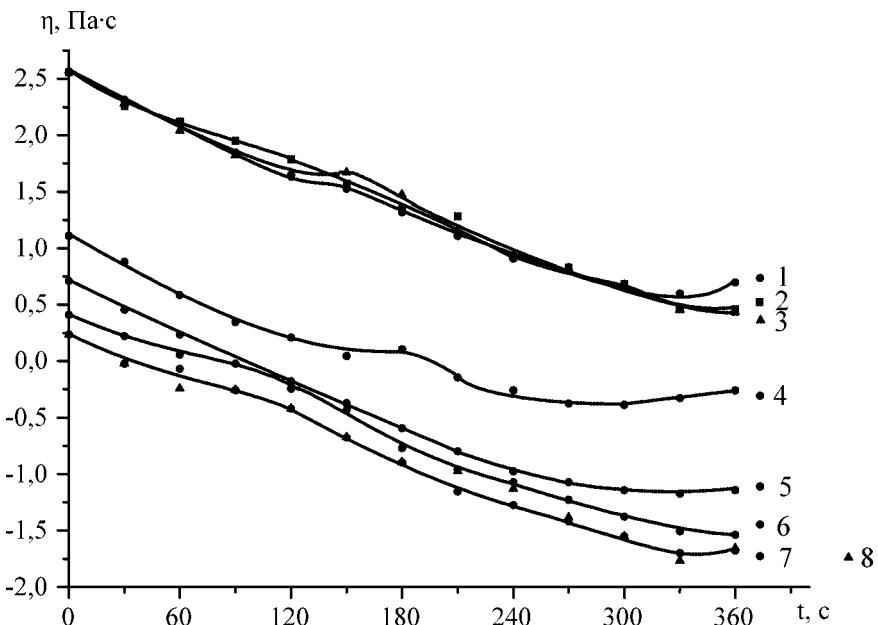


Рис. 1. Изменение структурной вязкости варваровского бентонита во времени при различной концентрации твердой фазы.
1—55; 2—50; 3—40; 4—35; 5—30; 6—25; 7—20; 8—15 % мас. соответственно

Из рисунка видно, что с уменьшением концентрации твердой фазы в водной дисперсии от 55 до 15 % мас., эффективная вязкость системы уменьшается от 2,60 до 0,25 Па·с. Изменение структурной вязкости во времени указывает на разрушение коагуляционной структуры дисперсий.

На обратимость коагуляционных контактов в процессе разрушения дисперсии указывает зависимость изменения структурной вязкости

Структурно-механические свойства водных дисперсий варваровского бентонита

от скорости сдвига и времени (рис. 2). Следует отметить, что в дисперсиях природного минерала при скорости сдвига 1310 с^{-1} структурная вязкость со временем возрастает от 14 до 68 мПа·с в течении 24 мин, что обусловлено усилением взаимодействия между частицами. Это характерно для реопексии. При дальнейшем уменьшении скорости сдвига наблюдается увеличение вязкости до 1,35 Па·с, что превышает вязкость исходной системы (рис. 2 а). Следует отметить, что 20 %-ные дисперсии Na-формы бентонита являются седиментационно устойчивыми во времени.

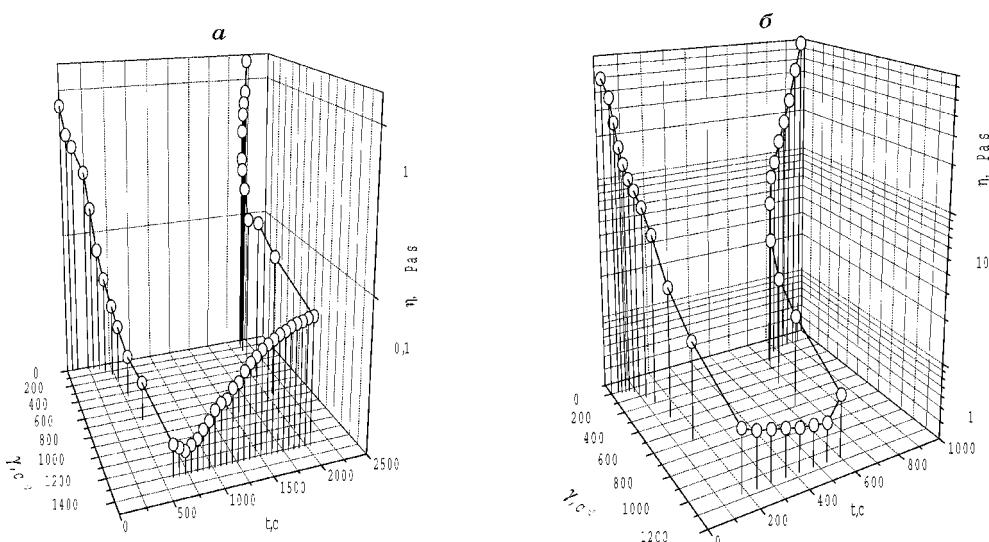


Рис. 2. Реограммы системы "варваровский бентонит-вода".

- а — 40 %-ная дисперсия природного минерала;
- б — 20 %-ная дисперсия Na-формы минерала.

Структурная вязкость катионзамещенной формы монтмориллонита значительно выше по сравнению с природной, хотя концентрация твердой фазы в 2 раза меньше (рис. 2 б). Наблюданное увеличение структурной вязкости обусловлено более высокой дисперсностью Na-формы.

Результаты структурно-механических исследований приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что величины модулей сдвига быстрой эластической деформации G_1 и медленной эластической деформации G_2 , равновесного G_p и предельного P_{k1} напряжения сдвига, а также вязкости практически неразрушенной структуры η_1 значительно выше в случае дисперсий Na-формы, несмотря на то, что содержание твердой фазы значительно меньше, чем в дисперсии природного минерала. Это может быть объяснено большим числом контактов в дисперсиях Na-формы монтмориллонита [8].

Таблица 2
Структурно-механические свойства водных дисперсий бентонита Варваровского месторождения

Образец	Концентрация, % мас.	G ₁ , кПа	G ₂ , кПа	G _p , кПа	P _{k1} Па	η ₁ , КПа·с
Природный	40	0,033	0,245	0,029	1,0	-
		0,035	0,025	0,014		1,51
		0,013	0,059	0,010		6,19
Na-форма	20	1,96	19,62	1,78		-
		49,05	16,35	12,26		-
		7,09	25,51	5,54		-
		8,83	88,29	8,03		-
		11,28	37,61	8,68	32,3	-
		3,85	10,12	2,79		0,37
		4,69	12,41	3,40		0,33

Следует отметить, что вязкость практически неразрушенных структур для природного образца превышает соответствующее значение для Na-формы (20% мас.) за счет более высокой концентрации твердой фазы в исходной природной дисперсии (40% мас.).

Выводы

Исследован минеральный состав бентонитовой породы Варваровского месторождения. Установлено, что породообразующим минералом бентонитовой породы является Al-Fe-монтмориллонит, содержание которого ~ 50%.

Изучены структурно-механические и реологические свойства природных и катионзамещенных водных дисперсий бентонита. Показано, что в монтмориллоните Варваровского месторождения замещение обменных катионов в обменном комплексе глинистого минерала на катион натрия приводит к значительному увеличению структурно-механических характеристик и устойчивости дисперсий монтмориллонита. Концентрация твердой фазы, необходимая для получения устойчивых дисперсий, зависит от природы обменного катиона в ионообменном комплексе минерала. Для получения оптимальных структурно-механических свойств необходима химическая обработка исходного минерала солями натрия.

Литература

- Грицык В. Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения // Сб. тр. респ. научн.-техн. совещания "Месторождения природных адсорбен-

Структурно-механические свойства водных дисперсий варваровского бентонита

- тов и перспективы их использования в народном хозяйстве УССР" — Киев, 1987. — С. 38–41.
2. *Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data.* — Swartmore, Pennsylvania, U.S.A. — 1977.
3. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого.* — Л.: Недра, 1983. — 359 с.
4. *Круглицкий Н. Н., Агабальянц Э. Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей.* — Киев: Техника, 1972. — 160 с.
5. *Паховчишин С. В. Роль природи поверхні дисперсних частинок у процесах змочування та структуроутворення // Автoreф. дис. ... докт. хім.наук.* — Київ, 2000. — 36 с.
6. *Green-Kelly R. The identification of montmorillonoids in clays // J. Soil. Sci.* — 1953. — 4, № 2. — Р. 233–237.
7. *Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования.* — М.: Наука, 1990. — 214 с.
8. *Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. Ч. 2.* — Киев: Вища школа, 1976. — 207 с.

П. О. Косоруков, С. В. Паховчішін, Л. Г. Надел, В. А. Прокопенко

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка

Національної академії наук України, м. Київ

бульвар Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03142, Україна

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ВАРВАРОВСЬКОГО БЕНТОНІТА

Резюме

Досліджена бентонітова порода Варваровського родовища. Встановлено, що основним породообразуючим мінералом є діоктаедричний смектит, а також вивчені структурно-механічні, йонообмінні і реологічні властивості водних дисперсій варваровського бентоніта.

Ключові слова: бентоніт, монтморилоніт, діоктаедричний смектит, обмінна ємність, реологія, Варваровське родовище.

P. A. Kosorukov, S. V. Pakhovchyshyn, L. G. Nadel, V. A. Prokopenko

F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry

National Academy of Sciences, Kiev

42 Vernadsky blvd., 03142 ryiv, Ukraine

STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF AQUEOUS DISPERSIONS OF BENTONITE CLAY FROM VARVAROVKA DEPOSITS

Summary

The properties of bentonite clay dispersions from Varvarovka deposits have been studied. It has been shown that varvarovka dioctahedral smectite. The summary cation exchange capacity have been determined and structural-mechanical, rheological properties of aqueous dispersions of the bentonite clay have been studied.

Keywords: bentonite, montmorillonate, dioctahedral smectite, exchange capacity, rheology, Varvarovka deposits.

УДК 539.33:541.5

Б. П. Мінаєв, Л. Б. Ящук

Черкаський державний технологічний університет,
кафедра загальної хімії
Бульвар Шевченко, 460, м. Черкаси, Україна, 18006

**ВИВЧЕННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ $c^1\Sigma_u^-$ - $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$ - $a^1\Delta_g$
і $c^1\Sigma_u^-$ - $b^1\Sigma_g^+$ ПЕРЕХОДІВ В МОЛЕКУЛІ КИСНЮ
В СИСТЕМІ $O_2 + He$**

В представленій роботі розраховані інтенсивності деяких синглет-синглетних переходів у молекулі O_2 та розглянутий ефект впливу атому гелію на формування інтенсивності цих переходів. Методом конфігураційної взаємодії (КВ) з використанням 6-311G** базису розраховані дипольні моменти $c-a$, $b-a$ і $c-b$ переходів при рівноважній геометрії молекули кисню, як функція кута зіткнення атому гелію при фіксованій відстані.

Ключові слова: синглет, триплет, комплекс зіткнення, момент переходу, спін-орбітальна взаємодія.

Вступ. Дослідження заборонених переходів в спектрах двохатомних молекул сприяло повній розшифровці та ідентифікації всіх спостережуваних збуджених станів і розумінні їх електронної структури на основі методу молекулярних орбіталей (МО) [1]. Смуги поглинання, заборонені правилами відбору для електродипольних переходів, все ж таки спостерігаються в спектрах з меншою інтенсивністю; при цьому розподіл інтенсивності в обертальних гілках і в компонентах тонкої структури дає дуже багато цінної інформації про спінові і орбітальні кутові моменти при аналізі відповідних збурень, що відповідають за зняття цих заборон. Молекула кисню особливо багата такими забороненими переходами. Основний стан молекули O_2 є триплетним $X^3\Sigma_g^-$ і в методі МО з умовним позначенням детермінанта він має вигляд [1]:

$$\Psi_1 = (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_{g,x})^1 (1\pi_{g,y})^1 \quad (1)$$

Конфігурація (1) породжує два синглетні стани $a1?g$ і $b1?g+$ з низькою енергією збудження (0,98 і 1,63 еВ відповідно). Їх електронні конфігурації можна представити у такому вигляді:

$$a^1\Delta_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{g,x}^2 - \pi_{g,y}^2), \quad (2)$$

$$a^1\Delta_g = \pi_{g,x}^2 \cdot \pi_{g,y}^2 \quad (3)$$

$$b^1\Sigma_g^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_{g,x}^2 + \pi_{g,y}^2) \quad (4)$$

Як вперше відзначив Ван Флек [2], заборонені за спіном і за орбітальними правилами відбору переходи $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g(X - a)$ і $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+(X - b)$, можуть спостерігатися тільки як магнітно-дипольні. Через велику довжину оптичного шляху поглинання в атмосфері, ці переходи чітко спостерігаються в Сонячному спектрі, який спостерігається з Землі. У випромінюванні ці переходи проявляються у вигляді досить інтенсивних смуг в червоній ($b - X$) і ближній ІЧ області ($a - X$) в спектрі світіння нічного неба [1]. Навіть синглет-синглетний переход $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$, заборонений за правилом $\Delta L_Z = 2$ був зафікований Ноксоном як дуже слабка смуга в ІЧ області [3] і її інтенсивність близька до інтенсивності смуги $a - X$. Моменти переходів для всіх цих смуг були розраховані вперше на основі напівемпіричних методів квантової хімії типу ЧНДП КВ в роботах [4–6]. При цьому було показано, що переход $a - X$ "черпає інтенсивність" з магнітно-дипольних переходів ${}^3\Sigma_g^- - {}^3\Pi_g$ і $a^1\Delta_g - {}^1\Pi_g$ при врахуванні синглет-триплетного змішування за рахунок спін-орбітальної взаємодії (СОВ). Такий шлях "запозичення" інтенсивності малоекспективний через велику різницю в енергіях нижніх $a^1\Delta_g$, $X^3\Sigma_g^-$ і ${}^1,{}^3\Pi_g$ станів тому переход $a - X$ дуже слабкий, його радіаційний час життя перевищує 5000 с. [7]. Червона смуга світіння нічного неба (перехід $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$) більш інтенсивна і природа цього переходу дуже специфічна. Одним з ефективних джерел інтенсивності для $b - X$ переходу є спін-орбітальна взаємодія між $b^1\Sigma_g^+$ і $X^3\Sigma_g^-$ станами:

$$\Psi_b = \Phi(b^1\Sigma_g^+) + c \Phi(X^3\Sigma_{g,0}^-), \quad (5)$$

де $c = \frac{\langle X^3\Sigma_{g,0}^- | H_{SO} | b^1\Sigma_g^+ \rangle}{E(b^1\Sigma_g^+) - E(X^3\Sigma_{g,0}^-)}$ — коефіцієнт змішування. В *ab initio* розрахунках матричний елемент СОВ рівний $178i \text{ см}^{-1}$ а різниця між енергіями складає $13147,58 \text{ см}^{-1}$, що і дає величину $c = 0,013i$ [8]. При цьому момент $b - X$ переходу в інший спіновий підрівень основного стану ($X^3\Sigma_{g,0}^-$) черпає інтенсивність з НВЧ переходу між спіновими підрівнями триплету $X^3\Sigma_{g,1}^- - X^3\Sigma_{g,0}^-$. Магнітний дипольний момент цього переходу обумовлений оператором спіну ($s_x \pm is_y$) і рівний двом магнетонам Бора (2_{μ_B}). Таким чином магнітний дипольний момент переходу рівний

$$M_{b-X,1} = \langle \Psi_b | s_x \pm is_y | \Psi_{X,1} \rangle = -2_{\mu_B} \cdot c \quad (6)$$

Така величина $M_{b-X,1} = 0,026 \mu\text{B}$ добре узгоджується з експериментальними даними [9]. Переход $b^1\Sigma_g^- - X^3\Sigma_{g,0}^-$ стає дозволеним при зіткненнях з молекулами розчинника, оскільки при цьому інтенсивність "черпається" з різниці індукованих зіткненнями електро-дипольних моментів $b^1\Sigma_g^+$ і $X^3\Sigma_g^-$ термів. Таке пояснення формування інтенсивності $b - X$ переходу [4] було повністю підтверджено більш пізніми *ab initio* розрахунками [8, 9].

Вищевикладена теорія пояснює малу інтенсивність $a - b$ і $a - X$ переходів і більшу (на 3 порядки) інтенсивність $b - X,1$ переходу в молекулі O_2 . Проте заборонені переходи в молекулі кисню різко посилюються в розчинах, твердих матрицях і при порівняно високому тиску в газовій фазі. Такі ефекти за наявності буферного газу при різному тиску вивчалося в роботах [10, 11]. Було показано, що в таких умовах інтенсивність $b - X$ переходу майже не змінюється, а переход $a - X$ посилюється приблизно в 1000 разів, причому таке зростання корелює із збільшенням поляризованості газу в ряду $\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Xe}$.

Протягом останніх років, досліджуючи спектри світіння нічного неба за допомогою великих наземних телескопів, були знайдені і ідентифіковані нові смуги в спектрі світіння нічного неба [12]. Аналізуючи першу смугу Герцберга, автори роботи [12] спостерігали нову серію ліній в області 415–430 нм. Використовуючи відомі спектроскопічні константи для збуджених станів молекули O_2 , ці лінії були віднесені до $c^1\Sigma_u^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ переходу. Також було відзначено, що системи смуг $c - X$ і $c - b$ мають близьку інтенсивність. Для вивчення природи цієї смуги розглянемо коротко теорію формування інтенсивності переходу $c^1\Sigma_u^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ в молекулі кисню.

Переход $c^1\Sigma_u^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ є забороненим з урахуванням правила відбору для переходів типу:

$$\Sigma^- - \Sigma^+. \quad (7)$$

Цей переход, як і всі найближчі смуги Герцберга і Чемберлена в ізольованій молекулі O_2 може формувати свою інтенсивність, за рахунок СОВ (проте на відміну від синглет-триплетних ($c - X$, $A' - a$) і триплет-триплетних ($A - X$, $A' - X$) переходів смуга $c^1\Sigma_u^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ може запозичувати інтенсивність за рахунок СОВ тільки в другому порядку теорії збурень). Найефективнішим джерелом інтенсивності переходу $c^1\Sigma_u^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ є електронно-обертална взаємодія, яка "змішує" ${}^1\Sigma_g^-$ і ${}^1\Sigma_g^+$ стани з ${}^1\Pi_u$ і ${}^1\Pi_g$ термами відповідно і при цьому переход $c - b$ черпає свою інтенсивність з ${}^1\Sigma_g^+ - {}^1\Pi_u$ і ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Pi_g$ переходів:

$$\left\langle \tilde{c}^1\Sigma_u^- \left| \sum_i e r_i \right| \tilde{b}^1\Sigma_g^+ \right\rangle = \sum_n \frac{\left\langle n^1\Pi_g | BL_+ | b^1\Sigma_g^+ \right\rangle}{E(b^1\Sigma_g^+) - E(n^1\Pi_g)} \left\langle c^1\Sigma_u^- \left| \sum_i e r_i \right| n^1\Pi_g \right\rangle +$$

$$+\sum_k \frac{\langle k^1\Pi_u | BL_+ | c^1\Sigma_u^- \rangle^*}{E(c^1\Sigma_u^-) - E(k^1\Pi_u)} \left\langle k^1\Pi_u \left| \sum_i e r_i \right| b^1\Sigma_g^+ \right\rangle, \quad (8)$$

де BL₊ — матричний елемент електронно-оберталальної взаємодії (сили Коріоліса).

Для розрахунку моменту *c*-*b* переходу, сумування необхідно провести по всьому спектру ${}^1\Pi$ станів. Оскільки енергетичні щілини між $c^1\Sigma_u^-$ і ${}^1\Pi_u$ потенційними кривими менше ніж між $b^1\Sigma_g^+$ і ${}^1\Pi_g$ станами, то вклад, який дає другий доданок, виявився більшим [13].

У зв'язку з тим, що *c*-*b* смуги мають велике значення для контролю за концентрацією метастабільних молекул O₂ ($c^1\Sigma_u^-$) в атмосфері, надзвичайно актуальним є питання про вплив зіткнень на інтенсивність цього забороненого переходу.

Представлена робота присвячена теоретичному дослідженняю комплексу зіткнення O₂ + He, а саме посиленню інтенсивності *c*-*b*, *a*-*b* і *a*-*c* переходів в молекулі кисню за рахунок зіткнення його з атомом інертного газу, а також порівнянню інтенсивностей цих заборонених переходів з переходами в ізольованій молекулі O₂.

Метод розрахунку. Комплекс зіткнення молекули кисню ($a^1\Delta_g$) з атомом He (1s) розрахований методом конфігураційної взаємодії (КВ) в базисі 6-311G** з включенням додаткових поляризаційних д-функцій [14]. Отримані з розрахунку обмеженого за спіном методу Хартрі-Фока-Рутаана для відкритих оболонок [15] молекулярні орбітальні (МО) (четири двічі зайняті МО: 1s (He), і $3\sigma_g$, $1\pi_u$ (O₂); дві $1\pi_g$ МО заселені по одному електрону і 6 вільних орбітальей були використані в якості активного простору розрахунку. Врахування всіх одногідрових збуджень дозволило одержати 4221 конфігурацію для синглетного комплексу O₂ + He. Виключення низьких по енергії зайнятих валентних орбітальей практично не впливає на результати, тому розрахунки збуджених станів були виконані в активному просторі описаному вище. Нерелятивістський розрахунок комплексу зіткнення був доповнений розрахунками дипольних моментів переходу.

Атом гелію в комплексі зіткнення був на фіксованій відстані (2,8 Å) від середини O-O зв'язку. Координатою реакції був кут нахилення атома гелію до вісі молекули O₂ і варіювався від 0 до 90°. Така модель геометрії зіткнення не зовсім повно описує можливі структури. Зокрема одним з її недоліків є те, що при малих кутах молекула розчинника перебуває на різній відстані від обох атомів кисню. Вибір осей координат для досліджуваного комплексу приведений на рис. 1.

Результати розрахунків і їх обговорення. Індуковані зіткненнями моменти переходів $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$, $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$, $c^1\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$ в молекулі кисню залежно від кута зіткнення з атомом гелію приведені на рис. 2–4.

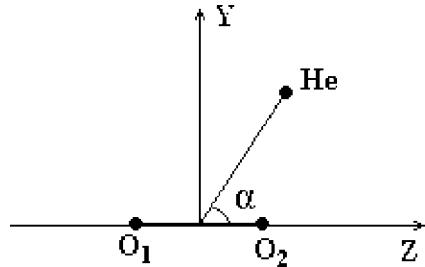


Рис. 1. Вибір осей координат для комплексу зіткнення $O_2 + He$

$c^1\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$ перехід. Проведений раніше розрахунок електро-дипольного моменту цього переходу в ізольованій молекулі при рівноважній геометрії молекули становить $1,465 \cdot 10^{-5} e \cdot a_0$ [13]. Як видно з рис. 2 інтенсивність $c - b$ переходу істотно підвищується під впливом зіткнення з інертним газом.

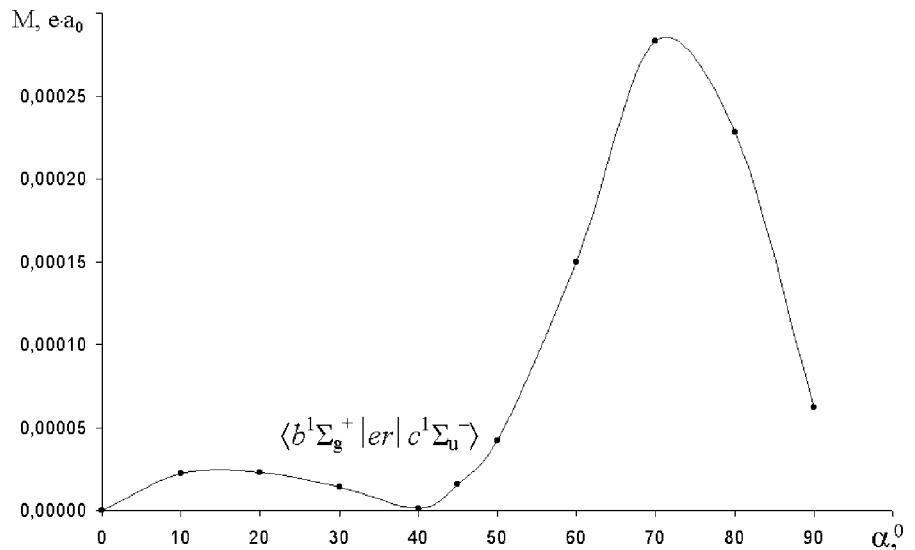


Рис. 2. Електричний дипольний момент $\langle b^1\Sigma_g^+ | er | c^1\Sigma_u^- \rangle$ переходу, розрахований за методом 6-311G** КВ як функція кута зіткнення для комплексу $O_2 + He$

Момент $c^1\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$ переходу поляризований перпендикулярно площині зіткнення (вздовж осі X). Якщо в ізольованій молекулі момент переходу був рівний $10^{-5} e \cdot a_0$, то в досліджуваному комплексі при $\alpha = 700$ момент $c - b$ переходу досягає величини близько в 30 раз більше. При невеликих кутах зіткнення атом гелію не чинить значний вплив на формування інтенсивності цього переходу. При значенні α від 10° до 25° момент переходу підсилюється в 2–3 рази, а при ліній-

ному зіткненні $c^1\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$ переході залишається забороненим в електро-дипольному наближенні без урахування електронно-обертальної взаємодії. Цікаво відзначити, що при $\alpha = 40^\circ$ момент $c - b$ переходу наближається до нуля, хоча дане правило відбору, не діє. При куті зіткнення $\alpha > 70^\circ$ значення дипольного моменту $c - b$ переходу починає різко зменшуватися. При $\alpha = 90^\circ$ (симетрія комплексу C_2V) спостерігається збільшення інтенсивності $c^1\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$ переходу всього лише в 5 разів, в порівнянні з ізольованою молекулою O_2 . Необхідно зауважити, що раніше [9, 18], при посиленні інтенсивності переходів розглядалася тільки C_2V симетрія комплексу зіткнення. Таким чином, посилення $c^1\Sigma_u^- - b^1\Sigma_g^+$ переходу в молекулі кисню при зіткненні з атомарним гелієм носить різко анізотропний характер і лише невелика область кутів зіткнення $\alpha = 60-80^\circ$ зі всього діапазону геометрії дає істотний ефект.

Наші розрахунки для комплексу зіткнення $O_2 + He$ проведені методом КВ дозволили розрахувати інтенсивності і інших синглет-синглетних переходів в молекулі O_2 .

$a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ переход. Цей переход спостерігався як в поглинанні так і у випромінюванні [19] молекул O_2 в матрицях інертних газів. У ізольованій молекулі кисню сила осцилятора $a - c$ переходу має порядок 10^{-9} [17]. Величина моменту $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ переходу в молекулі кисню в комплексі з атомом гелію як функція кута зіткнення представлений на рис. 3.

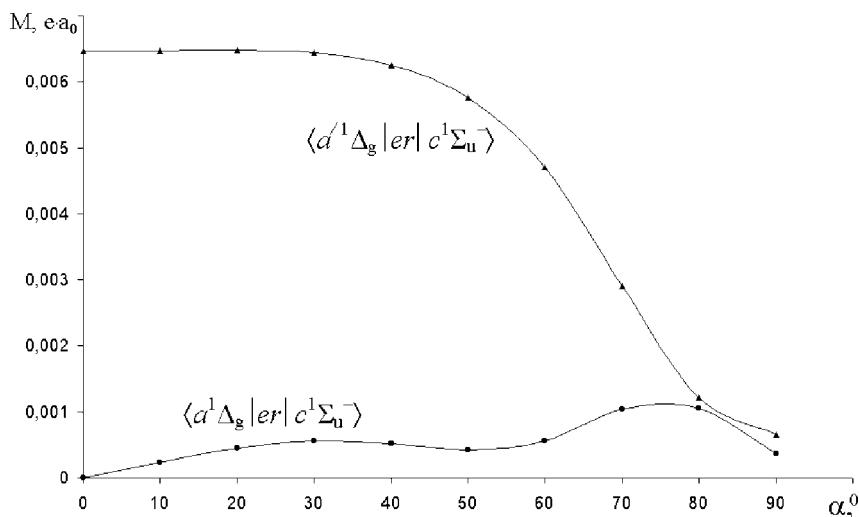


Рис. 3. Електричний дипольний момент $\langle a^1\Delta_g | er | c^1\Sigma_u^- \rangle$ переходу, розрахований за методом 6-311G** КВ як функція кута зіткнення для комплексу $O_2 + He$

За результатами розрахунків енергія $a - c$ переходу при врахуванні КВ складає приблизно 5,2 еВ і практично не змінюється при різних

кутах зіткнення. Переход $a' - c$ на 0,1 еВ має меншу енергію, ніж у $a - c$ компоненти. У ізольованій молекулі O_2 стани a і a' є виродженими, а в комплексі з атомом Не це виродження знімається. Під впливом молекули розчинника спостерігається збільшення інтенсивності $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ переходу в порівнянні з ізольованою молекулою.

Як видно із рисунка 3, тільки одна компонента (a') двічі виродженого $a^1\Delta_g$ терму дає значне посилення переходу $a - c$ при зіткненні кисню з молекулами інертного газу, причому $a' - c$ переход поляризований в площині зіткнення. Величина моменту переходу практично не залежить від кута зіткнення в широкому діапазоні від лінійної геометрії до $\alpha = 45^\circ$. Тільки при куті близькому до 90° відбувається різке падіння інтенсивності цього переходу. Причому значення моментів переходів $a - c$ і $a' - c$ майже вирівнюються починаючи з 80° інтенсивність їх стає мізерною. При невеликих кутах a' компонента $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ переходу дає значне збільшення його інтенсивності.

$a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ переход. Як вже відмічалось раніше, переход $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ (смуга Ноксона) грає важливу роль в поясненні посилення інтенсивності атмосферної смуги $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ при зіткненнях O_2 з буферним газом [5,9]. Енергія $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ переходу в наших розрахунках рівна приблизно 1 еВ і істотно не змінюється при зміні кута зіткнення: при збільшенні кута α до 90° , енергія переходу зростає до 1,14 еВ. При куті $\alpha = 0^\circ$ обидві компоненти мають малу вірогідність. При збільшенні кута зіткнення спостерігається рівномірне збільшення моментів $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ переходу в молекулі кисню (рис. 4).

При $\alpha > 45^\circ$ величини моментів $a - b$ і $a' - b$ переходів починають різко зменшуватися, причому $a' - b$ компонента переходу в точці $\alpha = 80^\circ$ має мінімальне значення а при наближенні до C_2V симетрії комплексу моменти обох $a - b$ і $a' - b$ переходів починають зростати. Така геометрія зіткнення молекули O_2 з атомарним гелієм дає більше підсилення смуги Ноксона в порівнянні із зіткненнями з іншими молекулами в C_2V симетрії. Величина інтенсивності цього переходу становить $M_{a-b} = 4,85 \cdot 10^{-3}$ е \cdot а₀ [18] і $M_{a-b} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ е \cdot а₀ [16] для комплексу з H_2 і $M_{a-b} = 9,95 \cdot 10^{-3}$ е \cdot а₀ для комплексу з N_2 [18].

В цілому моменти обох компонент $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ переходу порівняно великі в широкій області кутів зіткнення, а сума їх квадратів в межах $\alpha = 20-90^\circ$ забезпечує велику інтенсивність смуги Ноксона індукованої зіткненнями. Момент $a' - b$ переходу поляризований перпендикулярно площині зіткнення, а вектор моменту $a - b$ переходу лежить в площині. Таким чином, в цілому поляризація смуги Ноксона містить всі три компоненти, тобто в широкому інтервалі геометрії зіткнення смуга майже деполяризована.

Висновки. Проведені розрахунки комплексу зіткнення $O_2 + He$ показали, що індуковані зіткненнями інтенсивності переходів є різко анізотропними, тобто сильно залежать від кута зіткнення. Інтенсив-

Вивчення інтенсивності заборонених переходів в молекулі кисню в системі $O_2 + He$

ність $c - b$ переходу в даному комплексі зіткнення зростає незначно лише у вузькому діапазоні α , а при куті зіткнення від 60° до 80° момент переходу зростає більш ніж на порядок (до 30 разів). Посилення $a - b$ і $a - c$ переходів під впливом зіткнень з інертним газом більш істотно, в порівнянні з комплексами молекулярного кисню з молекулярним азотом і воднем.

Останнім часом інтерес до синглетного кисню стрімко зростає в зв'язку з широкими межами застосування цієї частинки в медицині і охороні навколишнього середовища, тому одержані результати можуть представляти інтерес для підбору середовищ, що впливають на радіаційний час життя фосфоресценції кисню а також для фотохімії атмосфери.

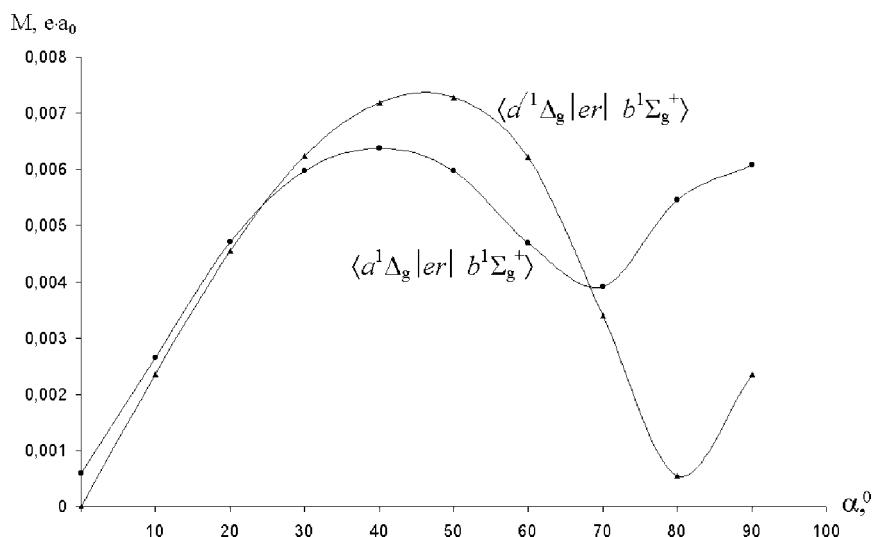


Рис. 4. Електричний дипольний момент $\langle a^1\Delta_g | er | b^1\Sigma_g^+ \rangle$ переходу в молекулі кисню, розрахований за методом 6-311G** КВ як функція кута зіткнення для комплексу $O_2 + He$

Література

1. Herzberg. G. Spectroscopy Studies of molecular structure. // Science. 1972. — V. 177. — P. 123–138.
2. Van Vleck J. H. // Astrophys. J. 1934. — V.80. — P. 161.
3. Noxon J. F. // Can. J. Phys. 1961. — V. 39. — P. 1110.
4. Мінаєв Б. Ф. Влияние спин-орбитального взаимодействия на интенсивность магнитных дипольных переходов в молекуле кислорода // Изв. Высш. Учебн. Завед. СССР. Физика. 1978. — № 9. — С. 115–120.
5. Свешникова Е. В., Мінаєв Б. Ф. Механизмы безизлучательного перехода в молекулярном кислороде в растворе // Оптика и спектроскопия. — 1983. — Т. 54, N 3. — С. 542–545.

6. Minaev B. F. Intensities of spin-forbidden transitions in molecular oxygen and selective heavy-atom effects // Int. J. Quantum Chem. 1980. — V. 89. — P. 367.
7. Krupenie P. H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. — V. 1. — N. 3. — P. 423–485.
8. Klotz R., Peyerimhoff S. D. Theoretical study of the intensity of the spin- or dipole forbidden transition between the $c^1 \Sigma_u^-$, $A'^3 \Delta_u$, $A^3 \Sigma_u^+$ and $X^3 \Sigma_g^-$, $a^1 \Delta_g$, $b^1 \Sigma_g^+$ states in O_2 // Mol. Phys. 1986. — V. 57. — P. 573–594.
9. Minaev B. F., Vahtras O., Agren H. Magnetic phosphorescence of molecular oxygen. A study of the $b^1 \Sigma_g^+ \rightarrow X^3 \Sigma_g^-$ transition probability using multiconfiguration response theory // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 208. — P. 299–311.
10. Fink E. H., Setzer K. D., Wildt J., Ramsay D. A., Vervloet M. Collision-induced emission of O_2 ($b^1 \Sigma_g^+ \rightarrow a^1 \Delta_g$) in the gas phase // Int. J. Quantum Chem. 1991. — V. 39. — P. 278–298.
11. Райченок Т. Ф., Бытева И. М., Салохиддинов К. И., Болотъко Л. М. // Оптика и спектроскопия 1979. — Т. 49. Вып. 6. — С. 1208–1211.
12. Slanger T. G., Cosby P. C., Huestis D. L., Osterbrock D. E. A new O_2 band system: The $c \Sigma_{,u}^{1-} - b^1 \Sigma_{,g}^+$ transition in the terrestrial nightglow // J. Geophys. Res. 2000. — V. 105. — P. 20557.
13. Мінаєв Б. Ф., Ящук Л. Б. лектронно-вращательное взаимодействие и вероятность перехода $c^1 \Sigma_u^- \rightarrow b^1 \Sigma_g^+$ в молекуле кислорода // Химия высоких энергий. — Т. 38. — № 4. — 2004. — С. 1–6.
14. Carsky P., Urban M. "Ab initio calculations. Methods and applications in Chemistry". Lectures Notes in Chemistry. — Vol. 16 (Springer Berlin, 1980).
15. Schaefer H. F III. Modern theoretical chemistry. New York. Plenum Press. — 1977.
16. Minaev B. F., Agren H. Collision induced $b^1 \Sigma_g^+ \rightarrow a^1 \Delta_g$; $b^1 \Sigma_g^+ \rightarrow X^3 \Sigma_g^-$ and $a^1 \Delta_g \rightarrow X^3 \Sigma_g^-$ transition probabilities in molecular oxygen. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. — V. 93. — P. 2231–2239.
17. Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. — М.: Мир, 1984.
18. Кукуева В. В. Механізми формування інтенсивності заборонених за спіном переходів в двохатомних молекулах і комплексах зіткнення: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04. — К., 1996. — С. 92–94.

Б. Ф. Мінаєв, Л. Б. Ящук

Черкасский государственный технологический университет
Бульвар Шевченко, 460, г. Черкассы, Украина, 18006

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ $c^1 \Sigma_u^- - a^1 \Delta_g$, $b^1 \Sigma_g^+ - a^1 \Delta_g$ И $c^1 \Sigma_u^- - b^1 \Sigma_g^+$ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ $O_2 + He$

Резюме

Методом конфигурационного взаимодействия (КВ) с использованием 6-311G** базиса рассчитаны дипольные моменты $c^1 \Sigma_u^- - a^1 \Delta_g$, $b^1 \Sigma_g^+ - a^1 \Delta_g$ и $c^1 \Sigma_u^- - b^1 \Sigma_g^+$ переходов в молекуле кислорода при равновесной геометрии в комп-

Вивчення інтенсивності заборонених переходів в молекулі кисню в системі O₂ + He

лексе столкновения с атомом гелия. На основании результатов показано, что интенсивности указанных переходов сильно зависят от угла столкновения.

Ключевые слова: синглет, триплет, комплекс столкновения, момент перехода, спин-орбитальное взаимодействие.

B. F. Minaev, L. B. Yashchuk

Cherkassy State Technical University
Shevchenko blvd, 460, Cherkas, Ukraine 18006

STUDY OF INTENSITY $c^1 \Sigma_u^- - a^1 \Delta_g$, $b^1 \Sigma_g^+ - a^1 \Delta_g$ AND $c^1 \Sigma_u^- - b^1 \Sigma_g^+$ TRANSITIONS IN THE MOLECULE OF OXYGEN IN THE SYSTEM O₂ + He

Summary

By a method of configuration interaction (CI) with the use 6-311G** of basis the dipole moments $c^1 \Sigma_u^- - a^1 \Delta_g$, $b^1 \Sigma_g^+ - a^1 \Delta_g$ and $c^1 \Sigma_u^- - b^1 \Sigma_g^+$ transitions in the molecule of oxygen at equilibrium geometry in the complex of collision with the atom of helium are calculated. It is shown on the basis of results that of intensity of the specified transitions strongly depend on the angle of collision.

Keywords: singlet, triplet, complex of collision, transition moment, spin-orbit coupling.

УДК 547.678.2

В. Ф. Аникин, С. Э. Самбурский

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина, e-mail: anikin_vf@paco.net

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ 3,5- И 5,6-ДИБРОМАЦЕНАФТИЛЕНДИОНОВ-1,2

Нитрование 5,6- и 3,5-дибромаценафтенхинона азотной кислотой в среде концентрированной серной кислоты приводит к образованию 3,7-динитро-5,6-дибромаценафтенхинона и 4,7-динитро-3,5-дибромаценафтенхинона соответственно.

Ключевые слова: аценафтенхинон, бромарены, нитрование.

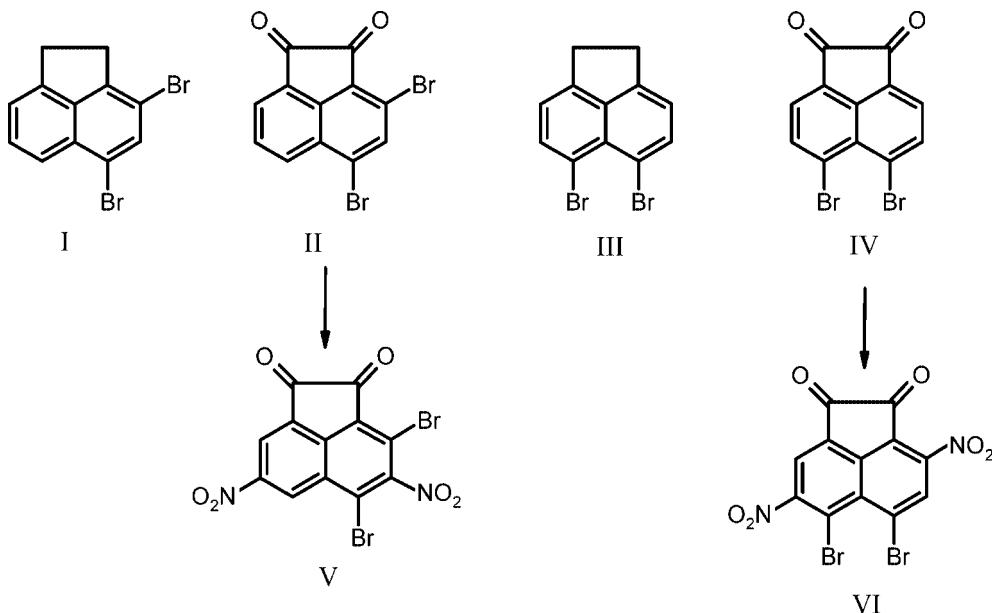
В продолжение наших исследований [1,2] по поиску удобных субстратов для функционализации ароматического ядра аценафтенхинона мы выбрали его 5,6-дибромпроизводное. Для обеспечения достаточной подвижности атомов брома в ароматическом ядре было бы целесообразным введение нитрогруппы, так как ее стабилизирующее влияние на анионные σ -аддукты в реакциях нуклеофильного ароматического замещения хорошо известно.

До недавнего времени данные о строении 5,6-дибромаценафтенхинона и 5,6-дибромаценафтена, полученного прямым бромированием аценафтена, оставались противоречивыми [3–8]. После рентгенструктурного исследования продукта прямого бромирования аценафтена [11] и синтетических работ [4, 6, 7] противоречие разрешилось, и стало ясным, что при прямом бромировании аценафтена [3] был получен 3,5-дибромаценафтен (I) с т. пл. 140°C, а "спорные" производные аценафтена имеют следующие температуры плавления: 5,6-дибромаценафтен (III) — 174–176°C [4], 3,5-дибромаценафтенхинон (II) — 238–239°C [5] и 5,6-дибромаценафтенхинон (IV) — 325–326°C [6]. Однако, строение многих продуктов превращения т. н. 5,6-дибромаценафтена и 5,6-дибромаценафтенхинона, а на самом деле — 3,5-дибромпроизводных, до сих пор остается неопределенной [10]. Это относится и к строению дибромдинитроаценафтенхинона, описанного в работе [11].

С целью выяснения его истинного строения, мы провели нитрование 3,5- и 5,6-дибромаценафтенхинона в условиях работы [11]. Элементный анализ подтвердил состав полученного продукта как дибромдинитроаценафтенхинона. Наличие нитро- и карбонильных групп следует также из данных ИК спектроскопии, а положение нитрогрупп однозначно следует из анализа спектров ЯМР ^1H . Так в спектре продукта нитрования 5,6-дибромаценафтенхинона присутствуют два синглета интенсивностью 1Н каждый, что позволяет отнести это соединение к 3,7-динитро-5,6-дибромаценафтенхинону (VI). В спектре продук-

Состав и строение продуктов нитрования 3,5- и 5,6-дигромаценафтилендионов-1,2

та нитрования 3,5-дигромаценафтенхинона присутствуют два дублета интенсивностью 1Н, с характерной константой спин-спинового взаимодействия 2.3 Гц, что также позволяет считать его 4,7-динитро-3,5-дигромаценафтенхиноном (V).



Экспериментальная часть

ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord 75-IR, ЯМР ¹Н спектры регистрировали на приборе Bruker AM-250 с рабочей частотой 250 МГц. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент: гексан-ацетон, 3:1) с последующим проявлением в УФ свете. 3,5-Дигромаценафтен (I) получали по методу [3], 5,6-дигромаценафтен (III) - по методу [4], 1,1,2,2-тетрахлор-5,6-дигромаценафтиена — по методу [12].

5,6-Дигромаценафтенхинон (IV): а. К 3 г (0.006 моль) 1,1,2,2-тетрахлор-5,6-дигромаценафтиена прибавляют 25 мл 90 %-ной серной кислоты и при энергичном перемешивании нагревают 2 ч при температуре 125–135°C. Реакционную смесь разбавляют водой и отфильтровывают сырой 5,6-дигромаценафтенхинон, который промывают водой и ацетоном. Получают 1.79 г технического 5,6-дигромаценафтенхиона, который перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают 5,6-дигромаценафтенхинон в виде золотисто-желтых иголок с т. пл. 338–340°C [13]. ИК спектр, ν, см⁻¹: 845, 910, 1030, 1110, 1200, 1550, 1590, 1610, 1720 с. (C=O). Спектр ЯМР ¹Н (C₆D₅CD₃, 70°C), δ, м. д. (J, Гц): 7.23 д (2H, H⁴ 7.5); 7.62 д (2H, H³ 7.5). Найдено, %: C 42.31, 42.46; H 1.22, 1.26; Br 46.92, 47.11. C₁₂H₄Br₂O₂. Вычислено, %: C 42.4; H 1.18; Br 47.01.

б. 10 г (0.032 моль) 5,6-дибромаценафтена (III) растворяют в 350 мл ледяной уксусной кислоты на кипящей водяной бане. Затем порциями за 10 мин вносят 56 г (0.213 моль) бихромата натрия. Смеси дают остывть, разбавляют водой. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Затем осадок кипятят 50 мин с 200 мл 6 %-ного раствора карбоната натрия, после чего отфильтровывают и экстрагируют горячей уксусной кислотой. Раствор фильтруют, и из фильтрата выпадает 5,6-дибромаценафтенхинон в виде коричневых иголок, т. пл. 326–327°C [6].

3,5-Дибромаценафтенхинон (II). 10 г (0.032 моль) 3,5-дибромаценафтена растворяют на кипящей водяной бане в 400 мл ледяной уксусной кислоты, после чего при энергичном перемешивании вносят за 10 мин порциями 50 г (0.19 моль) бихромата натрия. Реакционной смеси дают остывть и разбавляют водой. Выпавший осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой. Выделенный осадок растворяют в 400 мл бромбензола, добавляют 400 мл 6 %-ного раствора карбоната натрия и при энергичном перемешивании нагревают на водяной бане 1 ч. Затем бромбензольный слой отделяют и добавляют к нему 100 мл водного раствора бисульфита натрия. Смесь сильно взбалтывают в течение 15 мин. Отделяют водный слой, отфильтровывают осадок бисульфитного соединения, промывают 20 мл горячего бромбензола, сушат и разлагают бисульфитное соединение при кипячении с 10 %-ной серной кислотой. 3,5-Дибромаценафтенхинон отфильтровывают и перекристаллизовывают из бромбензола. 3,5-Дибромаценафтенхинон выпадает в виде коричневых кристаллов с т. пл. 238–239°C [5]. ИК спектр, ν, см⁻¹: 765, 870, 900 с., 1025 с., 1150, 1180, 2060, 1465, 1580 ш., 1720 с., ш. (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CF₃COOD, 50°C), δ, м. д. (J, Гц): 8.14 с (1H, H⁴); 8.15 д (1H, H⁶ 7.6); 7.89 т (1H, H⁷ 7.7); 8.46 д (1H, H⁸ 7.9). Найдено, %: C 42.23, 42.38; H 1.20, 1.23; Br 46.97, 47.13. C₁₂H₄Br₂O₂. Вычислено, %: C 42.4; H 1.18; Br 47.01.

3,7-Динитро-5,6-дибромаценафтенхинон (VI). 1 г (0.003 моль) 5,6-дибромаценафтенхинона (IV) растворяют при энергично работающей мешалке на водяной бане в 5 мл концентрированной серной кислоты, затем из капельной воронки за 4 мин прибавляют смесь 1.5 мл азотной кислоты (d 1.43) и 2 мл серной кислоты (d 1.84) и нагревают 1 ч. Реакционной массе дают остывть и выливают в ледяную воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, затем минимальным количеством горячего этанола. Получают 0.7 г (55%) сырого продукта с т. пл. 276.5°C желтого цвета. Его дважды перекристаллизовывают из уксусной кислоты и получают соединение (VI) в виде золотисто-желтых пластинок, т. пл. 287–288°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1050, 1075, 1110, 1215, 1300, 1345 с. (NO₂), 1375, 1545 о.с. (NO₂), 1595, 1745 с. (C=O), 1780 с. (C=O). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₅CD₃, 70°C), δ, м. д. (J, Гц): 7.93 с (1H, H⁴); 7.10 с (1H, H⁸). Найдено, %: C 39.41, 39.32; H 0.52, 0.49; N 7.59, 7.63; Br 42.88, 43.15. C₁₂H₂N₂Br₂O₂. Вычислено, %: C 39.38; H 0.55; N 7.66; Br 43.67.

4,7-Динитро-3,5-дибромаценафтенхинон (V). 1 г (0.003 моль) 3,5-дибромаценафтенхинона растворяют при энергично работающей ме-

Состав и строение продуктов нитрования 3,5- и 5,6-дигромаценафтилендионов-1,2

шалке на водяной бане в 5 мл концентрированной серной кислоты, затем за 4 мин из капельной воронки прибавляют смесь 1.5 мл азотной кислоты (d 1.43) и 2 мл серной кислоты (d 1.84) и нагревают 1 ч. Реакционной массе дают остывть и выливают в ледяную воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, затем минимальным количеством горячего этанола. Получают 0.75 г (59 %) сырого продукта светло-желтого цвета с т. пл. 264–266°C. Его дважды перекристаллизовывают из уксусной кислоты и получают светло-желтые иглы с т. пл. 284–285°C (разл.) [11]. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1050 с., 1085, 1240, 1320, 1340 с. (NO₂), 1475, 1560, 1590, 1740 с. (C=O), 1780 с. (C=O). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₅CD₃, 70°C), δ, м. д. (J, Гц): 9.01 д (1H, H⁶ 2.3); 9.13 д (1H, H⁸ 2.3). Найдено, %: C 39.31, 39.44; H 0.48, 0.51; N 7.52, 7.64; Br 42.96, 43.47. C₁₂H₂N₂Br₂O₂. Вычислено, %: C 39.38; H 0.55; N 7.66; Br 43.67.

Литература

1. Аникин В. Ф., Самбурукский С. Э., Мазепа А. В. 1,2-Производные аценафтилена XIV. Синтез и метоксидегалогенирование ацеталей 5-галогено-1,2-аценафтенидиона // Ж. орган. химии. — 1998. — Т. 34. — № 2. — С. 261–265.
2. Самбурукский С. Э., Аникин В. Ф., Шапиро Ю. Е., Мазепа А. В. 1,2-Производные аценафтилена XIV. Восстановление ацеталей 5-галогенаценафтилен-1,2-дионов метоксидом натрия // Ж. орган. химии. — 1999. — Т. 35. — № 1. — С. 92–97.
3. Дащевский М. М., Каришин А. П. Галоидирование аценафтенена // Промышл. орган. химии. — 1937. — Т. 4. — № 20. — С. 406.
4. Tanaka N., Kasai T. Reactions of 5,6-dilithioacenaphthene-N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-ethanediamine complex with a-diketones // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1981. — Vol. 54. — № 10. — P. 3020–3025.
5. Каришин А. П. Галоидпроизводные аценафтенихинона // Укр. хим. журн. — 1952. — Т. 18. — № 5. — С. 504–512.
6. Кривошапко И. Г., Каришин А. П., Самусенко Ю. В., Дрянича Т. Ф., Лихо В. П. Галогенпроизводные аценафтенихинона // Укр. хим. журн. — 1973. — Т. 39. — № 8. — С. 796–799.
7. Петренко Г. П., Усаченко В. Г., Каришин А. П. О 5,6-дигромаценафтене // Ж. орган. химии. — 1968. — Т. 4. — № 12. — С. 2190–2195.
8. Beilst.-Berlin-Heidelberg-New-Yourk: Springer-Verlag. — 1969. — Bd. E III 7 14. — S. 3801.
9. Авоян Р. Л., Стручков Ю. Т. Рентгенографическое определение структурной формулы 2,4-дигромаценафтена // Журн. структ. химии. — 1962. — Т. 3. — С. 605–608.
10. Дащевский М. М. Аценафтен. — М.: Химия, 1966. — 460 с.
11. Дащевский М. М., Каришин А. П., Михайлова О. С. О некоторых нитропроизводных аценафтенихинона // Журн. прикл. химии. — 1947. — Т. 20. — № 10. — С. 1019–1023.
12. Усаченко В. Г., Петренко Г. П. Photoхимическое бромирование 5,6-дигромаценафтена / / Укр. хим. журн. — 1975. — Т. 41. — № 6. — С. 663.
13. Петренко Г. П., Терентьев Г. Н., Усаченко В. Г. Исследование в области прямого синтеза бромзамещенных аценафтенена. IV. Синтез аценафтенихинона и его галогензамещенных // Ж. орган. химии. — 1973. — Т. 9. — № 11. — С. 2313–2316.

В. Ф. Анікін, С. Е. Самбуруський

Одеський національний університет ім. І. І.Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна, e-mail: anikin_vf@paco.net

**СКЛАД І БУДОВА ПРОДУКТІВ НІТРУВАННЯ 3,5-
І 5,6-ДИБРОМАЦЕНАФТИЛЕНДІОНІВ-1,2**

Резюме

Нітрування 5,6- і 3,5-дібромаценафтенхіонів азотною кислотою в середовищі концентрованої сірчаної кислоти приводить до утворення 3,7-динітро-5,6-дібромаценафтенхіону і 4,7-динітро-3,5-дібромаценафтенхіону відповідно.

Ключові слова: аценафтенхіон, бромарени, нітроарени, нітрування.

V. F. Anikin, S. E. Samburskiy

Odessa National University,
Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine, e-mail: anikin_vf@paco.net

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 3,5-
AND 5,6-DIBROMOACENAPHTHYLENEDIONES-1,2 NITRATION
PRODUCTS**

Summary

Nitration of 5,6- and 3,5-dibromoacenaphthenequinones in media of concentrated sulfuric acid leads to 3,7-dinitro-5,6-dibromoacenaphthenequinone and 4,7-dinitro-3,5-dibromoacenaphthenequinone respectively.

Keywords: acenaphthenquinone, bromoarenes, nitroarenes, nitration.

УДК 544.773.2:543.395:678.7

Е. А. Стрельцова, А. Ф. Тымчук, И. В. Пузырева

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

СВОЙСТВА ПЕН РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАМИД

Изучены свойства пен (пенообразующая способность, объемный фактор, коэффициент обводненности, кратность, синерезис) растворов анионных (алкилсульфатов натрия) и катионных (хлоридов алкилпиридиния) поверхенностно-активных веществ (ПАВ), содержащих полиакриламид (ПАА). Установлено, что свойства пен растворов исследуемых ПАВ определяются их природой и длиной углеводородного радикала, а также количеством введенного ПАА.

Ключевые слова: пена, поверхностно-активное вещество, полиакриламид

Способность растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) образовывать пену имеет важное значение при флотационной очистке сточных вод от ПАВ [1]. Выбор оптимальных условий проведения процесса пенной флотации и режима обезвоживания пен требует в первую очередь изучения свойств пенных систем, а именно: вспениваемости или пенообразующей способности растворов, кратности, стабильности, дисперсности, а также скорости синерезиса образующихся пен. В отдельных случаях могут представлять интерес вязкость пенных растворов и самих пен [2].

Изучение вышеперечисленных свойств пен, образуемых технологическими растворами, осложняется тем, что они являются многокомпонентными системами и, как показывает обзор имеющейся литературы, невозможно подобрать единый универсальный критерий, характеризующий пенные системы в реальных условиях [3–5].

Настоящая работа предпринята с целью изучения свойств пен растворов ионогенных ПАВ, содержащих полиакриламид (ПАА).

Объектами исследования служили $(1,35 - 1,75) \cdot 10^{-4}$ М водные растворы химически чистых хлоридов алкилпиридиния (ХАП) и алкилсульфатов натрия (АСН), производства фирмы "Acros Organic", содержащие в углеводородном радикале от 12 до 18 атомов углерода, полиакриламид (ПАА), по качеству отвечающий требованиям ТУ 6-01-1049 — 81 с молекулярной массой $4,6 \cdot 10^6$ г/моль. Молекулярную массу ПАА определяли вискозиметрическим методом с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 и рассчитывали по уравнению Марка-Хоувинка [6]. Исследуемые растворы ПАВ и растворы ПАВ, содержащие ПАА, готовили на бидистilledированной воде и выдерживали в течение 24 часов. Этого времени было достаточно для установле-

ния в системе равновесия. Состав растворов ПАВ : ПАА характеризовали отношением количества моль ПАВ к осново-моль ПАА $n = [\text{ПАВ}] : [\text{ПАА}]$ (моль : осново-моль). Концентрацию ПАА (осново-моль/л) рассчитывали с учетом молекулярной массы его мономерного звена.

Вспенивание растворов индивидуальных ПАВ и растворов ПАВ, содержащих ПАА, проводили в стеклянном цилиндре высотой 0,220 м, диаметром 0,028 м при температуре 20–22°C и времени пенообразования (встряхивания) раствора 180 с. Объем раствора заливаемого в цилиндр составлял $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$.

Пенообразующую способность растворов индивидуальных и растворов ПАВ, содержащих ПАА, определяли по высоте столба пены (H), образовавшейся при встряхивании их в цилиндре.

Для характеристики уноса жидкой фазы с пеной использовали объемный фактор (R_v) и коэффициент обводненности (n), которые рассчитывали по формулам [7]:

$$R_v = \frac{\beta_0}{\beta - \beta_0}, \quad (1)$$

где β — кратность пены; β_0 — кратность пены, рассчитанная в предположении, что вся жидкость перешла в пену,

$$n = \frac{\beta_0}{\beta}, \quad (2)$$

Кратность пены определяли согласно формуле [2]:

$$\beta = \frac{V_p}{V_{\infty}} = \frac{V_g + V_{\infty}}{V_{\infty}}, \quad (3)$$

где V_p — объем пены; V_{∞} — объем раствора, пошедший на образование пены; V_g — объем газа в пене.

Характеристикой скорости синерезиса пен служила предложенная П. М. Кругляковым и П. Р. Таубе [8] величина $\tau_{1/2}$, равная времени вытекания из пены половины содержащейся в ней жидкости

$$\tau_{1/2} = \frac{V_0}{w_0}, \quad (4)$$

где V_0 — начальный объем жидкости в пене, отнесенный к единице площади поперечного сечения столба пены; w_0 — начальная скорость вытекания жидкости из пены, рассчитываемая по уравнению

$$\frac{1}{V_{\tau}} = \frac{k}{2} + \frac{1}{\tau \cdot w_0}, \quad (5)$$

где V_{τ} — объем жидкости, вытекший из пены к моменту времени τ , отнесенный к единице площади поперечного сечения столба пены; k — константа скорости синерезиса пены.

Экспериментально установлено, что на пенообразующую способность индивидуальных растворов ПАВ существенное влияние оказывает их природа и длина углеводородного радикала (рис. 1). Пенообразующая способность растворов ХАП выше пенообразующей способности растворов АСН в условиях наших опытов. Это связано с различной степенью гидратации полярных групп катионных и анионных ПАВ, что подтверждается данными, приведенными в работе [9]. В гомологических рядах исследуемых ПАВ с увеличением длины углеводородного радикала наилучшей пенообразующей способностью обладает хлорид гексадецилпиридиния (ХГДП) в ряду хлоридов алкилпиридиния, и тетрадецилсульфат натрия (ТДСН) — в ряду алкилсульфатов натрия. Это можно объяснить, если использовать величину адсорбционно-мицеллярного энергетического соотношения (АМЭС) ПАВ, которое представляет собой отношение свободной энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАВ на поверхности раствора, используемого в процессе пенообразования, к свободной энергии Гиббса мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) в этом же растворе. Максимальной пенообразующей способностью обладают ПАВ, АМЭС которых равно или близко к единице [1].

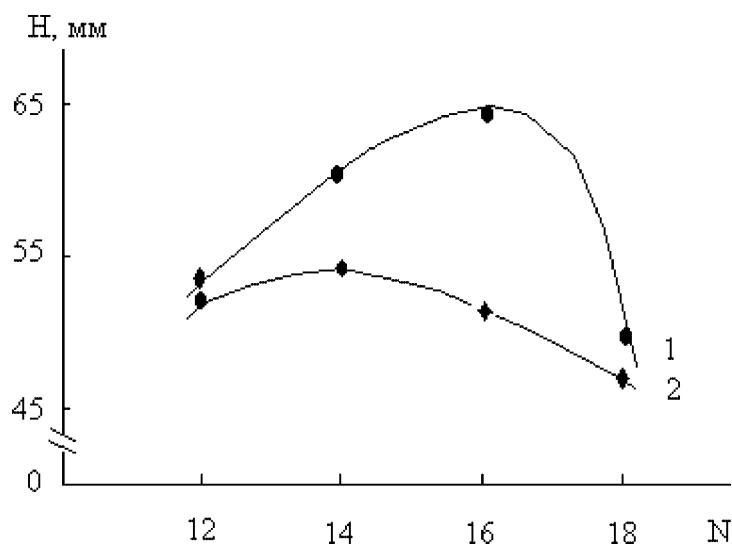


Рис. 1. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ (N) на пенообразующую способность индивидуальных растворов ХАП (1), АСН (2)

Исследование пенообразующей способности растворов ХАП, содержащих ПАА показало, что введение ПАА не оказывает существенного влияния на пенообразующую способность (рис. 2). Введение ПАА в растворы АСН приводит к незначительному повышению пенообразования (рис. 3) в интервале соотношений 1:0,5 – 1:1.

Анализ рассчитанных значений объемного фактора (R_v), коэффициента обводненности (n) и кратности пены (β) (таблица) показывает,

что введение ПАА влияет на коэффициент обводненности пены, объемный фактор и кратность пены исследуемых ПАВ. Так, объемный фактор и коэффициент обводненности индивидуальных растворов ПАВ меньше, чем растворов ПАВ, содержащих ПАА.

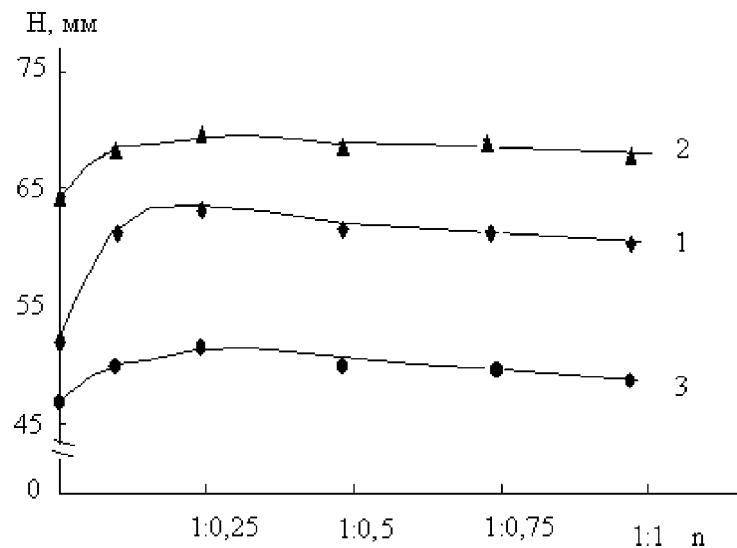


Рис. 2. Влияние состава (n) растворов ХАП в присутствии ПАА-1: ХДДП (1), ХГДП (2), ХОДП (3) на их пенообразующую способность

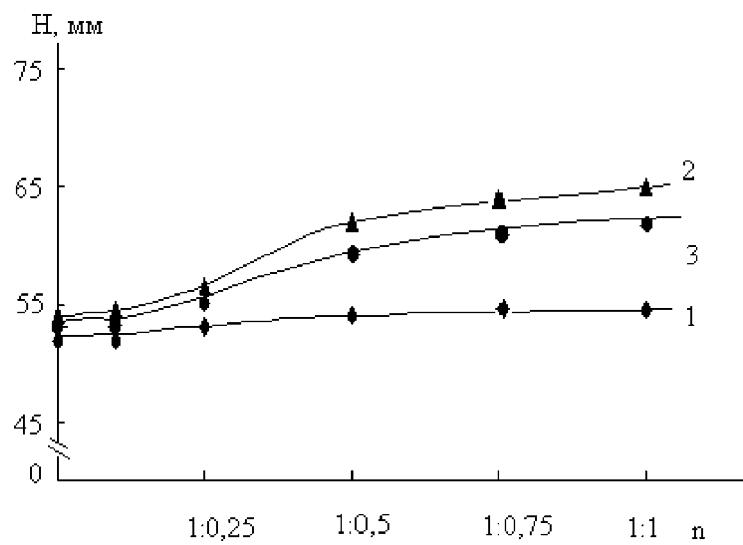


Рис. 3. Влияние состава (n) растворов АСН в присутствии ПАА-1: ДДСН (1), ТДСН (2), ГДСН (3) на их пенообразующую способность

Свойства пен растворов ПАВ

Таблица

**Характеристики пен, образуемых растворами ХАП и АСН,
содержащими ПАА**

Соотношение ПАВ : ПАА	β	n	R_v
ХДДП			
1:0	9	0,11	0,12
1:0,1	4	0,25	0,33
1:0,25	2	0,50	1,0
1:0,5	4	0,25	0,33
1:1	4	0,25	0,33
ХГДП			
1:0	11	0,09	0,10
1:0,1	10	0,10	0,11
1:0,25	10	0,10	0,11
1:0,5	10	0,10	0,11
1:1	10	0,10	0,11
ХОДП			
1:0	8	0,12	0,14
1:0,1	7	0,14	0,17
1:0,25	7	0,14	0,17
1:0,5	7	0,14	0,17
1:1	4	0,25	0,33
ТДСН			
1:0	34	0,03	0,03
1:0,1	25	0,04	0,04
1:0,25	15	0,07	0,07
1:0,5	7	0,14	0,17
1:1	3	0,33	0,50
ГДСН			
1:0	5	0,20	0,25
1:0,1	4	0,25	0,33
1:0,25	3	0,33	0,50
1:0,5	2	0,50	1,00
1:1	2	0,50	1,20

Присутствие ПАА в растворах снижает кратность пен, причем значение максимальной кратности имеют пены, образуемые растворами ХГДП и ТДСН. Увеличение концентрации ПАА приводит к снижению кратности пен растворов ХАП и АСН. Значения β лежат в интервале 2–25. Это свидетельствует о том, что исследуемые растворы ПАВ, содержащие ПАА, образуют "влажные" пены, в которых сферические пузырьки газа разделены толстыми прослойками жидкости.

Изучение синерезиса пен, образованных растворами ХАП показало, что добавление ПАА снижает скорость процесса (рис. 4). Последнее обусловлено увеличением вязкости межпленочной жидкости и величины капиллярного давления в пене, что согласуется с ранними исследованиями [10]. Время вытекания из пены половины содержащейся в ней жидкости ($\tau_{1/2}$) достаточно велико ($\tau_{1/2} \sim 25$ с) и несколько зависит от содержания в растворах ПАА.

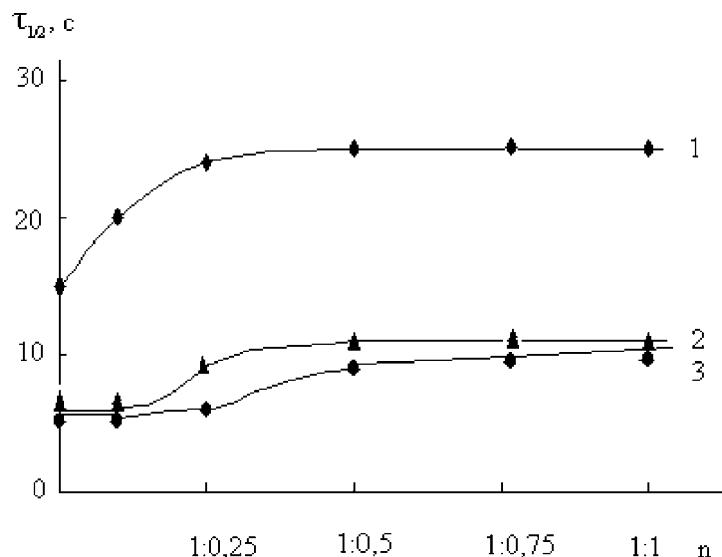


Рис. 4. Влияние состава (n) растворов ХАП в присутствии ПАА-1: ХДДП (1), ХГДП (2), ХОДП (3) на время вытекания из пены половины содержащейся в ней жидкости ($\tau_{1/2}$)

Таким образом, введение полиакриламида в растворы катионных и анионных ПАВ приводит к изменению свойств образуемых ими пен, что может быть использовано для разработки таких технологий, которые связаны как с процессом пенообразования, так и с флотационной очисткой сточных вод от ПАВ.

Литература

- Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод — Одеса: Астропрінт, 1997. — 139 с.

Свойства пен растворов ПАВ

2. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.
3. Пушкирев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. — М.: Химия, 1975. — 81 с.
4. Кругляков П. М., Ексерова Д. Р. Пена и пенные пленки. — М.: Химия, 1990. — 432 с.
5. Старостина О. И., Александрович Х. М., Коршук Э. Ф. О пенообразующей способности первичных алкилсульфатов натрия // Весці АН БССР. Сер. хім. н. — 1983. — № 1. — С. 36–39.
6. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д. Справочник по химии полимеров. — Киев. Наук. думка, 1971. — 536 с.
7. Хаскова Т. Н., Кругляков П. М. Исследование уноса жидкости с пеной в процессах поверхностного концентрирования ПАВ и очистки сточных вод // Коллоидн. журн. — 1989. — Т. 51, № 2. — С. 325–332.
8. Кругляков П. М., Таубе П. Р. Некоторые вопросы кинетики разрушения пен // Журн. прикл. химии — 1965. — Т. 38, № 7. — С. 1514–1520.
9. Bikerman G. G. Foams : Theory and industrial applications. — N. Y.: Reinhold, 1953. — 347 р.
10. Барань ІІ. Взаємодействие высокомолекулярных флокулянтов с іоногенними поверхностью-активными веществами // Коллоидн. журн. — 2002. — Т. 64, № 5. — С. 591–595.

О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, І. В. Пузирьова

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вулиця Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65026

ВЛАСТИВОСТІ ПІН РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН, ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІАКРИЛАМІД

Резюме

Вивчені властивості пін (піноутворююча здатність, об'ємний фактор, коефіцієнт обводненості, кратність, синерезис) розчинів аніонних (алкілсульфатів натрію) та катіонних (хлоридів алкілпіридінію) поверхнево-активних речовин, що містять поліакриламід (ПАА). Встановлено, що властивості пін розчинів досліджуваних ПАР визначаються їх природою та довжиною вуглеводневого радикалу, а також кількістю уведеного поліакриламіду.

Ключові слова: піна, поверхнево-активна речовина, поліакриламід.

E. A. Streltsova, A. F. Tymchuk, I. V. Puzyryova

Odesa I. I. Mechnikov National University,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Research Laboratory of Voltage Supplies,
2, Dvoryanskaya St., Odesa, Ukraine, 65026

THE FOAMS PROPERTIES OF SURFACTANTS SOLUTIONS CONTAINING POLYACRYLAMIDE

Summary

The foams properties (the foam-forming ability, the volume factor, the water filling coefficient, the multiplicity, the syneresis) of anionic (sodium alkylsulfates) and cationic

(chlorides alkylpyridinium) surfactants solutions containing the polyacrylamide (PAA) have been studied. It was fixed that surfactant solutions foams properties are determined their character and hydrocarbon chain length and quantity of polyacrylamide.

Keywords: foams, surfactants, polyacrylamide.

УДК 541.138

Л. М. Патей, І. Л. Орел, Н. П. Галаган

Інститут хімії поверхні НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, 03680, Україна, Київ-164
E-mail: lassinbiz@mail.ru

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ ТА САХАРОЗИ І ЙОГО ДІЯ НА ПОВЕРХНЮ ЕРИТРОЦИТИВ КРОВІ ЛЮДИНИ

Одержано нанокомпозит на основі кремнезему та сахарози і проаналізовано його взаємодію із поверхнею еритроцитів. Проведено десорбцію в водному розчині і досліджено можливість зв'язування нанокомпозиту з глікоструктурами надмембраниного матриксу поверхні еритроцитів людини. Встановлено, що поверхня ВДК здатна адсорбувати сахарозу із водної фази. Ефективність зв'язування залежить від кількості нанокомпозиту в сусpenзії клітин.

Ключові слова: нанокомпозит, сахароза, високодисперсний кремнезем, адсорбція, глікоструктури.

Вступ

На сьогоднішній день все більш актуальним стає новий напрямок в хімії поверхні — "Biological surface science" (BioSS) [1]. Основною його задачею є вивчення процесів на межі розділу фаз — неорганічна частка та клітина або біомолекула [2].

Інститут хімії поверхні НАН України проводить дослідження по вивченню взаємодії високодисперсного кремнезему (ВДК) з біомолекулами або різними клітинами (еритроцитами, гаметами, мікроорганізмами тощо) для подальшого створення нанокомпозитів (НК) на його основі для застосування їх в біологічних системах [3].

ВДК має ряд переваг перед іншими носіями, а саме високорозвинену поверхню, наявність на ній певної кількості гідроксильних груп, що можуть заміщуватись функціональними групами та молекулами різної хімічної природи, фізіологічну нешкідливість тощо [4]. Ці властивості сприяють закріпленню різних біомолекул на поверхні ВДК для отримання іммобілізованих препаратів.

Щодо вуглеводів то взаємодія їх з поверхнею дисперсного носія вивчена значно менше, ніж білків. Але композити на основі ВДК та деяких вуглеводів добре зарекомендували себе в біотехнологіях з продуктивними клітинами [5].

В наступних дослідженнях ставили за мету одержати НК на основі ВДК і сахарози та вивчити його взаємодію з поверхнею еритроцитів крові людини.

Матеріали і методи дослідження

В дослідах використовували кремнезем з питомою площею поверхні $300 \text{ м}^2/\text{г}$ (м. Калуш, Івано-Франківська обл.), наявність гідроксилів якої визначає її гідрофільний характер і сахарозою фірми "Peaxim" (м. Київ).

Для уяви про можливе розміщення молекули сахарози на поверхні ВДК проводили моделювання цього процесу з оптимізацією її структури методом молекулярної механіки (рис. 1).

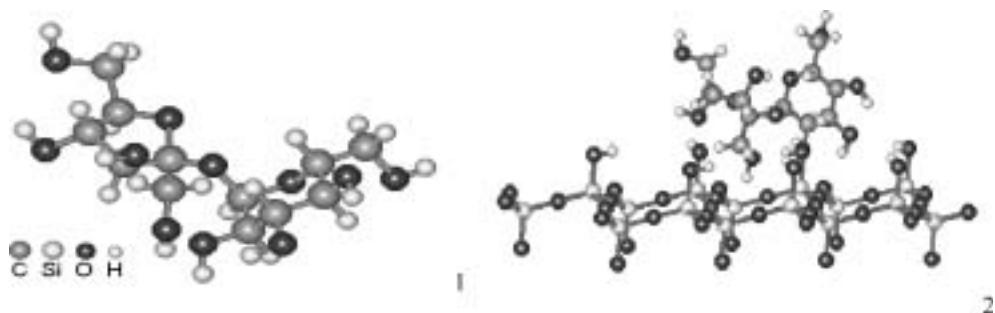


Рис. 1. Сахароза (1) і модель її розміщення в приповерхневому шарі вихідного (2) кремнезemu (фрагмент грані (111) β -кристобаліту)

Для створення нанокомпозиту на основі ВДК та сахарози застосовували фізичну адсорбцію при температурі $20\text{--}23^\circ\text{C}$. Дослідження проводили з використанням її водних розчинів в межах концентрацій $—10^{-2}\text{--}10^{-3}$ моль/л. Час адсорбції при постійному перемішуванні становив 2 години. Відношення розчин:сорбент — 1:10.

Тверду фазу від рідкої відділяли за допомогою центрифугування при 4000 об/хв. Кількість неадсорбованого цукру, що знаходився в надсадовій рідині визначали, використовуючи молібдат-сірчаний розчин [6].

Висушеній та розтертий до дисперсного порошку нанокомпозит використовували в експериментах з еритроцитами. До суспензії еритроцитів в 3,8% розчині цитрату натрію додавали НК, межі концентрації якого складали $0,1\cdot10^{-4}\text{--}0,1\%$. Його взаємодія з клітинною поверхнею визначалась за ступенем з'язування з компонентами поверхні еритроцитів з використанням барвника альціанового синього (АС). Метод [7] базується на його здатності з'язуватися із глікоструктурами надмембрannого матриксу клітини, що складає периферійний шар її поверхні [2]. У відповідності з методикою [7] взаємодію НК з поверхнею клітин оцінювали за кількістю АС, сорбованого суспензією еритроцитів (Q_1-Q_1' , г), а також однією клітиною ($Q_{2,\text{г}}$).

В експериментах враховували можливу адсорбцію барвника на ВДК, вводячи додаткову контрольну пробу.

Результати дослідження

На рис. 2 представлені структура поверхні ВДК та структурна формула молекули сахарози. Вона є дицукром, що складається із двох моноциукрів — α -D-глюкози та β -D-фруктози. Це — невідновлюваний вуглевод, властивості якого визначаються присутністю напівацетальної чи напівкетальної групи [8].

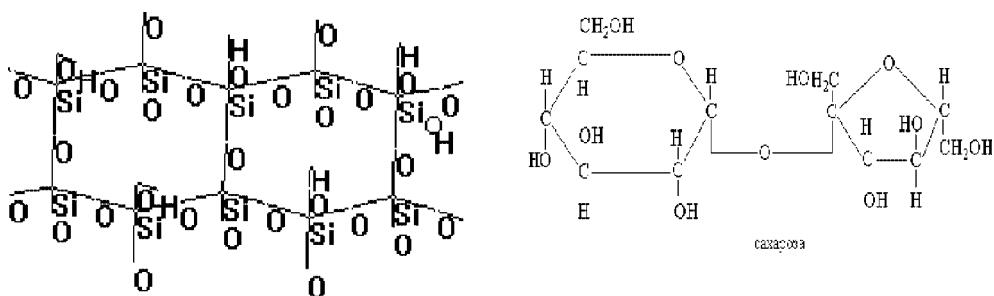


Рис. 2. Структурна формула кремнезему (фрагмент грані (111) β -кристобаліту) і сахарози

Згідно експерименту встановлено, що поверхня ВДК здатна адсорбувати сахарозу із водної фази, що відповідає результатам моделювання процесу. Ізотерма адсорбції має S-подібну форму (рис. 3 а). За даними Парфіта і Рочестера [9] така форма кривої свідчить про те, що молекули адсорбують на поверхні носія можуть розташовуватись ланцюжком. Отже, виходячи з цього, можна вважати, що поверхня ВДК сприяє ланцюжковому розташуванню молекул сахарози.

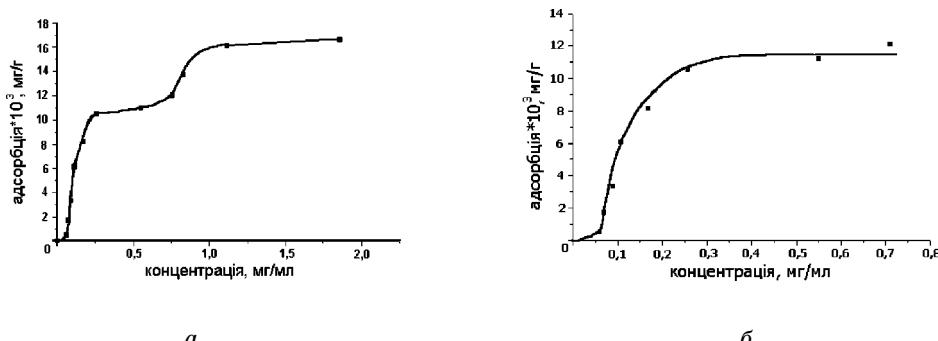


Рис. 3. Ізотерма адсорбції сахарози на поверхні ВДК в усьому інтервалі концентрацій (а) та в інтервалі 0-0.8 мг/мл (б)

На початковому етапі кривої адсорбції (в інтервалі концентрацій 0-0.8 мг/мл) (рис. 3 б), спостерігається мономолекулярна адсорбція. Концентрація насичення становить $12 \cdot 10^3$ мг/г. Це говорить про те, що спочатку сорбується перший шар на поверхні кремнезему і лише після цього починається полімолекулярна адсорбція [10].

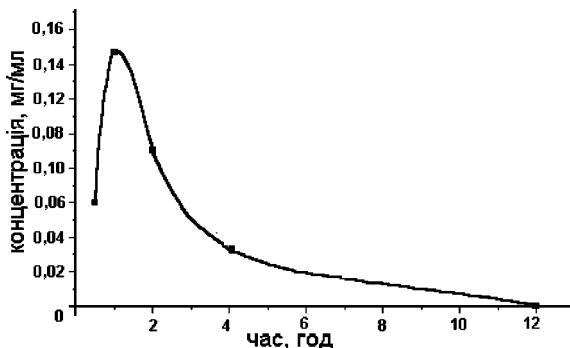


Рис. 4. Крива десорбції сахарози

Результати десорбції, проведеної в певному режимі (час десорбції — 0,5, 1, 2, 4, 12 год; концентрація 12,5мг/мл) приведені на рис. 4. Із цього видно, що максимум десорбції становить 1,5 год, після якого спостерігається поступово повторна наростаюча адсорбція. Отже, оптимальний час цього процесу — дві і більше годин.

Виявилось, що додавання до еритроцитів НК в межах досліджуваних концентрацій не призводить до гемолізу клітин на відміну від вихідного ВДК, який при більш високих концентраціях (0,01%-0,1%) порушує цілістність мембрани. Це свідчить про те, що модифікація поверхні кремнезему біомолекулами, які мають високу хімічну спорідненість до поверхневих структур мембрани, зменшує руйнівний ефект на останній.

В таблиці представлені дані, які показують, про ступінь зв'язування НК з глікоструктурами клітинної поверхні. При малих концентраціях його в суспензії можна вважати, що майже вся кількість АС зв'язується з компонентами поверхні еритроцитів, оскільки лише 0,8% структур залишається відкритими для дії барвника. Подальше підвищення концентрації НК в суспензії клітин призводить до більшої кількості "вільних" від зв'язування з ним ділянок клітинної поверхні. Можна передбачити, що НК здатний утворювати агрегати на тих ділянках мембрани, де вже відбулося зв'язування з певним фрагментом надмембранного матриксу. Такий висновок можливий, оскільки відомо [5] про агрегатоутворення наночасток ВДК на клітинній поверхні.

Таблиця
Зв'язуюча здатність НК з глікопротеїнами поверхні еритроцитів

N	C, %	$Q_1 - Q'_1 \cdot 10^{-4}$, г АС	$Q_2 \cdot 10^{-11}$, г АС	Зв'язув.,%	Різниця відн. к
1	0,00001	(0,4±0,001)	(0,024±0,00009)	0,8	99,2
2	0,0001	(0,4±0,001)	(0,024±0,00009)	0,8	99,2
3	0,001	(0,8±0,0012)	(0,047±0,002)	1,66	98,34
4	0,01	(3±0,0015)	(0,18±0,0008)	6,22	93,78
5	0,1	(7,2±0,002)	(0,43±0,03)	14,94	85,06
	К	(48,2±0,001)	(2,89±0,002)	-	-

Висновки

1. Встановлено, що поверхня ВДК здатна адсорбувати сахарозу із водної фази. При мономолекулярній адсорбції концентрація насичення становить $12 \cdot 10^3$ мг/г. Оптимальний час адсорбції — дві і більше годин.
2. Нанокомпозит здатний до зв'язування з глікоструктурами надмембраниого матриксу поверхні еритроцитів людини. Ефективність процесу залежить від кількості НК в сусpenзії клітин.
3. Нанокомпозит на основі ВДК та сахарози в межах концентрацій $0,1 \cdot 10^{-4}\% - 0,1\%$ не здійснює руйнацію мембрани клітин.

Література

1. Касето В. Biological surface science. Surface Science. V 500, 2002. — Р. 656–677.
2. Кремнеземы в биологии и медицине. / Сборник научных трудов под редакцией академика АН Украины А. А. Чуйко. — Киев — Ставрополь, 1993. — 259 с.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А. А. Чуйко. — К.: Наукова думка, 2003. — 415 с.
4. Чуйко А. А. Химия поверхности кремнезема, природа и роль активных центров кремнезема в адсорбционных и хемосорбционных процессах. // Автореферат диссертации доктора хим. наук. — Киев, 1971. — 28 с.
5. Недава В. Е., Галаган Н. П., Синельник А. П. и др. Об использовании высокодисперсных кремнеземов в средах для замораживания спермы баранов // Сельскохозяйственная биология / PACХ. Сер. Биология животных. — 1992. — № 4. — С. 20–25.
6. Кочетков Н. К., Бочков А. Ф. и др. Химия углеводов. М.: Химия, 1967. — 671 с.
7. Арцишевская Р. А., Самойлова К. А. Функциональные и структурные изменения поверхности эритроцитов человека после облучения УФ-лучами разной длины волн // Цитология. — 1983. — Т. XXXV, № 12. — С. 1387–1392.
8. Химия поверхности кремнезема. Т. 1, Ч. 1. / Под редакцией А. А. Чуйко — Киев, 2001. — 735 с.
9. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. — М.:Мир, 1986. — 227 с.
10. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — Москва: Высшая школа, 1973, — 206 с.

Л. М. Патей, И. Л. Орел, Н. П. Галаган

Інститут хімії поверхності НАН України
ул. Генерала Наумова, 17, 03680, Україна, Київ-164

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА И САХАРОЗЫ И ЕГО ДЕЙСТВИЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЕРИТРОЦИТОВ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Резюме

Установлено, что поверхность кремнезема адсорбирует сахарозу из водной фазы, кривая адсорбции имеет S-образную форму. Максимум десорбции достигается после 1,5 часов, после чего наблюдается увеличение адсорбции. Нанокомпозит способен к связыванию с гликоструктурами надмембраниого матриксу поверхности эритро-

цитов. В интервале концентраций $0,1 \cdot 10^{-4} \% - 0,1\%$ нанокомпозит не разрушает мембранны клетки.

Ключевые слова: нанокомпозит, сахароза, высокодисперсный кремнезем, адсорбция, гликоструктуры.

L. M. Patei, I. L. Orel, N. P. Galagan

Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
General Naumov 17, 03164 Kyiv, Ukraine

**NANOCOMPOSITE BASED ON ULTRAFINE SILICA AND ITS
EFFECT ON SURFACE OF ERUTHROCYTES BLOOD OF HUMAN**

Summary

It was found out that silica surface was able to adsorb saccharose from water solution and isotherm possessed S-like shape. Maximum of adsorption was observed at 1.5 hour, after which repeatedly increasing adsorption took place. Nanocomposite was able to bind with glycostructure components of membrane matrix of the surface of human erythrocytes. In the concentration rate from $10^{-4} \%$ to 0.1% destruction of cell membranes by nanocomposite was not observed.

Keywords: nanocomposite, saccharose, ultrafine silica, adsorption, glycostructures.

УДК 546.3-19.682

М. В. Дзевенко, В. М. Давидов, Я. М. Каличак

Львівський національний університет ім. Івана Франка,

Кафедра неорганічної хімії, хімічний факультет

бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна, mdzev@yahoo.com

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ $\text{Er}_{1-x}\text{Co}_3\text{In}_x$ ($x=0,07; 0,28$)

Рентгеноструктурним методом монокристалу (дифрактометр ДАРЧ-1 MoK_α — випромінювання) досліджено кристалічну структуру твердого розчину заміщення $\text{Er}_{1-x}\text{Co}_3\text{In}_x$ на основі сполуки ErCo_3 із структурою типу PuNi_3 , просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $hR36$, $a=0,4985(2)$, $c=2,4260(8)$ нм, $R_w=0,0347$ для $x=0,07$, $a=0,4978(1)$, $c=2,4198(8)$ нм, $R_w=0,0409$ для $x=0,28$. Атоми Er та In утворюють статистичну суміш.

Ключові слова: твердий розчин, кристалічна структура, метод монокристалу.

В останні роки проводяться інтенсивні дослідження взаємодії компонентів в потрійних системах рідкісноземельний метал — перехідний метал — індій. В системах де перехідним металом є кобальт виявлено існування біля 70 тернарних індідів [1], і деякі з них відзначаються унікальними властивостями. Так, сполуки CeCoIn_5 та Ce_2CoIn_8 є важкоферміонними системами і при низьких температурах характеризуються антиферомагнітним впорядкуванням і наявністю надпровідного стану [2, 3]. Дослідження ізотермічного перерізу діаграми стану системи Er-Co-In при 870 К, виявлення та дослідження структури і властивостей нових сполук є продовженням робіт у цьому напрямку. В результаті, серед інших фаз виявлено існування незвичного для таких систем твердого розчину на основі сполуки ErCo_3 , у якому атоми ербію заміщаються на атоми індію. Дано робота присвячена дослідженю методом монокристалу кристалічної структури цього твердого розчину.

Зразки виготовляли шляхом сплавляння шихти, яка складалась із наважок компактних металів (ербій — 0,995, кобальт — 0,9992 та індій — 0,9999 масових часток основного компонента) в електродугової печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Втрати після сплавляння становили не більше 2 % і тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Гомогенізацію сплавів проводили протягом 720 годин в евакуйованих кварцевих ампулах при температурі 870 К. Сплави гартувались в холодну воду разом з ампулами. Зразки досліджувались рентгеноструктурними методами порошку з використанням дифрактометра ДРОН-2.0 (FeK_α — випромінювання) та монокристалу на дифрактометрі ДАРЧ-1 (MoK_α — випромінювання). Хімічний

склад монокристалів вивчали за допомогою EDAX аналізу з використанням скануючого електронного мікроскопу LEICA 420 I.

Рентгенограмми потрійних сплавів в області бінарної сполуки ErCo₃ (структурний тип PuNi₃, просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $hR36$, $a=0,4979$ нм, $c=3,425$ нм) [4, 5] є практично ідентичними, що свідчить про наявність твердого розчину. Зміщення ліній на дифрактограмах в бік більших значень кутів 2Θ із збільшенням вмісту індію у сплавах, вказує на зменшення при цьому параметрів комірки. Оскільки, із сплавів Er₂₃Co₇₅In₂ та Er₁₈Co₇₅In₇ вдалося відібрати монокристали у вигляді трикутних пластинок, придатних для зйомки на монокристальному дифрактометрі, то подальше дослідження проводилось методом монокристалу. Хімічний аналіз монокристалів за результатами EDAX аналізу, представлений у таблиці 1, вказує, що їх склад незначно відрізняється від складу шихти та описується формулою Er_{1-x}Co₃In_x, де $x=0,07$ (I) та $x=0,28$ (II) відповідно. Практично сталий вміст кобальту свідчить про те, що досліджуваний твердий розчин існує вздовж його ізоконцентрати 0,75 ат. частки і у ньому має місце заміщення ербію на індій. Умови зйомки монокристалів на дифрактометрі наведено в таблиці 2.

Таблиця 1
Склад монокристалів за даними рентгенівського спектрального аналізатора EDAX

Монокристал	I	II
Склад сплавів за шихтою	Er _{0,92} Co ₃ In _{0,08}	Er _{0,72} Co ₃ In _{0,28}
Вміст компонентів у монокристалі, ат. частки	Er – 0,233 Co – 0,750 In – 0,017	Er – 0,180 Co – 0,749 In – 0,071
Склад монокристалів	Er _{0,93} Co ₃ In _{0,07}	Er _{0,72} Co ₃ In _{0,28}

Таблиця 2
Умови зйомки монокристалів на дифрактометрі та дані про кристалічні структури Er_{1-x}Co₃In_x ($x=0,07$, $x=0,28$)

Склад фази	Er _{0,93} Co ₃ In _{0,07} (I)	Er _{0,72} Co ₃ In _{0,28} (II)
Просторова група	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
a , нм	0,4985(2)	0,4978(1)
c , нм	2,4260(8)	2,4198(8)
Об'єм елементарної комірки, nm^3	5,221(5)	5,192(5)
F(000)	1333,0	1293,0

Кристалічна структура фази $Er_{1-x}Co_3In_x$ ($x=0,07; 0,28$)

Закінчення таблиці 2

Склад фази	$Er_{0,93}Co_3In_{0,07}$ (I)	$Er_{0,72}Co_3In_{0,28}$ (II)
Кількість атомів в елементарній комірці	36	36
Обчислена густина, $\text{г}/\text{см}^3$	9,78(1)	9,48(8)
Абсорбційний коефіцієнт, $\text{l}/\text{см}$	572,58	511,32
Випромінювання і довжина хвилі	Mo 0,71069	Mo 0,71069
Дифрактометр	ДАРЧ-1 -0,06812 0,15225 -0,0093	ДАРЧ-1 -0,08784 0,13036 0,01336
Орієнтаційна матриця UB	0,13698 0,06678 -0,03324 0,17395 0,16127 0,02253	-0,13247 -0,05507 -0,03385 0,16872 0,18372 -0,01960
Спосіб обробки	F(hkl)	F(hkl)
Обмеження для F	$F(hkl) > 2,0\delta(F)$	$F(hkl) > 4,0\delta(F)$
Кількість правильних систем точок	5	5
Кількість вільних параметрів	18	18
$2\Theta, \sin(\Theta/\lambda) (\max)$	99,65 1,075	85,03 0,951
Кількість спостережуваних рефлексів	1593	787
Кількість незалежних рефлексів	757	344
R(sig), R(eq)	0,0212 0,0572	0,0259 0,0444
R(F), R_ω	0,0303 0,0347	0,0338 0,0409
Фактор шкали	0,884(5)	0,769(8)

Структури визначили прямими методами з використанням комплексу програм CSD [6] у просторовій групі $R\bar{3}m$. Координати і параметри теплових коливань атомів в анізотропному наближенні наведено в табл. 3. При цьому атоми Er та In утворюють статистичну суміш, яка займає положення атомів Ru у структурі типу $PuNi_3$.

Утворення подібного твердого розчину заміщення на основі бінарних сполук в системах R-M-In (де R — рідкісноземельний метал, M — 3d-метал) є досить незвичним. Для досі вивчених систем R-Co-In [1] утворення твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних сполук не характерне взагалі. В системах, де $M = Ni, Cu$ [7, 8] наявні області гомогенності для тернарних сполук, але тут має місце заміщення перехідного металу на індій. В системі Tm-Ni-In виявлено сполуки $Tm_{14-x}Ni_3In_{3+x}$ ($x=0,52$) та $Tm_{5-x}Ni_2In_{1+x}$

($x=0,18$) [9], де існують статистичні суміші (Tm , In), тобто, у випадку важких РЗМ, які мають менші розміри атомів, принципово можливим стає заміщення РЗМ на індій.

Таблиця 3
Координати атомів, заселеність позицій та параметри теплових коливань ($\times 10^2$, nm^2) у структурі $Er_{0,93}Co_3In_{0,07}$ (жирний шрифт) та $Er_{0,72}Co_3In_{0,28}$ (курсив)

№	АТОМ	ПОЗИЦІЯ	ЗАПОВНЕННЯ	x/a	y/b	z/c	$B(екв) \times 10^2$, nm^2 *
I	Er1	3a	1,00	0	0	0	0,60(1)
	Er2	6c	0,93	0	0	0,14056(2)	0,59(1)
	In2	6c	0,07	0	0	0,14056(2)	0,59(1)
	Co1	3b	1,00	0	0	0,5	0,49(3)
	Co2	6c	1,00	0	0	0,33331(7)	0,84(3)
	Co3	18h	1,00	0,50009(9)	0,49991(2)	0,08166(4)	0,52(2)
II	<i>Er1</i>	<i>3a</i>	<i>0,72</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,66(2)</i>
	<i>In1</i>	<i>3a</i>	<i>0,28</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,66(2)</i>
	<i>Er2</i>	<i>6c</i>	<i>0,72</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,14069(4)</i>	<i>0,66(2)</i>
	<i>In2</i>	<i>6c</i>	<i>0,28</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,14069(4)</i>	<i>0,66(2)</i>
	<i>Co1</i>	<i>3b</i>	<i>1,00</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,5</i>	<i>0,70(6)</i>
	<i>Co2</i>	<i>6c</i>	<i>1,00</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,3334(1)</i>	<i>1,11(5)</i>
	<i>Co3</i>	<i>18h</i>	<i>1,00</i>	<i>0,5005(2)</i>	<i>0,4995(2)</i>	<i>0,08191(6)</i>	<i>0,76(3)</i>
	АТОМ	B11	B22	B33	B12	B13	B23
I	Er1	0,58(1)	0,58(1)	0,65(2)	0,29(1)	0	0
	Er2	0,58(1)	0,58(1)	0,65(2)	0,29(1)	0	0
	In2	0,58(1)	0,58(1)	0,65(2)	0,29(1)	0	
	Co1	0,52(4)	0,52(4)	0,44(5)	0,26(4)	0	0
	Co2	1,03(3)	1,03(3)	0,47(4)	0,52(3)	0	0
	Co3	0,52(3)	0,44(2)	0,56(2)	0,22(2)	-0,02(1)	-0,04(1)
II	<i>Er1</i>	<i>0,61(3)</i>	<i>0,61(3)</i>	<i>0,77(4)</i>	<i>0,31(3)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>In1</i>	<i>0,61(3)</i>	<i>0,61(3)</i>	<i>0,77(4)</i>	<i>0,31(3)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>Er2</i>	<i>0,68(2)</i>	<i>0,68(2)</i>	<i>0,62(3)</i>	<i>0,34(2)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>In2</i>	<i>0,68(2)</i>	<i>0,68(2)</i>	<i>0,62(3)</i>	<i>0,34(2)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>Co1</i>	<i>0,80(7)</i>	<i>0,80(7)</i>	<i>0,49(10)</i>	<i>0,40(7)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>Co2</i>	<i>1,28(6)</i>	<i>1,28(6)</i>	<i>0,77(8)</i>	<i>0,64(6)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>Co3</i>	<i>0,82(4)</i>	<i>0,82(4)</i>	<i>0,75(4)</i>	<i>0,50(4)</i>	<i>-0,02(2)</i>	<i>-0,02(2)</i>

$$*B_{екв.} = 1/3[B11 a^2 a2 + ... 2B23 b^2 c^2 b c \cos\alpha], nm^2$$

Література

1. *Kalychak Ya. M.* Composition and crystal structure of rare-earth-Co-In compounds // J. Alloys and Compounds. — 1999. — V. 291. — P. 80–88.
2. *Petrovic C., Pagliuso P. G., Hundley M. F., Movshovich R.*, and etc. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 K // J. Physics: Condensed Matter. — 2001. — V. 13. — P. L337–L342.
3. *Chen G., Ohara S., Hedo M., Uwatoko Y.*, and etc. Transport properties of the heavy-fermion superconductor Ce₂CoIn₈ // J. Physics: Condensed Matter. — 2003. — V. 15. — P. S2175–S2178.
4. *Bertaut E. F., Lemaire R., Scheizer J.* Structures cristallines des composés inter métalliques TCo₃ (T= terre rare ou yttrium) // Bull. Soc. Frans. Miner. Crist. — 1965. — V. 88, № 4. — P. 580–585.
5. *Buschov K. H. J.* Rare earth — cobalt intermetallic compounds // Philips Res. Rep. — 1971. — V. 26, № 1. — P. 49–64.
6. *Akselrud L. G., Gryn Yu. M., Zavalii P. Yu. et. Al.* CSD — Universal program package for single and/or powder data treatment // XII European Crystallographic Meeting. Coll. abstr. — Moscow, 1989. — V. 3. — P. 155.
7. *Kalychak Ya. M.* Peculiarities of the composition and structure of the compounds of the rare-Ni-In systems // J. Alloys and Compounds. — 1997. — V. 262–263. — P. 341–345.
8. Калычак Я. М. Изотермичні сечення діаграмм состояння і кристаллическаа структура соєдинений систем РЗМ-Су-Ін // Металлы. — 1998. — № 4. — С. 110–118.
9. Lukachuk M., Kalychak Ya., Pöttgen R., Hoffmann R.-D. The solid solution TmNi_{1-x}In_{1+x} (x=0.17 and x=0.21) and the crystal structures of Tm_{14-x}Ni₃In_{3+x} (x=0.52) and Tm_{5-x}Ni₂In_{1+x} (x=0.18) // Coll. abstr. VIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. — Lviv (Ukraine), 2002. — P. 81.

М. В. Дзевенко, В. Н. Давыдов, Я. Н. Калычак

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
химический факультет,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗЫ $Er_{1-x}Co_3In_x$ ($x=0,07; 0,28$)

Резюме

Рентгеноструктурным методом монокристалла (дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α — излучение) исследовано кристаллическую структуру твёрдого раствора замещения Er_{1-x}Co₃In_x на основе соединения ErCo₃ с структурой типа PuNi₃, пространственная группа $R\bar{3} m$, символ Пирсона $hR36$, $a=0,4985(2)$, $c=2,4260(8)$ нм, $R_{\text{w}}=0,0347$ для $x=0,07$, $a=0,4978(1)$, $c=2,4198(8)$ нм, $R_{\text{w}}=0,0409$ для $x=0,28$. Атомы Er и In образуют статистическую смесь.

Ключевые слова: твёрдый раствор, кристаллическая структура, метод монокристалла.

M. V. Dzevenko, V. M. Davydov, Ya. M. Kalychak

Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko L'viv National University
Kyrylo and Mefodia street 6, L'viv, Ukraine

THE CRYSTAL STRUCTURE OF PHASE $\text{Er}_{1-x}\text{Co}_3\text{In}_x$ ($x=0,07; 0,28$)

Summary

The crystal structure of solid solution $\text{Er}_{1-x}\text{Co}_3\text{In}_x$, based on ErCo_3 compound, was investigated using X-ray single-crystal method: structure type PuNi_3 , space group $R\bar{3} m$ Pirson's symbol $hR36$, $a=0,4985(2)$, $c=2,4260(8)$ нм, $R_{\omega}=0,0347$ for $x=0,07$ and $a=0,4978(1)$, $c=2,4198(8)$ нм, $R_{\omega}=0,0409$ for $x=0,28$. Atoms of Er and In form statistic mixture.

Keywords: solid solution, crystal structure, single-crystal method.

УДК 541.183.24

В. В. Кутаров¹, А. Персона²¹ Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете им. И. И. Мечникова;
ул. Пастера, 27, Одесса, 65026, Украина.² Химический факультет Университета им. Марии Кюри-Склодовской;
пл. Марии Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20-031, Польша.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА С УЧЕТОМ ЕЁ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ

Рассмотрены основные подходы, в которых экспериментальные данные процесса адсорбции используются для определения фрактальных характеристик геометрически иррегулярных шероховатых поверхностей адсорбентов. Предложен эффективный и надежный метод определения фрактальных характеристик поверхности адсорбента, основанный на использовании данных по ее энергетической неоднородности. Анализ результатов исследования адсорбции метана на различных образцах активного угля и данных программируемой термодесорбции н-октана с поверхности высокотемпературного суперпроводника $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ показал, что с помощью предложенного метода можно определить не только абсолютные значения фрактальной размерности, но и область поверхности адсорбента, проявляющей фрактальные самоаффинные свойства.

Ключевые слова: адсорбент; фрактальность; шероховатая нерегулярная поверхность.

В последние годы значительный интерес вызывают исследования адсорбции на шероховатых поверхностях твердых тел с нерегулярной структурой. Мандельброт [1] был первым, кто показал, что неевклидова фрактальная геометрия является общим и естественным подходом для трактовки количественных характеристик иррегулярности геометрии поверхности твердых тел на молекулярном уровне. При этом предполагается, что адсорбционная поверхность (гладкая или с экстремальной иррегулярностью) всегда является двумерной структурой, характеризующейся фрактальной размерностью $2 \leq D \leq 3$. Применение фрактального подхода для количественного описания геометрически иррегулярной поверхности развивается в настоящее время на основе анализа поверхности линии границы между твердым телом и объемной фазой флюида или структуры [1, 2].

Одним из методов изучения границы раздела между поверхностью твердого тела и объемной фазой флюида является анализ экспериментальных результатов по адсорбции различных газов на поверхности исследуемого тела. В этом случае площадь поверхности твердого тела оценивают по количеству адсорбата, который находится в равновес-

ном монослое. Значение фрактальной размерности D связано с количеством сорбата в насыщенном монослое соотношением [2]:

$$n \sim r^{-D}, \quad (1)$$

где n — кажущаяся величина адсорбции в монослое, а r — радиус молекулы.

В общем случае можно рассмотреть молекулы, сечения которых σ в плоскости, параллельной поверхности твердого тела, подобны или равны. В этом случае можно записать [2]:

$$n \sim \sigma^{-\frac{D}{2}} \quad (2)$$

или

$$A \sim \sigma^{\frac{2D}{2}}, \quad (3)$$

где A — кажущаяся площадь поверхности адсорбента.

Для поверхностного и массового фракталов справедливо соотношение [2]:

$$A(\rho) \sim \rho^{2-D}, \quad (4)$$

где ρ — радиус пор.

В строгом выводе соотношения (4) используется распределение по размерам пор $V(\rho)$ с радиусом пор большим ρ . При этом было показано, что величина $V(\rho)$ для произвольного множества K определяется как объем пространства вокруг K , которое нельзя заполнить шарами радиусом ρ без пересечения K . В самом общем случае независимо от того, является ли множество K фрактальной поверхностью, кривой либо квантовым множеством, справедливо следующее соотношение [2]:

$$-\frac{dV(\rho)}{d\rho} \sim \rho^{2-D} \quad (5)$$

Анализ соотношений (4) и (5) показывает, что для определения величины D из экспериментальных данных необходимо установить соответствие между величинами радиуса пор ρ и площадью, доступной молекуле в адсорбционном пространстве с порами этого радиуса. При этом способ определения фрактальной размерности адсорбента зависит от вида изотермы адсорбции.

Если процесс описывается уравнением адсорбции Ленгмюра, то необходимо иметь экспериментальные данные по адсорбции молекул разного размера и использовать формулы (1–3). Понятно, что для молекул различного размера одинаковой степени состояния монослоя будут соответствовать изотермы адсорбции, измеренные при различных температурах, которые трудно подобрать из имеющихся экспериментальных данных.

Определение фрактальных характеристик шероховатой поверхности адсорбента

В случае полислойной изотермы для расчета величины D с помощью соотношений (4) и (5) достаточно иметь одну изотерму адсорбции и определить распределение пор с помощью изотермы десорбции [3, 4]. При этом обычно используют уравнение Френсиса-Холси-Хилла или его модификацию, а также предложенное А.В. Киселевым уравнение для определения площади адсорбционной пленки, применение которых для определения фрактальной размерности адсорбента проанализировано в работе [4].

Общим для всех указанных методов является определение фрактальной размерности адсорбента с учетом геометрической иррегулярности поверхности. С другой стороны, известна связь между величинами фрактальных характеристик и функцией распределения по поверхности адсорбционного потенциала [6–8].

В данной статье описан новый метод, позволяющий одновременно определить как фрактальную размерность адсорбента D , так и область поверхности, проявляющей фрактальные, самоподобные свойства, на основании данных об энергетической неоднородности поверхности адсорбента для моно- и полислойной адсорбции.

Рассмотрим ленгмюровскую изотерму адсорбции молекул на поверхности адсорбента с высокой степенью гетерогенности.

Изотерма адсорбции $a = f(p, T, S)$ дает зависимость количества адсорбированного вещества от его давления (концентрации) в объемной фазе при фиксированном значении температуры T и удельной поверхности S . Тогда площадь $A(\rho)$, доступная молекуле в адсорбированном состоянии при данной величине заполнения адсорбционного пространства a , характеризующегося размером пор, может быть рассчитана следующим образом

$$A(\rho) = \frac{S}{aN}, \quad (6)$$

где N — число Авогадро.

Для определения величины ρ , соответствующей значению $A(\rho)$, вычисленному по формуле (6) на основании изотермы адсорбции $a = f(p, T, S)$, воспользуемся тем, что при адсорбции газов и паров энергия адсорбции и адсорбционный потенциал существенно зависят от радиуса кривизны поверхности, с уменьшением которого они увеличиваются по сравнению с энергией адсорбции и адсорбционным потенциалом на плоской поверхности [8].

Как известно, согласно концепции взаимности пористую структуру можно рассматривать как микроскопическую пару тело — антитело, а удельную поверхность пористого тела можно определять по размеру твердой фазы [7]. Тогда с высокой степенью справедливости можно предположить, что от величины радиуса пор ρ будет зависеть радиус кривизны поверхности, гетерогенность которой определяется величиной радиуса пор данного пористого тела. При этом для характеристики поверхности и объема пористого тела вводится объемно-поверхностный радиус. Этот вывод можно также сделать, рассматривая связь

поверхностных и объемных характеристик пористого тела в рамках стохастической геометрии [7].

Ранее была получена следующая зависимость величины энергии адсорбции от кривизны поверхности адсорбента [8]:

$$W = W_0 \frac{1}{\left(1 - \frac{R}{4\rho}\right)^3}, \quad (7)$$

где W и W_0 — энергия адсорбции на поверхности с радиусом кривизны ρ и $\rho \rightarrow \infty$, соответственно, а R — диаметр молекулы адсорбата.

Из формулы (7) получим зависимость радиуса кривизны поверхности и, следовательно, радиуса пор от величины энергии адсорбции для соответствующего участка объема пористого тела:

$$\rho = \frac{R}{4} \frac{1}{1 - \left(\frac{W_0}{W}\right)^{1/3}} \quad (8)$$

Как показано в [3], величину W можно рассматривать как изостерическую энталпию адсорбции. Ее определение проводится по изотермам, полученным при различных температурах с помощью следующего выражения:

$$(\ln p)_a = (W / RT) + const \quad (9)$$

Вычисление изостерической энталпии адсорбции с помощью формулы (9) позволяет определить изменение энталпии адсорбции в зависимости от заполнения и, следовательно, от радиуса кривизны поверхности адсорбента.

Как известно [3], для определения величины W по формуле (9) необходимо иметь несколько изотерм, измеренных при различных температурах. При этом диапазон температур должен быть выбран таким образом, чтобы соблюсти условия постоянства величины W в данном диапазоне температур. Однако, при расчете величины фрактальной размерности адсорбента по формуле (11) величина адсорбции a должна быть выбрана по изотерме, измеренной при наименьшей в данном диапазоне температуре. Это условие должно обеспечить, по крайней мере теоретически, существование плотного, почти неподвижного адсорбционного слоя без латеральных взаимодействий между молекулами адсорбата. Для расчета величины ρ по формуле (8) величина W_0 принимается равной величине энталпии адсорбции в том случае, когда степень заполнения $\theta \rightarrow 1$. Рассчитанные таким образом значения радиуса кривизны поверхности, соответствующей площади $A(\rho)$ для конкретной изотермы, позволяют по формуле (4) рассчитать значение фрактальной размерности D следующим образом:

$$\ln A(\rho) \sim (2 - D) \ln \rho \quad (10)$$

При этом для удобства численных расчетов будем брать лишь абсолютное значение величин $A(\rho)$ и ρ без учета их порядка. Тогда, подставляя в формулу (10) значения $A(\rho)$ и ρ из формул (6) и (8) и опуская постоянные сомножители, получаем следующее соотношение для расчета фрактальной размерности D :

$$\ln \frac{1}{a} \sim (2 - D) \ln \frac{1}{1 - \left(\frac{W_0}{W} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (11)$$

Рассмотрим теперь возможность определения фрактальной размерности адсорбента в случае полислойной адсорбции с учетом энергетической неоднородности поверхности. В этом случае в процессе термодесорбции количество десорбирующегося адсорбата m пропорционально величине поверхности $A(\rho)$, а соответствующий ей радиус кривизны поверхности рассчитывается по формуле (8). При этом в качестве величины W_0 берется теплота испарения данного адсорбата. Тогда значение фрактальной размерности D определяется с помощью следующего уравнения:

$$\ln (Sm) \sim (2 - D) \ln \rho, \quad (12)$$

Подставляя в формулу (12) соотношения для расчета величины ρ и опуская постоянные сомножители, окончательно получаем для расчета величины фрактальной размерности D по данным термодесорбции следующее выражение:

$$\ln m \sim (2 - D) \ln \frac{1}{1 - \left(\frac{W_0}{W} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (13)$$

В качестве примера рассмотрим расчет фрактальной размерности D поверхности активного угля по экспериментальным изотермам адсорбции метана, опубликованным в [9]. Для расчета используем данные для образцов активного угля с удельной поверхностью $S = 988 \text{ м}^2/\text{г}$ при адсорбции метана в интервале температур $T=212,7-301,5 \text{ К}$ (четыре изотермы) и с удельной поверхностью $S=1152 \text{ м}^2/\text{г}$ при адсорбции метана в интервале температур $T=311-422 \text{ К}$ (четыре изотермы). Анализ температурной зависимости приведенных в [9] величин константы Генри дает основание предполагать что в указанных диапазонах температур теплота адсорбции не зависит от температуры.

На рис. 1 приведена полученная с помощью уравнения (9) зависимость теплоты адсорбции метана от величины заполнения поверхности.

ти активного угля ($S = 988 \text{ м}^2/\text{г}$). Рассчитанная по формуле (3) величина поверхности активного угля, доступная молекуле метана при заданной величине заполнения, имеет порядок $\sim 10\text{--}17 \text{ м}^2/\text{г}$, а соответствующий ей радиус пор составляет $\sim 10^{-10} \text{ м}$. Рисунки 2 и 3, построенные в координатах уравнения (10) для образцов активного угля с удельной поверхностью $988\text{--}1152 \text{ м}^2/\text{г}$ при адсорбции метана при температурах $212,7$ и 311 К , соответственно, позволил определить величины фрактальной размерности. Значение фрактальной размерности для адсорбции метана при $212,7 \text{ К}$ составляет $2,28$, а при 311 К — $2,65$. В случае адсорбции при $212,7 \text{ К}$ молекула метана чувствует шероховатость поверхности адсорбента в области радиуса пор $3,32 \cdot 10^{-10} \leq \rho \leq 90 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Участок поверхности адсорбента с размером пор $\rho > 90 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ для молекул метана является практически плоским — его фрактальная размерность равна $2,05$. При проведении процесса адсорбции при температуре 311 К молекулы метана чувствуют шероховатость поверхности активного угля в области, ограниченной порами с размерами $4,01 \cdot 10^{-10} \leq \rho \leq 4,50 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. На участке, где $\rho > 50,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, поверхность адсорбента для молекул становится практически плоской — ее фрактальная размерность равна $2,08$. Таким образом, сравнение результатов определения величин D для адсорбентов с различными величинами S показывает, что для адсорбентов с большой удельной поверхностью величина фрактальной размерности больше, но значительно сокращается интервал размеров пор, где наблюдается фрактальные свойства поверхности.

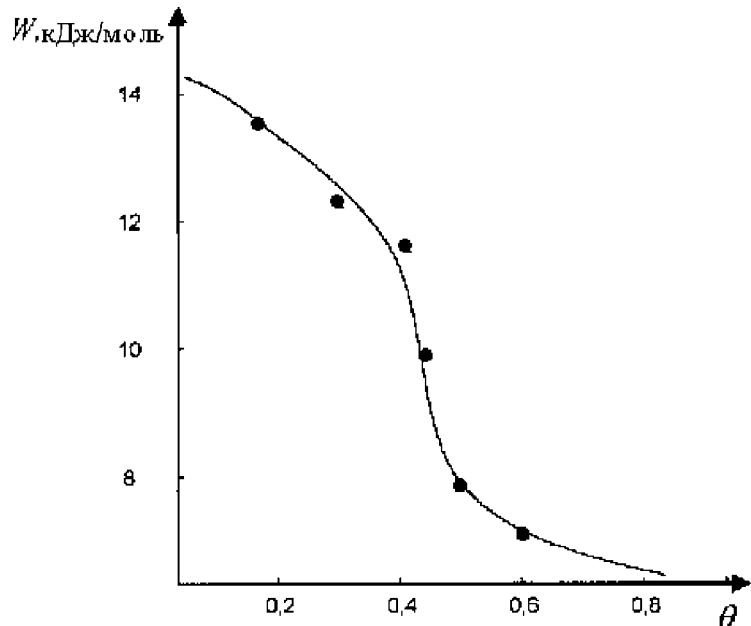


Рис. 1. Зависимость теплоты адсорбции W от величины заполнения поверхности θ для образца активного угля с удельной поверхностью $S=988 \text{ м}^2/\text{г}$ при адсорбции метана в интервале температур $T=212,7\text{--}301,5 \text{ К}$

Определение фрактальных характеристик шероховатой поверхности адсорбента

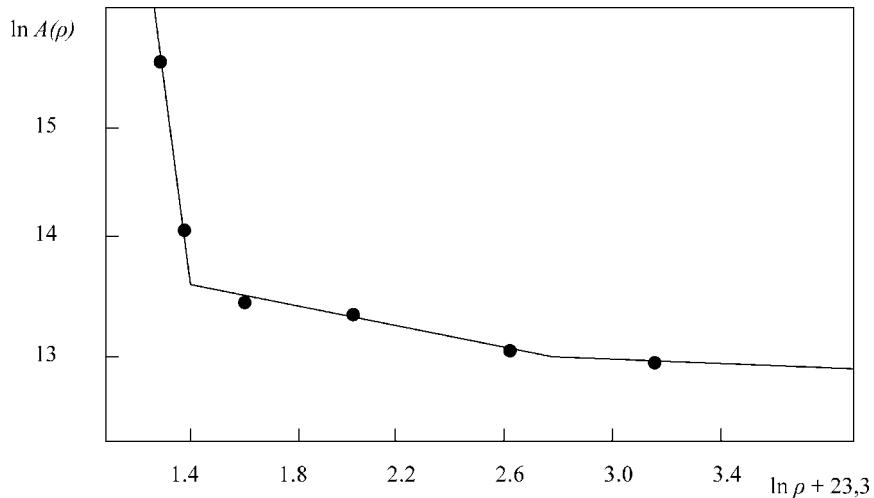


Рис. 2. Логарифмическая зависимость величины поверхности $A(\rho)$ от радиуса пор ρ для образца активного угля с удельной поверхностью $S=988 \text{ м}^2/\text{г}$ при адсорбции метана при температуре $T=212,7$

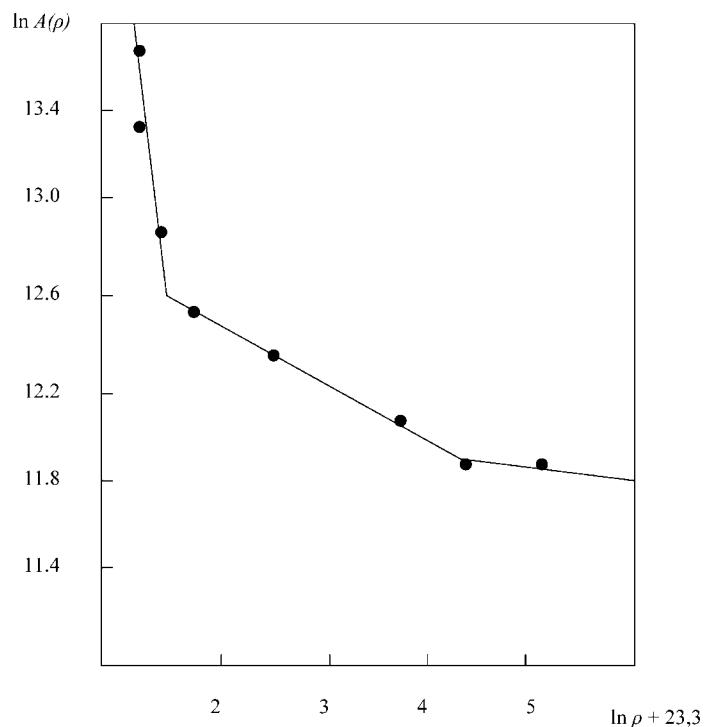


Рис. 3. Логарифмическая зависимость величины поверхности $A(\rho)$ от радиуса пор ρ для образца активного угля с удельной поверхностью $S=1152 \text{ м}^2/\text{г}$ при адсорбции метана при температуре $T=311 \text{ К}$

На рис. 4 представлена зависимость количества десорбированного н-октана от радиуса пор керамики $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, полученная при анализе опубликованных в [10] данных и обработанная с помощью уравнения (12). Величина фрактальной размерности адсорбента на участке с размерами пор $9 \cdot 10^{-10} < \rho < 30 \cdot 10^{-10}$ м составляет 2,62, что позволяет говорить о существенно шероховатой поверхности данного адсорбента.

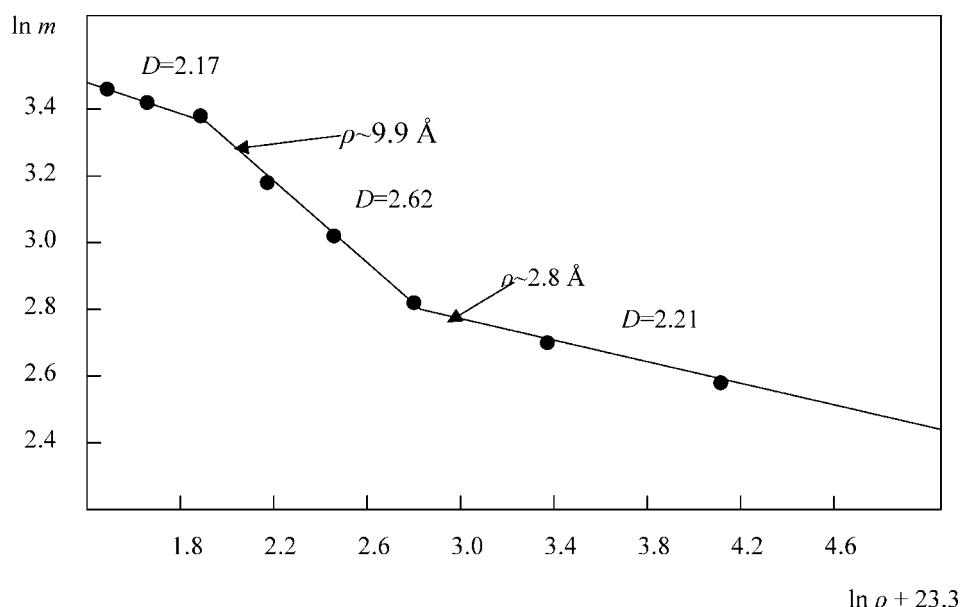


Рис. 4. Логарифмическая зависимость количества десорбированного вещества m от радиуса пор ρ при термодесорбции н-октана с поверхности керамики $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

Таким образом, приведенные результаты показали, что предложенный метод позволяет достаточно просто и достоверно определить фрактальные характеристики поверхности адсорбента на основании данных по ее энергетической неоднородности.

Литература

1. Mandelbrot B. B. The Fractals Geometry of Nature. — San Francisco: Freeman, 1982. — 320 p.
2. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces // Nature (London). 1984. — Vol. 308. — P. 261–263.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. — М.: Мир, 1984. — 310 с.
4. Kats B. M., Kutarov V. V. Fractal dimension of polymer sorbents // Langmuir. 1996. — Vol. 12, № 11. — P. 2762–2764.

Определение фрактальных характеристик шероховатой поверхности адсорбента

5. Холмс Дж. В кн.: Межфазная граница газ-твердое тело. Т. 1. / Под ред. Е. А. Флада. — М.: Мир, 1970. — С. 115–128.
6. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. — М.: Издатинлит., 1968. — 290 с.
7. Амбарцумян Р. В., Мекке Й., Штойян Д. Введение в стохастическую геометрию. — М.: Наука, 1989. — 400 с.
8. Сечкарев А. В., Земский В. И., Бегер В. Н., Коленчиков Ю. А. Спектральные проявления фрактального распределения адсорбированных в порах молекул в условиях неоднородности межмолекулярных взаимодействий // Журн. физ. химии. 1992. — Т. 66, № 2. — С. 329–333.
9. Valenzuela D. P., Myers A. L. Adsorption Equilibrium Data Handbook. — Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hill, 1989. — 78 р.
10. Staszczuk P., Sternik D., Kutarov V. V. Analysis of Energetic Heterogeneity of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ Surfaces. Q-TG and Q-DTG data // J. Thermal Anal. Calorim. — 2002. — Vol. 69. — P. 23–36.

В. В. Кутаров¹, А. Персона²

¹ Науково-дослідний інститут фізики при Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова;
вул. Пастера, 27, Одеса, 65026, Україна.

² Хімічний факультет Університету ім. Марії Кюрі-Склодовської;
пл. Марії Кюрі-Склодовської, 3, Люблін, 20-031, Польща.

ВИЗНАЧЕННЯ ФРАКТАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ШОРСТКУВАТОЇ ПОВЕРХНІ АДСОРБЕНТУ З УРАХУВАННЯМ ЇЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ НЕОДНОРІДНОСТІ

Резюме

Розглянути основні підходи, в яких данні адсорбційного експерименту використаються для визначення фрактальних характеристик геометрично іррегулярних шорсткуватих поверхонь. Запропоновано ефективний та надійний метод визначення фрактальних характеристик адсорбційної поверхні, оснований на даних про її енергетичну неоднорідність. На прикладах аналізу результатів по адсорбції метану на різноманітних зразках активного вугілля та даних з програмованої термодесорбції н-октану з поверхні високотемпературного суперпровідника $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ показано, що за допомогою запропонованого метода можливо визначити не тільки абсолютні значення фрактальної розмірності, але й область поверхні, на якої виявляються фрактальні властивості.

Ключові слова: адсорбент; фрактальність; шорсткувата іррегулярна поверхня.

V. V. Kutarov¹, A. Persona²

¹ Physical Research Institute, I.I. Mechnikov National University of Odessa;
27 Pastera St., Odessa 65026, Ukraine

² Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University;
3 Sq. Maria Curie-Sklodowska, Lublin 20-031, Poland

**FRACTAL-BASED DESCRIPTION OF ROUGH ADSORBENT
SURFACE TAKING INTO ACCOUNT ITS ENERGETIC
HETEROGENEITY**

Summary

The main approaches, which use the adsorption experiment data for fractal-based description of rough geometrically irregular surfaces, are discussed. An effective and reliable method of fractal characteristics determination of adsorption surface, based on the analysis of its energy heterogeneity data is suggested. Using the analysis results of methane adsorption on different active carbon samples and the n-octane programmed thermodesorption from the high-temperature semiconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ surface we showed that the suggested method allows us to estimate both absolute fractal dimension and the surface area revealing fractal self-similarity properties.

Keywords: adsorbent; fractuality; rough irregular surface.

УДК 543.426; 546.661; 541.49

Е. О. Витюкова, А. В. Егорова, * С. В. Бельтюкова, * Е. В. Малинка

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86
тел. 65-20-42, E-mail: antonovich@te.net.ua

*Одесская национальная академия пищевых технологий
65033, г. Одесса, Канатная, 112

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА В МОЛОКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Eu (III)

Установлены оптимальные условия комплексообразования, изучены люминесцентные свойства ионов Eu(III) в тройном комплексе Eu(III) — окситетрациклин — цитрат-ион и разработана высокочувствительная методика определения окситетрациклина в коровьем молоке с использованием сенсибилизированной люминесценции ионов европия (III). Предел обнаружения окситетрациклина составляет 5 нг/мл.

Ключевые слова: сенсибилизированная люминесценция, европий, окситетрациклин, цитрат-ион.

Антибиотики тетрациклического ряда применяются в животноводстве для лечения, профилактики и стимуляции роста крупного рогатого скота. Они вводятся орально с кормом или инъекционным путем, в результате чего, остаточные их количества могут присутствовать в молоке и мясе животных. Наличие остаточных количеств антибиотиков может быть причиной развития аллергических реакций у чувствительных людей, а также быть помехой при производстве сыров и другой молочной продукции из-за влияния на молочно-кислые культуры. Кроме того, употребление продуктов, содержащих остаточные количества тетрациклинов, может быть причиной развития наследственной резистентности к антибиотикам данной группы у микроорганизмов, что в свою очередь снижает эффективность использования данных антибиотиков для лечения инфекций у людей.

В ряде стран Общего рынка приняты законодательные требования, запрещающие поставки населению продукции животноводства, загрязненной остаточным содержанием тетрациклических антибиотиков (мясо — 300–600 мкг/кг, яйца — 200 мкг/кг, молоко — 100 мкг/л) [1]. В Украине также ведется строгий контроль за соблюдением норм допустимых количеств антибиотиков в пищевой продукции животного происхождения.

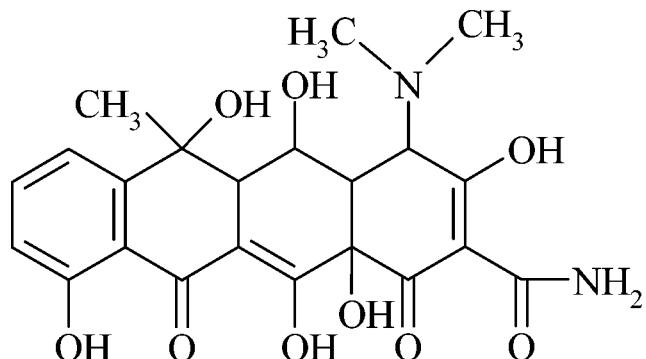
Наиболее широко в ветеринарной практике из препаратов тетрациклического ряда используется окситетрациклин. Известны спектрофлуориметрические и электрохимические (кондуктометрия, потенцио-

метрия) методы его определения в медицинских смесях, ветеринарных препаратах "Tetrox", "Tetramutin", "Neox" и кормах [2, 3].

Для обнаружения следовых количеств тетрациклинов в пищевых продуктах (мясе, молоке, печени, яйцах и т. д.) в основном используется высокоэффективная жидкостная хроматография с различными способами детектирования: спектрофлуориметрическим [4], спектрофотометрическим [5,6] и масс-спектрометрическим [7,8].

Описано определение тетрациклина (аналога окситетрациклина) в коровьем молоке с использованием в качестве маркера ионов европия (III): метод иммуноаффинной хроматографии с интервалом определяемых концентраций 0–0,40 мкг/мл [9], предусматривающий использование моноклональных анти-тетрациклических антител, а также метод кинетической спектрофлуориметрии с интервалом линейности 0,04–10 мкг/мл [10]. Известные методы являются дорогостоящими, трудоемкими и требуют использования специальной аппаратуры.

В данной работе изучены условия комплексообразования ионов Eu (III) с окситетрациклином (OxTC):



а также люминесцентные свойства комплексов. Разработана люминесцентная методика определения окситетрациклина в коровьем молоке, которая может быть использована для постколоночного определения OxTC после его хроматографического выделения.

Материалы и методы исследования

Исходный раствор хлорида европия ($1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) готовили растворением Eu_2O_3 высокой чистоты в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), лимонной кислоты и других карбоновых и оксикислот ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), CH_3COOH (1,7 моль/л) и CH_3COONa (1,0 моль/л) готовили растворением точных навесок в воде. Исходный раствор окситетрациклина ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением точной навески субстанции препарата в 75%-ном метаноле. Использовали также раствор окситетрациклина

(1 мг/мл), полученный растворением точной навески субстанции препарата в дистиллированной воде. Значение pH растворов устанавливали с помощью 40%-ного водного раствора уротропина. Спектры люминесценции и возбуждения, а также времена жизни регистрировали с помощью люминесцентных спектрометров СДЛ-2 и Aminco-Bowman Series 2 (SLM — Aminco, Rochester, NY) с ксеноновой лампой 150-W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C). Значения pH растворов измеряли стеклянным электродом на pH-метре OP-211/1. Спектры поглощения записывали на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin Elmer).

Результаты и их обсуждение

Оптические характеристики. Окситетрациклин образует с ионами Eu (III) комплексное соединение, в котором за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекул органического лиганда на ион Eu (III) наблюдается интенсивная люминесценция последнего.

Окситетрациклин в водно-спиртовом растворе в УФ-области спектра имеет полосу поглощения с максимумом при $\lambda=360$ нм и молярным коэффициентом поглощения $\epsilon = 1,44 \cdot 10^4$, что делает возможным эффективное поглощение световой энергии и передачу ее иону лантанода.

Триплетный уровень окситетрациклина, рассчитанный нами из спектров фосфоресценции его комплексов с иттрием при 77°К, составляет 19160 см⁻¹, что превышает энергию уровня 5D_0 возбужденного состояния ионов Eu (III) (17300 см⁻¹) и определяет возможность ее передачи на энергетический уровень европия.

Условия комплексообразования. Комплексообразование ионов Eu (III) с окситетрациклином наблюдается в интервале значений pH 3,0–11,0 с максимумом люминесценции при pH=6,5–9,0. Возможно, в щелочной среде (pH>9,5) наблюдается разрушение комплекса с образованием гидроксида европия, а в сильно кислой среде (pH<3,5) степень образования комплекса очень мала.

Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе Eu:OxTC =1:1, как и в случае описанных в литературе тетрациклических комплексов европия [11].

Известно, что введение в систему Eu (III) — органический лиганд в качестве третьих компонентов донорно-активных или поверхностно-активных веществ в ряде случаев приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Изучено влияние различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu-OxTC (табл. 1). Как видно из таблицы 1 анионные ПАВ (лаурилсульфат и цетилсульфат натрия) не оказывают влияния на $I_{\text{люм.}}$ ионов европия в комплексе с окситетрациклином. Значительное увеличение $I_{\text{люм.}}$ (в 2,5–5 раз) наблюдается в присутствии катионных ПАВ (хлоридов и бромидов цетилпиридиния, этония, октадецилпиридиний хлорида) и неионных ПАВ (Тритон X-100 и Твин-80).

Таблица 1
Влияние ПАВ на $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu-OxTC

№ п/п	Виды ПАВ	Интенсивность люминесценции, %
1	В отсутствии ПАВ	100
2	Децилпиридиний хлорид	157
3	Тридекилпиридиний хлорид	177
4	Тетрадецилпиридиний хлорид	152
5	Пентадецилпиридиний хлорид	123
6	Октацекилпиридиний хлорид	543
7	Цетилпиридиний хлорид	177
8	Цетилпиридиний бромид	225
9	Тетраметиламмоний бромид	161
10	Этоний	223
11	Цетилсульфат натрия	130
12	Лаурилсульфат натрия	109
13	Твин-80	218
14	Тритон X-100	230

Такое влияние катионных и неионных ПАВ можно объяснить дезагрегирующим действием предмицелл и мицелл ПАВ, что приводит к увеличению числа люминесцирующих частиц комплекса.

Известно, что комплексы Eu (III) с тетрациклином способны координировать молекулы оксикарбоновых кислот. Аналогично и в случае окситетрациклина возможно образование разнолигандных комплексов с указанными лигандами, т. к. комплексы Eu-OxTC являются координационно ненасыщенными и способны к присоединению второго лиганда, например, оксикарбоновых кислот. При этом $I_{\text{люм.}}$ ионов Eu (III) в разнолигандном комплексе в некоторых случаях значительно возрастает. Наибольшее возрастание $I_{\text{люм.}}$ ионов Eu (III) в комплексе Eu-OxTC наблюдается в присутствии цитрат-ионов (~ в 24 раза), L-малат-ионов (в 3 раза), изоцитрат-ионов (в 2,2 раза) и тартрат-ионов (в 1,7 раза).

При образовании разнолигандного комплекса происходит изменение спектров возбуждения (рис. 1 а) и спектров люминесценции ионов Eu (III) (рис. 1 б). Зависимость $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu-OxTC-Cit от концентрации цитрат ионов приведена на рисунке 2 а, максимальная интенсивность люминесценции комплекса Eu-OxTC-Cit наблюдается при концентрации цитрат ионов — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Цитрат-ион — полидентатный лиганд, который может координироваться к иону Eu (III) по карбоксильной и гидроксильной группам, что приводит к вытеснению молекул воды из внутренней сферы комплекса. Методом

ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов Eu:OxTC:Cit=1:1:2.

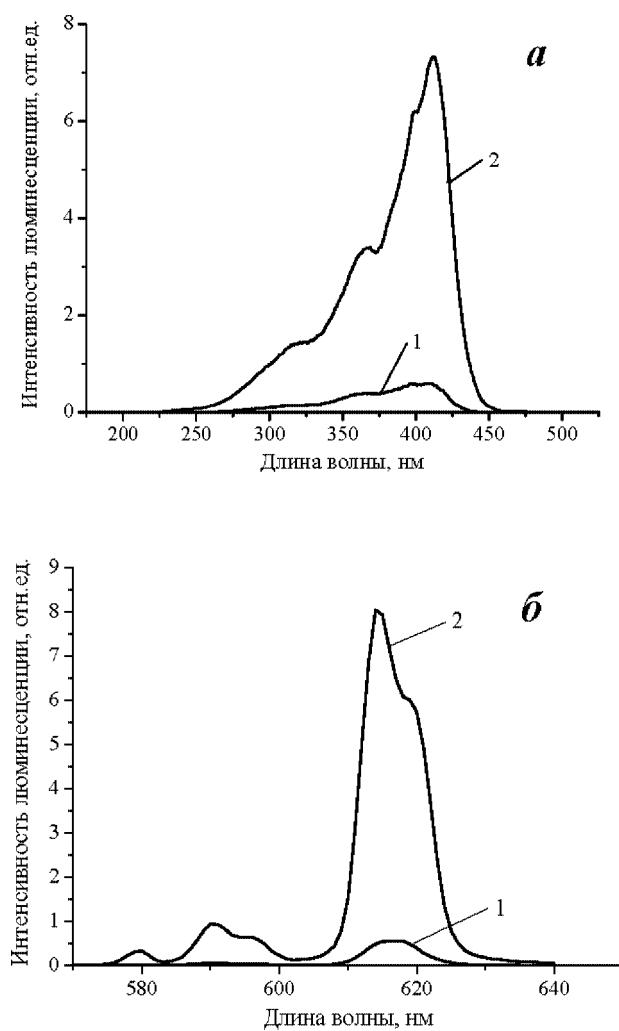


Рис. 1. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) комплексов Eu-OxTC (1) и Eu-OxTC-Cit (2)
 $(C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{OxTC}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Cit}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Из кривых затухания люминесценции (рис. 2 б) комплексов Eu-OxTC и Eu-OxTC-Cit рассчитаны времена жизни (τ): 58 мкс и 153 мкс соответственно, что также является свидетельством уменьшения безызлучательной дезактивации энергии возбуждения в тройном комплексе и приводит к увеличению сенсибилизированной люминесценции ионов Eu (III).

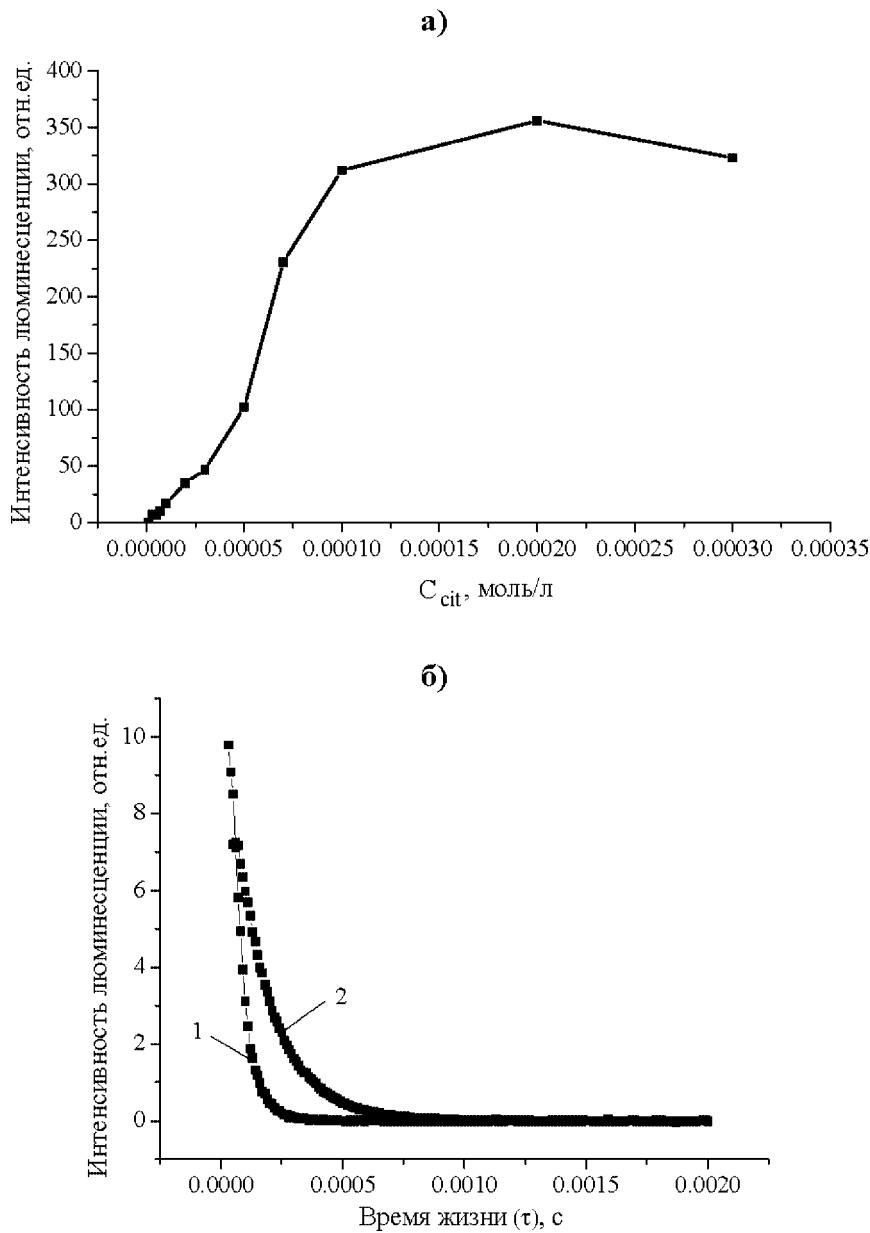


Рис. 2. а) зависимость $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu-OxTC от концентрации цитрат-ионов ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{OxTC}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=7,5)
 б) кривые затухания сенсибилизированной люминесценции европия в комплексах Eu-OxTC (1) и Eu-OxTC-Cit (2) ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{OxTC}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=7,5)

Разнолигандный комплекс ионов Eu (III) с OxTC и Cit использован в качестве аналитической формы при определении OxTC в коровьем молоке.

Оптимальная концентрация ионов Eu (III) для определения следовых количеств окситетрациклина — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $I_{\text{люм}}$ ионов Eu (III) достигает максимума через 1–2 мин после слиивания растворов и остается постоянной в течение 3 часов.

Интенсивность люминесценции европия (III) в комплексе с окситетрацилином и лимонной кислотой прямо пропорциональна содержанию OxTC в молоке в интервале концентраций 0,01–1,0 мкг/мл (рис. 3.). Нижний предел определяемых концентраций окситетрациклина составляет — 5 нг/мл.

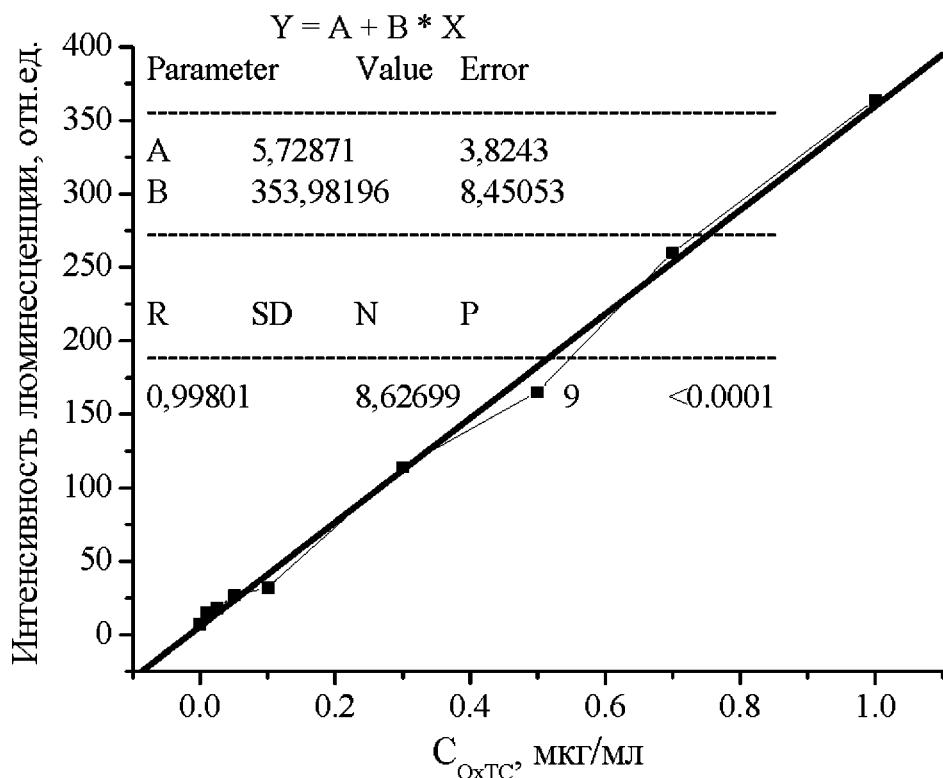


Рис. 3. Калибровочный график определения окситетрациклина в коровьем молоке ($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Cit}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=7,5)

Изученный разнолигандный комплекс может быть предложен для постколоночного детектирования OxTC после ВЭЖХ разделения. В качестве подвижной фазы, в данном случае, как правило, используется смесь растворителей ацетонитрил-вода-метанол. В связи с этим было изучено влияние растворителей на $I_{\text{люм}}$ ионов европия (III) в комплексе Eu-OxTC-Cit. Исследованные растворители (табл. 2) не оказывают

гасящего влияния на $I_{\text{люм}}$ комплекса Eu-OxTC-Cit, что делает возможным применение системы Eu-OxTC-Cit для флуоресцентного детектирования OxTC после ВЭЖХ выделения OxTC из молока.

Таблица 2
Влияние органических растворителей на $I_{\text{люм.}}$ комплекса Eu-OxTC-Cit (50% по объему)

№ п/п	Растворитель	$I_{\text{люм.}}, \%$
1.	Вода	100
2.	Метанол	145
3.	Этанол	123
4.	i-Пропанол	133
5.	Ацетон	127
6.	Ацетонитрил	116

Аналитическое применение. Методика разработана на модельных растворах — в образцы молока был введен окситетрациклин — 0,025 мкг/мл, 0,1 мкг/мл и 0,3 мкг/мл.

Поскольку метод ВЭЖХ предусматривает предварительное выделение из молока белков, то при определении OxTC в модельных растворах также проводили выделение белка.

Пробы молока объемом 10 мл помещали в мерные колбы на 100 мл, обрабатывали 1 мл 1,7 М раствора уксусной кислоты и 1 мл 1 М раствора ацетата натрия, добавляли 60 мл дистиллированной воды и нагревали на водяной бане (40°C) в течение 5 минут при перемешивании. Затем охлаждали до комнатной температуры и доводили до метки дистиллированной водой, фильтровали через двойной бумажный фильтр "синяя лента", предварительно обработанный горячей водой.

На анализ брали 5 мл фильтрата и прибавляли 0,1 мл раствора хлорида европия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 1,0 мл раствора Cit ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 2,0 мл 40%-ного раствора уротропина и доводили до 10 мл дистиллированной водой. Перемешивали и через 5–10 минут измеряли интенсивность люминесценции ионов европия при $\lambda_{\text{эмис.}} = 612$ нм и $\lambda_{\text{возб.}} = 405$ нм.

Проверка правильности предлагаемой методики была проведена методом "введено-найдено". Результаты проверки и их статистическая обработка приведены в таблице 3.

Концентрацию окситетрациклина в образце представляется возможным определять по калибровочному графику, т. к. мешающее влияние белковых компонентов молока устраняется их предварительным осаждением [10].

Калибровочный график. В пробы молока (свободного от антибиотика) объемом 10 мл вносят — от 0,1 мкг до 10,0 мкг окситетрациклина и обрабатывают, как описано выше. На основании полученных данных строят калибровочный график (рис. 3.) с использованием про-

грамммы Origin 6.0. Метрологические характеристики прямой представлены на рисунке 3.

Таблица 3

**Результаты определения окситетрациклина в модельных растворах
(n=5, P=0,95)**

№ п/п	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Sr
1.	0,025	0,028	0,072
2.	0,10	0,096	0,053
3.	0,30	0,305	0,034

Таким образом, разработана высокочувствительная люминесцентная методика определения OxTC в молоке с использованием новой аналитической формы — тройного комплекса Eu-OxTC-Cit с пределом обнаружения 5 нг/мл.

Литература

1. FDA Compliance Program Guidance Manual, National Drug Residue Milk Monitoring Program, Food and Drug Administration. Rockville. MD.1997. Section 7303.039.
2. Fernandez-Gonzalez R., Garcia-Falcon M. S., Simal-Gandara J. Quantitative analysis for oxytetracycline in medicated premixes and feeds by second-derivative synchronous spectrofluorimetry // Anal. Chim. Acta. — 2002. — Vol. 455. — P. 143–148.
3. Kurzawa M., Kowalczyk-Marzec A. Electrochemical determination of oxytetracycline in veterinary drugs // J. Pharm. Biomed. Anal. — 2004. — Vol. 34. — P. 95–102.
4. Croubels S., Baevens W., Van-peteghem C. Post-column zirconium chelation and fluorescence detection for the liquid-chromatographic determination of tetracyclines // Anal. Chim. Acta. — 1995. — Vol. 303, № 1. — P. 11–16.
5. Schenck Frank J., Callery Patrick S. Chromatographic methods of analysis antibiotics in milk // J. Chromatogr. A. — 1998. — Vol. 812. — P. 99–109.
6. Cooper A. D., Stubbings G. W. F., Kelly M., Tarbin J. A., Farrington W. H. H., Shearer G. Improved method for the on-line chelate affinity chromatography-high-performance liquid chromatographic determination of tetracycline antibiotics in animal products // J. Chromatogr. A. — 1998. — Vol. 812. — P. 321–326.
7. Hisao Oka, Yuko Ito, Yoshitomo Ikai, Tadaaki Kagami, Ken-ichi Harada Mass spectrometric analysis of tetracycline antibiotics in foods // J. Chromatogr. A. — 1998. — Vol. 812. — P. 309–319.
8. Kennedy D. G., McCracken R. J., Cannavan A., Hewitt S. A. Use of liquid chromatography — mass spectrometry in the analysis of residues of antibiotics in meat and milk // J. Chromatogr. A. — 1998. — Vol. 812. — P. 77–98.
9. Savage Anne L., Sarijo Siti H., Baird J. A novel screening method for tetracycline in milk combining sensitized-Eu (III) fluorescence and immunoaffinity techniques // Anal. Chim. Acta. — 1998. — Vol. 375. — P. 1–4.
10. Gala B., Gomez-Hens A., Perez-Bendito D. Simultaneous determination of ampicillin and tetracycline in milk by using a stopped-flow / T-format spectrofluorimeter // Talanta. — 1997. — Vol. 44. — P. 1883–1889.
11. Hirsch L. M., Dose E. V., Winefordner J. D. Lanthanide-sensitized luminescence for the detection of tetracyclines // Anal. Chim. Acta. — 1983. — Vol. 147. — P. 311–316.

К. О. Вітюкова, А. В. Єгорова, * С. В. Бельтюкова, * О. В. Малінка

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86

* Одеська національна академія харчових технологій
65033, м. Одеса, Канатна, 112

**ВИЗНАЧЕННЯ ОКСІТЕТРАЦІКЛІNU В МОЛОЦІ
ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СЕНСИБІЛІЗОВАНОЇ
ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНІВ Eu (ІІІ)**

Резюме

Встановлені оптимальні умови комплексоутворення, вивчені люмінесцентні властивості іонів Eu (ІІІ) в тройному комплексі Eu(ІІІ) — окситетрациклін — цітрат-іон та розроблена високочутлива методика визначення окситетрацикліну в молоці із застосуванням сенсибілізованої люмінесценції іонів Eu (ІІІ). Межа визначення окситетрацикліну — 5 нг/мл.

Ключові слова: сенсибілізована люмінесценція, европій, окситетрациклін, цірат-іон.

E. O. Vityukova, A. V. Yegorova, * S. V. Beltyukova, * E. V. Malynka

A. V. Bogatsky, Physico-Chemical Institute
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

Odessa National Academy of food Technologies,
Kanatnaya St., 112, Odessa, 65033, Ukraine

**DETERMINATION OF OXYTETRACYCLINE IN MILK
BY USING Eu (III) SENSIBILIZED LUMINESCENCE**

Summary

Optimum conditions for the formation of complex have been established, luminescence properties of europium ions in ternary complex Eu(III) -oxytetracycline- citrate have been investigated and high sensitive method of determination of oxytetracycline in milk has been developed by using europium (III) sensitized luminescence. Limit of detection of oxytetracycline is 5 ng/ml.

Keywords: sensitized luminescence, europium, oxytetracycline, citrate.

УДК 547.784.057

Ю. Э. Иванов, А. А. Яволовский, С. С. Басок, О. В. Шишkin¹,**Р. И. Зубатюк¹, Г. Л. Камалов, Э. И. Иванов²**Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86.¹ Институт монокристаллов НАН Украины
610001, Харьков, пр. Ленина, 60² Одесский государственный медицинский университет,
кафедра фармацевтической химии
65026, Одесса, Валиховский пер., 2

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ 4,9-ДИБЕНЗОИЛДИИМИДАЗО[1,5-*a*; 1',5'-*d*] ПИРАЗИН-5,10(1Н,6Н)-ДИОНА С 1,2-ДИАМИНОЭТАНОМ И 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОМ

Показана принципиальная возможность прямой гетероциклизации 1,6-диароилдимидаzo[1,5-*a*; 1',5'-*d*]пиразин-(4Н,9Н)-5,10-дионов под действием α,ω -диаминоалканов в 16-, 18-членные тетраазамакрогетероциклы, фрагментарно включающие имидазольные ядра.

Ключевые слова: димидаzo[1,5-*a*; 1',5'-*d*]пиразин-5,10-дион, дикетон, гетероциклизация, тетраазамакрогетероциклы.

Благодаря повышенной чувствительности к действию нуклеофилов, димидаzo[1,5-*a*; 1',5'-*d*]пиразин-5,10-дионы (**ДИДКП**) общей формулы 1 нашли широкое применение в синтезе разнообразных производных моно- ($R=H$, PhCO) и ди- ($R=COOC_2H_5$, CONHAr) карбоновых кислот ряда имидазола [1, 2].

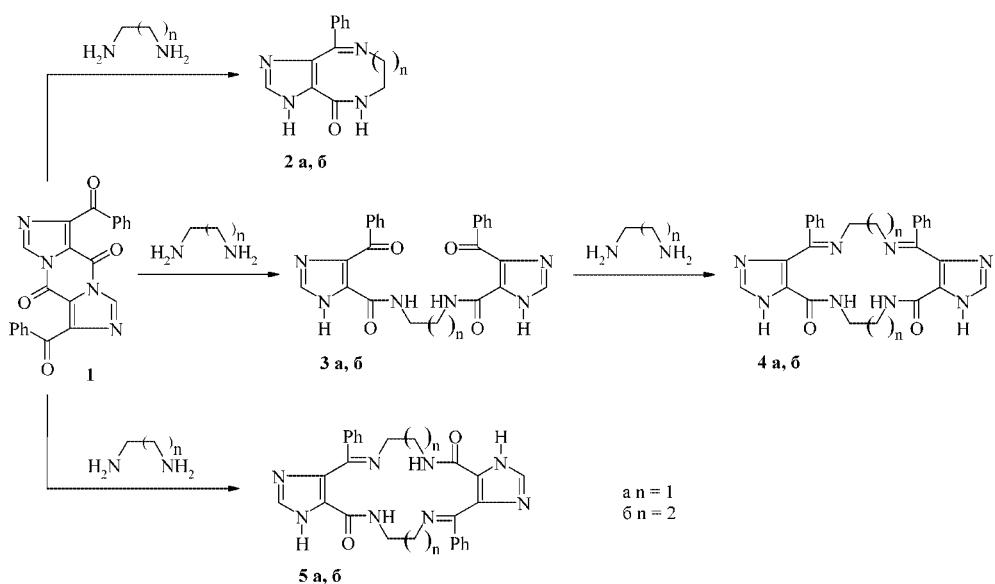
Безусловный интерес представляет изучение путей прямой гетероциклизации **ДИДКП** ($R=PhCO$) в новые аннелированные гетероциклы. Из предыдущих исследований известно, что 1 под действием азотсодержащих нуклеофилов (гидразин, орто-фенилендиамин) превращаются в шести- и восьмичленные соединения — производные имидазо[4,5-*d*]пиридинина и имидазо[4,5-*j*]-1,4-бензиазацина соответственно [2].

Исходя из этого, реакция гетероциклизации при взаимодействии соединений 1 и конформационно лабильных α,ω -диаминоалканов может идти в трёх направлениях: их внутримолекулярная циклизация должна приводить к бициклическим производным 2 а, б; продуктами межмолекулярной циклизации могут быть тетраазомакрогетероциклы 5 а, б; наконец, теоретически возможным является превращение интермедиатов 3 а, б через стадию взаимодействия, по мере их образования, с этилен- и пропилендиаминами в макрогетероцикл 4 а, б.

Методом масс-спектрометрии удалось исключить из рассмотрения структуры 2 а, б, поскольку величины молекулярных ионов продуктов

реакции вдвое превышают молекулярные массы соединений 2 а, б. В результате анализа спектральных характеристик и рентгеноструктурного эксперимента можно утверждать, что циклизация 1 с диаминоалканами идёт в направлении образования соединений 5 а, б.

Таким образом, соединения 5 а, б получены действием на 1 двух молей безводных α,ω -диаминоалканов ($n=1, 2$) в среде абсолютного ДМФА, при температуре кипения реакционной смеси.



В спектрах ПМР синтезированного макрогетероцикла 5 а, снятых в DMSO-d_6 , присутствуют сигналы протонов NH -групп имидазольных колец при 13,0 м. д. и сигналы протонов амидных частей молекул в виде слаборазрешённого триплета при 12,55 м. д. Синглет C-H протонов имидазольных колец регистрируются при 7,63 м. д., фенильные ядра представлены мультиплетом протонов, находящихся в *мета*- и *пара*- положениях при 7,4 м. д. (3Н) и дублетом *ортого*-протонов при 7,15 м. д. В области 3,0-4,0 м. д., присутствует сигнал протонов CH_2 -групп при 3,7 м. д. (2Н), второй сигнал накладывается на уширенный синглэт протонов H_2O при 3,4 м. д.

Для установления наличия двух неэквивалентных сигналов CH_2 -групп, был снят в спектр соединения 5 а в CDCl_3 . Удалось отчётливо выделить уширенный триплет CH_2 -групп, связанных с азометиноным фрагментом макрогетерокольца, при 3,42 м.д. и мультиплет CH_2 -групп амидных частей молекулы при 3,68 м. д.

ПМР-спектр соединения 5 б снятый в DMSO-d_6 , принципиально не отличается от аналогичного спектра полученного для соединения 5 а.

ПМР-спектр соединения 5 б в CDCl_3 снять не удалось из за низкой растворимости образца.

Гетероциклизация 1,6-диароилдиимиазо[1,5-*a*;1',5'-*d*]пиразин-(4Н,9Н)-5,10-дионов

ИК-спектры рассматриваемых соединений, снятые в таблетках КBr, характеризуются валентными колебаниями карбонильных групп в области 1665–1675 см⁻¹, полосы валентных колебаний >C=C< и >C=N- связей ароматических ядер лежат в интервале 1595–1605 см⁻¹, в области 2700–3450 см⁻¹ проявляется широкая полоса, обусловленная образованием водородных связей между атомами азота имидазольных колец (N…H-N<), что характерно для производных имидазола [3, 4].

Кристалл для РСА выращен из раствора соединения 5 а в ДМСО. Сначала из концентрированного раствора соединение 5 а выпадает в виде объемного ватообразного осадка, который, со временем, переходит в раствор и кристаллизуется в виде моноклинных кристаллов.

В кристалле соединение 5 а находится в виде сольвата с диметилсульфоксидом в соотношении 1:1. Атом серы молекулы ДМСО разупорядочен вследствие инверсии по двум положениям с заселенностью 0,58: 0,42.

Макроцикл находится в ваннообразной конформации. При этом фрагменты молекулы содержащие атомы C(11), N(4), C(12), C(1), N(5), C(13), N(6), C(2), C(3), N(1), C(4) и C(5), N(2), C(6), C(7), N(7), C(14), N(8), C(8), C(9), N(3), C(10) заметно уплощены (среднеквадратичные отклонения атомов от плоскости составляют 0,071 Å и 0,065 Å, соответственно, угол между плоскостями 55,40(7)°).

Фенильные заместители при атомах C(6) и C(12) повернуты практически практически перпендикулярно относительно связей C=N (торсионные углы N(2)-C(6)-C(15)-C(16) 84,1(6)° и N(4)-C(12)-C(21)-C(22) 79,3(6)°). Это приводит к нарушению сопряжения между π-системами данных фрагментов и, как следствие, к удлинению связей C(6)-C(15) до 1,492(5) Å и C(12)-C(21) до 1,505(5) Å (средние значения для сопряженных и несопряженных связей составляют 1,470 Å и 1,488 [5] Å, соответственно).

Атомы азота макроцикла связаны внутримолекулярными водородными связями N(1)-H(1N)...N(4) (H...N 1,96 Å, N-H...N 159°) и N(3)-H(3N)...N(2) (H...N 1,93 Å, N-H...N 158°). В кристалле также обнаружены межмолекулярные H-связи N(6)-H(6N)...O(1)' (1-x,1-y,-z) (H...O 1,89 Å, N-H...N 170°) и N(8)-H(8N)...O(2)' (x,y-1,z) (H...O 1,93 Å, N-H...N 163°), за счет которых молекулы образуют бесконечные цепочки.

Структура соединения 5 а и его молекулярная ячейка кристалла представлены на рисунках 1, 2, соответственно.

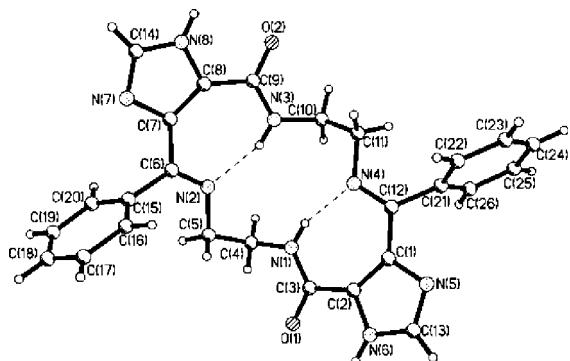


Рис. 1

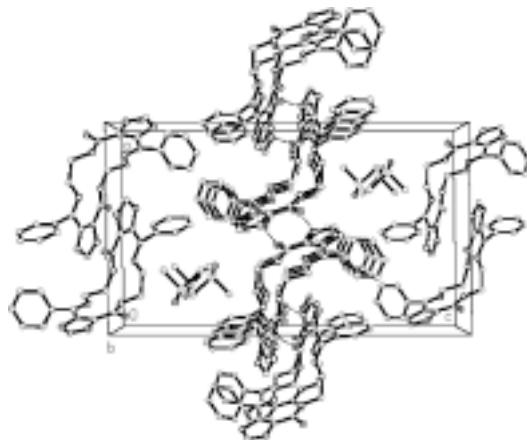


Рис. 2

Экспериментальная часть

Контроль чистоты веществ осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. ИК-спектры соединений записаны на приборе Specord-80. Масс-спектры получены на масс-спектрометре MX-1321 с использованием системы прямого ввода образца с энергией ионизирующего излучения 70 эВ, температура камеры ионизации 220°C.

Кристаллы 5 а моноклинны, $C_{26}H_{24}N_8O_2 \cdot C_2H_6OS$, при 20°C $a = 13,835(5)$, $b = 8,424(2)$, $c = 24,601(9)$ Å, $\beta = 90,92(3)$ °, $V = 28667(2)$ Å³, $M_r = 558,66$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{\text{выч.}} = 1,294$ г/см³, $(\text{MoK}_\alpha) = 0,157$ мм⁻¹, $F(000) = 1176$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 5585 отражений (4959 независимых, $R_{\text{int.}} = 0,103$) измеренные на автоматическом четырёхцветном дифрактометре "Siemens P3/PC" (MoKa, графитовый монохроматор, 2Q/Q-сканирования, $2Q_{\text{макс.}} = 500$).

Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL [6]. Положения атомов водорода выявлены по разностному синтезу электронной плотности, за исключением атомов водорода метильных групп, положение которых расчитаны геометрически. Все Н-атомы уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным ($n=1,5$ для метильных групп и $n=1,2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричных МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов, за исключением разупорядоченных атомов серы, которые уточнялись изотропно. Остаточные значения факторов расхождения: $wR_2 = 0,137$ по 4898 отражениям ($R_1 = 0,058$ по 1738 отражениям с $F > 4s(F)$, $S = 0,80$).

Димидаzo[4,5-с;4',5'-k]-5,13-дифенил-1,2,3,9,10,11-гексагидро-1,4,9,12-тетрааза-гексадекан-8,16-дион (5 а) Смесь 3,96 г (0,01 моль) дикетона (1) и 1,2 г (0,02 моль) этилендиамина кипятили в 100 мл абсолютном ДМФА в присутствии катализитического количества триэти-

Гетероциклизация 1,6-диароилдиимидаzo[1,5-a;1',5'-d]пиразин-(4Н,9Н)-5,10-дионов

ламина в течение 1,5 час. Образовавшийся раствор упарили на роторном испарителе. Остаток промывали водой. После перекристаллизации из ДМСО получили 3,2 г (67%) соединения 5 а. Т_{пл.}>320°C. М⁺480. ИК спектр (см⁻¹) 3450...2700 (NH), 1665 (>C=O), 1605 (>C=C<, >C=N-). ПМР-спектр (ДМСО-d₆): 13,6 (с., NH_{имид.}, 1H); 12,55 (уш.т., NH, 1H); 7,63 (с., CH_{имид.}, 2H); 7,4 (м., Ph, 3H); 7,15 (д., Ph, 2H); 3,7 (с., CH₂, 2H).

ПМР-спектр (CDCl₃): 12,57 (т., HN-C=O, 1H); 7,61 (с., CH_{имид.}, 1H); 7,42 (м., 3H, Ph); 7,17 (д.д., 2H Ph); 3,68 (м., CH₂, 2H); 3,42 м. д. (уш. т., CH₂, 2H).

Димидаzo[4,5-с;4',5'-1]-6,15-дифенил-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-1,5,10,14-тетрааза-октадекан-9,8-дион (5 б) Получили аналогично. Выход 3,14 г (62%). Т_{пл.}>320°C. М⁺508. ИК спектр (см⁻¹) 3440...2690 (NH), 1660 (>C=O), 1595 (>C=C<, >C=N-). ПМР-спектр (ДМСО-d₆): 13,00 (с., NH_{имид.}, 1H); 12,57 (уш. т., NH, 1H); 7,65 (с., CH_{имид.}, 1H); 7,36 (м., Ph, 3H,); 7,12 (д., Ph, 2H); 3,68 (с., CH₂, 2H).

Литература

1. Иванов Э. И., Богатский А. В., Абрамович А. Е. О роли триэтиламина в расщеплении производных димидаzo-[1,5-а; 1',5'-d]-пиразин-5,10-диона нуклеофилами // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255, № 2. — С. 359–361.
2. Иванов Ю. Э., Яволовский А. А., Мазепа А. В., Краснощёкая С. П. Синтез и превращения 1,6-дibenзоил-5Н,10Н-димидаzo[1,5-а;1',5'-d]пиразин-5,10-диона // ХГС. — 2003. — № 2. — С. 281.
3. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. Мир, 1977, С. 68–190.
4. Пожарский А. Ф., Гарновский А. Д., Симонов А. М. Успехи химии имидазола // Усп. Химии. — 1966. — Т. 35, вып 2. — С. 261–302.
5. Burgi H.-B., Dunitz J. D. Strukture corellation. Vol. 2. VCH. Weinheim. — 1994. — Р. 741–784.
6. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer program for the determinationof crystal structure from X-ray diffraction data — 1998. — Rev. 5, № 1.

Ю. Е. Іванов, А. О. Яволовський, С. С. Басок, О. В. Шишкін¹,

Р. І. Зубатюк¹, Г. Л. Камалов, Е. І. Іванов²

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

¹ Інститут монокристалів НАН України
610001, Харків, пр. Леніна, 60.

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

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА ПРОДУКТИВ РЕАКЦІЇ 4,9-ДИБЕНЗОЙЛДІМІДАЗО[1,5-А;1',5'-D]ПІРАЗИН-5,10(1Н,6Н)- ДІОНУ З 1,2-ДІАМИНОЕТАНОМ ТА 1,3-ДІАМИНОПРОПАНОМ

Була показана принципова можливість прямої гетероциклізації 1,6-диароїлдімідаzo-[1,5-а;1',5'-d]пиразін-(4Н,9Н)-5,10-діонів під впливом α,ω-діаміноалканів

у 16-, 18-членні тетраазамакрогетероцикли, які фрагментарно включають імідазольні ядра.

Ключові слова: діїмідазо[1,5-а;1',5'-д]піразин-5,10-діон, дікетон, гетероциклізація, тетраазамакрогетероцикли.

**Yu. E. Ivanov, A. A. Yavolovskii, S. S. Basok, O. V. Shishkin¹,
R. I. Зубатюк¹, G. L. Kamalov, E. I. Ivanov²**

A. V. Bogatsky Phisico-Chemical Institute
National Academy of Scienes of Ukraine
Lustorfskaya dor., 86, Odessa 65080, Ukraine

¹ Institute of Scintillation Materials
National Academy of Sciences of Ukraine
Lenina ave., 60, Kharkiv 61001, Ukraine

² Odessa National Medical University, the chair of pharmaceutical chemistry.
65026, Odessa, Valichovskij ave.

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF REACTION PRODUCTS OF
4,9?DIBENZOYLDIIMIDAZO[1,5-A;1',5'-D]PIRAZINE-5,10(1H,6H)-
DIONE WITH 1,2-DIAMINOETHANE AND 1,3-DIAMINOPROPANE**

The principle possibility for direct heterocyclization of 1,6-diaroyldiimidazo[1,5-a;1',5'-d]-pirazine-5,10(1H,6H)-diones, by action of α,ω -aminoalkanes, to 16-, 18-memberd tetraazamacroheterocycles with included by fragments imidazole cores, has been demonstrated.

Keywords: diimidazo[1,5-a;1',5'-d]pirazine-5,10(1H,6H)-dione, diketone, heterocyclization, tetraazamacroheterocycles.

ЗМІСТ

Т. Л. Ракітська, В. Ф. Хитрич, Л. А. Раскола, Ф. В. Макордей, О. В. Сироветнік	
Розклад мікроконцентрацій озону дрібнодисперсним MnO_2 -катализатором	117
І. Л. Дорохтей, І. Й. Сейфулліна	
Спектрофотометричне дослідження комплексоутворення Co(II), Ni(II), Cu(II) з диметиламінобензаль-аміно(нітроаміно)- гуанізонами в спиртах	125
О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова	
Моделювання динамічного процесу сорбції комплексу хрому (VI) з 1,5-дифенілкарбазидом катіонітом КУ-2-8	132
О. М. Швець, А. Г. Волошук	
Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу	138
І. Г. Ковзун, І. М. Коваленко, В. А. Прокопенко, І. Т. Проценко	
В'язкопластичні властивості глинистих мінералів у хлориднонатрієвій і морській воді	146
В. М. Повстяной, М. М. Повстяной	
Вивчення особливостей взаємодії 8-гідразинопурінових алкалоїдів з бензоілпіровиноградними кислотами	155
Л. М. Солдаткіна, Є. В. Сагайдак	
Флотокоагуляційне вилучення прямого бордо	163
І. В. Гриценко, Н. П. Галаган, В. Л. Осауленко	
Створення нанокомпозиту на основі високодисперсного кремнезему і альбуміну та його дія на мембрани еритроцитів	171
С. М. Савін, Ю. М. Кирсанова, Т. В. Боровська, Ю. М. Анісімов	
Екологічно безпечні отверджувачі епоксидних смол	177
О. В. Шевченко, К. К. Цимбалюк, К. В. Петрова, І. С. Волошановський	
Вплив валентного стану кобальту на ініціючу активність ацетилацетонатів при полімеризації стиролу та метилметакрилату	182

Листи до редакції

О. О. Ващенко, З. Р. Ульберг, М. М. Рульов

Кінетика флотації основних мінералів золотовмісних руд катіонними
колекторами 192

Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко

Кatalазна активність нітропрусид-тіосемікарбазидних комплексів
3d- металів 197

О. А. Ляхова, С. А. Ляхов, Л. О. Литвинова

Окисна трансформація акридиніларилгідразинів 200

Дати. Факти. Події

Інформація про XVI Українську конференцію з неорганічної хімії
за участию закордонних учених 208

8th ukrainian-polish symposium on theoretical and experimental studies
of interfacial phenomena and their technological applications 209

Інформація для авторів 211

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, В. Ф. Хитрич, Л. А. Раскола, Ф. В. Макордей, О. В. Сироветник	
Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором	117
И. Л. Дорохтей, И. И. Сейфуллина	
Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Co(II), Ni(II), Cu(II) с диметиламинобензаль-амино(нитроамино)- гуанизонами в спиртах	125
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко, Т. М. Щербакова	
Моделирование динамического процесса сорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом на катионите КУ-2-8	132
А. Н. Швец, А. Г. Волощук	
Влияние термической обработки на химический состав, структуру и адсорбционные свойства базальтового туфа	138
И. Г. Ковзун, И. М. Коваленко, В. А. Прокопенко, И. Т. Пропченко	
Вязкопластичные свойства глинистых минералов в хлориднонатриевой и морской воде	146
В. М. Повстяной, М. М. Повстяной	
Изучение особенностей взаимодействия 8-гидразинопуриновых алкалоидов с бензоилпироноградными кислотами	155
Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак	
Флотокоагуляционное выделение прямого бордо	163
И. В. Гриценко, Н. П. Галаган, В. Л. Осауленко	
Создание нанокомпозита на основе высокодисперсного кремнезема и альбумина и его влияние на мембранные еритроциты	171
С. М. Савин, Ю. М. Кирсанова, Т. В. Боровская, Ю. М. Анисимов	
Экологически безопасные отвердители эпоксидных смол	177
О. В. Шевченко, К. К. Цымбалюк, Е. В. Петрова, И. С. Волошановский	
Влияние валентного состояния кобальта на инициирующую активность ацетилацетонатов при полимеризации стирола и метилметакрилата	182

Письма в редакцию

А. А. Ващенко, З. Р. Ульберг, Н. Н. Рулев

Кинетика флотации основных минералов золотосодержащих руд катионными
коллекторами 192

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко

Каталазная активность нитропруссид-тиосемикарбазидных комплексов
3d-металлов 197

Е. А. Ляхова, С. А. Ляхов, Л. А. Литвинова

Окислительная трансформация акридиниларилгидразинов 200

Даты. Факты. События

Информация о XVI Украинской конференции по неорганической химии
с участием иностранных ученых 208

8th ukrainian-polish symposium on theoretical and experimental studies
of interfacial phenomena and their technological applications 209

Информация для авторов 211

УДК 542.924:541.127:546.26

**Т. Л. Ракитская, В. Ф. Хитрич, Л. А. Раскола,
Ф. В. Макордей, О. В. Сироветник**

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

РАЗЛОЖЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА МЕЛКОДИСПЕРСНЫМ MnO_2 -КАТАЛИЗАТОРОМ

В реакции разложения озона изучены защитные свойства мелкодисперсного MnO_2 , полученного восстановлением перманганата калия муравьиной кислотой при разных условиях обработки осадка. Показано, что наибольшее время защитного действия обнаруживает катализатор, полученный обработкой осадка холодной водой и высушенного при 80°C в течение 8 часов.

Ключевые слова: озон, оксидный катализатор, разложение озона.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что по форме нахождения активного компонента низкотемпературные катализаторы разложения озона можно разделить на металлические, оксидные, оксидно-металлические и металлокомплексные [1–5]. При этом об активности и стабильности оксидных катализаторов приводятся довольно противоречивые данные [6–12], что, по-нашему мнению, обусловлено как неодинаковыми условиями эксперимента (особенно по начальной концентрации озона), так и неидентичностью состава таких катализаторов. Последнее имеет чрезвычайно важное значение, поскольку активность оксидного катализатора зависит от его стехиометрического состава (фазовая однородность) [13], от энергии связи металл-кислород в оксиде [14, 15] и от типа проводимости [16]. При этом MnO_2 — типичный р-проводник, характеризующийся наименьшей энергией связи Mn-O, является наиболее активным катализатором разложения озона, независимо от его концентрации в газовоздушной смеси.

Поскольку существует проблема стабильности и воспроизведимости свойств катализатора на основе оксида марганца(IV), усилия исследователей направлены на выяснение влияния различных факторов на активность оксидно-марганцевого катализатора разложения озона.

Цель работы — изучить защитные свойства MnO_2 -катализатора, отличающегося способом обработки осадка.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез образцов MnO_2 .

Мелкодисперсный диоксид марганца получали восстановлением муравьиной кислотой перманганата калия при температуре раствора 70°C по реакции



В всех случаях содержание в растворе KMnO_4 составляло 12 масс. %, а содержание восстановителя и условия обработки осадка варьировали (табл. 1).

Таблица 1
Описание используемых в работе образцов MnO_2

Образец	Содержание восстановителя, масс.%	Условия обработки осадка		
		промывка	$t_{сушки}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{сушки}, \text{час}$
MnO_2 (1)	30	холодная вода	120	72
MnO_2 (2)	40	холодная вода	120	72
MnO_2 (3)	40	холодная вода	80	8
MnO_2 (4)	40	холодная вода	80	10
MnO_2 (5)	40	горячая вода	80	8

Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали холодной (образцы № 1–4), либо горячей водой (образец № 5) до нейтральной реакции; сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу, меняя температуру и продолжительность сушки.

Определение времени защитного действия образцов катализатора от озона.

Концентрацию озона на входе и выходе из реактора анализировали при помощи хемилюминесцентного газоанализатора озона типа 3.02.ПУ с цифровой индикацией озона ($\text{мкг}/\text{м}^3$). Время защитного действия ($\tau_{пдк}$) образцов катализатора — это время достижения на выходе из реактора концентрации озона, равной ПДК ($0,1 \text{ мг}/\text{м}^3$).

Испытания образцов катализатора проводили в проточной по газу термостатированной установке. Воздух после системы очистки и сушки подавался в озонатор. Далее ОВС проходя через психрометр (устройство для измерения относительной влажности), направлялась в реометры, затем в верхнюю часть вертикального реактора.

Условия испытаний:

линейная скорость ОВС, $\text{см}/\text{с}$ 6,2; 10,1

относительная влажность, % 60

температура, $^\circ\text{C}$ 18–19

начальная концентрация озона в ОВС, $\text{мг}/\text{м}^3$ 1,5

Задачи исследования мелкодисперсного MnO_2 -катализатора.

При постоянных $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 1,5 \text{ мг}/\text{м}^3$, $\Phi_{\text{OBC}} = 60\%$ и $t = 19^\circ\text{C}$ изучили:

— влияние способа приготовления образцов MnO_2 (1–5) на время их защитного действия при разных линейной скорости ОВС и навеске образцов;

— влияние линейной скорости ОВС и массы образцов MnO_2 (1) и (3) на $\tau_{пдк}$.

Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором

На рис. 1. показано изменение $C_{O_3}^K$ во времени для образцов MnO_2 (1–5) (табл. 1), отличающихся способом обработки осажденного MnO_2 . Эта экспериментальная серия выполнена с навеской образцов $m_k = 0,2$ г и при линейной скорости $U = 10,1$ см/с. Видно, что при указанных условиях образцы (1) и (5) не обнаруживают защитные свойства от озона — уже на первой минуте на выходе из реактора $C_{O_3}^K = 0,2$ мг/м³, т. е. превышает в 2 раза ПДК.

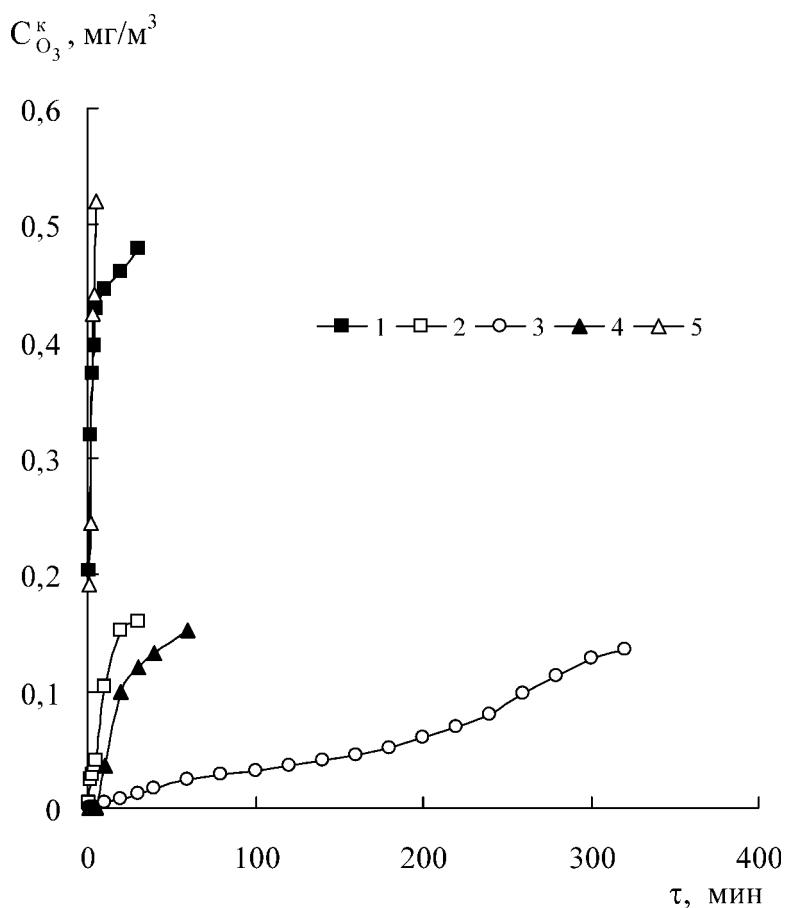


Рис. 1. Изменение $C_{O_3}^K$ во времени для образцов MnO_2 (1–5), полученных при разных условиях обработки осадка (табл. 1.)

$$C_{O_3}^H = 1,5 \text{ мг/м}^3, \varphi = 60\%, t = 19^\circ\text{C}, U = 10,1 \text{ см/с}, m_k = 0,2 \text{ г.}$$

Из данных табл. 2 видно, что при достаточно малом эффективном времени контакта ОВС с катализатором ($\tau = 0,03; 0,04$ с) наибольшее время защитного действия (260 мин.) обнаруживает образец (3).

Таблица 2
Влияние способа обработки осадков MnO₂ на τ_{ПДК} в реакции разложения озона

$$C_{O_3}^H = 1,5 \text{ мг/м}^3, \varphi_{OBC} = 60\%, t = 19^\circ\text{C}, U = 10,1 \text{ см/с}, m_k = 0,2 \text{ г}$$

Образец	H, см	τ', с	τ _{ПДК} , мин
MnO ₂ (1)	0,3	0,03	0
MnO ₂ (2)	0,3	0,03	10
MnO ₂ (3)	0,3	0,03	260
MnO ₂ (4)	0,4	0,04	20
MnO ₂ (5)	0,3	0,03	0

При других макрокинетических параметрах U = 6,2 см/с и m_k = 0,5 г (увеличивается эффективное время контакта ОВС с катализатором) (табл. 3) защитные свойства образцов несколько изменяются.

Таблица 3
Влияние способа обработки осадков MnO₂ на τ_{ПДК} в реакции разложения озона

$$C_{O_3}^H = 1,5 \text{ мг/м}^3, \varphi_{OBC} = 60\%, t = 19^\circ\text{C}, U = 6,2 \text{ см/с}, m_k = 0,5 \text{ г}$$

Образец	H, см	τ', с	τ _{ПДК} , мин
MnO ₂ (2)	0,2	0,03	5
MnO ₂ (3)	0,3	0,05	105
MnO ₂ (4)	0,4	0,06	275
MnO ₂ (5)	0,3	0,05	7-8

Образец (4) обнаруживает наибольшее τ_{ПДК}. Для образцов (2) и (5), как и в предыдущем случае, наблюдается резкое возрастание концентрации озона на выходе, хотя для образца (5) есть тенденция к установлению стационарного режима (C_{O₃}^K не изменяется практически в течении 60 мин., но в 3 раза выше ПДК). Обращает внимание тот факт, что образец (3) при меньшей линейной скорости обнаруживает меньшее время защитного действия (сравним с данными табл. 2), что для мелкодисперсных образцов может быть связано с лимитированием процесса во внешнедиффузионной области.

Изучено влияние массы катализатора (образец (3)) на τ_{ПДК} при линейной скорости ОВС 10,1 и 6,2 см/с, а также неактивного при U = 10,1 см/с по данным табл. 2 катализатора (образец (1)). На рис. 2 в качестве примера показано изменение C_{O₃}^K во времени при U = 10,1 см/с для разных навесок образца (3). Видно, что при m_k = 0,1 г через одну минуту пропускания ОВС концентрация озона на выходе достигает ПДК и быстро нарастает во времени, однако уже при m_k = 0,3 г τ_{ПДК} = 1040 мин. Следует обратить внимание на цик-

Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором

личность разложения озона при периодической подаче ОВС на катализатор (см. кривая 3, рис. 2):

- в первом цикле после 260 минут пропускания ОВС концентрация озона на выходе составила $0,04 \text{ мг}/\text{м}^3$;
- подачу ОВС возобновили через 15 час.;
- во втором цикле наблюдается эффект "разработки" катализатора и только через 400 мин. достигается $C_{O_3}^K = 0,04 \text{ мг}/\text{м}^3$. С увеличением массы катализатора до 1,0 г озон на выходе из реактора не обнаруживался в течение 1000 мин., после чего опыт прекратили.

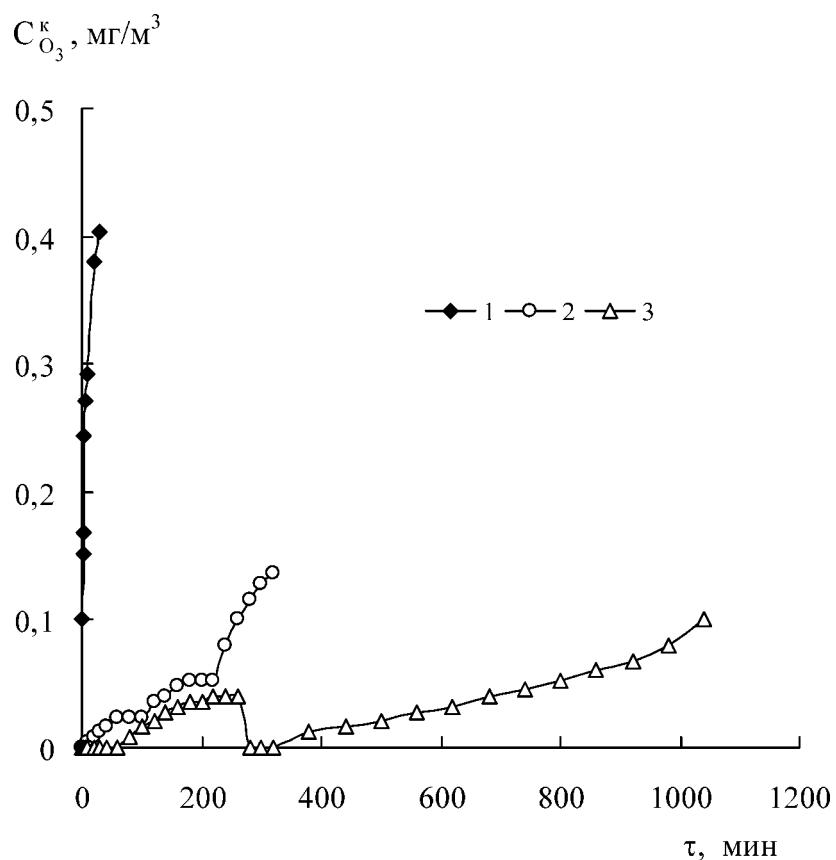


Рис. 2. Изменение $C_{O_3}^K$ во времени при разной массе образца MnO_2 (3) $m_k, \text{г}$:

1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3. $C_{O_3}^H = 1,5 \text{ мг}/\text{м}^3$, $\Phi_{OBC} = 60\%$, $t = 19^\circ\text{C}$, $U = 10,1 \text{ см}/\text{с}$.

Из данных табл. 4 вытекает, что для образца (3) с увеличением m_k время защитного действия возрастает при двух линейных скоростях ОВС; при одинаковой массе $\tau_{\text{пдк}}$ растет с увеличением линейной скорости ОВС.

Таблица 4

Влияние массы катализатора MnO_2 на $\tau_{\text{ПДК}}$

$m_k, \text{г}$	H, см	U, см/с	$\tau', \text{с}$	$\tau_{\text{ПДК}, \text{мин}}$	Примечание
0,1	0,2	10,1	0,02	1	Условия: $C_{O_3}^H = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\phi = 60\%$, $t = 19^\circ\text{C}$ Образец MnO_2 (3) *масса катализатора после опыта не изменилась
0,2	0,3	10,1	0,03	260*	
0,3	0,5	10,1	0,05	1040	
1,0	1,7	10,1	0,17	>>1000	
0,3	0,15	6,2	0,02	4,5	Образец MnO_2 (3)
0,5	0,3	6,2	0,05	105	
1,0	0,5	6,2	0,08	>>1400	
0,2	0,3	10,1	0,03	не работает	Образец MnO_2 (1)
1,0	0,9	10,1	0,09	>>820	

Следует отметить, что с увеличением массы образец (1) также обнаруживает защитные свойства; при $m_k = 1,0 \text{ г}$ на выходе из реактора озон не определялся в течение 820 минут (опыт прекратили).

Таким образом, показано, что способ обработки осадка MnO_2 существенно влияет на его активность в реакции разложения озона.

При этом наибольшее время защитного действия обнаруживает образец MnO_2 (3), полученный обработкой холодной водой и высушенный в мягких условиях (80°C) в течение восьми часов. Остальные образцы менее активны и проявляют защитные свойства при большей массе катализатора.

Литература

1. Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Раскола Л. А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 7–8. — С. 18–22.
2. Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya., Litvinskaya V. V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Advances in Environ. Research. — 2000. — V. 3, No 4. — P. 472–487.
3. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Раскола Л. А., Бандурко А. Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, вып. 4. — С. 3–18.
4. Судак А. Ф., Вольфсон В. Я. Каталитическая очистка воздуха от примеси озона. — В кн.: Роль химии в охране окружающей среды. — К.: Наукова думка. — 1983. — С. 87–100.
5. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. — М.: МГУ, — 1998. — 480 с.

Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO₂-катализатором

6. Schwab G.-M. B., Hartmann G. Der katalytische Ozonzerfall. II. Über den Einflus der Wertigkeit des Metallions im Katalysator und die Oxydationswirkung des Ozons // Z. Phys. Chem. NF. — 1956. — Bd. 6, No 1–2. — S. 72–82.
7. Schwab G.-M. B., Hartmann G. Der katalytische Ozonzerfall. I. Die katalytische Wirkung der Oxyde der Hauptgruppenelemente und ihr Gang im Periodensystem // Z. Phys. Chem. NF. — 1956. — Bd. 6, No 1–2. — S. 56–71.
8. Ellis W. D., Tometz P. V. Room-temperature catalytic decomposition of Ozone // Atmospheric Environ. — Pergamon Press. — 1972. — V. 6. — P. 707–714.
9. Попович М. П., Смирнова Н. Н., Сабитова Л. В., Филиппов Ю. В. Разложение озона на гопкалите // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 1985. — Т. 26, № 2. — С. 167–170.
10. Купенко О. Г., Попович М. П., Егорьева Г. В., Филиппов Ю. В. Определение коэффициента разложения озона на гопкалите // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 1986. — Т. 27, № 2. — С. 162–186.
11. Рубашов А. М., Погорелов В. В., Страхов Б. В., Кобозев Н. И. Изучение процесса разложения озона на адсорбционных Fe₂O₃/SiO₂-катализаторах. // Журн. физ. химии. — 1972. — Т. 46, вып. 9. — С. 2283–2285.
12. Sazonov V. A., Ostrovskii Yu. V., Zavortsev G. M., Popovskii V. V. Catalytic decomposition of ozone over cupric oxide catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — V. 38, No 2. — P. 369–373.
13. Бельских Л. И., Горленко Л. У., Емельянова Г. И. Исследование каталитической активности нанесенных катализаторов на основе никрома и титана в реакции разложения озона // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 1992. — Т. 33, № 2. — С. 127–131.
14. Calderbank P. H., Levis J. M. Ozone decomposition catalysis // Chem. Eng. Sci. — 1976. — V. 31, — P. 1216.
15. Голодец Г. И. Гетерогенно-катализитические реакции с участием молекулярного кислорода. — К.: Наукова думка. — 1977. — 359 с.
16. Oyama S. T. Chemical and catalytic properties of ozone // Cat. Rev. — Sci. Eng. 2000. — V. 42, No 3. — P. 279–322.

**Т. Л. Ракітська, В. Ф. Хитрич, Л. А. Раскола, Ф. В. Макордей,
О. В. Сироветнік**

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

РОЗКЛАД МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ ОЗОНУ ДРІБНОДИСПЕРСНИМ MnO₂-КАТАЛІЗАТОРОМ

Резюме

В реакції розкладу озону вивчені захисні властивості дрібнодисперсного MnO₂, отриманого відновленням перманганату калію муравиною кислотою при різних умовах обробки осаду. Показано, що найбільший час захисної дії виявляє катализатор, який отримано обробкою осаду холодною водою та висушеною за умови 80°C протягом 8 годин.

Ключові слова: озон, оксидний катализатор, розклад озону.

Т. Л. Ракитская, В. Ф. Хитрич, Л. А. Раскола, Ф. В. Макордей, О. В. Сироветник

**T. L. Rakitskaya, V. F. Khitrich, L. A. Raskola, F. V. Makordey,
O. V. Sirovetnik**

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Problem Research Laboratory of Fuel Cells,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**DECOMPOSITION OF OZONE MICROCONCENTRATIONS
BY FINE?DISPERSED MnO₂ CATALYST**

Summary

The protection properties of the fine-dispersed MnO₂ obtained by reduction of potassium permanganate by formic acid at different conditions of precipitate treatment have been studied.

Keywords: ozone, oxide catalyst, ozone decomposition.

УДК 541.49:546.73+546.74+546.56:539.26

И. Л. Дорохтей, И. И. Сейфуллина

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

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Co(II) , Ni(II) , Cu(II) С ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ-АМИНО(НИТРОАМИНО)- ГУАНИЗОНАМИ В СПИРТАХ

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование MCl_2 ($\text{M}=\text{Co, Ni, Cu}$) с диметиламинобензальамино (Dabag) — и диметиламино-бензальнитроамино (Dabnag) -гуанизонами. Установлено образование в растворах комплексов с мольным соотношением металл:лиганд равным 1:2 и 1:1 состава $\text{M}(\text{Dabag})_2\text{Cl}_2$ и $\text{M}(\text{Dabnag})\text{Cl}_2$, рассчитаны их условные константы устойчивости.

Ключевые слова: комплексообразование, константа устойчивости, диметиламинобензальамино- и нитроаминогуанизоны.

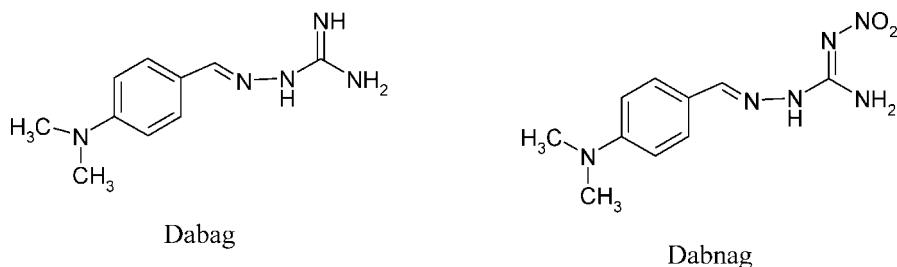
Известно, что полная информация о комплексообразовании в системе соль металла (MCl_2) — лиганд (L) — растворитель может быть получена на основании совокупности данных о комплексообразовании в растворе без препаративного выделения комплексных соединений, а также при изучении координационных соединений, полученных в твердом виде. Поскольку не во всех случаях в растворе и в кристаллическом состоянии образуются комплексы одного и того же состава, целесообразно для большей достоверности результатов осуществлять комплексное исследование. Так, нами ранее были синтезированы комплексы кобальта (II), никеля (II), меди (II) с Dabag [1] и Dabnag [2], получена их физико-химическая характеристика.

Целью настоящей работы явилось изучение комплексообразования указанных лигандов с хлоридами кобальта, никеля, меди в спиртовом растворе (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) методом спектрофотометрии. В задачу также входило определить состав и устойчивость комплексов существующих в растворе и сравнить с данными, характеризующими кристаллические комплексы.

Объекты и методы исследования

В работе использовали CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 марки "чда", Dabag и Dabnag, полученные по методикам, описанным в работах [1,2]:

В качестве растворителей использовали этанол и метанол марки "чда", в которых хорошо растворимы исходные компоненты.



Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометрах "SPECORD UV VIS" и СФ-26 при температуре $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

Предварительно были сняты спектры поглощения растворов исходных солей металлов, Dabag, Dabnag и их смесей в различных мольных соотношениях и выявлена разница между оптической плотностью (A) смеси и суммарной оптической плотностью компонентов, свидетельствующая об образовании комплексов в растворе. Для определения состава и константы образования координационных соединений устанавливали зависимость оптической плотности от концентрации лиганда при постоянной концентрации соли металла и фиксированной длине волны.

Таким образом было изучено шесть систем: CoCl_2 – Dabag – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (I); NiCl_2 – Dabag – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II); CuCl_2 – Dabag – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (III); CoCl_2 – Dabnag – CH_3OH (IV); NiCl_2 – Dabnag – CH_3OH (V); CuCl_2 – Dabnag – CH_3OH (VI).

Измерения проводили после наступления равновесного состояния, через 3–4 суток.

Полученные результаты изображали в виде диаграмм в координатах $\Delta A - C_L/C_{MC_L}$. Соответствующие кривые насыщения для исследуемых систем представлены на рис. 1.2. Их плавный характер указывает на образование малопрочных или близких по оптическим свойствам комплексов и не позволяет непосредственно из кривой определить их состав.

Процесс комплексообразования в изученных системах может быть представлен общей схемой:



Значения равновесных концентраций соли металла, лиганда и комплексов в указанном уравнении выражали через величины оптической плотности. Для определения состава комплексов (n) использовали метод сдвига равновесия с построением графической зависимости, приведенной на рис. 3 [3]. При её построении вместо равновесной использовали исходную концентрацию лиганда, так как в изученных сериях растворов постоянная концентрация металла мала, а лиганда в несколько раз её превышает. Из рисунка 2 видно, что тангенс угла наклона полученных прямых соответствует значению n и равен двум для комплексов с $Dabag$ и одному — с $Dabnag$.

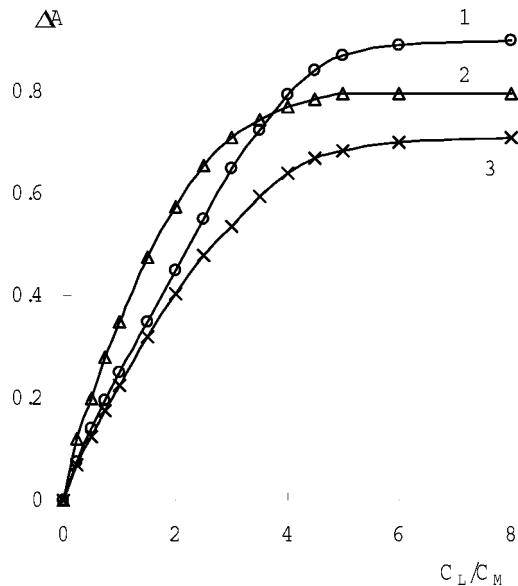


Рис. 1. Кривые насыщения систем 1–I, 2–II, 3–III

С учетом полученных значений n был проведен расчет равновесных концентраций всех компонентов и определены константы устойчивости комплексов [4]. Данные приведены в таблицах 1,2.

Итак, в результате исследования было установлено, что в системах I–III образуются комплексы состава $\text{M}(\text{Dabag})_2\text{Cl}_2$ с $\lg K_{\text{уст}} \approx 8–9$, а в IV–VI — $\text{M}(\text{Dabnag})\text{Cl}_2$ с $\lg K_{\text{уст}} \approx 2–3$, что соответствует образованию малоустойчивых комплексов [5], состав которых не меняется в ряду рассматриваемых ионов металлов и зависит от природы лиганда. Более того, введение нитрогруппы в молекулу Dabag приводит не только к изменению состава, но также оказывается и на устойчивости комплексов.

Таблица 1
Данные для расчета условных констант устойчивости комплексов
в системах I–III

Система	C _M :C _L	[ML _n]·10 ⁵ , моль/л	[M]·10 ⁵ , моль/л	[L]·10 ⁵ , моль/л	lgK _{уст}
CoCl ₂ ·6H ₂ O-Dabag-C ₂ H ₅ OH, pH=7, $\lambda=390$ нм, $A_{\text{max}}=0.85$ $C_M=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л	1:0.5 1:1 1:1.5 1:2 1:2.5 1:3 1:3.5 1:4 1:6	0.96 2.41 3.47 4.72 5.59 5.98 7.04 7.61 7.91	7.04 5.59 4.53 3.28 2.41 2.02 0.96 0.39 0.1	2.08 3.18 5.06 6.56 8.82 12.04 13.92 16.78 32.2	8.52 8.61 8.54 8.56 8.58 8.33 8.62 8.54 8.64
					$\lg K_{\text{уст}}=8.51 \pm 0.14$

Окончание таблицы 1

Система	$C_M:C_L$	$[ML_n] \cdot 10^5$, моль/л	$[M] \cdot 10^5$, моль/л	$[L] \cdot 10^5$, моль/л	$\lg K_{yct}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Dabag}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{pH}=7$, $\lambda=410$ нм, $A_{max}=0.93$ $C_M=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	1:0.5	2.24	7.83	0.67	9.91
	1:1	4.93	5.14	0.23	9.43
	1:1.5	6.77	3.32	1.63	9.82
	1:2	8.24	1.87	3.65	9.51
	1:2.5	8.78	1.35	7.61	9.18
	1:3	9.33	0.77	11.42	9.23
	1:3.5	9.62	0.46	15.83	8.98
	1:4	9.71	0.32	20.67	8.85
	1:6	9.95	0.18	40.28	8.78
					$\lg K_{yct}=9.29 \pm 0.07$
$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Dabag}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{pH}=7$, $\lambda=390$ нм, $A_{max}=0.77$ $C_M=8 \cdot 10^{-4}$ моль/л	1:0.5	1.42	6.68	1.24	9.21
	1:1	3.35	5.73	1.48	9.35
	1:1.5	4.62	3.41	2.85	9.28
	1:2	5.67	2.46	4.83	9.00
	1:2.5	6.38	1.72	7.43	9.14
	1:3	6.81	1.28	10.48	9.23
	1:3.5	7.69	0.46	12.83	9.11
	1:4	7.69	0.46	16.82	9.03
	1:6	8.01	0.34	32.03	9.31
					$\lg K_{yct}=9.18 \pm 0.01$

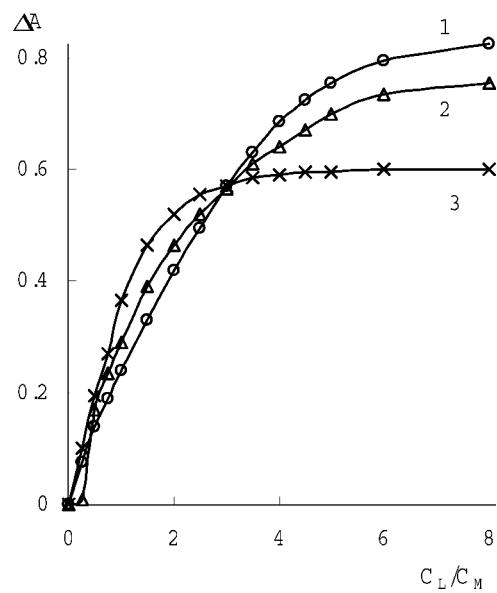


Рис.2. Кривые насыщения систем: 1—V, 2—IV, 3—VI

Комплексообразование Co(II), Ni(II), Cu(II) с производными гуанизона

Таблица 2

**Данные для расчета условных констант устойчивости комплексов
в системах IV–VI**

Система	C _M :C _L	[ML _n]·10 ⁶ , моль/л	[M]·10 ⁶ , моль/л	[L]·10 ⁶ , моль/л	lgK _{уст}
CoCl ₂ ·6H ₂ O-Dabnag- C ₂ H ₅ OH, pH=7, λ=370 нм, A _{max} =0.78 C _M =8·10 ⁻⁵ моль/л	1:0.5	0.03	7.97	3.96	2.74
	1:1	0.04	7.95	7.95	2.86
	1:1.5	0.05	7.94	11.94	2.76
	1:2	0.06	7.93	15.94	2.70
	1:2.5	0.06	7.93	19.93	2.64
	1:3	0.07	7.92	23.92	2.68
	1:3.5	0.08	7.91	27.91	2.64
	1:4	0.08	7.91	31.91	2.83
	1:6	0.10	7.89	47.89	2.71
					lgK _{уст} =2.73 ±0.06
NiCl ₂ ·6H ₂ O-Dabnag- C ₂ H ₅ OH, pH=7, λ=370 нм, A _{max} =0.83 C _M =8·10 ⁻⁵ моль/л	1:0.5	0.03	7.97	3.97	2.76
	1:1	0.04	7.96	7.96	2.73
	1:1.5	0.05	7.95	11.95	2.72
	1:2	0.06	7.94	15.94	2.67
	1:2.5	0.07	7.93	19.93	2.64
	1:3	0.08	7.92	23.92	2.75
	1:3.5	0.09	7.91	27.91	2.62
	1:4	0.10	7.90	31.90	2.60
	1:6	0.11	7.89	47.89	2.77
					lgK _{уст} =2.69 ±0.09
CuCl ₂ ·6H ₂ O-Dabnag- C ₂ H ₅ OH, pH=7, λ=370 нм, A _{max} =1.07 C _M =8·10 ⁻⁵ моль/л	1:0.5	0.06	7.93	3.93	2.83
	1:1	0.08	7.91	7.91	2.79
	1:1.5	0.09	7.90	11.90	2.83
	1:2	0.10	7.89	15.89	2.76
	1:2.5	0.11	7.88	19.89	2.79
	1:3	0.11	7.88	23.88	2.82
	1:3.5	0.11	7.88	17.88	2.78
	1:4	0.12	7.88	31.88	2.81
	1:6	0.12	7.88	47.88	2.80
					lgK _{уст} =2.80 ±0.11

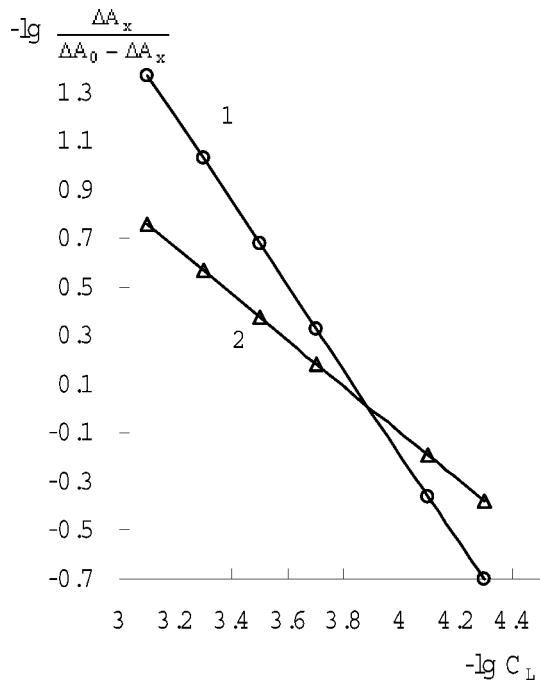


Рис. 3. Определение состава комплексов: 1) систем I-III; 2) систем IV-VI

Следует отметить, что ранее в твёрдом виде были получены комплексы такого же состава для кобальта и никеля [1,2]. Комплекс меди с Dabag выделить не удалось, видимо из-за низкой устойчивости.

Литература

1. Дорохтей И. Л., Сейфуллина И. И., Зубков С. В., Мазена А. В. Координация и превращение салицилаль- и диметиламинобензальминогуанизонов в комплексах кобальта(II), никеля(II) // Вестник Одесского национального университета. — 2003. — Т. 8. — № 8. — С. 138–146.
2. Сейфуллина И. И., Дорохтей И. Л., Зубков С. В. Металлхелаты кобальта(II), никеля(II), меди(II) с салицилаль- и диметиламинобензальнитроаминогуанизонами // Укр. химический журнал. — 2004. — Т. 70. — № 3. — С. 21–25.
3. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія. Практикум: Підручник. — К.: Вида-видично поліграфічний центр "Київський університет", 2002. — 332 с.
4. Булатов М. И., Калинкин Н. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
5. Скопенко В. В., Савранский Л. И. Координаційна хімія: Підручник. — К.: Либідь, 1997. — 336 с.

I. Л. Дорохтей, І. Й. Сейфулліна

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

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Co(II), Ni(II), Cu(II) З ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬАМИНО(НІТРОАМИНО)-ГУАНІЗОНАМИ В СПИРТАХ

Резюме

Спектрофотометричним методом вивчено комплексоутворення CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 з диметиламінобензальаміно (Dabag)- і диметиламінобензальнітроаміно (Dabnag)-гуанізонами. Встановлено утворення в розчинах комплексів складу $\text{M}(\text{Dabag})_2 \text{Cl}_2$ і $\text{M}(\text{Dabnag})\text{Cl}_2$, розраховані їх умовні константи стійкості.

Ключові слова: комплексоутворення, диметиламінобензальаміно - і нітроаміногуанізони, константи стійкості.

I. L. Dorohtey, I. I. Seifullina

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

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEXATION OF Co(II),
Ni(II), Cu(II) WITH DIMETHYLAMINOBENZAL-
AMINO(NITROAMINO)-GUANIZONES IN ALCOHOLE**

Summary

The complexation of Co(II), Ni(II), Cu(II) with dimethylaminobenzalaminino(Dabag)- and dimethylaminobenzalnitroamino(Dabnag)-gyanizones was investigated in alcohol using spectrophotometrical method. The formation of complexes of composition $\text{M}(\text{Dabag})_2 \text{Cl}_2$ и $\text{M}(\text{Dabnag})\text{Cl}_2$ in solutions was established and their stability constants were calculated.

Keywords: complexation, dimethylaminobenzalaminino- and nitroaminogyanizon, stability constant.

УДК 546.766:544.723.2.023.2.001.57

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко, Т. М. ЩербаковаОдесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
СОРБЦІИ КОМПЛЕКСА ХРОМА (VI)
С 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ НА КАТИОНІТЕ КУ-2-8**

Методом математического моделирования изучено влияние коэффициента продольной диффузии на процесс сорбционного извлечения комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом неподвижным слоем катионита КУ-2-8. Показана принципиальная возможность использования модели идеального вытеснения для изучаемого процесса сорбции.

Ключевые слова: хром (VI), дифенилкарбазид, сорбция, коэффициент диффузии, моделирование.

В настоящее время в различных областях науки и техники широко используется процессы ионного обмена. Например, в аналитической химии методы ионного обмена используются для извлечения различных соединений из растворов, в частности в процессах предварительного концентрирования с последующим определением различных веществ. Для изучения этих процессов обычно исследуется механизм явления, кинетика и динамика извлечения вещества из раствора.

Указанные исследования отличаются существенной трудоёмкостью, что определяется большой продолжительностью отдельных экспериментов. Для получения практически значимых результатов с минимальными временными затратами, можно использовать метод математического моделирования.

Цель настоящей работы — методом математического моделирования изучить влияние коэффициента продольной диффузии на процесс сорбционного извлечения комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом (ДФК) неподвижным слоем катионита КУ-2-8.

В работе [1] нами изучено влияние гидродинамических и массообменных характеристик на процесс сорбционного извлечения комплекса Cr(VI) с ДФК в динамическом режиме. В указанной работе найдена полукритериальная зависимость гидравлического сопротивления слоя катионита КУ-2-8 и критерия Кирпичёва от гидродинамического критерия Рейнольдса.

При изучении динамики сорбции комплекса ДФК-Cr(VI) в неподвижном слое сорбента КУ-2-8 нами отмечено [2], что остаточная концентрация комплекса Cr(VI) на выходе из слоя была меньше входной концентрации. Однако, при увеличении скорости пропускания исследуемого раствора через слой сорбента последняя увеличивалась. После

обработки экспериментальных данных получена графическая зависимость $C_{\text{ост}} = f(V_{\text{лин}})$ (рис. 1), где $V_{\text{лин}}$ — линейная скорость прохождения раствора комплекса ДФК-Cr(VI) через неподвижный слой сорбента КУ-2-8, м/с; $C_{\text{ост}}$ — остаточная концентрация комплекса после прохождения через колонку, мг/л; $d_{\text{кол}}$ — диаметр сорбционной колонки, мм; m_c — масса навески сорбента, г; t — температура опыта, °C; d_3 — диаметр зерна сорбента, мм.

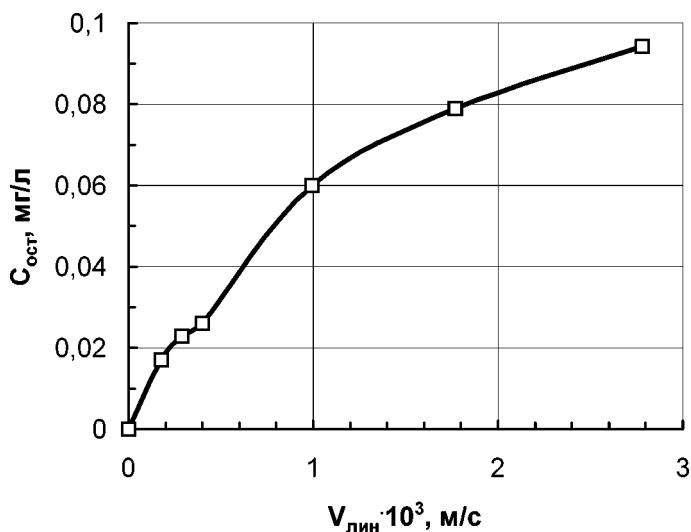


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации комплекса Cr(VI)-ДФК от линейной скорости прохождения раствора комплекса через слой катионита КУ-2-8 ($d_{\text{кол}} = 10$ мм, $m_c = 0,5$ г, $C_{\text{вх}} = 0,1$ мг/л, $t = 18^\circ\text{C}$, $d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм).

Уравнение аппроксимации полученной кривой выведено при помощи программы «TABLE CURVEI» и имеет следующий вид:

$$y = a + b \cdot e^{-x},$$

где $a = 0,0973$; $b = -0,0991$. Коэффициент регрессии (r^2) равен 0,99, что говорит о высокой точности аппроксимации.

При анализе полученной кривой, представляется возможным выделить некую, назовём её критической, скорость ($V_{\text{кр}} = 3,8 \cdot 10^{-3}$ м/с), выше которой происходит выравнивание остаточной и начальной концентрации комплекса Cr(VI). Это означает, что при $V_{\text{лин}} \geq V_{\text{кр}}$ процесс сорбции будет происходить во всём слое катионита. С учетом предложенного нами ранее механизма сорбции комплекса поверхностью сорбента [2], можно сделать следующее предположение. После наступления критической скорости по всему слою сорбента реализуется процесс образования только монослоя, вследствие электростатического притяжения положительно заряженной части комплекса отрицательной поверхностью сорбента, а также за счёт гидрофобных взаимодействий между ароматическими фрагментами молекул комплекса и ор-

ганическими радикалами матрицы КУ-2-8. При этом образование неустойчивых полислоёв, которые формируются только за счёт гидрофобных взаимодействий, невозможно. По всей вероятности это связано с тем, что при определённом значении линейной скорости движения раствора по слою сорбента, полислои «смываются» потоком жидкости.

При линейных скоростях пропускания раствора выше V_{kp} становится возможным использование классических приёмов математического моделирования процессов сорбции в неподвижных слоях сорбента.

Авторами работ [3, 4] при изучении диффузионных процессов в ходе массообмена в слоях ионитов установлено, что совместное влияние продольной и внешней диффузии на динамику сорбции может быть учтено эффективным коэффициентом массопереноса. Определение этого коэффициента выполнено нами в работе [5], в которой изучена кинетика процесса сорбции комплекса Cr(VI)-ДФК на катионите КУ-2-8, при вариации исходной концентрации комплекса и массы сорбента, с учётом гидродинамических условий эксперимента.

Для математического описания динамических процессов, которые протекают в слое катионита КУ-2-8 во внутридиффузионной и внешнедиффузионной областях, может быть использована следующая знавковая модель [6, 7], включающая:

- уравнение материального баланса с использованием коэффициента продольной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

- уравнение кинетики сорбции

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \beta(C - C^*) \quad (2)$$

- уравнение изотермы сорбции

$$\bar{C} = \frac{C^*}{\alpha + bC^*} \quad (3)$$

Начальные и граничные условия, необходимые для решения системы уравнений (1)–(3) следующие:

$$\left. \begin{array}{l} \tau = 0 : \quad C = C_0; \quad \bar{C} = 0 \\ x = 0 : \quad C = C_0 \\ x = \infty : \quad C = 0 \end{array} \right\} \quad (4)$$

где С — концентрация комплекса ДФК-Cr(VI) в растворе;

\bar{C} — концентрация комплекса ДФК-Cr(VI) в зерне катионита КУ-2-8;

C^* — равновесная концентрация комплекса ДФК-Cr(VI) на границе зерно катионита — раствор;

 C_0 — начальная концентрация комплекса ДФК-Cr(VI) в растворе;

 D_L — коэффициент продольной диффузии;

 τ — время;

 ω — скорость потока жидкой фазы;

 x — координата;

 β — коэффициент массопереноса;

 a, b — константы, определяемые экспериментально.

Решение системы уравнений (1)–(3) с учётом начальных и граничных условий (4) выполнено с использованием неявной разностной схемы [8].

Используемая структурная схема алгоритма решения уравнений (1)–(4) представлена в работе [6].

На рис. 2 приведены результаты расчёта динамики процесса сорбции комплекса ДФК-Cr(VI) слоем катионита КУ-2-8 при линейной скорости раствора $V_{\text{лин}} = V_{\text{кр}}$. Из полученной зависимости видно, что полное выравнивание остаточной концентрации до значения на входе в слой сорбента (C_{bx}) при критической скорости пропускания раствора комплекса, равной $2,78 \cdot 10^{-3}$ м/с, происходит за 7607 с (≈ 2 ч). Однако, следует отметить, что достижение остаточной концентрации комплекса Cr(VI)-ДФК, которое равно $1/2C_{\text{bx}}$, происходит всего за ≈ 65 с.

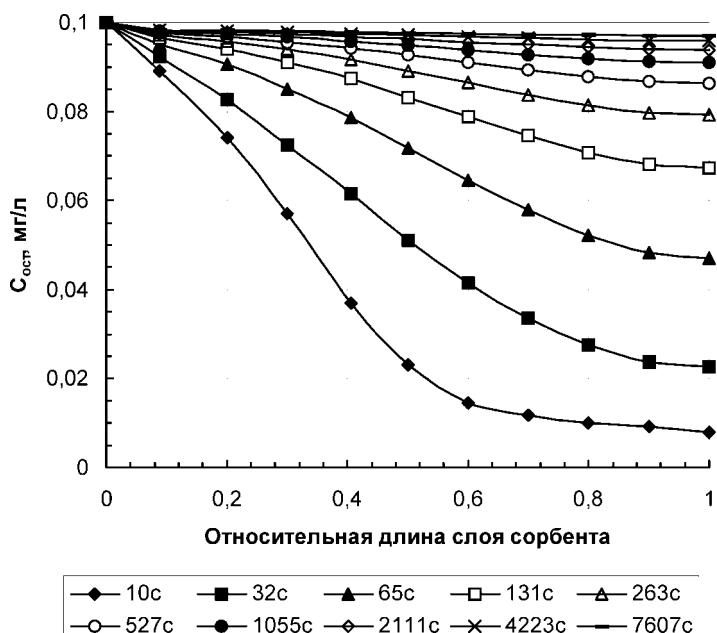


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации в различные моменты времени от относительной длины (l/L) слоя сорбента; l — длина слоя сорбента, соответствующая прохождению потока жидкости на определённый момент времени, м;
 L — общая длина слоя сорбента, м.

Для выяснения влияния коэффициента продольной диффузии (D_L) на характер изучаемого процесса были проведены расчёты динамики сорбции при вариации этого коэффициента на $\pm 10\div 20\%$ от истинного значения, обозначенный нами как D . Результаты расчётов показали, что относительное время процесса сорбции $\tau_{\text{выр}}/\tau_{\text{выр.кп}}$ ($\tau_{\text{выр.}}$ и $\tau_{\text{выр.кп}}$ — это время выравнивания концентрации комплекса Cr(VI)-ДФК на выходе из слоя сорбента с входной концентрацией при $V_{\text{лин}} < V_{\text{кр}}$ и $V_{\text{лин}} = V_{\text{кр}}$, соответственно), при указанной вариации относительного коэффициента диффузии (D/D_L), изменялось в пределах $0,924\div 1,091$. Как следует из полученных данных, влияние коэффициента продольной диффузии на время изучаемого процесса сорбции незначительно. Эти данные хорошо коррелируются с результатами, полученными в работах [7, 8].

В работе [8] проводились исследования скорости адсорбции на мелкодисперсном углеродном сорбенте марки ОУ-Б от скорости массопередачи адсорбтива к внешней поверхности сорбента. Авторами работы были оценены значения числа Био, влияние массопередачи на процесс адсорбции, а также других параметров, влияющих на изучаемый процесс. Сделан вывод о том, что диффузионный коэффициент не может оказывать сколь-нибудь значительного влияния на процесс адсорбции на мелкодисперсных сорбентах.

В соответствии с данными работы [7], роль продольной диффузии в формировании фронтов сорбции должна учитываться при математическом моделировании, если выполняется условие:

$$\omega \cdot d_3 \ll 10^{-4},$$

где ω — линейная скорость движения жидкой фазы, см/с;

d_3 — диаметр зерна сорбента, см.

В нашем случае $\omega \cdot d_3 = 0,83 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, при математическом моделировании процесса сорбции комплекса Cr(VI)-ДФК через неподвижный слой сорбента КУ-2-8 коэффициент продольной диффузии влияет не существенно, что позволяет использовать математическую модель идеального вытеснения.

Литература

1. Чеботарев О. М., Щербакова Т. М., Гузенко О. М. Гідродинамічні та масообмінні характеристики процесу сорбції комплексу хрому (VI) з дифенілкарбазидом катіонітом КУ-2-8 // Вісник ОНУ, 2000. — Т. 5, № 2. — Серія "Хімія". — С. 45–50.
2. Чеботарёв 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.
3. Азизова З., Абаталиев Ф. Б., Ризаев Н. У., Юсипов И. М. К математическому моделированию процессов массопередачи при ионообменной сорбции // Теор. основы хим. технологии. — 1973. — Т. 7, № 6. — С. 842–846.
4. Слинико М. Г. Моделирование химических реакторов. — Новосибирск: Наука, 1968. — 95 с.

5. Чеботарев О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М. Вивчення кінетики сорбції комплексу дифенілкарбазонату хрому (ІІІ) на катіоніті КУ-2-8 // Вісник ОНУ, 2002. — Т. 6, № 7–8. — Серія "Хімія". — С. 73–78.
6. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. — Л.: Химия, 1982. — 416 с.
7. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В., Галкина Н. К., Комарова И. В., Никашина В. А. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. — М.: Наука, 1972. — 172 с.
8. Федоров А. Я., Фатеева В. П., Литвак Г. Е., Володин Н. И., Холпанов Л. П. Математическое моделирование процесса адсорбции на мелкодисперсных сорбентах // Теор. основы хим. технологии. — 1990. — Т. 24, № 1 — С. 123–127.

О. М. Чеботарев, О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова

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

**МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ
КОМПЛЕКСУ ХРОМУ (VI) З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ
КАТИОНІТОМ КУ-2-8**

Резюме

Методом математичного моделювання вивчено вплив коефіцієнту поздовжньої дифузії на процес сорбційного вилучення комплексу хрому (VI) з 1,5-дифенілкарбазидом нерухомим шаром катіоніту КУ-2-8. Показано принципову можливість використання моделі ідеального витиснення для досліджуваного процесу сорбції.

Ключові слова: хром (VI), дифенілкарбазид, сорбція, коефіцієнт дифузії, моделювання.

A. N. Chebotaryov, H. M. Guzenko, T. M. Scherbacova

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

**SIMULATION OF DYNAMIC PROCESS OF SORPTION OF A
COMPLEX CHROMIUM (VI) WITH 1,5-DIPHENYLCARBAZIDE BY
CATION EXCHANGE RESIN KU-2-8**

Summary

The method of mathematical modelling studies influencing of longitudinal diffusion on process sorbate withdrawals of a complex of a chromium (VI) with 1,5-diphenylcarbazide by a fixed layer of cation exchange resin KU-2-8. The principled possibility of using of model of theoretical replacement for studied process of sorption is rotined.

Keywords: chromium (VI), diphenylcarbazide, sorption, diffusion coefficient, simulation.

УДК 622.78:539.2:549

О. М. Швець, А. Г. Волощук

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
кафедра фізичної і аналітичної хімії та екології хімічних виробництв
Копцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ХІМІЧНИЙ СКЛАД, СТРУКТУРУ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

Досліджено вплив температури на хімічний склад, структуру і адсорбційні властивості природного мінералу базальтового туфу. Показано, що базальтовий туф містить компоненти цеолітової породи і володіє високою термічною стійкістю. Термообробка зразків базальтового туфу в інтервалі температур 105–750 °C практично не змінює хімічного складу і структури мінералу, проте впливає на його адсорбційні властивості. Встановлено, що пониження адсорбційної здатності дисперсних зразків пов'язано із зменшенням їх питомої поверхні.

Ключові слова: базальтовий туф, природний мінеральний сорбент, термообробка, адсорбція, питома поверхня

Природні мінерали (цеоліти, бентоніти, сапоніти) завдяки своїм унікальним адсорбційним, іонообмінним, каталітичним і фільтрувальним властивостям широко використовуються в природоохоронних технологіях [1,2].

Базальтові туфи — порівняно мало вивчені породи вулканічного походження, які містять 40–50 % мінералів цеолітової структури. Розвідані поклади туфів на Україні перевищують 1 млрд. тон.

Із опублікованих літературних даних [3–7] слідує, що базальтові туфи за хімічним складом, структурою і властивостями є унікальною природною сировиною, яка може бути використана у різних галузях людської діяльності.

В даній роботі викладено результати лабораторних досліджень, які відображають вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу.

Матеріали та методи дослідження

Мінералогічний аналіз [5] показав, що до складу цеолітовмісних базальтових туфів, розвіданих родовищ Рівненської області, входить (35–40)% цеолітовмісної породи (клиноптилоліт і морденіт), (30–40)% монтморилоніту, (10–15)% польового шпату, (5–8)% кремнезему та (3–5)% гематиту. Туфи даного родовища представляють висококремнисті мінерали ($Si/AI = 4,2 - 5,3$) із підвищеним вмістом феруму (10–12%) (табл. 1), що зумовлює їх червоно-бурий колір.

Таблиця 1

Хімічний склад туфів (%)

Основні компоненти	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Кар'єр с. Полиці	67,25	1,98	12,92	11,96	0,17	7,00	2,79	4,87	1,48	0,14	0,30
Кар'єр с. Берес-товорець	66,22	1,34	10,73	10,61	0,09	3,74	1,67	0,59	2,43	0,21	0,43

Крім макрокомпонентів (Si, Al, Fe, Mg) базальтові туфи містять біогенні елементи (Na, Ca, K), а також, у незначних кількостях (< 0,1%), мікроелементи (Zn, Co, Cu). Високотоксичні елементи (Pb, Cr, As) відсутні. Загальний гамма-фон становить, у середньому, 10 мкР/год.

Глибина залягання туфів, як правило, складає 100–150 м і тільки на території декількох районів Рівненської області вони виходять на домезозойський зразок із глибиною залягання 5–50 м. Потужність відкладів 80–105 м.

Після механічного подрібнення зразки туфу розмелювали на установці струминного помелу УСМ-200. В дослідах використовували порошок з діаметром зерна 0,08 ± 0,09 мкм.

Вміст силіцію, алюмінію, феруму, кальцію та магнію визначали методами хімічного аналізу згідно методик [8], вміст калію і натрію — методами полуменевої фотометрії [9]. Для визначення мікро компонентів (Cu, Zn, Pb, As) застосували атомно-абсорбційну спектроскопію з електротермічною атомізацією проби [10].

Термічну обробку зразків базальтового туфу проводили у муфельній печі протягом 4 год. Попередніми дослідженнями було встановлено, що за такий час досягається стало значення маси зразків.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці УРС-70, при розшифровці дифрактограм керувалися рекомендаціями [11].

Для дослідження адсорбційних властивостей зразків базальтового туфу використовували водні розчини барвника метиленового блакитного [12]. Адсорбцію проводили в статичному режимі, при співвідношенні "адсорбент : розчин адсорбата" = 1 : 100". Ступінь адсорбції (α , %) та величину адсорбції (Γ , моль/г) визначали за зміною оптичної густини водних розчинів барвника [13].

Представлені в таблицях та на графіках експериментальні дані представляють собою середньостатистичне значення як мінімум із трьох вимірювань.

Результати дослідження

Відомо, що термічна обробка природних мінералів суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, що в кінцевому результаті відобра-

жається на адсорбційних та каталітических властивостях. Так в роботі [14] показано, що в процесі термічної обробки природного морденіта відбувається термогідроліз алюмокисневих тетраедрів, в результаті чого ступінь деалюмінівування мінералу знижується на 33%. Автори [15] на кривих диференційно-термічного аналізу цеолітової породи виявили два ендоефекти при 250 і 540 °C які, пов'язують з процесом дегідратації мінералу.

Багіров і Григорян [16] встановили, що прокалювання цеолітової породи в інтервалі температур 150–300 °C підвищує їх адсорбційну здатність по відношенню до парів води.

Результати, які відображають вплив температури прожарювання на втрату маси зразків базальтового туфу (родовище "Полоцьке-2"), представлені на рис. 1.

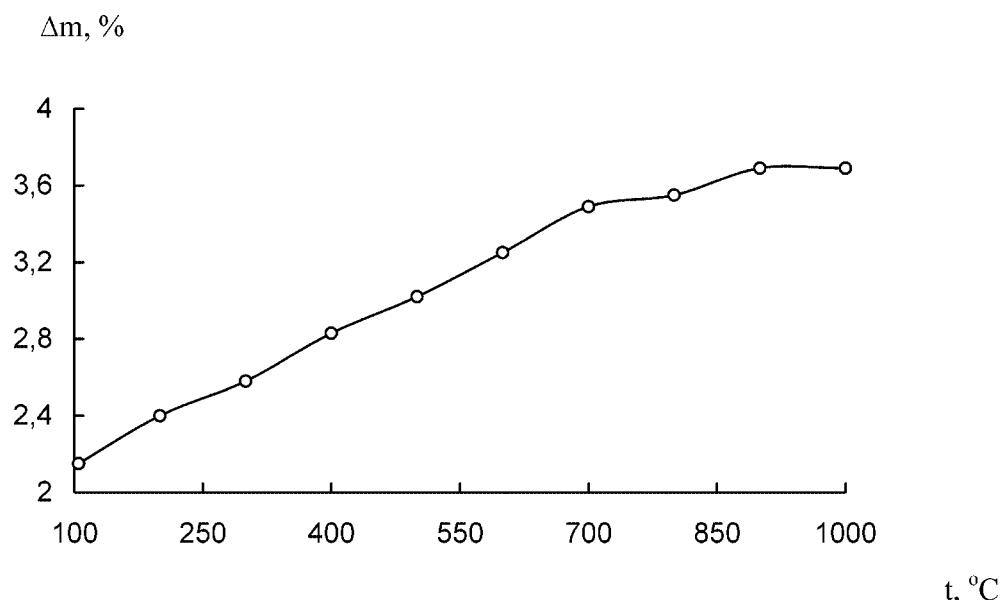


Рис. 1. Вплив температури прожарювання зразків базальтового туфу на втрату маси

Як видно із експериментальних даних (рис. 1.), в інтервалі 105 °C – 750 °C коефіцієнт втрати маси (Δm) зростає від 2,15 до 3,52%. Подальше підвищення температури, практично не викликає зміни маси зразків базальтового туфу. Незначна втрата маси при прожарюванні є характерною для цеолітових порід і зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води [17]. Крім цього, на підставі одержаних результатів можна говорити, що до складу досліджуваного базальтового туфу не входять сполуки, які б розкладалися в даному інтервалі температур з виділенням газоподібних продуктів.

Результати хімічного аналізу зразків базальтового туфу, прокалених при різних температурах, представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

**Результати хімічного аналізу базальтового туфу
родовища "Полоцьке-ІІ"**

Елемент	Вміст, г/кг	Оксиди	Масова частка оксидів, (%)	
			t = 105 °C	t = 750 °C
Силіцій	319,38	SiO ₂	68,44	75,25
Алюміній	46,15	Al ₂ O ₃	12,82	13,28
Ферум	70,95	Fe ₂ O ₃	10,14	12,50
Магній	30,15	MgO	5,02	6,20
Калій	8,79	K ₂ O	1,06	1,14
Натрій	6,97	Na ₂ O	0,94	1,07
Кальцій	3,29	CaO	0,46	0,52
Цинк	1,29	ZnO	0,16	0,19

Із результатів хімічного аналізу слідує, що зразки, які пройшли термічну обробку характеризуються підвищеним вмістом всіх визначуваних елементів. Дане підвищення коливається в межах 3,4–3,8 % і практично, співпадає із значенням коефіцієнта втрати маси базальтового туфу при його прожарюванні за температури 750 °C (рис. 1). Таким чином, результати аналізу (табл. 1) підтверджують зроблений вище висновок про те, що втрата маси базальтового туфу, при прожарюванні, зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води.

Проведений нами рентгеноструктурний аналіз виявив у базальтовому туфі такі фази як SiO₂ — у вигляді α-кварцу (параметри гратки: a — 4,91; c — 5,40; c/a — 1,10), Fe₂O₃ — у вигляді гематиту (параметри гратки: a — 5,03; c — 13,77; c/a — 2,74), Al₂O₃ — у вигляді корунду (параметри гратки: a — 4,76; c — 13,00; c/a — 2,73) і TiO₂ — у вигляді рутилу (параметри гратки: a — 4,58; c — 2,95; c/a — 0,64).

Разом з тим, в досліджуваних зразках не було виявлено оксидних фаз кальцію, магнію, натрію і калію. По всій імовірності дані елементи входять до складу базальтового туфу у вигляді більш складних хімічних сполук, наприклад, силікатів та алюмосилікатів [18].

Ефективним та інформативним методом, який дозволяє відслідкувати вплив термічної обробки на поверхневі властивості природних мінеральних сорбентів, є адсорбція барвників із водних розчинів [19]. Найчастіше у якості модельного барвника при дослідженні адсорбційних властивостей дисперсних матеріалів використовується метиленовий блакитний [20].

Результати, які відображають кінетику адсорбції метиленового блакитного на зразках базальтового туфу, представлені на рис. 2.

Проведені дослідження показали, що ступінь адсорбції метиленового блакитного зростає з часом і залежить від температури попередньої термообробки базальтового туфу (рис. 2). Крім цього, незалежно від початкової концентрації метиленового блакитного в розчині, величина його адсорбції на зразках, які пройшли термообробку при 250 °C, приблизно в чотири рази більша ніж на зразках, прожарених при 750 °C.

Дана обставина свідчить про домінуючий вплив температури попередньої термообробки базальтового туфу на адсорбцію барвника. Однією із причин цього може бути зменшення питомої поверхні досліджуваних зразків в результаті термообробки. Як показано в роботах [12, 13, 19, 20], за результатами дослідження адсорбції барвників можна оцінити питому поверхню дисперсних матеріалів. У зв'язку з цим нами були побудовані ізотерми адсорбції (рис. 3) і визначені граничні величини адсорбції метиленового блакитного на зразках базальтового туфу.

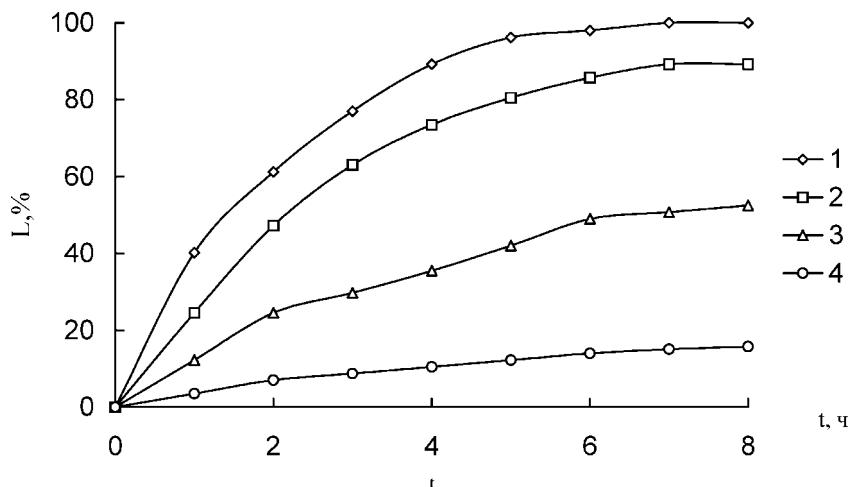


Рис. 2. Кінетика адсорбції метиленового блакитного. Температура попередньої термообробки, °С: 1 — 105; 2 — 250; 3 — 500; 4 — 750.
Концентрація барвника — $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

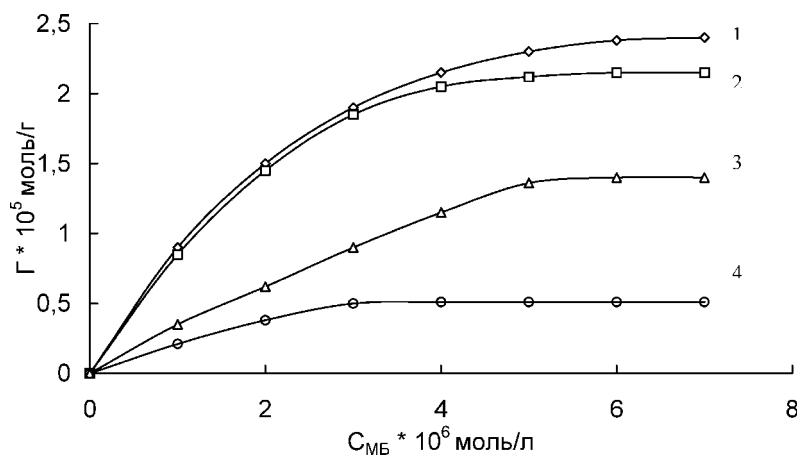


Рис. 3. Ізотерми адсорбції метиленового блакитного на зразках базальтового туфу. Температура попередньої термообробки зразків, °С: 1 — 105; 2 — 250; 3 — 500; 4 — 750. Час адсорбції — 6 год.

Вплив термічної обробки на хімічний склад базальтового туфу

Аналіз залежностей $\Gamma = f(C)$ (рис. 3) вказує на мономолекулярний характер адсорбції барвника, що добре узгоджується із літературними даними [12, 13]. Враховуючи рекомендації [21], на основі визначених граничних величин адсорбції, були розраховані значення питомої поверхні базальтового туфу (табл. 3.).

Таблиця 3.

Вплив температури попередньої термообробки на величину питомої поверхні зразків базальтового туфу

Температура попередньої термообробки, °C	Гранична адсорбція, моль/г	Питома поверхня, м ² /г
105	$2,42 \cdot 10^{-5}$	15,33
250	$2,15 \cdot 10^{-5}$	13,72
500	$1,44 \cdot 10^{-5}$	8,94
750	$0,52 \cdot 10^{-5}$	3,25

Із даних, представлених в табл. 3 слідує, що з підвищеннем температури попередньої термообробки питома поверхня зразків базальтового туфу зменшується. При цьому суттєве зменшення питомої поверхні спостерігається при температурах вищих 250 °C.

Таким чином, проведені дослідження та одержані результати однозначно вказують на те, що вплив термообробки на адсорбційні властивості базальтового туфу проявляється через зміну питомої поверхні зразків. В той же час, хімічний склад і структура туфу в процесі термообробки, практично, не зазнають змін, що свідчить про достатньо високу термічну стабільність досліджуваного мінералу.

Література

1. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
2. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты. — М: Химия, 1985. — 396 с.
3. Тарасевич Ю. И., Руденко Г. Г., Кравченко В. А. Опыт использования цеолитизированного туфа для очистки цветных и среднемутных вод поверхностных водоемов Украины // Хим. и технол. воды. — 1982. — Т. 4, № 2. — С. 169–172.
4. Вереземенко С. І. Еволюція та управління продуктивністю ґрунтів Полісся України. — Луцьк: Надстир'я, 1997. — 312 с.
5. Голяр Н. Г. Туфи: використання в галузях економіки — Рівне, 2002. — 24 с.
6. Левченко В., Мандрила М., Назаренко І. Місцеві цеолітові базальтові туфи і мінеральний обмін тварин // Тваринництво України. — 1997. — № 3. — С. 24–25.
7. Швець О., Волощук А., Мірошниченко М. Шляхи та можливості застосування природних мінеральних сорбентів у вирішенні екологічних проблем. // Матер. міжнарод. наук. конф.: Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних екологічних проблем. — Чернівці, 2002. — С. 185–189.
8. Анализ минерального сырья. — Л.: Госхимиздат, 1956. — 705 с.
9. Арнаутов Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. — Новосибирск, 1990. — 220 с.
10. Кацков Д. А., Орлов К. А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация. — Апатиты, 1990. — 106 с.

11. Бабушкин А. А., Бонкулин П. А., Королев Ф. А. Методы спектрального анализа. — М.: МГУ, 1962. — 509 с.
12. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Климова Г. А. Исследование адсорбции метиленового голубого на слоистых силикатах // Укр. хим. журн. — 1979. — Т. 45, № 5. — С. 420–424.
13. Нечаев Е. А., Смирнова Л. М. Адсорбция метиленового синего на окислах из водных растворов // Коллоид. журн. — 1997. — Т. 39, № 1. — С. 186–189.
14. Баран Б. А., Беленькая И. М., Дубинин М. М. Образование и свойства водородной формы морденита // Изв. АНССР. сер. Хим. — 1973. — № 8. — С. 1702–1706.
15. Биба А. Д., Васильев Н. Г., Бирюк Л. И. Физико-химические исследования сокирницкой цеолитовой породы и продуктов ее термической и кислотной обработки // Хим. технология. — 1989. — № 6. — С. 3–9.
16. Багиров Р. А., Григорян Э. В. Влияние термообработки на сорбцию и структуру природного сорбента // Азерб. хим. журн. — 1975. — № 5. — С. 94–98.
17. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е. Физико-химические свойства природного морденита и возможности его применения для очистки воды // Хим. и технол. Воды. — 2003. — Т. 25, № 2. — С. 158–178.
18. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites / Ed. F. A. Mumpton. — New York: Int. Com. Natural Zeolites, 19993. — 201 p.
19. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на осидах и металлах. — Харьков: Вища школа, 1989. — 144 с.
20. Чиркет Д. Э., Красоткин И. С., Черемисина О. В. Определение поверхности минералов методами сорбции метиленового голубого и тепловой десорбции аргона // Журн. приклад. хим. — 2003. — Т. 76, № 4. — С. 687–689.
21. Еременко Б. В., Баран А. А. Определение удельной поверхности дисперсной фазы лиофобных золей и суспензий методом адсорбции метиленового голубого из раствора // Укр. хим. журнал. — 1969. — Т. 35. № 8. — С. 814–816.

А. Н. Швец, А. Г. Волощук

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
кафедра физической и аналитической химии, экологии химических производств
ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА

Резюме

Исследовано влияние температуры на химический состав, структуру и адсорбционные свойства природного минерала базальтового туфа. Показано, что базальтовый туф содержит компоненты цеолитовой породы и обладает высокой термической устойчивостью. Термообработка образцов базальтового туфа в интервале температур 105–750 °C практически не изменяет химического состава и структуры минерала, однако влияет на его адсорбционные свойства. Установлено, что снижение адсорбционной способности дисперсных образцов базальтового туфа связано с уменьшением их удельной поверхности.

Ключевые слова: базальтовый туф, природный минеральный сорбент, термообработка, адсорбция, удельная поверхность.

A. N. Shvets, A. G. Voloshuk

Chernivtci National University named after Uriy Fedkovich,
Department of Physical and Analytical Chemistry, Ecology of Chemical
Productions
Kocubinskogo Str., 2, 58012 Chernivtci, Ukraine

**THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON CHEMICAL
COMPOUND, STRUCTURE, AND ADSORPTION PROPERTIES OF
BASALTIC TUFA**

Summary

Within the conducted investigation, the impact of temperature on chemical compound, structure, and adsorption properties of basaltic tufa was studied. It was found that basaltic tufa contains components of zeolite rocks and has high heat stability. The heat treatment of basaltic tufa samples in the temperature range of 105–750 °C practically does not change the chemical compound and structure of this mineral. However, it influences its adsorption properties. As it was ascertained, the decrease of adsorption properties in the dispersed basaltic tufa samples is related to the reduction of their specific surface.

Keywords: basaltic tufa, natural mineral sorbent, heat treatment, adsorption, specific surface.

УДК 544.77.022.822

І. Г. Ковзун, І. М. Коваленко, В. А. Прокопенко, І. Т. Проценко
Інститут біоколлоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
03142, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42

ВЯЗКОПЛАСТИЧНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ХЛОРИДНОНАТРИЕВОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ

Исследовано структурообразование суспензий монтмориллонита, гидрослюды, каолинита и донных отложений устья реки Дунай в хлориднонатриевой и морской воде. Обсуждены механизмы структурной организации дисперсных минералов в зависимости от их минералогического состава, условий обработки и минерализации дисперсионной среды.

Ключевые слова: вязкость, глинистые минералы, минерализованная вода, речные и морские отложения.

Введение

Проблема устойчивости донных, береговых, морских, речных и техногенных отложений, содержащих глинистые минералы, а также динамика их изменений под влиянием минерализации воды является актуальной и привлекает внимание исследователей [1–5]. Однако, несмотря на значительные результаты, достигнутые в этой области знания, причины различного поведения глинистых минералов в зависимости от их кристаллохимических особенностей и влияния внешних факторов требуют более детального изучения. Особенно важно поведение техногенных дисперсных пород при контакте с минерализованной водой [1–3], в природной экосистеме река-море в условиях антропогенного влияния [5, 6], при строительстве гидротехнических сооружений [7], например, в регионе Дунайского биосферного заповедника [6].

Поэтому были изучены процессы структурной организации полидисперсных суспензий монтмориллонита, гидрослюды, каолинита и донных отложений протоки реки Дунай (о. Ермаков) под влиянием минерализации воды, переменных и постоянных механических воздействий с целью оценки их роли в устойчивости природных и техногенных экосистем.

Материалы и методы исследования

Использовали очищенные черкасские монтмориллонит и гидрослюду, глуховецкий каолинит и глинисто-песчаные донные отложения протоки реки Дунай (о. Ермаков). Чистоту и качество объектов исследования контролировали рентгенофазовым, дериватографическим и электронно-микроскопическим методами. Для приготовления водных растворов использовали хлорид натрия марки ч. д. а. Для при-

готовления супензий использовали также минерализованную воду пруда-накопителя в г. Кривой Рог и морскую воду.

Исследование структурных изменений в супензиях осуществляли реологическим методом на ротационном вискозиметре "Реотест-2".

Результаты исследования и их анализ

На рис. 1 представлены зависимости эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (P) для водных супензий черкасского монтмориллонита, высущенного при 100°C , а затем выдержанного при комнатной температуре в течение 25 лет (кр. 1), и свежеприготовленного образца (кр. 1'). Условия предварительной подготовки образцов могут существенным образом влиять на вязкость супензий и, следовательно, на прочность межчастичных связей, поскольку вязкость η_0 практически неразрушенной структуры дисперсии свежеприготовленного монтмориллонита (рис. 1, кр. 1') при прочих равных условиях в 2,5–3 раза выше по сравнению с этим показателем для дисперсии высущенного образца (рис. 1, кр. 1). Очевидно, что длительная выдержка высущенного монтмориллонита при комнатной температуре равносечна по характеру поведения супензий высушиванию минерала при 100°C .

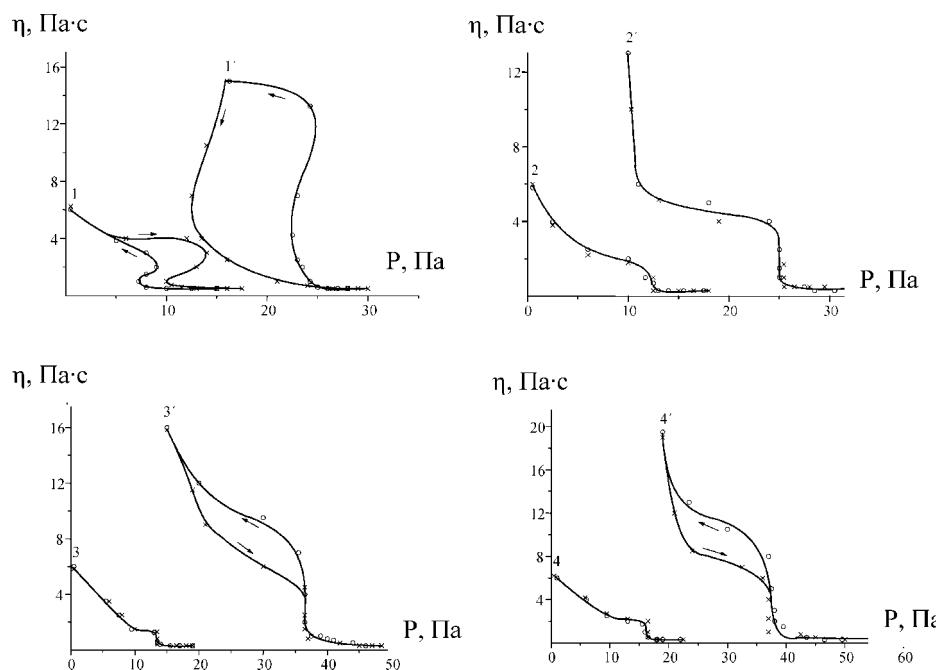


Рис. 1. Зависимости эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (P) для 25%-x (1, 2, 3, 4) супензий черкасского монтмориллонита, высущенного при 100°C и выдержанного 25 лет, и 20%-x (1', 2', 3', 4') свежеприготовленных супензий. Концентрация NaCl в воде ($\text{г}/\text{дм}^3$): 1, 1' — 0; 2, 2' — 2; 3, 3' — 10; 4, 4' — 100. Стрелками показано направление измерений.

Минерализация дисперсионной среды хлоридом натрия резко изменяет характер зависимостей вязкости от напряжения сдвига (рис. 1). При добавлении NaCl к воде в количестве 2 г/дм³ (кр. 2 и 2') исчезают дилатансия (кр. 1') и тиксотропия (кр. 1). В то же время сохраняется переходный характер от вязко-пластичного к аномально-вязкому течению структуры для суспензии свежеприготовленного, в отличие от высушенного монтмориллонита. Такой ход кривых 2 и 2' объясняется тем, что при низких концентрациях NaCl переход кальциевой формы природного монтмориллонита в натриевую в "стесненных" условиях концентрированных суспензий практически не наблюдается. В то же время активируется процесс переосаждения высокодисперсных примесей карбонатов [1–3]. При этом переосаждение карбонатов на поверхности микроагрегатов глинистых частиц способствует их упрочнению. Однако прочность таких поверхностных карбонатных структур и внутренняя прочность микроагрегатов высушенного при 100°C монтмориллонита, обусловленная ещё и цементацией высокодисперсными оксидами железа [8], возрастает настолько, что даже при высоких концентрациях NaCl агрегаты частиц не разрушаются (аналогичный характер кривых 2, 3 и 4 рис. 1). Наоборот, увеличение концентрации NaCl в суспензиях свежеприготовленного монтмориллонита способствует усилению процессов ионного обмена и высвобождению из агрегатов ультрадисперсных натриевых форм монтмориллонита. Это приводит к восстановлению явления дилатансии в условиях переходного (между вязко-пластичным и аномально-вязким) характера течения структуры (рис. 1, кр. 3' и 4').

На рис. 2 представлены данные для 38%-й суспензии гидрослюды, которые указывают на наличие аномалии вязкости, характерной для высококонцентрированных дисперсных систем [9]. На кривых 3, 4, 5 и 6 (рис. 2) имеются области изменения вязкости η , которым соответствуют неоднозначные изменения напряжения сдвига P . Причем эти изменения, согласно [9], объясняются возникновением локального разрыва сплошности в структуре дисперсии.

В зависимости от параметров дисперсии (концентрация твердой фазы, минерализация дисперсионной среды, температура, давление, pH среды и т. п.) ее преобразование может протекать в соответствии и с другими закономерностями [9]. Например, с образованием зоны разрыва, заполненной как отдельными частицами, так и ультрамикроагрегатами, затем множества зон разрыва. Наконец, при достаточно высоких напряжениях сдвига наблюдается распад структуры на слои и агрегаты из более мелких частиц с сохранением внутри микроагрегатов прочных гидрофильных контактов, обусловленных водородными связями. Аналогичным образом протекают процессы, отображенные на кривых 2 и 2' (рис. 2). Указанные закономерности характерны для структур с достаточно высокой концентрацией (33%). И наконец, при понижении концентрации (28%, кр. 1 и 1' рис. 2) наблюдается вязкопластичное течение структуры без аномалий, причем соответствующая этой концентрации динамическая кривая вязкости при постоян-

ной низкой скорости сдвига $\dot{\varepsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$ (кр. 1' рис. 2) изменяется без колебаний. При этом вязкость почти не меняется во времени.

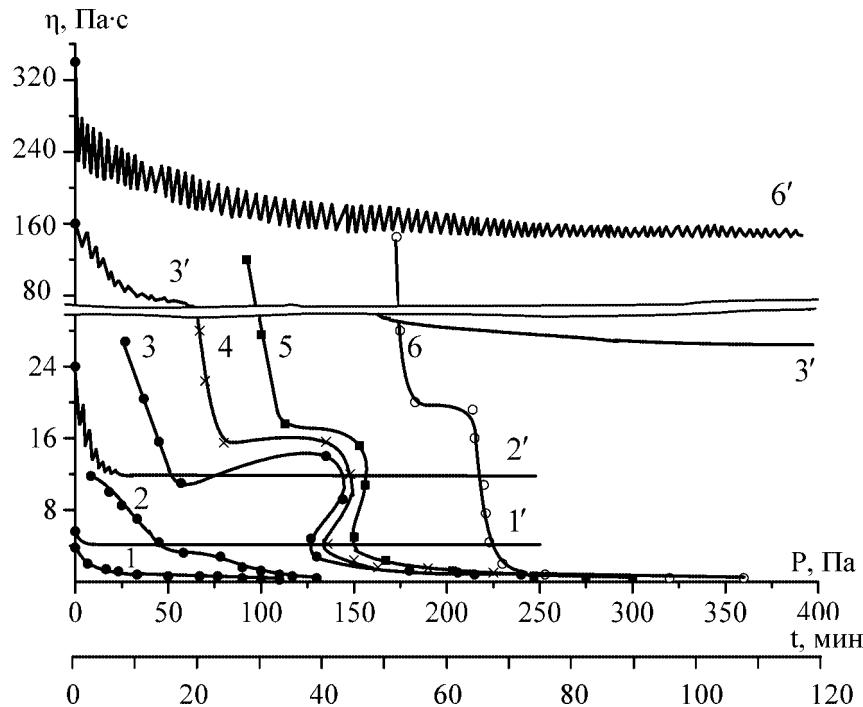


Рис. 2. Зависимости эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (P) для 28%-й (1), 33%-й (2) и 38%-й (3) суспензий черкасской гидрослюды, а также для 38%-й суспензии, приготовленной на воде с концентрацией NaCl (г/дм³): 4 — 10; 5 — 30; 6 — 100; динамика изменения вязкости при скорости сдвига $\dot{\varepsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$ для 28%-й (1'), 33%-й (2') и 38%-й (3') суспензий, а также для 38%-й суспензии, приготовленной на воде с концентрацией NaCl 100 г/дм³ (6').

Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что при высоких концентрациях гидрослюды в водной суспензии на кривых $\eta - P$ наблюдается эффект аномалии вязкости, а при низких статических нагрузках ($\dot{\varepsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$) происходит колебательное разрушение структуры. Причем для гидрослюды вязкость при колебательном процессе может уменьшиться в 2 раза за период в 10–20 минут и до 6 раз за 1,5–2 часа. Увеличение же минерализации воды (кр. 4, 5 и 6 рис. 2) приводит к постепенному вырождению эффекта аномалии вязкости, в то время как колебательный эффект усиливается (сравните кр. 3' и 6').

Такое поведение дисперсии объясняется ростом концентрации дисперсной фазы в воде. Действительно, для 38%-й суспензии, приготовленной на воде и на растворе с концентрацией NaCl 100 г/дм³, во втором случае будем иметь концентрацию твердой фазы по отношению

к чистой воде, близкой к 41%. Поскольку с ростом концентрации твердой фазы колебания усиливаются, то этим можно объяснить разницу между кривыми 3' и 6' рис. 2. Возможно, что здесь играют роль и другие явления, например, осмотические, ионный обмен, однако это требует дополнительных экспериментов.

Переходя к данным, полученным для суспензий каолинита (рис. 3), можно отметить, что их вязкость изменяется без аномалий. Соответственно динамические кривые также изменяются монотонно без колебаний. Причем суспензии, приготовленные на пресной воде, практически в 2 раза снижают свою вязкость при приложении к ним постоянных слабых внешних механических нагрузок за период 3–4 минуты (рис. 3, кр. 1'). Минерализация воды, даже в широком интервале концентраций (до 100 г/дм³) мало влияет на вязкость суспензий, а начальное её снижение при постоянном $\dot{\epsilon}$ не превышает 5% (рис. 3, кр. 2').

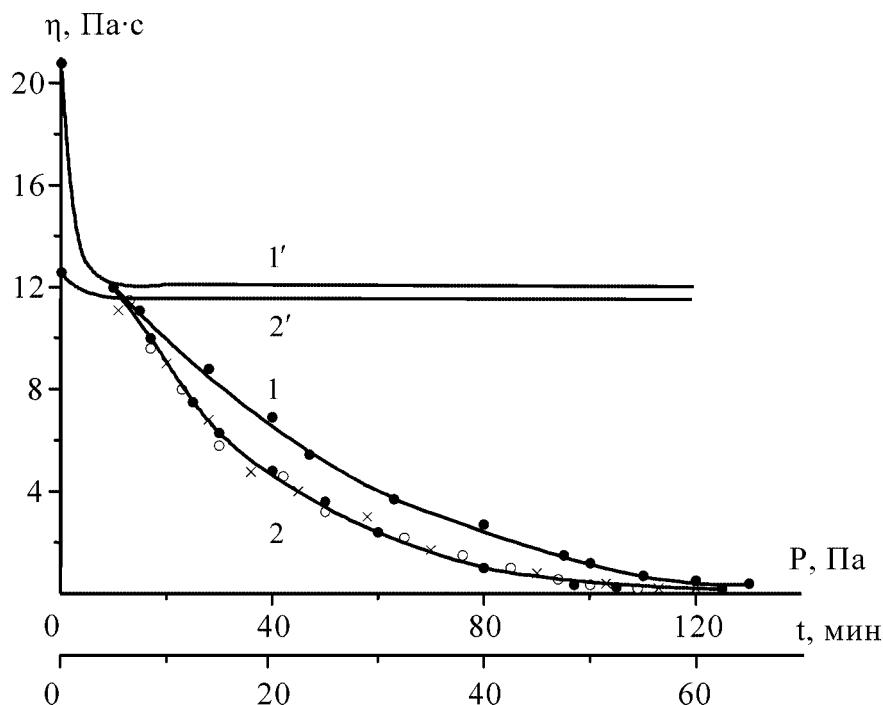


Рис. 3. Зависимости эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (P) для 33%-й суспензии глуховецкого каолинита при различной концентрации в воде NaCl (г/дм³): 1 — 0; 2 — 10, 30 и 100; динамика изменения вязкости при скорости сдвига $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$; 1' и 2' соответственно для суспензий (1) и (2)

На рис. 4 представлены данные для реального материала — донного ила, отобранного из илонакопителя при углублении протока реки Дунай (о. Ермаков). Как видим, полученные результаты во многом подобны тем, которые представлены на рис. 1 и 2 для чистых мон-

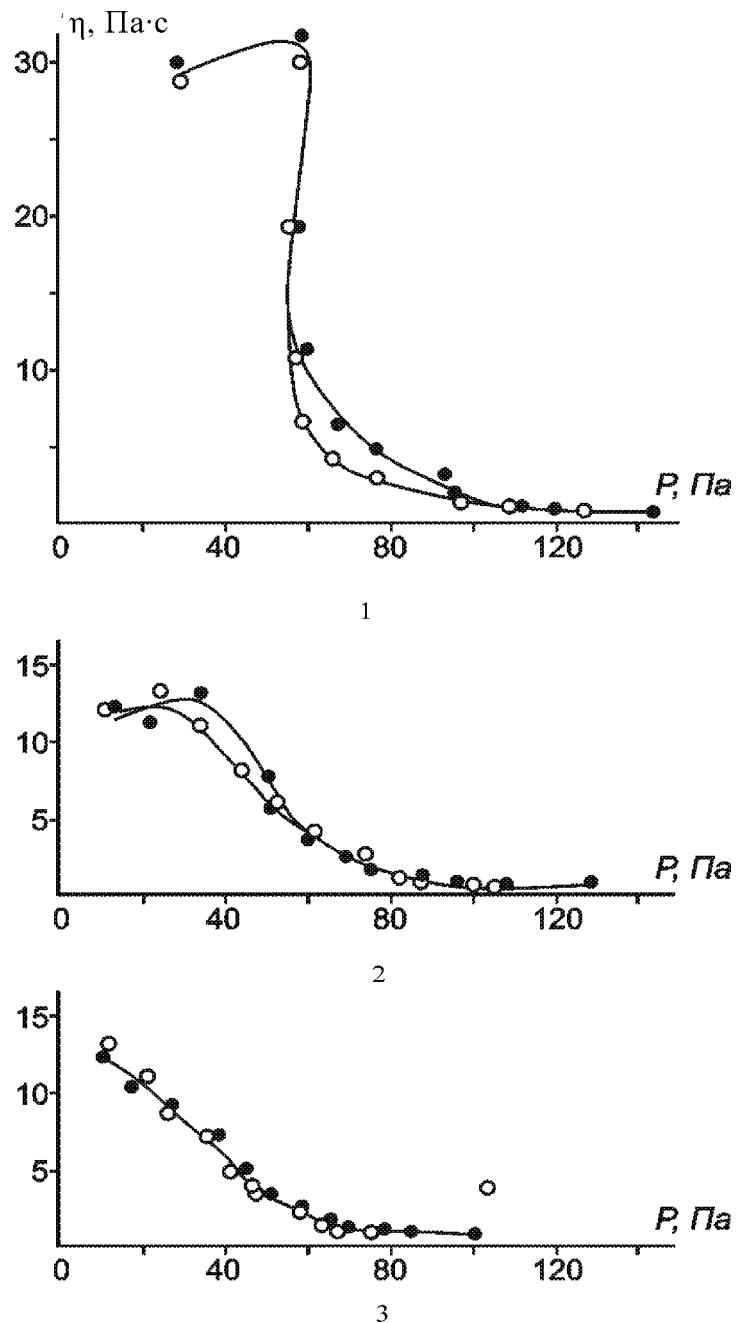


Рис. 4. Зависимости эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (P) для 69%-й суспензии донного ила протоки реки Дунай (о. Ермаков). Концентрация NaCl в воде (г/дм³): 1 — 0; 2 — 2; 3 — 18

мориллонита и гидрослюды. Так, суспензия, приготовленная на пресной воде (рис. 4, кр. 1), имеет максимальную эффективную вязкость и склонна к аномальному реопексно-тиксотропному переходу при изменении напряжения сдвига P . При содержании NaCl в дисперсионной среде 2 г/дм^3 (рис. 4, кр. 2) сохраняются лишь слабые реопексные и тиксотропные свойства, полностью исчезающие при минерализации воды, близкой к морской (рис. 4, кр. 3). При замене раствора NaCl морской водой или хлоридно-натриевой водой с минерализацией 45 г/дм^3 из пруда-накопителя в г. Кривой Рог, кривые 2 и 3 (рис. 4) не претерпели существенных изменений. Следовательно, основное влияние на структурные изменения донного ила оказывает его состав. А поскольку в состав донного ила входит 52,8% грубодисперсной фракции ($> 63 \text{ мкм}$) и 47,2% тонкодисперсной фракции ($< 63 \text{ мкм}$), содержащей по данным рентгенофазового анализа каолинито-гидрослюдистую составляющую с примесью монтмориллонита, то последний, очевидно, и оказывает основное влияние на структурные превращения. Этот вывод подтверждается и данными [10], согласно которым даже примесь монтмориллонита в количестве до 1% уже существенно изменяет, например, свойства каолинита.

Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как научное обоснование создания технологических процессов и составов для управления свойствами минерализованных дисперсных систем. Они нашли практическое применение при заполнении пруда-накопителя минерализованных вод и карт-отстойников в г. Кривой Рог, а также могут быть использованы при гидротехническом строительстве в экосистеме река-море и для других целей. Так, в частности, из данных рис. 4 следует вывод о том, что при поступлении донного ила реки Дунай в морскую воду с поверхности (при разгрузке барж) вследствие снижения вязкости (сравнить кр. 1 и 3 рис. 4) ил легко разделяется на тонко- и грубодисперсную фракции. Последняя оседает на дно моря, а ил разносится по акватории, создавая экологически опасную обстановку. В случае же поступления ила не с поверхности, а непосредственно на дно моря он, смешиваясь с морской водой, также становится маловязким. Однако в таких условиях над процессом расслоения ила преобладает процесс его структурирования именно благодаря снижению вязкости и ускорению броуновского переноса. В результате ил легко и быстро уплотняется на дне моря и не представляет опасности для окружающей среды. Отсюда можно сделать вывод о том, что при строительстве канала в гирле Дуная ил не рекомендуется вывозить в море на баржах. Более целесообразно перекачивать его непосредственно на дно моря для надежного захоронения. Естественно, такой вывод требует дополнительной технологической доработки.

Литература

1. Ковзун И. Г., Перцов Н. В., Проценко И. Т., Корякина Е. В. Динамика и механизмы изменений свойств дисперсных структур в основаниях водоемов // Коллоид. журн. — 2003. — Т. 65, № 3. — С. 360.

2. Ковзун І. Г., Проценко І. Т., Корякина Е. В. Взаємодействие минерализованных шахтных вод с глинисто-карбонатными породами // Химия и технология воды. — 2002. — Т. 24, № 5. С. 492–503.
3. Ковзун І. Г., Перцов Н. В., Проценко І. Т., Корякина Е. В. Гидрохимические процессы в минерализованной воде и их влияние на реологические свойства донных структур // Химия и технология воды. — 2003. — Т. 25, № 1. — С. 89–100.
4. Прокопенко В. А., Перцов Н. В., Шилов В. Н., Дульнева Т. Ю. Агрегативная устойчивость минеральных дисперсных систем при высоких концентрациях электролитов // Коллоид. журн. — 1994. — Т. 56, № 6. — С. 820–823.
5. Бабинец А. Е., Емельянов В. А., Митропольский А. Ю., Поляков А. С., Щербаков Ф. А., Куприн П. Н., Баландин Ю. Г., Розовский Л. Б., Воскобойников В. М. Физико-механические свойства донных осадков Черного моря. К.: Наукова думка, 1981. — 203 с.
6. Волошкевич О., Жмуд М., Титар В. Дунайський біосферний заповідник. — К.: Фітосоціоцентр, 1999. — 64 с.
7. Антоненко Л. К., Зотеев В. Г., Морозов М. Г. Наземные хвостохранилища каскадного типа как реальные источники техногенных катастроф. Причины и следствия Качканарской аварии // Горный журнал. — 2000. — № 10. — С. 49–52.
8. Гольдштейн М. Н. Механические свойства грунтов. — М.: Стройиздат, 1973. — 375 с.
9. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980. — 256 с.
10. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. — М.: Госстройиздат, 1959. — 288 с.

І. Г. Ковзун, І. М. Коваленко, В. А. Прокопенко, І. Т. Проценко

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
03142, Київ, бульвар академіка Вернадського, 42

В'ЯЗКОПЛАСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ У ХЛОРИДНОНАТРІЄВІЙ І МОРСЬКІЙ ВОДІ

Резюме

Розгляд основних закономірностей реологічної поведінки концентрованих суспензій глинистих мінералів та річкового глинистого мулу дало змогу оцінити вплив їх мінералогії, концентрації, мінералізації води, слабких і сильних механічних впливів на в'язкість суспензій, яка може змінюватись у коливальному або плавному режимі. На основі результатів дослідження можуть бути дані практичні рекомендації для оптимізації процесів отримання й використання концентрованих дисперсій. Крім того, отримані дані дають змогу розширити уявлення, пов'язані з теорією стійкості ґрунтових і намивних дамб та обгороджуючих споруд при будівництві й експлуатації водойм і каналів, а також оцінити зміни властивостей глинистих мінералів в умовах контактування з морською водою.

Ключові слова: в'язкість, глинисті мінерали, мінералізована вода, річкові й морські відкладення.

I. G. Kovzun, I. M. Kovalenko, V. A. Prokopenko, I. T. Protsenko

Institute of Biocolloidal Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine,
Kiev-142, av.Vernadskogo, 42, postcode 03142

**PLASTIC-VISCOSITY PROPERTIES OF THE CLAY MINERALS
IN CHLORIDE-NATRIUM AND SEA WATER**

Summary

The consideration of the main patterns of rheologic behavior of the concentrated suspensions of clay minerals and river clay silt gives a possibility to take stock of the influence of their mineralogy, concentration, mineralization of water, weak and strong mechanical effects on the viscosity of suspensions — viscosity, that can change in a waveform as well as in a smooth regime. On the base of the results of that investigation there can be given practical recommendations for the optimization of the processes of producing and using of concentrated dispersions. Besides that, the received results furnish to broaden the insights connected with a theory of stability of the soil and deposited soil hydraulic dams, and protecting arrangements under construction and operation of water reservoirs and canals, and also furnish to estimate the changes of properties of clay minerals in conditions of contact with sea water.

Keywords: viscosity, clay minerals, mineralized water, river and sea sediments.

УДК 547.873.07:534:372

В. М. Повстяной, М. М. Повстяной

Херсонский государственный технический университет,
кафедра органического и биохимического синтеза,
Бериславское шоссе, 24, Херсон, 73008, Украина

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 8-ГИДРАЗИНОПУРИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ С БЕНЗОИЛПИРОВИНОГРАДНЫМИ КИСЛОТАМИ

Установлено, что на первой стадии конденсации 8-гидразинопуриновых алкалоидов с замещенными бензоилпироривноградной кислоты образуются однотипные промежуточные гидразоны с участием карбонильной группы пироривноградной кислоты. Дальнейший процесс внутримолекулярной циклизации пуринилгидразонов реализуется не адекватно. Циклизация гидразонов на основе кофеина и теобромина протекает с замыканием неконденсированного пятичленного гетероцикла с образованием 8-(3,5-R, R¹-пиразол-1-ил)ксантинов. В тоже время циклизация теофиллингидразонов реализуется путём замыкания конденсированного шестичленного ядра с выходом на замещенные 1,2,4-триазино [4,3-f] теофиллина.

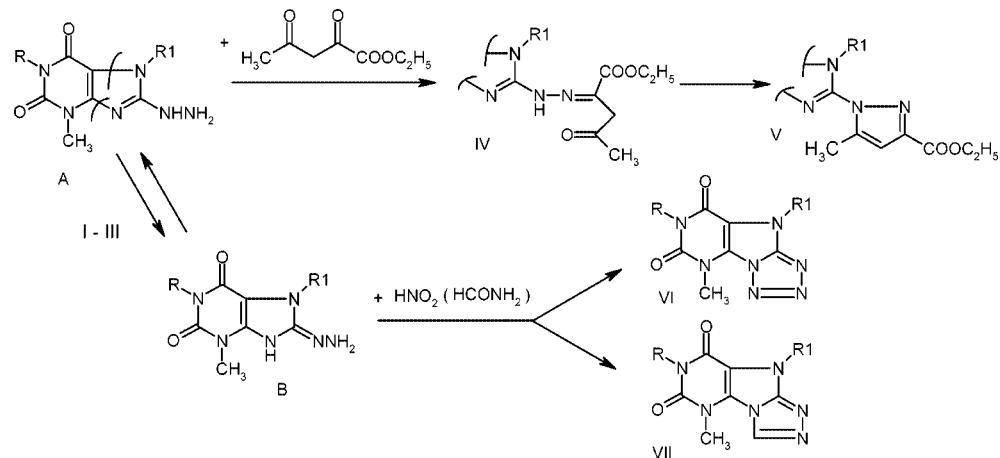
Ключевые слова: 8-гидразинопуриновые алкалоиды, бензоилпироривноградные кислоты, циклотетероконденсация.

Пуриновые алкалоиды и ряд их синтетических производных, кроме ценных фармакологических свойств, относятся к удобным гетеромоделям для изучения на их основе природы малоизученной гидразиноминной (A) ↔ аминогидразонной (B) изомерии. Такая изомерия проявляется в циклических амидразонах, фрагментально содержащие незамещенную экзоциклическую гидразиногруппу, что и обуславливает их двойственную реакционную способность.

За счет наличия для такого типа циклических амидразонов таутомерного равновесия (A ↔ B), они по разному реализуют себя в реакциях конденсации с моно- и диэлектрофилами. Наличие амидразона в таутомерной форме (B) будет способствовать надстраиванию нового конденсированного азогетерокольца типа (VI, VII), в то время, как присутствие изомера в форме (A), с большей вероятностью, приведет к замыканию нового — не конденсированного гетероцикла типа бифенила (V).

Ранее [1] было показано, что при взаимодействии 8-гидразинопуриновых алкалоидов (I–III) с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты (АУЭ) на первой стадии образуются соответствующие гидразоны (IV), которые могут быть выделены в индивидуальном виде или же при более длительном проведении процесса, они подвергаются внутримолекулярной циклизации до замещенных пиразола (V). По аналогии

протекает конденсация гидразинопуринов (I–III) с ацетилацетоном и бензоилацетоном [2].



I — 8-гидразинокофеин, II — 8-гидразинотеобромин, III — 8-гидразинотеофиллин

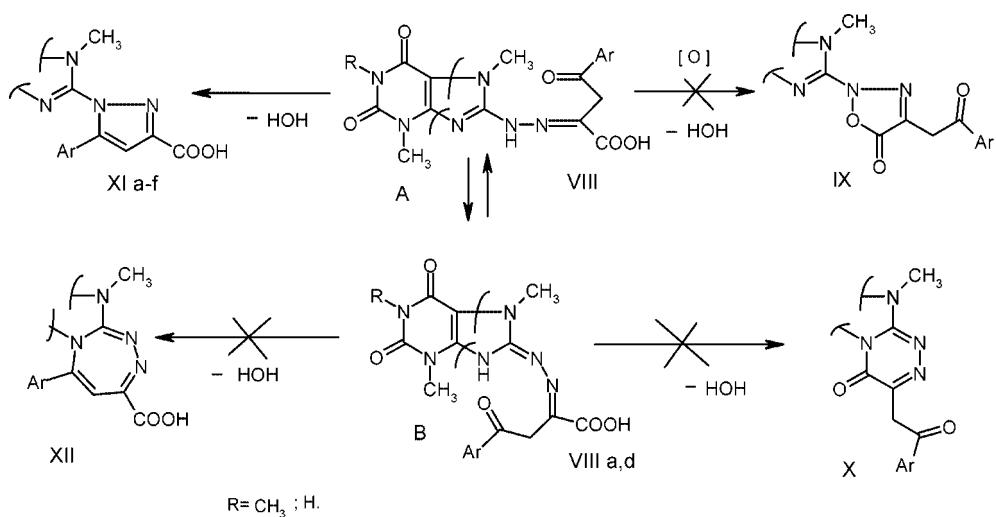
Однако при действии на 8-гидразинокофеин (I) азотистой кислотой или формамидом, без выделения каких-либо промежуточных продуктов, были получены конденсированные трициклы (VI, VII), образование которых возможно за счет участия в конденсации исходного амидразона (I) в аминогидразонной форме (B).

Учитывая специфические особенности двойственного поведения вышеуказанного типа циклических амидразонов в реакциях с электрофилами побудили нас использовать в конденсации 8-гидразинопуринов (I–III) более сложные реагенты, в частности, замещенные бензоилпировиноградные кислоты (БПК). Наличие в последних нескольких електрофильтных центров и возможность участия в реакциях той или другой таутомерной формы исходного амидразона (A или B), открывает новые пути целенаправленного синтеза гетеросистем, содержащие в своем составе структурный фрагмент пуринового алкалоида.

С этой целью нами проводились исследования по изучению процесса конденсации 8-гидразинопуринов (I–III) с замещенными БПК. Было установлено, что при нагревании в эквивалентном соотношении исходных компонентов в среде органических растворителей, в присутствии катализитических количеств минеральных или органических кислот, на первой стадии образуются соответствующие гидразоны (VIII). В масс-спектрах продуктов (VIII) на первой стадии фрагментации $[M]^+$ хорошо прослеживается строение остатка БПК при C8 пуринового ядра, что подтверждает участие в процессе конденсации фрагментального карбонила пировиноградной кислоты. Сложные гидразоны (VIII) на определенной стадии могут быть выделены в чистом виде с последующим использованием их, как исходные продукты в реакциях

Конденсация алколоидов с бензилпиропиоградными кислотами

циклизации. В случае проведения конденсации в более жестких условиях, образующиеся промежуточные гидразоны (VIII), подвергаются внутримолекулярной циклизации. Учитывая структуру пуриногидразонов (VIII), можно предположить два пути реализации внутримолекулярной циклизации, а именно: — за счет свободной карбоксильной группы с замыканием не конденсированного 1,2,3-оксодизольного цикла (IX) [3] или конденсированного 1,2,4-триазинового кольца (X). В случае участия в внутримолекулярной циклизации гидразона (VIII) карбонильной группы, следовало ожидать образование 8-замещенных пиразолопуринов (XI) или конденсированных 1,2,4-триазепинопуринов (XII), в согласии с нижеприведенной схемой.



Такой исход реализации процесса конденсации учитывает нахождение гидразона (VIII) в той или иной тautомерной форме (A-B) или их смеси. Методом ТСХ была установлена индивидуальность конечных продуктов рассматриваемой конденсации пуринов (I, II) с БПК. Отсутствие в ИК-спектрах конечных продуктов полос валентных колебаний остатков Ar-C(O)-группы, а в ПМР-спектрах метиленовых протонов Ar-C(O)-CH₂-⁻, однозначно исключает природу веществ типа IX и X. Вместе с тем, в ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения с максимумами в области 1690–1710 cm^{-1} , которые характерны для валентных колебаний группы-COOH, в ПМР-спектрах обнаружены сигналы протонов метиновой группы (-CH=) при 6.20–6.25 м. д. (с. 1Н), ароматических протонов в области 7.02–7.30 м. д и сигналы 3.25с, 3.38с, 3.5с (9Н) всех трех метильных групп, окружающих пуриновый цикл. Однако полученные данные не позволяют убедительно сделать заключение в пользу одной из структур XI или XII.

В настоящее время в химии α -азологидразиногетероциклов накоплен большой фактический материал о диссоциативной ионизации ге-

тероаналогов типа бифенила, а также по конденсированным замещенным триазепина [2,4,5]. В связи с этим было правомерным использовать метод масс-спектрометрии для подтверждения структуры выделенных образцов (XI или XII). Доказано, что для N-замещенных пиразолов, пирролов и других π -электронодонорных гетариолов под электронным ударом в первую очередь наблюдается отрыв заместителя от гетерокольца по связи N-C. В этом случае в масс-спектрах соединений типа XI будут регистрироваться катионы гетероцикла и псевдомолекулярные ионы гетарильных соединений, составляющих данную бигетарильную систему. В действительности, в масс-спектрах выделенных продуктов фиксируются катионы декарбоксилированных арилзамещенных пиразолина (m/z 143, где $Ar = C_6H_5$ или m/z 177, где $Ar = C_6H_4Cl-n$), а также квазимолекулярные ионы $[M+H]^+$ с m/z 194 и 180, что соответствует составу исходных замещенных ксантинов. В случае природы соединений по типу XII маловероятно образование непосредственно из M^+ ионов с m/z 143, 177, 194 и 180, что также подтверждает строение синтезированных соединений по типу 8-пиразолилпуриновые алкалоиды.

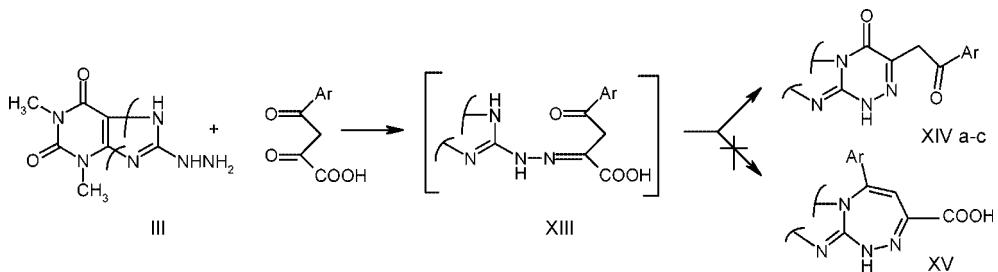
Вместе с тем конденсация 8-гидразинотеофиллина (III) с замещенными БПК приводит к другим по природе конечным продуктам. В мягких условиях проведения процесса, аналогично амидразонам (I и II), на первой стадии наблюдается образование соответствующих гидразонов (XIII), которые без предварительного выделения легко подвергаются внутримолекулярной циклизации. Однако в данном варианте, кроме вышеобсужденных циклических структур (IX–XII), учитывая наличие α -пиррольного протона в фрагменте ксантинового ядра (N_7), возможна циклизация по этому положению пуринового цикла, с образованием изомерных конденсированных 1,2,4-триазинопуринов (XIV) или 1,2,4-триазепинопуринов (XV). Промежуточные гидразоны (XIII) в данном исследовании не выделялись. Наиболее успешно конденсация протекает в среде ледяной уксусной кислоты. Учитывая легкость замыкания 1,2,4-триазин-5-он цикла, в реакциях α -NH-азологогидразиногетероциклов с пировиноградной кислотой [6], можно отдать предпочтение в пользу структуры типа XIV.

Анализ ИК-спектров выделенных конечных образцов показывает наличие полос поглощения карбонильных групп в области 1630–1645 cm^{-1} и 1670–1695 cm^{-1} , а также циклической иминогруппы при 3045–3070 cm^{-1} . В масс-спектрах всех синтезированных трициклов XIV, обнаружены сигналы молекулярных ионов $[M]^+$ с m/z интенсивностью 80–100% и величиной соответствующей молекулярному весу конкретного образца. Первоначальные акты распада $[M]^+$ протекают по двум основным направлениям: — элиминированием нейтральной частицы $NCCH_2COAr$ и с типичным расщеплением ксантинового ядра. Такой характер распада молекулярных ионов подтверждает 1,2,4-триазинопуриновую природу продуктов XIV.

В ПМР-спектрах веществ XIV присутствуют сигналы протонов всех групп заместителей, окружающих трицикл. Их место и количество (по данным интегральных кривых) соответствует ожидаемому, что

Конденсация алкалоидов с бензилпиривиноградными кислотами

также подтверждает строение продуктов конденсации 8-гидразинотеофиллина (III) с замещенными БПК, как производных 1,2,4-триазинопуринов (XIV).



Таким образом, в результате проведенных исследований, было установлено, что несмотря на широкое варьирование типа и характера использованного растворителя, температуры и условий проведения реакции, соотношения и порядка прибавления исходных компонентов, применение различных водоотнимающих средств, получить конечные целевые продукты за счет участия в процессе конденсации аминогидразонной формы (B) исходного амидразона, нам так и не удалось. По-видимому, это связано со слабой нуклеофильностью атома N в положении девять ксантинового цикла, по отношению с атомом N в седьмом положении. Все соединения получены за счет участия в реакции исходного амидразона исключительно в гидразиноиминной форме (A).

Все полученные соединения представляют собой белого цвета мелкокристаллические порошки с т. пл. 140–270 °C, растворимые в полярных органических растворителях и галогенуглеводородах, не растворимые в алифатических углеводородах и в воде.

Синтезированные таким образом соединения, фрагментально содержащие природные пуриновые алкалоиды, могут представлять интерес как потенциальные биологически активные вещества, о чем будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Замещенные БПК перед использованием очищали кристаллизацией из спирта. Исходные 8-гидразинозамещенные пуриновые алкалоиды (I–III) синтезировали по известным методикам [1,7], их характеристики соответствовали литературным данным. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. ИК-спектры записаны на приборе Specord IR-75 в тонком слое, в виде дисперсии в вазелиновом масле. Спектры ЯМР¹H сняты на приборе Bruker AC-300 MHz (ИОХ, Москва) в ДМСО-Д₆ относительно ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (70 ЭВ). Расшифровку и отнесение полученных данных ИК-, ЯМР¹H и масс-спектров осуществляли в согласии с [8,9].

Общий метод синтеза гидразонов БПК и 8-гидразинопуриновых алкалоидов (VIII a,d). 10 ммоль I или II растворили в минимальном объеме низкомолекулярного органического спирта, подкисленного катализитическим количеством минеральных кислот, добавили 12 ммоль бензоил(п-хлорбензоил)пировиноградной кислоты, нагревали на водяной бане при 40 °С в течение 2–3 часов, охлаждали и выливали в 150–200 мл холодной воды. Осадок отфильтровали, перекристаллизовали из метилового или этилового спирта. Выделили VIII a (гидразон на пурине I с Ar = C₆H₅) и VIII d (гидразон на исходном пурине II с Ar = C₆H₄Cl-n). Выход, %: 58;61 и Т. пл., °С: 283–285; 250–252 соответственно. Общий метод синтеза 8-(3-карбокси-5-фенил(*n*-метил, *n*-хлор, *n*-бромфенил) — пиразол-1-ил) кофеины (XIa-c) и теобромины (XIId-f), а): Раствор 5 ммолей 8-гидразинокофеина (I) или 8-гидразинотеобромина (II) в 30–40 мл ледяной уксусной кислоте или 40–50 мл изопропанола, подкисленного 3–5 каплями соляной кислоты и 5,5 ммолей бензоил(*n*-метил, *n*-хлор, *n*-бром)пировиноградной кислоты кипятили 3–4 ч. После охлаждения выделившийся осадок (XIa-f) отфильтровали, промыли водой, затем холодным метанолом и сушили. Реакционный фильтрат выливали в воду, выделившийся дополнительный осадок (XIa-f) отфильтровали. б): К раствору 5 ммолей гидразона VIIIa или VIIIe в 30–50 мл ледяной уксусной кислоты или ДМФА кипятили 2–3 часа и обрабатывали, как описано выше в опыте а. Получали соединения XIa и XIe с выходом 38–46% соответственно.

Общий метод синтеза 3-замещенных 1,4-дигидро-4-оксо-1,2,4-триазинотеофиллинов (XIVa - c). Раствор 5 ммолей 8-гидразинотеофиллина (III) в 30 мл ледяной уксусной кислоты или 50 мл изопропанола, подкисленного 3–5 капель соляной кислоты и 5,5 ммолей бензоил(*n*-метил, *n*-хлорбензоил)пировиноградной кислоты кипятили 2–3 часа. После охлаждения осадок (XIV a - c) отфильтровали, промыли водой и метанолом.

Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Таблица
Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа
синтезированных соединений (XIa-f и XIVa-c)

	Выход %	Т. пл.* °C	Найдено %			Формула	Вычислено %		
			C	H	N		C	H	N
XI a b c	80-87	282-284	56,30	4,35	22,42	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ O ₄	56,84	4,21	22,10
	72	273-275	52,32	3,12	20,48	C ₁₈ H ₁₅ CIN ₆ O ₄	52,17	3,62	20,28
	68	288-290	47,56	3,00	18,6	C ₁₈ H ₁₅ BrN ₆ O ₄	47,05	3,26	18,30
XI d e f	83-85	> 300	55,20	3,96	22,52	C ₁₇ H ₁₄ N ₆ O ₄	55,75	3,82	22,85
	78	> 300	51,40	3,10	21,30	C ₁₇ H ₁₃ CIN ₆ O ₄	51,00	3,25	21,00
	75	293-300	54,50	4,42	21,80	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ O ₄	54,84	4,21	22,10
X a b c	73-78	286-288	55,40	3,64	23,10	C ₁₇ H ₁₄ N ₆ O ₄	55,79	3,82	22,85
	62	> 300	51,46	3,10	21,18	C ₁₇ H ₁₃ CIN ₆ O ₄	51,00	3,25	21,00
	63	285-286	56,36	3,94	21,84	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ O ₄	56,84	4,21	22,10

Литература

1. Prive H., Poljak A. // Chem. Ber. — 1955. — Bd 88. S. — Р. 1932–1937.
2. Повстяной М. В., Кругленко В. П., Клюев Н. А., Александров Г. Г., Захаркинская Е. В. Конденсированные имидазо-1,2,4-азины. О реакции 8-гидразиноксантинов и 8-(2-метилгидразино)теофиллина с ацетил- и бензоилацетоном // Ж. орг. химии. — 1992. Т. 28. — С. 849–856.
3. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. — М.: Наука, 1974. — 415 с.
4. Повстяной В. М. 1-бензил-3,5-диметил-1,2,4-триазепино [3,4-а]бензимидазол // Тез. докл. I Международной конференции "Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и соединения." — Москва, 2001. — Т. 2 — С. 434.
5. Клюев Н. А., Повстяной М. В., Александров Г. Г., Чуменный В. П. Конденсированные имидазо-1,2,4-азины 7. Реакция 2-гидразинобенз(нафто)имидазолов с ацетилацетоном // ХГС. — 1983. — № 1. — С. 88–92.
6. Повстяной М. В., Якубовский Э. А., Кочергин П. М. // Ж. орг. химии. — 1976. — № 12. — С. 2044–2046.
7. Libermann D., Rovaix A. // Bull. soc. chim. France. — 1959. — Р. 1793.
8. Корнилов М. Ю., Кутров Г. Г. Ядерный магнитный резонанс в химии. — К.: Высшая школа. Головное изд-во, 1985. — 199 с.
9. Белами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул. — М.: Мир, 1971. — 302 с.

В. М. Повстяной, М. М. Повстяной

Херсонський державний технічний університет,
кафедра органічного і біохімічного синтезу,
Берілавське шосе, 24, Херсон, 73008, Україна

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВЗАЄМОДІЇ 8-ГІДРАЗИНОПУРІНОВИХ АЛКАЛОЇДІВ З БЕНЗОІЛПІРОВІНОГРАДНИМИ КІСЛОТАМИ

Резюме

Показано, що на першій стадії конденсації 8-гідразинопуринових алкалоїдів з заміщеними бензоїлпіровіноградної кислоти утворюються однотипні проміжні гідразони за участю карбонільної групи піровіноградної кислоти. Наступний процес внутрішньомолекулярної циклізації пуринілгідразонів проходить (протікає) по-різному. Циклізація гідразонів на основі кофеїну і теоброміну протікає через замикання неконденсованого п'ятичленного гетероцикла, при цьому утворюються 8- (3,5-R, R¹-піразол-1-іл)ксантіни. В той же час циклізація теофілінгідразонів протікає шляхом замикання конденсованого шестичленного цикла, що приводить до кінцевих продуктів заміщених 1,2,4-триазино [4,3-f] теофіліна.

Ключові слова: 8-гідразинопуринові алкалоїди, бензоїлпіровіноградні кислоти, циклогетероконденсація.

V. M. Povstyanoy, M. M. Povstyanoy

Kherson State Technical University

Department of Organic and Biochemical Synthesis

Berislav's'ke shosse, 24, Kherson, 73008, Ukraine

**INVESTIGATION OF PECULIARITIES OF COUPLING
8-HYDRAZINOPURINE ALKALOIDS WITH
BENZOYL PYRORACEMIC ACIDS**

Summary

It is determined, that at the first stage of condensation of 8-hydrazinopurine alkaloids with substitutes benzoylpyrорacemic acids, single-type intermediate hydrazones with participation of carbonyl group of pyrорacemic acid are formed. Further process of intramolecular cyclization of pyrohydrazone is realized not adequately. Cyclization of hydrazones on the basis of caffeine and theobromine proceeds with the closure of uncondensed five-membered, heterocycle with the formation 8- (3,5-R, R¹-pyrazole - 1il) xanthines. At the same time cyclization of the theophyllinehydrazones is realized by closure of condensed six-membered nucleus with the output on the substituted 1,2,4-triazino [4,3-f] theophylline.

Keywords: 8-hydrazinopurine alkaloids, benzoylpyrорacemic acids, cycloheterocondansation.

УДК 661.185

Л. М. Солдаткіна, Є. В. Сагайдак

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

ФЛОТОКОАГУЛЯЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ПРЯМОГО БОРДО

Вперше вивчені фізико-хімічні закономірності флотокоагуляційного вилучення аніонного барвника прямого бордо у присутності сульфату магнію. Встановлені оптимальні умови процесу флотокоагуляції: порядок введення реагентів, доза коагулянту, витрата флотаційного збирача (ПАР), значення pH середовища.

Ключові слова: барвник, флотокоагуляція, ПАР, флотаційний збирач.

В даний час синтетичні барвники широко застосовують для надання кольору різним матеріалам і виробам на підприємствах текстильної, трикотажної, шкіро-хутряної, хімічної, целюлозно-паперової та ін. галузей промисловості. Однак при цьому утворюються великі об'єми стічних вод, для яких характерна висока кольоровість і токсичність [1,2].

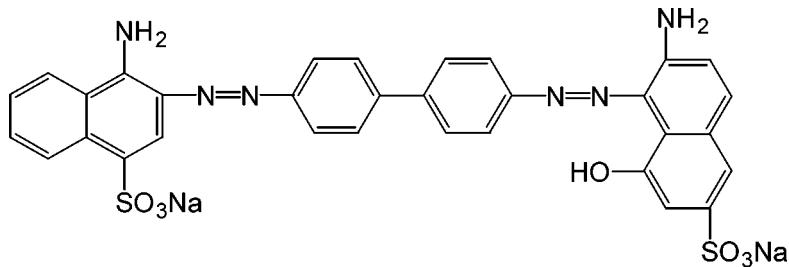
Традиційні методи очищення стічних вод, що містять барвники, такі як флотація, коагуляція, адсорбція, окиснення самостійно не забезпечують високий ступінь очищення. Аналіз літературних джерел показав, що раціональним є комбінування фізико-хімічних методів, що дозволяє інтенсифікувати процес очищення води [3,4]. Перспективним в цьому плані є флотокоагуляційне очищення, яке поєднує переваги методів флотації та коагуляції і водночас усуває їх недоліки. На жаль, така технологія водоочищення рідко використовується для вирішення екологічних задач України, оскільки флотокоагуляційний процес є недостатньо дослідженім.

Мета роботи — вивчення фізико-хімічних закономірностей процесу флотокоагуляційного вилучення аніонного водорозчинного барвника прямого бордо. Знання вказаних закономірностей необхідне для оптимального проведення процесу флотокоагуляції і його свідомого регулювання.

Матеріали і методи дослідження

За хімічною класифікацією прямий бордо — дисазобарвник, який має значну здатність до асоціації [5]. Хімічна формула барвника наведена нижче.

В якості коагулянту використовували сульфат магнію. Вибір цього коагулянту обумовлений тим, що в літературі відсутні відомості щодо його використання при флотокоагуляції барвників, тим часом сульфат магнію нетоксичний, дешевий і доступний коагулянт.



Флотаційними збирачами служили ПАР, що застосовуються в різних технологічних процесах на підприємствах текстильної промисловості: додецилсульфат натрію (ДДСН), бромід гексадецилпіридиню (БГДП) і Тритон X-100 (TX-100). Використані в роботі зразки прямого бордо і бромід гексадецилпіридиню — технічні, коагулянту — чистий, додецилсульфат натрію і Тритону X-100 — хімічно чисті препарати.

Досліджені розчини містили 100 мг/дм³ барвника; pH розчину 10 (крім окремо зазначених дослідів). Концентрацію барвника визначали фотоколориметричним методом (максимум поглинання при $\lambda = 490$ нм).

У попередніх наших дослідах була проведена пробна коагуляція прямого бордо, методика якої полягала в наступному. У циліндри, що містять 25 см³ водного розчину барвника, додавали: 1) коагулянт і гідроксид натрію; 2) гідроксид натрію і коагулянт, 3) свіжоосаджену сусpenзію гідроксиду магнію. Дозу коагулянту змінювали в межах від 5 до 25 мг/дм³ (у перерахунку на іон магнію). Вміст циліндрів перемішували 30–40 с і витримували протягом півгодини, після чого проводили центрифугування одержаних дисперсних систем протягом 5 хв на лабораторній центрифузі ЦУМ-1 зі швидкістю обертання 6000 об/хв. Центрифугат відокремлювали від осаду і проводили аналіз проб на вміст барвника.

Флотокоагуляційну обробку розчинів здійснювали на установці, основним елементом якої була скляна терmostатована колонка довжиною 0,045 м і діаметром 0,05 м. В якості газової фази використовували повітря, яке подавали в колонку знизу крізь пористу пластинку (фільтр Шотта № 4). Об'єм розчину, що заливали в колонку, дорівнював 25 см³, витрата повітря — 50 см³/ (см² · хв), тривалість флотокоагуляції — 5 хв. Піну та пінку, що утворюються на поверхні розчину в процесі флотації, збирали механічно.

Величину pH досліджуваних розчинів встановлювали 0,1 М розчинами соляної кислоти або гідроксиду натрію за допомогою універсального іономіра ЕВ-74 зі скляним електродом.

Результати та їх обговорення

Основною умовою ефективності коагуляційного процесу очищення стічних вод є введення оптимальної дози коагулянту. Нами встановлено (рис. 1), що оптимальна доза іонів магнію складає 20 мг/дм³ неза-

лежно від порядку введення реагентів, а ступінь вилучення прямого бордо при цьому складає 99–100 %.

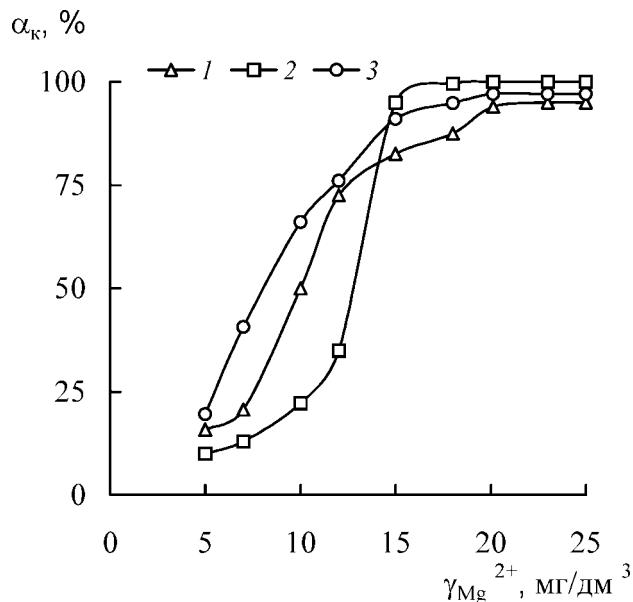


Рис. 1. Вплив дози коагулянту (γ) на ступінь коагуляційного вилучення (α_k) прямого бордо при введенні у розчин барвника: 1 — коагулянту і лугу; 2 — лугу і коагулянту; 3 — сусpenзії гідроксиду магнію

При невеликих дозах коагулянту (до 15 мг/дм³) процес більш ефективний при додаванні до розчину барвника свіжоосадженої сусpenзії гідроксиду магнію. В цьому випадку гідроксид магнію вводиться у розчин як вже готовий адсорбент з позитивно зарядженою поверхнею, а іони, що вилучаються, мають негативний заряд.

При введенні лугу, а потім коагулянту у розчин барвника процес очищення характеризується чітким періодом релаксації, коли при дозах коагулянту до 15 мг/дм³ ступінь вилучення барвника не перевищує 35 %, а при дозі 15 мг/дм³ досягає 95 %. Ця закономірність, мабуть, пов'язана із конкуруючою адсорбцією гідроксил-іонів і органічних аніонів барвника. При малих дозах коагулянту поверхню гідроксиду магнію, що утворюється в розчині, "атакують" більш рухомі гідроксил-іони, а при великих дозах коагулянту на поверхні гідроксиду магнію адсорбуються іони магнію, перезаряджаючи його поверхню, що сприяє виділенню іонів барвника.

Необхідно враховувати, що при безпосередньому введенні іонів магнію у воду, яка містить аніонний барвник, утворюються високодисперсні нерозчинні сполуки — лаки. Частинки осаду гідроксиду магнію, який утворюється при введенні лугу в систему "прямий бордо — іони магнію", за механізмом соосадження здатні захоплювати продукти взаємодії барвника з іонами магнію унаслідок укрупнення частинок. Проте лише деяка частина іонів магнію, які не прореагували з барв-

ником, залишається у розчині, і, як наслідок цього, недостатня кількість гідроксиду магнію. Саме це і визначає низькі ступені коагуляційного вилучення прямого бордо при використуванні такого порядку введення реагентів.

При подальших флотокоагуляційних дослідженнях були обрані такі умови: оптимальна доза коагулянту — 20 мг/дм³ при введенні в розчин барвника: 1) суспензії гідроксиду магнію; 2) лугу і коагулянту.

Відомо, що за допомогою флотації різні речовини можуть бути вилучені достатньо ефективно, якщо вони здатні адсорбуватися поверхнею бульбашок повітря. Для цього речовини, які вилучаються, повинні бути гідрофобними.

Проведені дослідження по флотокоагуляції прямого бордо у присутності гідроксиду магнію показали, що частинки гідроксиду магнію з адсорбованим барвником флотаційно неактивні, що, мабуть, пов'язано із гідрофільністю поверхні частинок, які вилучаються.

Для гідрофобізації твердої поверхні частинок звичайно використовують ПАР (флотаційні збирачі). У даній роботі був досліджений вплив природи ПАР на гідрофобізацію поверхні гідроксиду магнію, що містить адсорбований барвник. Із рис. 2, 3 можна побачити, що найбільш ефективним флотаційним збирачем є катіонна ПАР, витрачаючи якої складає 160–180 мг/дм³, ступінь вилучення прямого бордо при цьому дорівнює 87–90 %, проте ступінь переходу розчину в піну складає 40–48 % при флотації протягом 5 хв.

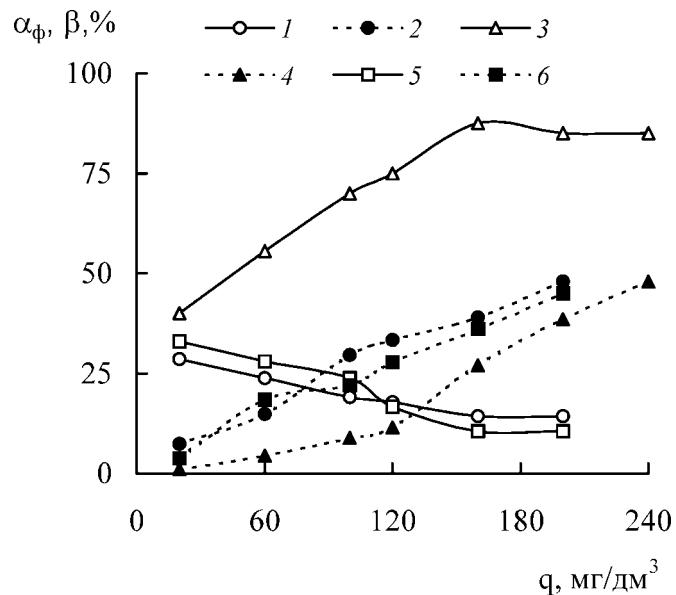


Рис. 2. Вплив витрати (q) ПАР на ступінь флотаційного вилучення (α_{ϕ}) прямого бордо і ступінь переходу розчину в піну (β) при введенні у розчин барвника сусpenзії гідроксиду магнію і ПАР: 1, 2 — ДДСН; 3, 4 — БГДП; 5, 6 — ТХ-100 (сузільні криві — α_{ϕ} , пунктирні — β)

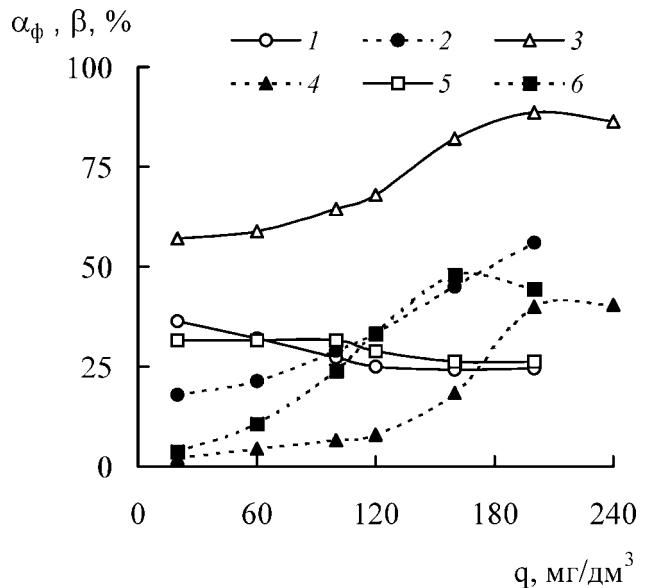
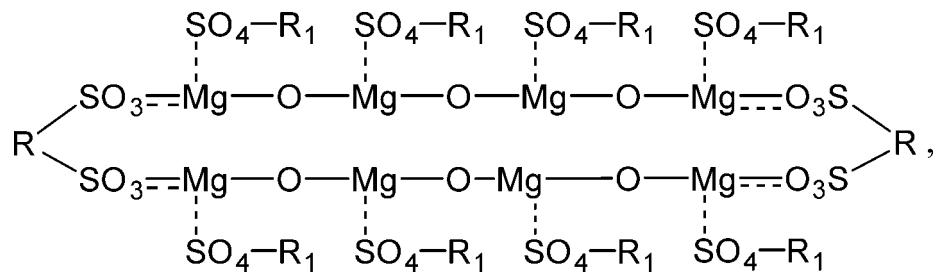


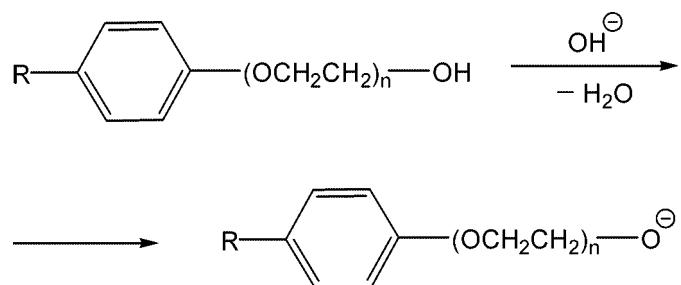
Рис. 3. Вплив витрати (q) ПАР на ступінь флотаційного вилучення (α_{ϕ}) прямого бордо і ступінь переходу розчину в піну (β) при введенні у розчин барвника лугу, коагулянту і ПАР: 1, 2 — ДДСН; 3, 4 — БГДП; 5, 6 — TX-100 (суцільні криві — α_{ϕ} , пунктирні — β)

Аніонна ПАР не є ефективним флотаційним збирачем в даних умовах, оскільки пригнічує адсорбцію барвника на поверхні гідроксиду магнію. Тут має місце конкуруюче заповнення поверхні гідроксиду магнію аніонами барвника разом з аніонами ПАР. Причому адсорбційна активність останніх вища, що пов'язано з будовою молекул цих речовин. З одного боку, аніони ПАР не такі великі, як аніони барвника, а з іншого боку, вони здатні завдяки своїй дифільній будові достатньо щільно розташовуватися на поверхні гідроксиду, утворюючи мономолекулярний шар в результаті електростатичної взаємодії негативно зарядженої групи SO_4^- з позитивно зарядженою поверхнею гідроксиду магнію:



де R — органічна частина молекули барвника; R_1 — органічна частина молекули додецилсульфату натрію.

Неіоногенна ПАР при флотокоагуляційному вилученні прямого бордо виконує роль піноутворювача, ефективність якого при цьому достатньо мала (ступінь вилучення прямого бордо не перевищує 48 %). В області значень pH, які відповідають лужним середовищам, ця неіоногенна ПАР зазнає перетворення [6] за схемою:



Саме цим і обумовлюється аналогічна поведінка неіоногенної ПАР по відношенню до вилучення прямого бордо у порівнянні з аніонною ПАР (при pH = 10 Тритон X-100 поводиться подібно аніонній ПАР).

Порядок введення аніонної та неіоногенної ПАР не надає істотного впливу на ступінь флотокоагуляційного вилучення прямого бордо. Проте у випадку катіонної ПАР броміду гексадецилпіридінію його витрата, при якій барвник вилучається найбільш ефективно, при введенні суспензії гідроксиду магнію менша (160 мг/дм³), ніж при введенні у розчин барвника лугу і коагулянту (200 мг/дм³).

При введенні у розчин барвника катіонної ПАР з подальшим додаванням коагулянту, незалежно від способу отримання коагулянту в розчині утворюються високодисперсні стабільні системи, які не вилучаються флотокоагуляцією. Певно, молекули ПАР утворюють асоціати з молекулами прямого бордо [7], які добудовуються аніонами барвника, що знаходяться в надлишку. Такі негативно заряджені агрегати захоплюються позитивною поверхнею гідроксиду магнію, утворюючи при цьому об'ємні частинки, достатньо велика кількість яких унаслідок свого розміру і нестачі піноутворюючого агента не виносиється бульбашками повітря при флотації.

Для флотокоагуляційного вилучення прямого бордо оптимальне значення pH складає 10 (рис. 4). З двох досліджуваних порядків введення реагентів найбільш ефективним виявилось введення у розчин вже готової суспензії гідроксиду магнію. Хоча ступені вилучення барвника склали 88 % для обох порядків введення реагентів, проте ступінь переходу розчину в піну в одному випадку 25 %, а в іншому 88 %.

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити оптимальні умови проведення процесу флотокоагуляційного вилучення прямого бордо із лужних вод. Одержані закономірності можуть бути використані при очищенні стічних вод текстильних підприємств.

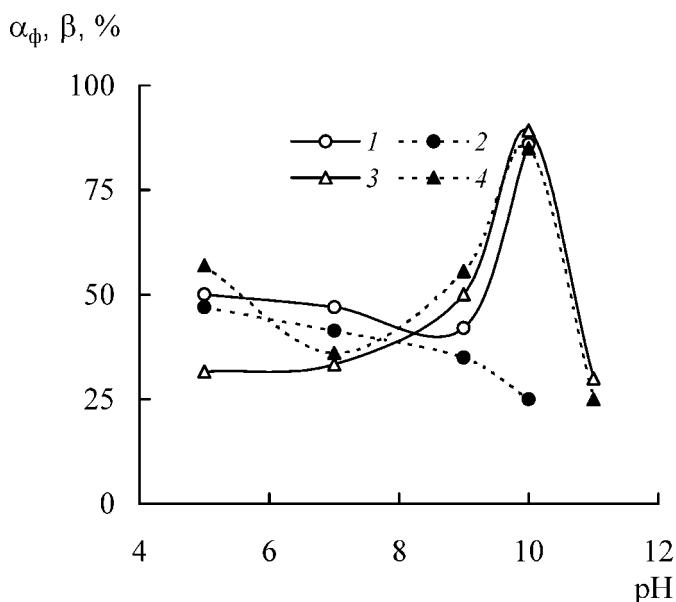


Рис. 4. Вплив рН на ступінь флотаційного вилучення (α_ϕ) прямого бордо і ступінь переходу розчину в піну (β) при введенні у розчин барвника:
1 — сусpenзії гідроксиду магнію; 2 — лугу і коагулянту (суцільні криві — α_ϕ , пунктирні — β)

Література

- Попова В. И., Недедова Е. Б. Охрана окружающей среды и проблемы токсикологии в химической технологии текстильных материалов // Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1981. — 26, № 4. — С. 88–93.
- Тимофеева С. С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод краильно-отделочных производств // Химия и технология воды. — 1991. — Т. 13, № 6. — С. 555–570.
- Козуб Г. А., Тарасевич Ю. И., Дорошенко В. Е. Применение двухступенчатой пенной флотации в технологии очистки сточных вод текстильных предприятий // Химия и технология воды. — 1996. — Т. 18, № 3. — С. 313–322.
- Ильин В. И., Колесников В. А. Технология глубокой очистки промышленных сточных вод от органических красителей // Хим.технология. — 2003. — № 8. — С. 45–46.
- Петтерс Р. Х. Текстильная химия (физическая химия крашения). — М.: Легпромбытиздат, 1989. — Т. 2. — 384 с.
- Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1130 с.
- Саввин Н. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Штыков С. Н., Соколов А. Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами // Ж. аналит. химии. — 1981. — Т. 36, вып. 5. — С. 850–859.

Л. М. Солдаткина, Е. В. Сагайдак

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

ФЛОТОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПРЯМОГО БОРДО

Резюме

Впервые изучены физико-химические закономерности флотокоагуляционного выделения анионного красителя прямого бордо в присутствии сульфата магния. Установлены оптимальные условия процесса флотокоагуляции: порядок введения реагентов, доза коагулянта, расход флотационного собирателя, значение pH воды.

Ключевые слова: краситель, флотокоагуляция, ПАВ, флотационный собиратель.

L. M. Soldatkina, E. V. Sagaidak

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

FLOTOCOAGULATION REMOVAL OF DIRECT CLARET

Summary

The physical and chemical regularities flotocoagulation removal of anionic dye direct claret in presence magnesium sulphate were researched for the first time. Optimal conditions of flotocoagulation process (reagents introduction order, coagulant dose, flotation collector expenditure, pH) were determined.

Keywords: dye, flotocoagulation, surfactants, flotation collector.

УДК 541.138

I. В. Гриценко, Н. П. Галаган, В. Л. Осауленко

Інститут хімії поверхні НАН України

03680 Київ-164, вул. Ген. Наумова, 17, ucs@carrier.kiev.ua, т. 422-96-85

СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ І АЛЬБУМІНУ ТА ЙОГО ДІЯ НА МЕМБРАНИ ЕРИТРОЦИТІВ

Отримано нанокомпозит методом адсорбції бичачого сироваткового альбуміну (БСА) на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК). Досліджено термічний розклад молекули БСА та адсорбційного шару біокомпозиту. Структурне перетворення розпочинається з виділення фізично зв'язаної води та розкладу амінокислоти цистеїну. Наявність білку на поверхні ВДК зменшує руйнівну дію нанокомпозиту на мембрани еритроцитів, яка спостерігається при концентраціях вище 0,01%.

Ключові слова: високодисперсний кремнезем, бичачий сироватковий альбумін, нанокомпозит, мас-спектрометрія, еритроцити.

Вступ

Створення нових наноматеріалів, що сприяють цілеспрямованому керуванню життєздатністю клітин через модуляцію процесів на мембрани, є актуальною проблемою хімії поверхні. Для їх одержання використовується високодисперсний кремнезем (ВДК) [1, 2]. При контакті з клітинами він здатний стимулювати їх життєздатність в межах певних концентрацій [1]. Визначено [3], що концентрації від 0,01% та вище призводять до розриву клітинних оболонок еритроцитів. Передбачається, що модифікація поверхні ВДК деякими біомолекулами дозволить створювати нанокомпозити, які по slabлять руйнівну силу ВДК на мемрану клітин в межах даних концентрацій.

Метою роботи було створення нанокомпозиту на основі ВДК і бичачого сироваткового альбуміну та дослідження його біологічної активності щодо еритроцитів крові людини.

Матеріали і методи дослідження

Для одержання нанокомпозиту застосовували стандартні адсорбційні методи [4]. В дослідах використовували бичачий сироватковий альбумін (БСА) (M-68000) фірми "Sigma" та ВДК з питомою площею поверхні $266,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбцію білка на ВДК проводили із його 0,01–0,6% водних розчинів в статичних умовах при температурі 21–23°C при pH 4,8–5,0 протягом 2 годин. Відношення розчин:адсорбент складало 10 мл:

100 мг. Концентрацію білку, для встановлення величини адсорбції БСА на кремнеземі, визначали за методом Лоурі-Чіокалто [5] з використанням фотоелектроколориметра КФК-2. Після видалення рідкої фази центрифугуванням, ВДК із сорбованим білком підсушували при $t = 40^{\circ}\text{C}$ та використовували в дослідах з еритроцитами.

Для вивчення адсорбційного шару нанокомпозиту використовували метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС), що дозволяє досліджувати природні або синтетичні сполучки з невеликою молекулярною масою, а також леткі продукти розкладу біологічно активних речовин [6], що мають велику молекулярну масу.

Дослідження біологічної активності створеного нанокомпозиту здійснювали на еритроцитах крові людини в 3,8 % розчині цитрату натрію. Еритроцитарну масу донорів з групами крові АВО одержували із Київського міського центру крові. Суспензію клітин додавали до розчинів композиту, перебіг концентрацій якого становив від 0,00001 % до 0,1 %. Концентрація еритроцитів в пробі складала 3– 5×10^7 кл/мл. Час взаємодії становив 20 хв.

Мікроскопічні дослідження проводили за допомогою мікроскопа МБІ-12 з використанням методу фазового контрасту. Зображення мікропрепаратів вводилося в комп'ютер за допомогою відеокамери Mustek Gsmart mini з роздільною здатністю 640×480 точок, яка була закріплена на одному з окулярів за допомогою спеціального переходного кільця, та візуально аналізувалися.

Результати досліджень

Аналіз експериментальних даних свідчить, що із водних розчинів відбувається адсорбція БСА на ВДК. Ізотерму адсорбції (рис. 1) за класифікацією Парфіта і Рочестера [7] можна віднести до L - класу (клас Ленгмюра).

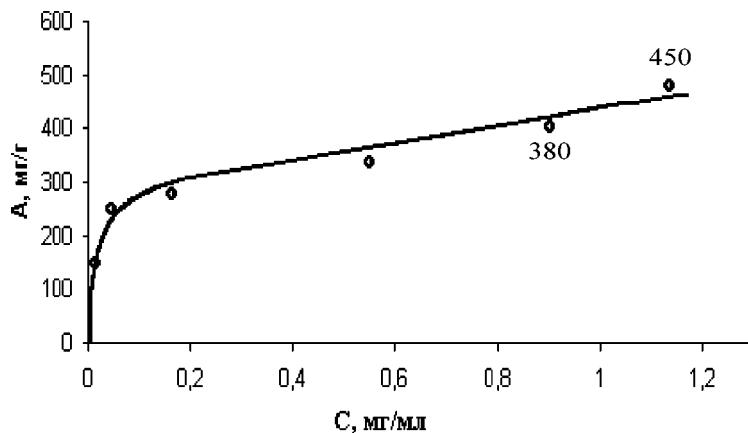


Рис. 1. Ізотерма адсорбції бичачого сироваткового альбуміну на високодисперсному кремнеземі

Даний тип ізотерми характерний для моношарової адсорбції. Форма кривої вказує на те, що взаємодія між адсорбованими молекулами досить незначна, а енергія активації не залежить від ступеня заповнення поверхні адсорбенту. Величина граничної адсорбції становила біля 400 мг/г.

Аналіз отриманих ТПД МС термограм (рис. 2, 3) дозволив ідентифікувати леткі продукти термічного розкладу молекулярного БСА і адсорбованого на ВДК. Термоліз білку відбувається в три етапи. Він розпочинається з виділення фізично сорбованої води. Протягом другого та третього етапів наявний синхронний вихід води та органічних елементів — відбувається розпад до амінокислот з наступною їх деструкцією. Виділення на другому етапі сірководню вказує, що процес розпочинається з сірковмісної амінокислоти (цистеїн). При розкладі нанокомпозиту виділення сірководню відбувається більш розмито в результаті адсорбції даної речовини на ВДК і уповільнення процесу термодесорбції. Процес розкладу білку завершується розпадом аміногруп при температурі 400°C (молекулярний БСА) і 560°C (нанокомпозит). Загальна структура термолізу адсорбованого БСА у порівнянні з молекулярним БСА за положенням максимумів схожа, але варто відмітити підвищення піку фрагмента 27 а. о. м. (HCN), та зміну співвідношення інтенсивності максимумів органічних фрагментів до максимумів виділення води. При подальшому підвищенні температури відбувається обвуగлення органічних залишків, що пояснює підвищення інтенсивності ліній 27 та 29 на термограмі.

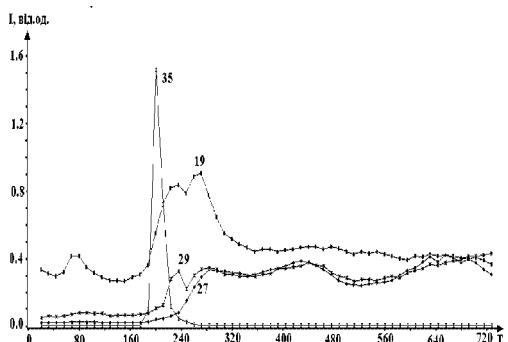


Рис. 2. Термограма розкладу масивного зразку альбуміну для компонент 19(H_2O), 27(HCN), 29(C_2H_5), 35(H_3S^+) а. о. м.

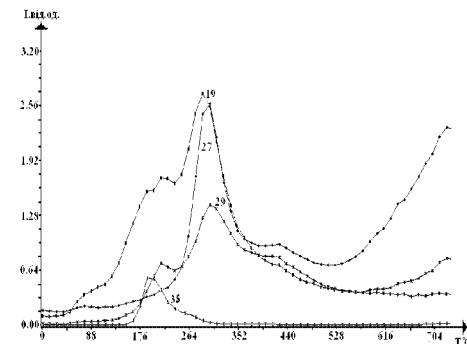


Рис. 3. Термограма розкладу адсорбованого на ВДК альбуміну для компонент 19(H_2O), 27(HCN), 29(C_2H_5), 35 (H_3S^+) а. о. м.

Біологічну активність створеного нанокомпозиту визначали за зміною форми еритроцитів. В нормі 85% всіх еритроцитів мають дискоїдну двояковігнуту форму. Зміна об'єму, поява вигинів і виростів на поверхні свідчать про структурні зміни в мембрані [8]. В результаті впливу різних агентів, еритроцити трансформуються із диска в сферу [9], на їх поверхні можуть утворюватись вирости.

В присутності 0,00001% вмісту ВДК (рис. 4.) спостерігали три форми еритроцитів: дискоїдна (дискоцити); еритроцити з виростами (ехіноцити) та сферична (сферицити) з виростами на поверхні. Наявність двох останніх форм може свідчити про зменшення еластичності мембрани [8]. При додаванні нанокомпозиту — ехіноцити відсутні (рис. 5.).

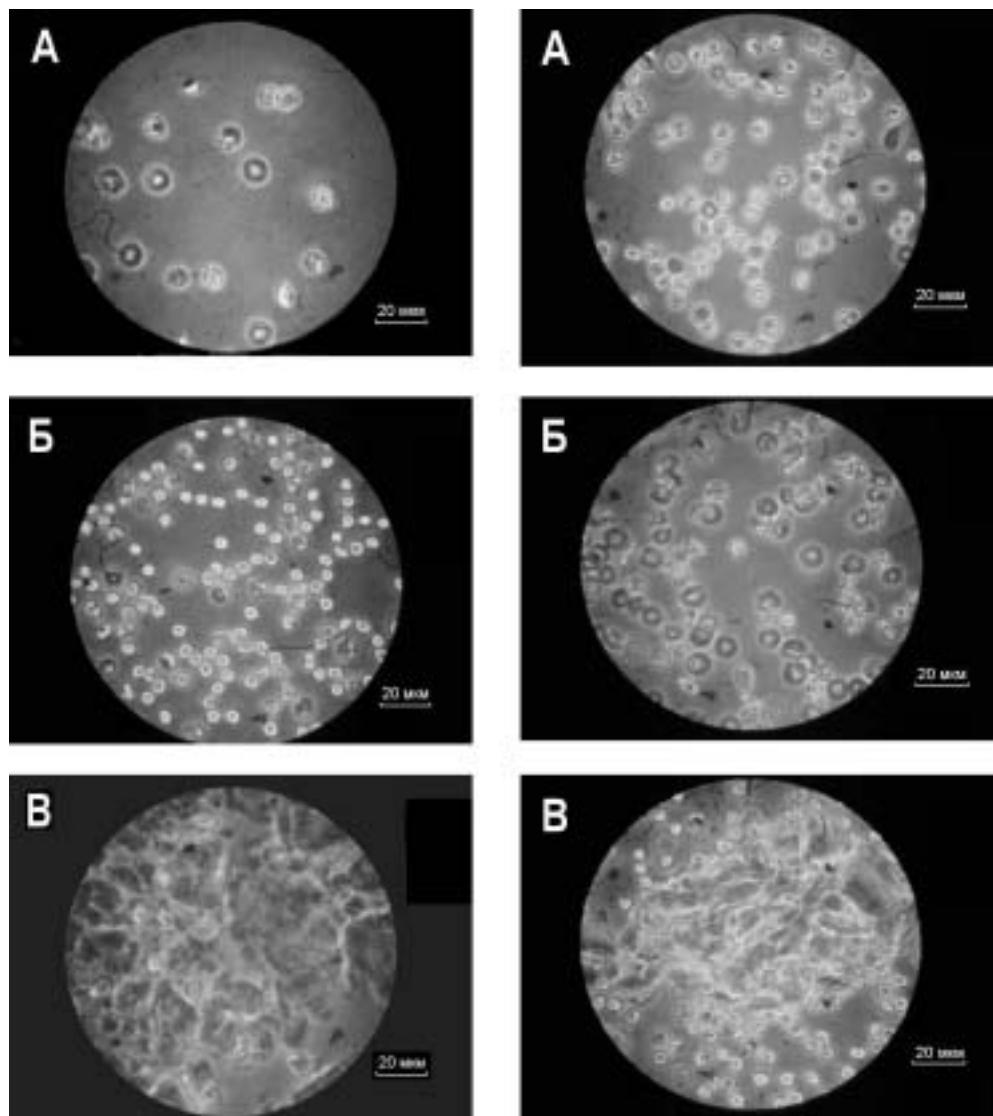


Рис. 4. Сусpenзія еритроцитів крові людини (х 900) із доданим немодифікованим ВДК (А-0,00001%; Б-0,001%; В-0,1%)

Рис. 5. Сусpenзія еритроцитів крові людини (х 900) із доданим нанокомпозитом (А-0,00001%; Б-0,001%; В-0,1%)

Створення нанокомпозиту на основі високодисперсного кремнезему і альбуміну...

При підвищенні концентрації до 0,0001%, окрім еритроцити нагадують форму двостінної чаші з гладкою поверхнею, також є ехіоцити та сфeroцити. В суспензії еритроцитів з доданим нанокомпозитом виявлено незначну кількість ехіоцитів. В 0,001% розчині ВДК спостерігається зменшення кількості дискоцитів, переважають сферичні ехіоцити, а в 0,001% розчині нанокомпозиту — ехіоцити. При 0,01% концентрації ВДК спостерігали окрім агрегатів часток кремнезему, біля яких розташовані сфeroцити та клітини неправильної форми. При додаванні біокомпозиту еритроцити мають дискоїдну форму. При відносно високій концентрації ВДК — 0,1%, наявна велика кількість агрегатів. По краях агрегатів знаходяться еритроцити сферичної форми, а також клітини неправильної форми, які швидше за все являють собою еритроцити з пошкодженою мемраною. В розчині з нанокомпозитом еритроцити мають сферичну форму, деформованих еритроцитів не було виявлено.

Висновки

Методом фізичної адсорбції з водної фази отримано нанокомпозит на основі ВДК та БСА. Встановлено, що в умовах експерименту має місце монолітова адсорбція, її ізотерма відповідає класу Ленгмюра.

Методом ТПД МС здійснено термічний розклад молекулярного БСА та адсорбційного шару створеного нанокомпозиту. Структурне перетворення молекули білку проходить в декілька етапів: виділення фізично звязаної води, розпад амінокислот. Встановлено, що термічна деструкція амінокислот розпочинається з розкладу цистеїну.

Нанокомпозит проявляє біологічну активність по відношенню до еритроцитів. Немодифікований ВДК в межах концентрацій 0,1% — 1% зумовлює порушення еластичності мембрани та руйнування клітин. Нанокомпозит в інтервалі даних концентрацій не призводить до руйнування еритроцитів, тобто має більш зберігаючу дію на мембрани, ніж вихідний ВДК.

Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под. ред. А. А. Чуйко. — К.: Наукова думка, 2003. — 415 с.
2. Кремнеземы в медицине и биологии / Под редакцией А. А. Чуйко. — Киев — Ставрополь, 1993. — 259 с.
3. Geraschenko B. I., Geraschenko I. I., Bogomaz V. I., Pantazis C. G. Adsorption of aerosil on erythrocyte surface by flow cytometry measurements // Cytometry. — 1994. — 15. — Р. 80—83.
4. Тарасевич Ю. И., Монахова Л. И. Взаимодействие глобулярных белков с поверхностью кремнеземов // Коллоидный журнал. — 2002. — Т. 64, № 4. — С. 535—540.
5. Скоупс Р. Методы очистки белков. — М.: Мир, 1985. — 358 с.
6. Pokrovskiy V. A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rapid Communications in Mass Spectrometry. — 1995. — V. 9. — P. 588—591.
7. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. — 227 с.

8. La Celle P. L., Weed R. I., Santillo P. A. Патофизиологическое значение нарушений формы эритроцитов // Мембранные и болезни: Пер. с англ. / Под. ред. Л. Болис, Д. Ф. Хоффмана, А. Лифа. — М.: Медицина, 1980. — 408 с.
9. Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., Рыболов А. Г. Растворная электронная микроскопия сосудов и крови. — М.: Медицина, 1976. — 168 с.

И. В. Гриценко, Н. П. Галаган, В. Л. Осауленко

Институт химии поверхности НАН Украины
03680 Киев-164, ул. Ген. Наумова, 17, ucs@carrier.kiev.ua

**СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА И АЛЬБУМИНА
И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МЕМБРАНЫ ЭРИТРОЦИТОВ**

Резюме

Получен нанокомпозит методом адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на поверхности высокодисперсного кремнезема (ВДК). Исследовано термическое разложение молекулы БСА и адсорбционного слоя биокомпозита. Структурное преобразование молекулы белка начинается с выделения физически связанный воды и разложения аминокислоты цистеина. Присутствие белка на поверхности ВДК уменьшает разрушительное действие нанокомпозита на мембранные эритроцитов, которое наблюдается при концентрациях выше 0,01%.

Ключевые слова: высокодисперсный кремнезем, бычий сывороточный альбумин, нанокомпозит, масс-спектрометрия, эритроциты.

I. V. Grytsenko, N. P. Galagan, V. L. Osaulenko

Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
03680 Kyiv-164, Gen. Naumov 17, ucs@carrier.kiev.ua

**SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE BASED ON ULTRAFINE SILICA
AND ALBUMINE AND ITS EFFECT ON ERYTHROCYTE
MEMBRANES**

Summary

The nanocomposite was obtained by adsorption of bovine serum albumine (BSA) on the surface of ultrafine silica (UFS). Thermal decomposition of molecular BSA and of biocomposite adsorption layer was investigated. Structure transformation of peptide molecule started by evolution of physically bound water and decomposition of aminoacid cystein. Presence of peptide on erythrocyte membranes UFS surface decreased the destructive effect of nanocomposite on at concentrations higher than 0.01w %.

Keywords: ultrafine silica, bovine serum albumine, nanocomposite, mass-spectrometry, erythrocyte.

УДК 541.127:542.968

С. М. Савін, Ю. М. Кирсанова, Т. В. Боровська, Ю. М. Анісімов
 Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
 вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ОТВЕРДЖУВАЧІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Досліджено кінетику відтвердження епоксидної смоли ЕД-20 разом амінних та ангідридних отверджувачів, встановлено фізико-механічні властивості отриманих полімерів. Запропоновано методики формування екологічно безпечних полімерних композитів.

Ключові слова: епоксид, отверджувач, екологічний, кінетика.

В теперешній час епоксидні смоли (ЕС) широко застосовуються у хімічній промисловості, процеси тверднення ЕС достатньо досліджено [1]. Але майже всі отверджувачі, які пропонує промисловість, є екологічно небезпечними сполуками, токсичними і канцерогенами. Тому задачею цієї роботи було запропонувати екологічно безпечні аналоги найбільш розповсюджених отверджувачів ЕС, дослідити процеси відтвердження та фізико-механічні властивості одержаних полімерів.

В якості епоксидної складаючої було вибрано смолу на основі дигліцедилового етеру дифенілолпропану ЕД-20 як найбільш розповсюдженну. Вміст епоксидних груп вимірювали за методикою, яку наведено у роботі [2]; в якості еталона застосовували епіхлоргідрин; в дослідженіх зразках спостерігалось 21,5 мас. % епоксидних груп. У якості отверджувачів було вибрано найбільш розповсюдженні: поліетиленполіамін (ПЕПА), фталевий ангідрид (ФА), малеїновий ангідрид (МА), триетаноламін (ТЕА). У якості екологічно безпечних аналогів були вибрані, відповідно: бігуанідін (БГ), бензойний ангідрид (БА), янтарний ангідрид (ЯА), уротропін, які недостатньо вивчені в якості відтвердження ЕС [1,2].

Для дослідження кінетики відтвердження ЕС застосовували метод дилатометрії: скляну капсулу висотою 15–20 см та діаметром 0,8–0,9 см з епоксидною композицією містили в термостат. За допомогою катетометра К-6 вимірювали усадку суміші в процесі відтвердження.

Усадка визначалась за формулою:

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100\%}{g \cdot \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right)} \quad (1)$$

де: ΔV — зменшення об'єму системи (мл); g — маса зразка (г); d_1 , d_2 — густина композита та полімера (г/мл) відповідно.

Густину вихідної композиції та одержаного полімера визначали за допомогою пікнометра.

Ударну в'язкість визначали за методикою, яку наведено у роботі [3] за допомогою маятникового копра. Вміст гель-фракції визначали екстракцією роздрібленим полімером, який був витриманий при відповідній температурі відтердження на протязі 3 діб у приборі Сокслета в ацетоні на протязі 5–6 годин, що досить достатньо для екстракції ЕД-20 [4]. Густину зшивки розраховували за формулою Чарлзбі згідно з методикою, яку наведено у роботі [5]:

$$\rho = \frac{m^{-0.5} - 1}{1 - m}, \quad (2)$$

де m — мас. вміст нерозчиненої фракції полімера.

В процесах відтердження ЕС важливим фактором є час гелеутворення. При використанні достатньо великих об'ємів ЕС, більш 0,1–0,2 л, надто велика швидкість відтердження може привести до того, що тепло, яке виділяється в результаті реакції, підвищує загальну температуру системи і після досягнення гелеутворення процес протікає з автоприскоренням, стає неуправляемим і система закипає. Таким чином, хоча константа початкової швидкості не дозволяє передбачити хід процеса на всіх стадіях, вона необхідна для вибору оптимальної температури технологічного процеса в залежності від об'ємів та тепловідведення системи.

Результати дослідження кінетики відтердження ЕД-20 ангідридами на початкових стадіях процесу наведено на рис. 1. Ангідриди додавали у суміш згідно стехіометричним коефіцієнтам реакції поліконденсації ЕС: на 1 моль ЕД-20 1 моль ангідрида. Швидкість взаємодії МА та ЯА з епоксигрупами практично однакова, між тим ЯА не тільки екологічно безпечніший за МА, але й дешевший.

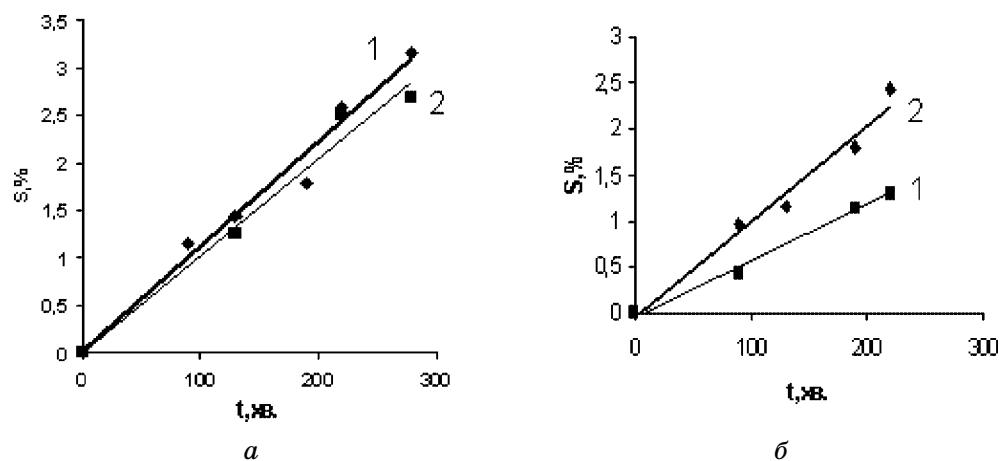


Рис. 1. Швидкість відтердження ЕД-20:
а 1-ЯА; 2 — МА, Т = 160°C; б 1 — ФА; 2 — БА, Т = 160°C

БА активніший за ФА, що можна пояснити більшою швидкістю розкладу ангідридних зв'язків у БА в умовах тверднення ЕС при підвищених температурах.

Швидкість відтервдження ЕД-20 амінами показано на рис. 2. ПЕПА та БГ додавались у стехіометричному співвідношенні до ЕД-20, уротропін та ТЕА в кількості 0,2 моль/л.

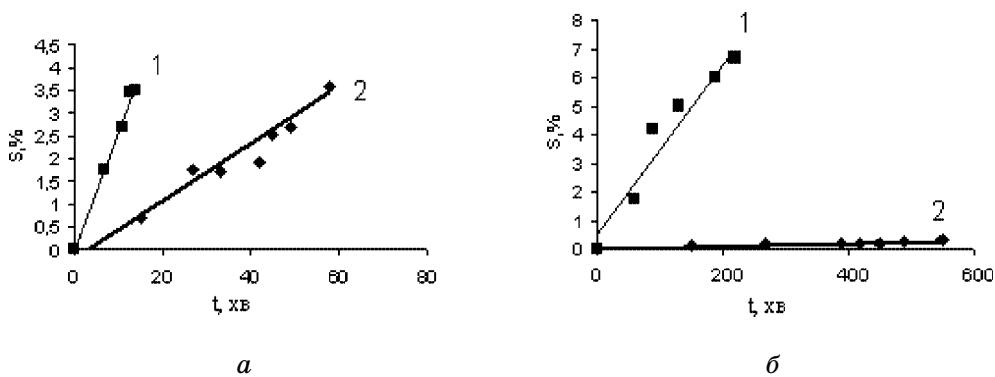


Рис. 2 Швидкість відтервдження ЕД-20:

а 1-ПЕПА, $T = 20^{\circ}\text{C}$; 2 — БГ, $T = 80^{\circ}\text{C}$;

б 1 — уротропін, $T = 80^{\circ}\text{C}$; 2 — ТЕА, $T = 160^{\circ}\text{C}$

ПЕПА найактивніший з усіх досліджених отверджувачів і таку високу реакційну здібність неможливо пояснити виключно за рахунок кінцевих NH_2 -груп. Менш активні NH -групи вступають до взаємодії з епоксидом на кінцевої стадії відтервдження і дозволяють одержувати полімер з більш розгалуженою структурою.

Уротропін значно активніший за ТЕА, що можна пояснити як більшим вмістом азоту, так і відсутністю екрануючих груп, як в ТЕА.

Фізико-механічні властивості одержаних композитів наведено у таблиці.

Тільки застосування сполук які містять -NH_2 групи, таких як ПЕПА та БГ дозволяє отримувати полімери з високою ударною в'язкістю. Ударна в'язкість усіх інших композитів значно менша, хоча густина зшивки досить велика. Не спостерігається кореляції між значеннями густини зшивки та ударною міцністю для досліджених систем, хоча для тривимірнозшитих полімерів, особливо для епоксидних, зростом густини зшивки підвищується міцність полімеру, як показано у роботах [6–7]. Це свідчить про те, що одержані полімери не є аналогами за своєю структурою, а різні типи отверджувачів дають різну сітчасту полімерну структуру, навіть для одного епоксидного олігомера.

Таким чином, з наведих даних можна відмітити, що найбільш ефективним отверджувачем епоксидних смол є діаміни — ПЕПА та БГ; екологічно небезпечні фталевий та малеїновий ангідриди можуть бути успішно замінені на значно менш токсичні бензойний та янтарний ангідриди, токсичні властивості яких наведено в роботі [8].

Таблиця
**Фізико-механічні властивості ЕД-20, яку відтворджено
різними отверджувачами**

Отверджувач	T, °C	Швидкість відтвордження W _{від} , %·хв ⁻¹ ·10 ²	Глибина відтвордження S, %	Густина зшивки ρ	Ударна в'язкість a _{уд} , кДж/м ²
МА	160	0,96	95	3,7	1,4
ТЕА	160	0,06	14	0,5	0,5
ФА	160	0,51	88	2,1	1,0
ЯА	160	1,12	79	1,5	0,6
БА	160	1,10	-	-	0,5
Уротропін	80	3,5	-	-	0,5
БГ	80	4,7	87	2,0	6,5
ПЕПА	20	25	98,5	4,1	10

Результати досліджень можуть бути застосовані для одержання полімерів на основі епоксидних сполук в екологічно безпечних умовах.

Література

1. Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К. и др. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. — К.: Наукова думка, 1990. — 200 с.
2. Кардашов Д. А. Эпоксидные клеи. — М.: Химия, 1973. — 120 с.
3. Цурпаль И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М. Сопротивление материалов: Лаб. работы. — К.: Вища школа, 1988. — 245 с. 5.
4. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000 — 372 с.
5. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. — М.: Химия, — 1977. — 234 с.
6. Анисимов Ю. Н., Колодяжный А. В., Грехова О. Б. Прочностные характеристики и прогнозирование свойств армированных стеклотканью композитов на основе модифицированных эпоксидных смол // Журнал прикладной химии. — 1999. — Т. 72, № 8. — С. 1385–1390.
7. Анисимов Ю. Н., Савин С. Н., Боровская Т. В. Формирование, пространственная структура и прочностные свойства полимерных материалов на основе совместноотверждённых эпоксидных и олигоэфирных смол // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 5. — С. 28–30.
8. Шефталь В. О. Вредные вещества в пластмассах: Справ. изд. — М.: Химия, 1991. — 544 с.

С. Н. Савин, Ю. М. Кирсанова, Т. В. Боровская, Ю. Н. Анисимов

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

ЕКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ОТВЕРДИТЕЛИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Резюме

Исследована кинетика отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 рядом аминных и ангидридных отвердителей, определены физико-механические свойства полученных полимеров. Предложены методики формирования экологически безопасных полимерных композитов.

Ключевые слова: эпоксид, отвердитель, экологический, кинетика.

S. N. Savin, J. M. Kirsanova, T. V. Borovskaya, Y. N. Anisimov

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanska St. 2, Odessa, 65026, Ukraine

ECOLOGY COMPAUNDS FOR HARDENED EPOXY RESINS

Summary

The kinetic of low of ecology composites on base epoxy resin with amines and anhydrids independent, the principle strength characteristic of dured composites were determined. The optimal conditions for formation and compositions of ecology composites was proposed.

Keywords: epoxy resins, ecology, hardening compounds, kinetic.

УДК 542.952.6:547.442.3'221'12

**О. В. Шевченко, К. К. Цымбалюк, Е. В. Петрова,
І. С. Волошановский**Одесский национальный университет, кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина**ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ КОБАЛЬТА
НА ИНИЦИИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Показано, что ацетилацетонаты Со (II) и Со (III) обладают различной инициирующей активностью при полимеризации стирола и метилметакрилата. Полученные при этом полимеры содержат значительное количество кобальта. Основными путями вхождения кобальта в полимер являются реакции инициирования и аддуктообразования хелата с радикалами роста. На основании найденных кинетических параметров процесса полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров предложены схемы инициирования хелатами Со (II) и Со (III).

Ключевые слова: β -дикетонаты, инициирование, полимеризация, механизм.

Методами радикальной полимеризации получают более половины всех производимых в мире полимеров. А в случае таких крупнотонажных продуктов, как полимеры и сополимеры стирола, метилметакрилата (ММА), винилхлорида, акрилонитрила — это основной метод синтеза. Поэтому не ослабевает интерес к методу радикальной полимеризации, возможности его регулирования, поиску новых инициаторов, обладающих преимуществами по сравнению с пероксидами, исследованию влияния природы мономера и условий проведения процесса на свойства образующихся продуктов.

Применение ацетилацетонатов переходных металлов в качестве инициаторов радикальной полимеризации достаточно хорошо изучено [1,2]. Известно, что первой стадией процесса полимеризации, инициированной ацетилацетонатами, является образование комплексов хелата с мономером, который, распадаясь, генерирует свободные радикалы. Образование таких комплексов доказано экспериментально. Причем ввиду комплексообразования координация молекулы мономера проходит на всем протяжении процесса полимеризации, что обеспечивает координационно-радикальный механизм [3]. Эти выводы соответствуют представлениям о комплексно-радикальной полимеризации, убедительно доказанной для кислот Льюиса [4].

Из литературы известно, что инициирование трехвалентными хелатами переходных металлов проходит через стадию гомолитического распада хелатного цикла. При этом образуется радикал ацетилацетона и ацетилацетонат двухвалентного металла [1,2]. Однако остается

неясным, что происходит далее с этим хелатом. Входит ли металл каким-либо образом в полимер? Какова зависимость инициирующей активности и молекулярно-массовых характеристик полимера от валентности металла в хелате? Каков механизм инициирования двухвалентными металлохелатами?

В предлагаемой работе сопоставлена инициирующая активность двух- и трехвалентных ацетилацетонатов кобальта при полимеризации стирола и ММА. На основании кинетических параметров и молекулярно-массовых характеристик полимера дано объяснение особенностей процесса полимеризации и предложена схема инициирования.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были использованы ацетилацетонат кобальта (II) $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетилацетонат кобальта (III) $\text{Co}(\text{acac})_3$, синтезированные по методике [5]. Кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата изучали дилатометрически и по сухому остатку. Определение кобальта в полимерах проводили методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе "Сатурн". Молекулярные массы полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе "Waters-200". Калибровку проводили с использованием полистирольных стандартов фирмы "Waters".

Результаты эксперимента и их обсуждение

Была исследована полимеризация стирола, инициированная ацетилацетонатами Со (II) и Со (III) при температуре 85°C до глубины 11%. Причем для учета влияния кислорода на процесс полимеризации в параллельных опытах через полимеризационную систему пропускали в течение 15 мин аргон. Полученные результаты представлены в табл. 1. и на рис. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации стирола и характеристики полимеров, полученных при инициировании ацетилацетонатами Со(II) и Со(III). Температура 85 °C

Инициатор	$C_{ини.} \cdot 10^3$ моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль л·с	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль л·с	S, %	ω_{Co} , вес.%	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$
$\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	24,9	4,7	11,0	0,240	1,76	4,66	2,65
	1,0*	15,9	4,3	11,1	—	—	—	—
$\text{Co}(\text{acac})_3$	1,0	10,4	5,0	10,7	0,091	2,46	4,93	2,01
	1,0*	9,1	5,0	11,1	—	—	—	—

* — перед полимеризацией через раствор в течении 15 мин пропускали аргон

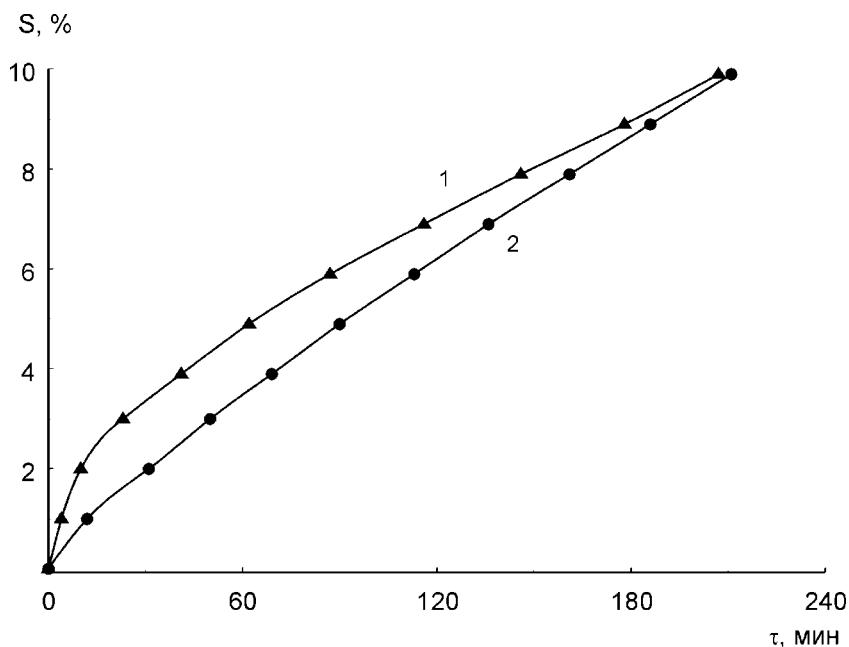


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации стирола от времени. $t = 85^\circ\text{C}$. $C_{\text{ин}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Инициатор: 1 — $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Co}(\text{acac})_3$

Из рис. 1 видно, что начальные скорости полимеризации (V_0) для двухвалентного хелата значительно выше, чем трехвалентного. Но уже через 30 мин различие в скоростях отсутствует, а средние скорости полимеризации (V_{cp}), рассчитанные до глубины 11%, для обоих хелатов близки. Молекулярные массы полимеров, полученных при инициировании $\text{Co}(\text{acac})_2$, оказались немного ниже, а степень полидисперсности выше, чем для $\text{Co}(\text{acac})_3$. Этот факт говорит о более выраженным процессе обрыва радикалов роста на двухвалентном хелате. Участие β -дикетонатов металлов в процессах ингибиции в общем виде было показано давно [1]. Ингибирующее действие винил- β -дикетонатов кобальта (II) при полимеризации MMA проявляется при концентрациях $> 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л [6]. А как видно из табл. 1, при полимеризации стирола в присутствии $\text{Co}(\text{acac})_2$ эффект ингибиции ощущим уже при $C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Интересен факт содержания в полимерах значительного количества кобальта (табл. 1). Если процесс инициирования идет по пути отрыва одного лиганда, как это описано для трехвалентных хелатов [1], то металла в полимере не должно быть вообще. Если же предположить, что металл вошел в полимер на стадии инициирования, то количество фрагментов кобальта должно быть ~2. В нашем случае при инициировании $\text{Co}(\text{acac})_2$ таких фрагментов 19, а для $\text{Co}(\text{acac})_3$ — 8. Кроме процесса инициирования возможны еще два пути вхождения кобальта в полимер. Во-первых, за счет обрыва растущих радикалов на атомах кобальта. При этом процесс протекает в основном за счет хелатов

Влияние ацетилацетонатов кобальта на инициирующую активность

кобальта (II) [7,8]. Это хорошо согласуется с молекулярно-массовыми характеристиками полимеров (табл. 1). Кроме того, возможен захват металлсодержащих продуктов реакции полимерной матрицей, как это было показано в работе [9]. Причем отмыка захваченного металла от полимера требует значительных усилий.

Следует обратить внимание также на участие кислорода в процессе инициирования хелатами кобальта. В случае $\text{Co}(\text{acac})_2$ удаление из системы кислорода приводит к значительному уменьшению V_o , но затем скорости процесса в отсутствие и в присутствии кислорода практически выравниваются. При инициировании $\text{Co}(\text{acac})_3$ начальные скорости полимеризации в обоих случаях мало отличаются, а средние скорости равны. Это говорит о том, что для $\text{Co}(\text{acac})_2$ на начальной стадии процесса наличие кислорода активирующий фактор, приводящий к переходу Co (II) в Co (III). Интересно рассмотреть изменение окраски полимеризующейся системы во времени. В начале процесса раствор $\text{Co}(\text{acac})_2$ в стироле имеет желтый цвет, со временем приобретающий зеленоватую окраску. Раствор $\text{Co}(\text{acac})_3$ в стироле имеет интенсивный зеленый цвет, не меняющийся на всем протяжении процесса полимеризации.

Результаты полимеризации MMA, инициированной $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ при температуре 70°C, представлены в табл. 2. и на рис. 2. При полимеризации MMA так же, как и для стирола, наблюдаются более высокие скорости полимеризации при инициировании $\text{Co}(\text{acac})_2$ по сравнению с $\text{Co}(\text{acac})_3$. Но если для стирола это превышение было не более 2,5 раза, то для MMA скорость возрастает более чем в 12 раз. Причем различие в скоростях полимеризации в присутствии и в отсутствие кислорода для MMA значительно меньше. Кроме того, величины V_o и V_{cp} различаются значительно меньше, чем в случае стирола.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации MMA и характеристика полимеров, полученных при инициировании ацетилацетонатами Co (II) и Co (III). Температура 70 °C.

Инициатор	$C_{ини} \cdot 10^3$, моль/л	$V_o \cdot 10^5$, моль л·с	$V_{cp} \cdot 10^5$, моль л·с	S, %	ω_{Co} , вес.%	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{M_w}{M_n}$
$\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,6	70,1	43,3	10,0	0,125	2,19	4,35	1,99
	2,50	59,1	58,1	10,0				
	1,25	45,8	35,7	10,4				
	0,63	34,7	25,6	10,3				
	1,25*	36,9	34,0	10,0				
$\text{Co}(\text{acac})_3$	50,00	18,2	17,2	11,0	0,090	4,04	8,06	2,00
	10,00	7,6	7,1	11,0				
	5,00	6,2	5,6	10,2				
	2,50	4,9	4,6	8,4				
	5,00*	8,4	5,4	8,8				

* — перед полимеризацией через раствор в течении 15 мин пропускали аргон

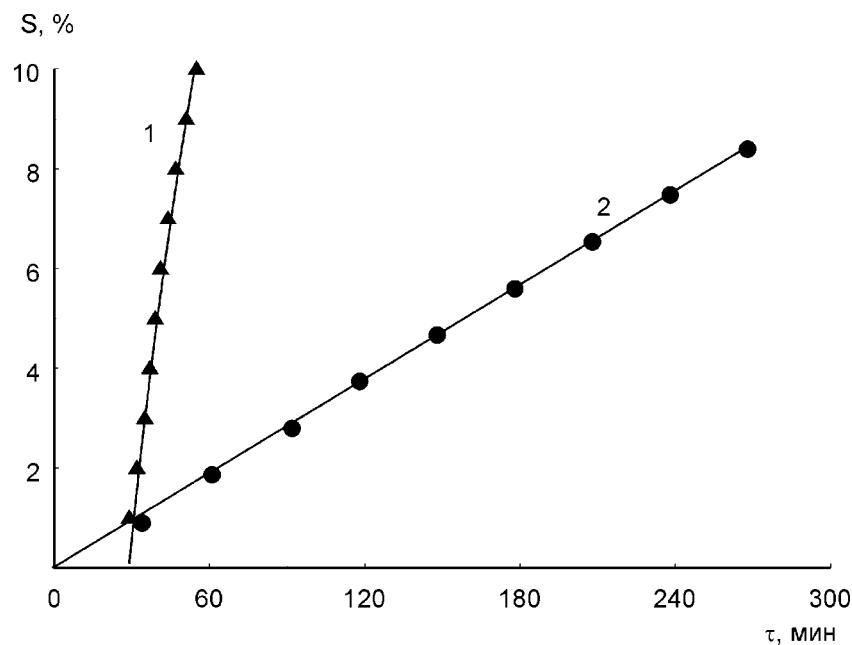


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации MMA от времени. $t = 70^\circ\text{C}$.
 $C_{\text{ин}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Инициатор: 1 — $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Co}(\text{acac})_3$

Причины указанных особенностей следующие. Известно, что β -дикетонаты являются кислотами Льюиса, а MMA — органическим основанием Льюиса. Поэтому между этими компонентами образуются прочные комплексы, что приводит к активации двойной связи мономера и, следовательно, к высоким скоростям полимеризации. Обрыв радикалов роста на металлохелате будет слабо выражен по двум причинам. Радикалы из MMA третичные, поэтому будут иметь большие стехиометрические трудности при образовании комплексов с металлом, чем вторичные стирольные. Кроме того, донорные радикалы стирола предпочтительнее комплексируются с металлом (акцептором), чем акцепторные радикалы MMA (ϵ -фактор стирола +0,8, а MMA равен -0,4). Подтверждением этого являются низкие коэффициенты полидисперсности. По этим соображениям полимеризации MMA, инициированная хелатами Co (II) и Co (III), должна иметь высокие скорости и низкую степень полидисперсности продуктов.

Количество кобальта, вошедшее в полимер при полимеризации MMA, инициированной $\text{Co}(\text{acac})_2$, значительно меньше, чем для стирола. Это связано, вероятно, с малой долей обрыва радикалов роста на хелате, что приводит к вхождению металла в полимер. При инициировании полимеризации MMA и стирола хелатом $\text{Co}(\text{acac})_3$ количества кобальта в полимерах равны. Вероятно, для координационно-насыщенного хелата Co (III) комплексообразование с радикалами будет мало выражено.

Изменение окраски MMA в процессе полимеризации для $\text{Co}(\text{acac})_2$ следующее. При растворении хелата раствор имеет розовый цвет, но при термостатировании постепенно меняет окраску на коричневую, и только после этого начинается полимеризация. На рис. 2 хорошо виден индукционный период. Для хелата $\text{Co}(\text{acac})_3$ окраска остается зеленой на всем протяжении процесса полимеризации.

На основании экспериментальных данных, представленных в табл. 2, построена графическая зависимость начальной скорости полимеризации V_o от (рис. 3). В случае трехвалентного хелата это прямая, что характерно и для перекисных инициаторов. Для $\text{Co}(\text{acac})_2$ после концентрации $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л прямолинейная зависимость нарушается, т. е. выше этой концентрации ингибирующее действие хелата начинает преобладать над инициированием. Подобные зависимости получены нами ранее для винил- β -дикетонатов Co (II) [10].

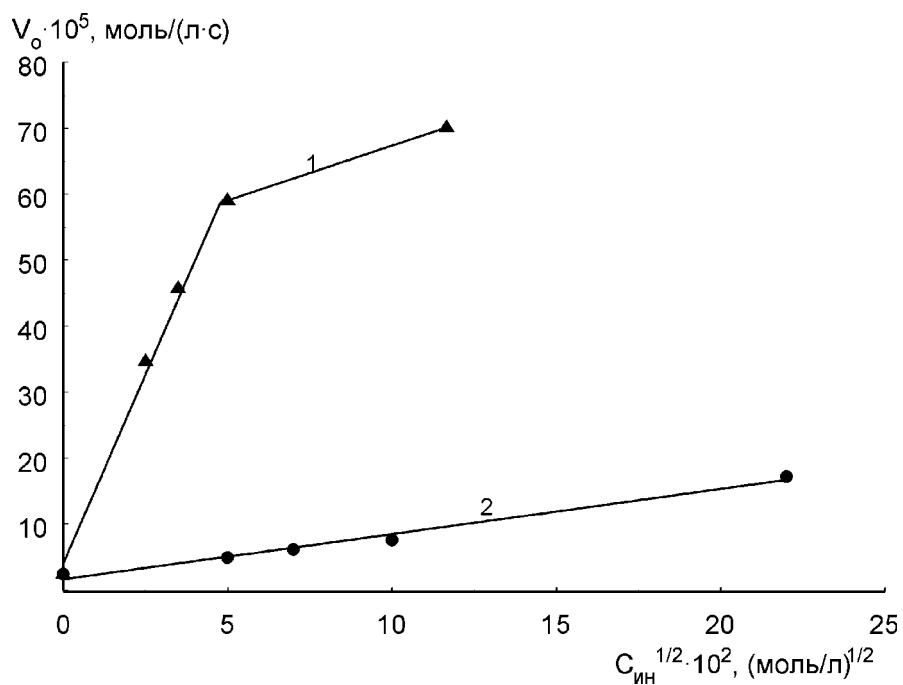


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации инициатора при 70°C. Инициатор: 1 — $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Co}(\text{acac})_3$

На рис. 4 приведены логарифмические зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации хелата, позволившие определить порядок реакции по инициатору. Для $\text{Co}(\text{acac})_3$ он оказался равным 0,4, а для $\text{Co}(\text{acac})_2$ — 0,3. Таким образом, уменьшение порядка реакции для хелата Co (II) указывает на наличие скрытого процесса ингибирования еще до достижения критической концентрации $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

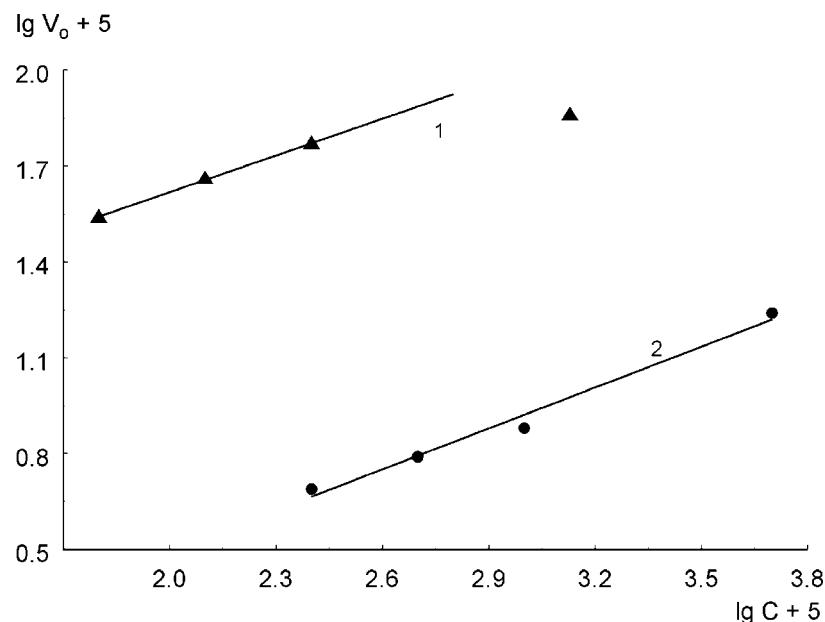
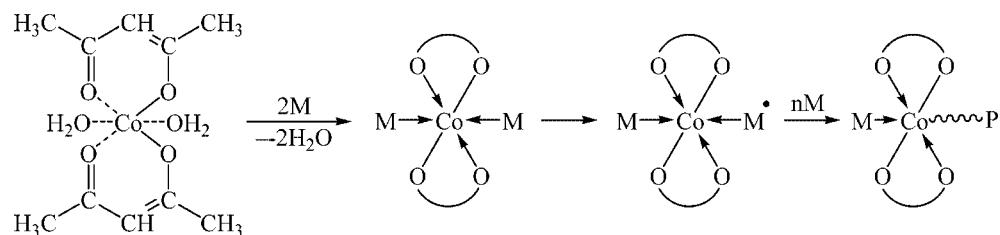


Рис. 4. Определение порядка реакции полимеризации MMA по инициатору.
Инициатор: 1 — $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Co}(\text{acac})_3$

Полученные нами экспериментальные результаты и анализ литературы позволили предложить следующую схему процесса полимеризации для двухвалентного хелата:

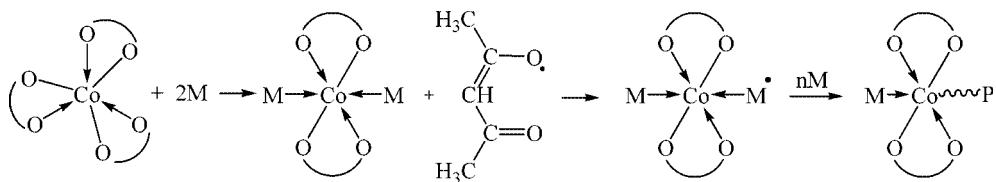


где M — молекула мономера.

Двухвалентный хелат кобальта имеет две аксиально расположенные молекулы воды во внутренней сфере комплекса. При растворении мономер вытесняет воду из внутренней сферы. При этом, чем выше склонность мономера к комплексообразованию, тем прочнее комплекс и тем выше кинетические характеристики процесса полимеризации (как у MMA). Комплексообразование приводит к активации мономера в результате чего проходит термоловиз двойной связи. Это приводит к появлению б-связи Со-С, изменению валентности Со (II) → Со (III) и образованию растущего радикала. Такая схема объясняет одну из причин вхождения металла в полимер (за счет реакции инициирования) и изменение окраски системы в процессе полимеризации.

Влияние ацетилацетонатов кобальта на инициирующую активность

В случае трехвалентного хелата $\text{Co}(\text{acac})_3$ процесс полимеризации может быть представлен так:



Молекулы мономера при взаимодействии с трехвалентным хелатом кобальта вытесняют один лиганд. Замена лиганда в октаэдрическом комплексе идет, вероятно, по механизму S_N1 [11]. В результате образуется комплекс хелата с двумя молекулами мономера и свободный радикал ацетилацетона. При этом валентность кобальта становится равной двум, как и предполагается известной схемой инициирования трехвалентными хелатами [1]. Процесс отрыва лиганда самый энергетически́й в этой схеме и поэтому эта стадия процесса будет наиболее медленной. Образованный при этом ацетилацетонатный радикал может участвовать в процессе инициирования или обрыва растущих цепей. Не исключена возможность отрыва этим радикалом протона от одного из компонентов системы, на что указывает образование при распаде трехвалентных хелатов больших количеств ацетилацетона [12]. Затем двухвалентный хелат кобальта с двумя координированными молекулами мономера реагирует аналогично схеме для $\text{Co}(\text{acac})_2$. Такая последовательность реакций в схеме объясняет вхождение кобальта в полимер в виде концевых групп, т. е. в небольшом количестве. Кроме того, становится понятным, почему зеленая окраска системы для трехвалентного хелата не изменяется в процессе полимеризации. Идет процесс $\text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$ и в этом процессе первая реакция самая медленная. Поэтому на всех этапах процесса количество $\text{Co}(\text{II})$ в системе будет исчезающее мало. Природа мономера в обеих вышеприведенных схемах будет иметь большое значение, но при этом общие тенденции сохраняются.

Предложенные схемы объясняют многие особенности инициирования с помощью двух- и трехвалентных β -дикетонатов. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы как модельные при оценке механизма инициирования винил- β -дикетонатами, так как синтез хелатов $\text{Co}(\text{III})$, содержащих двойные связи, затруднителен.

Литература

1. Бемфорд К. Металлоорганические производные переходных металлов, как инициаторы свободнорадикальной полимеризации. — В кн.: "Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров". — М.: Мир, 1977. — С.67–75.
2. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. — Киев: Наукова думка, 1983. — 126 с.
3. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Дувакина Н. И., Андреева Е. Д. О влиянии ацетилацетоната марганца (III) на активность винилацетата в реакции гомополимеризации // Высокомолек. соединения. Сер. Б. — 1969. — Т. 11, № 11. — С. 844–846.

4. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. — М.: Химия, 1987.
5. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія. Практикум. — Київ: Видавни-чо-поліграфічний центр "Київський університет", 2002. — 332 с.
6. Шевченко О. В., Волошановский И. С., Бербат Т. И., Захария А. Н. Винил-β-дикетонаты кобальта (II) — полифункциональные компоненты радикальной полимеризации // Вопросы химии и хим. технологии. — 2003. — № 6. — С. 111–115.
7. Кузьмин В. А., Худяков И. В., Эмануэль Н. М. Взаимодействие о-метилфеноксильного радикала с ацетилацетонатом кобальта (2) // ДАН СССР. — 1972. — Т. 206, № 5. — С. 1154–1157.
8. Сирота Т. В., Гагарина А. Б. Взаимодействие хелатов кобальта со свободными радикалами — возможная причина уменьшения их каталитической активности в разложении гидроперекисей // ДАН СССР. — 1979. — Т. 245, № 5. — С. 1169–1173.
9. Меш А. М., Иванчев С. С., Ratzsch M., Хайкин С. Я., Reichelt N., Федорова Н. К. Особенности прививочной полимеризации виниловых мономеров к полипропилену в присутствии ацетилацетонатов металлов переменной валентности // Высокомолек. соединения. Сер. Б. — 2001. — Т. 43, № 9. — С. 1591–1594.
10. Волошановский И. С., Шевченко О. В. Особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной непредельными β-дикетонатами переходных металлов // Композиційні полімерні матеріали. — 2000. — Т. 22, № 2. — С. 108–113.
11. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1971. — 592 с.
12. Давыдова С. Л., Платэ Н. А., Каргин В. А. Макромолекулярные комплексные соединения, как катализаторы химических реакций // Успехи химии. — 1968. — Т. 37, вып. 12. — С. 2222–2246.

**О. В. Шевченко, К. К. Цымбалюк, К. В. Петрова,
І. С. Волошановський**

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

ВПЛИВ ВАЛЕНТНОГО СТАНУ КОБАЛЬТУ НА ІНІЦІЮЧУ АКТИВНІСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ ТА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Резюме

Показано, що ацетилацетонати Со (ІІ) і Со (ІІІ) мають різну ініціючу активність при полімеризації стиролу та метилметакрилату. Полімери, які при цьому одержують, містять значну кількість кобальту. Основними шляхами для входження кобальту в полімер є реакції ініціювання та адуктоутворення між хелатом та зростаючими радикалами. Використовуючи знайдені кинетичні параметри процесу полімеризації і молекулярно-масові характеристики полімерів, запропоновано схеми ініціювання хелатами Со (ІІ) і Со (ІІІ).

Ключові слова: β-дикетонати, ініціювання, полімеризація, механізм.

O. V. Shevchenko, K. K. Tsimbaluk, K. V. Petrova,

I. S. Voloshanovsky

I. I. Mechnikov Odessa National University,

Organic Chemistry Department,

Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**INFLUENCE OF VALENCY STATE OF COBALT ON
ACETYLACETONATES THE INITIATING ACTIVITY AT THE
STYRENE AND METHYL METHACRYLATE POLYMERISATION**

Summary

It has been shown, that acetylacetonates Co(II) and Co(III) possess various initiating activity at polymerization of styrene and methyl methacrylate. The polymers received at it, contain a significant amount of cobalt. The basic ways of occurrence cobalt in polymer are reactions of initiation and adduct formation of chelate with radicals of growth. On the basis of the found kinetic parameters about process of polymerization and molecular-mass characteristics of polymers circuits of initiation chelates Co(II) and Co(III) are offered.

Keywords: β -diketonates, initiation, polymerization, mechanism.

ЛИСТИ ДО РЕДАКЦІЇ (ПИСЬМА В РЕДАКЦІЮ)

УДК 622.765

А. А. Ващенко, З. Р. Ульберг, Н. Н. Рулев

Інститут біоколлоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка,
Національної академії наук України, г. Київ,
отділ фізико-хімичної геомеханіки
03142, Київ, б-р Академіка Вернадського, 42

**КІНЕТИКА ФЛОТАЦІИ ОСНОВНИХ МІНЕРАЛОВ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД КАТИОННЫМИ
КОЛЛЕКТОРАМИ**

На некоторых перспективных месторождениях и рудопроявлениях золотосодержащих руд Украины отмечается наибольшее содержание золото-кварцевых и убогосульфидного типов руд, основным породным минералом которых является кварц. Среди сульфидных минералов чаще всего выделяется галенит. В работе исследовалась кинетика процесса флотации мономинеральных фракций катионными коллекторами. Анализ кинетики флотации основан на экспериментальном определении изменения извлечения минерала во времени и математическом описании найденной зависимости. Для описания процесса флотации исследуемых минералов использовалось уравнение К. Ф. Белоглазова.

Ключевые слова: кинетика флотации, золотосодержащие руды, катионные коллекторы.

Введение

В последние годы на территории Украины были установлены перспективные рудопроявления и месторождения золота на Украинском щите, имеющие разную степень изученности. Среди выделенных типов руд, отмечается наибольшее содержание золото-кварцевого и убогосульфидного типов, основным породным минералом которых является кварц. Из сульфидных минералов чаще всего выделяется галенит.

Изучению флотируемости указанных выше минералов было посвящено многочисленное количество работ [1–5]. Но, как известно, флотационные свойства того же кварца могут существенно различаться в зависимости от месторождения. Это объясняется, например, наличием примесей в составе минерала или различными дефектами его кристаллической решетки обусловленных процессами образования и метаморфизма.

Материалы и методы исследования

В данной работе исследовалась кинетика процесса флотации мономинеральных фракций кварца и галенита катионными поверхностно-

Кинетика флотации минералов золотосодержащих руд катионными коллекторами

активными веществами — коллекторами *PROCOL CK921* и *АНП*. Флотационные опыты проводились на флотационной машине классической конструкции, описанной в [6]. Мономинеральные фракции были выделены из технологических проб золотосодержащих руд. Подготовка монофракций (дробление, измельчение) велась сухими методами. Измельченный материал был разделен на классы крупности: $-0,16 + 0,1$ мм; $-0,1 + 0,063$ мм; $-0,063 + 0,05$ мм; $-0,05$ мм. Для экспериментов использовался "флотационный" класс: $-0,1 + 0,063$ мм.

Полученные в ходе работы результаты, наряду с проведенными ранее экспериментами по изучению флотируемости указанных минералов, могут послужить своеобразным критерием применимости процесса обратной катионной флотации для золотоизвлечения.

Анализ кинетики флотации кварца и галенита основан на экспериментальном определении изменения извлечения минерала во времени и математическом описании найденной зависимости. При этом скорость флотации определяется временем, необходимым для достижения необходимого извлечения.

Результаты исследования

В процессе выполнения кинетических исследований выявлялась зависимость между временем флотации и степенью извлечения минерала в пенный продукт, расход коллекторов при этом составлял 100 г/т. Результаты исследований кинетики представлены в таблице 1.

Таблица 1
Кинетика флотации кварца и галенита

Минерал	Время флотации, сек	Частный выход, %	
		<i>PROCOL CK921</i>	<i>АНП</i>
кварц	10	28,81	15,64
	20	24,04	10,43
	40	16,88	9,30
	60	3,70	0,92
	100	2,47	0,77
	160	1,43	0,53
галенит	10	9,35	3,77
	20	7,95	6,34
	40	4,99	7,32
	60	4,84	3,39
	100	3,68	1,95
	160	1,04	0,58

Для описания процесса флотации исследуемых минералов использовалось уравнение К. Ф. Белоглазова [1], из которого при математической обработке полученных опытных зависимостей, определялась кинетическая константа *K* по методу наименьших квадратов, описанном в [7]. В результате математической обработки опытные точки аппроксимируются кривой $\varepsilon(t) = 1 - e^{-Kt}$. По результатам расчетов были получены зависимости, приведенные на рисунке 1.

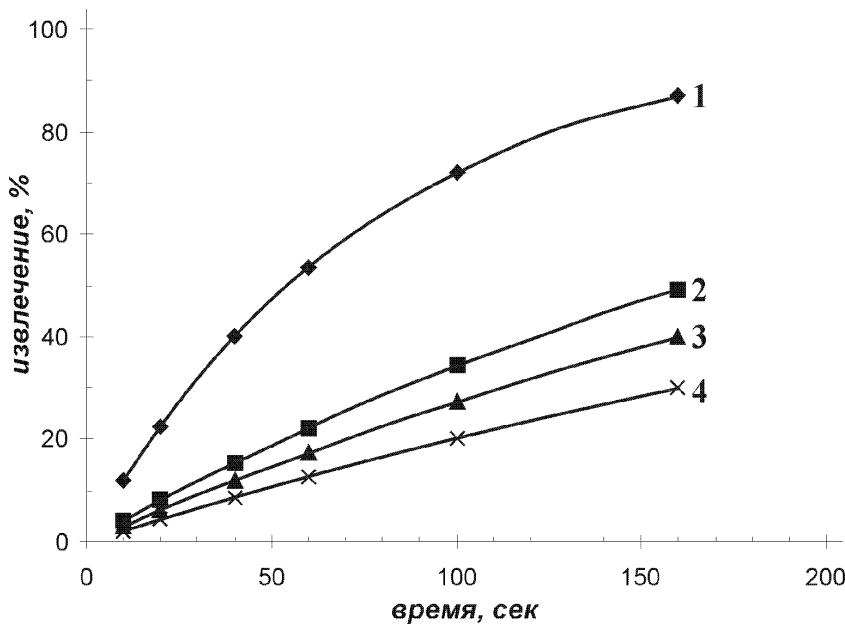


Рис. 1. Расчетная зависимость кинетики извлечения кварца и галенита в пенный продукт (расход PROCOL CK921 и АНП — 100 г/т, водопроводная вода).

- 1) кварц (PROCOL CK921)
- 2) кварц (АНП)
- 3) галенит (PROCOL CK921)
- 4) галенит (АНП)

Полученные уравнения, характеризующие степень извлечения исследуемых минералов от времени, имеют следующий вид:

флотация кварца PROCOL CK921	$\epsilon(t) = 1 - e^{-0,0127t}$
флотация кварца АНП	$\epsilon(t) = 1 - e^{-0,0042t}$
флотация галенита PROCOL CK921	$\epsilon(t) = 1 - e^{-0,0032t}$
флотация галенита АНП	$\epsilon(t) = 1 - e^{-0,0022t}$

Применимость данных уравнений подтверждается максимальным значением коэффициента корреляции (r) и минимальным значением среднеквадратичного отклонения (S) для процессов:

флотации кварца PROCOL CK921	$r = 0,966; S = 0,21;$
флотации кварца АНП	$r = 0,996; S = 0,14;$
флотации галенита PROCOL CK921	$r = 0,998; S = 0,09;$
флотации галенита АНП	$r = 0,999; S = 0,06.$

Выводы

Анализ полученных данных показал, что флотация галенита коллекторами PROCOL CK921 и АНП и флотация кварца коллектором АНП (рис. 1, кривые 2, 3 и 4 соответственно) протекает все время

Кинетика флотации минералов золотосодержащих руд катионными коллекторами

с постоянной скоростью, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость между временем флотации и извлечением. Выпуклая форма кривой флотации кварца (кривая 1) коллектором *PROCOL CK921* свидетельствует об уменьшении скорости флотации к концу процесса. Такая зависимость может быть объяснена тем, что в начале процесса удаляются наиболее легкофлотируемые зерна кварца и уменьшением концентрации коллектора в пульпе.

Литература

1. Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. Н. Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1990 — 363 с.
2. Абрамов А. А. Технология обогащения руд цветных металлов. — М.: Недра, 1984 — С. 101, 130–140.
3. Глембоцкий В. А., Бехтле Г. А. Флотация железных руд. — М.: Недра, 1964 — 223 с.
4. Эйгелес И. А. Основы флотации несульфидных минералов. — М. — Недра. — 1964. — С. 206.
5. Sekulić Ž., Canić N., Bartulović Z., Daković A. Application of different collectors in the flotation concentration of feldspar, mica and quartz sand. // Minerals Engineering, — 2004, № 17. — Р. 77–80.
6. Бергер Г. С. Флотируемость минералов. — М.: Госгортехиздат. 1963. — 202 с.
7. Мелик-Гайказян В. И. , Абрамов А. А. , Рубинштейн Ю. Б. и др. Методы исследования флотационных процессов. — М.: Недра, 1990. — 301 с.

О. О. Ващенко, З. Р. Ульберг, М. М. Рульов

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка,
Національної академії наук України, м. Київ
адреса

КІНЕТИКА ФЛОТАЦІЇ ОСНОВНИХ МІНЕРАЛІВ ЗОЛОТОВМІСНИХ РУД КАТИОННИМИ КОЛЕКТОРАМИ

Резюме

В останні роки на території України було встановлено перспективні рудо про-
єви та родовища золота на Українському щиті, що мають різний ступінь вивче-
ності. Серед виділених типів руд, відмічено найбільший вміст золото-кварцевого та
убогосульфідного типів, основний породний мінерал яких є кварц. Із сульфідних
мінералів частіше встановлюється галеніт. В даній роботі досліджувалась кінети-
ка процесу флотації моно мінеральних фракцій кварцу та галеніту катіонними
колекторами *PROCOL CK921* та АНП. Аналіз кінетики флотації кварцу та галеніту
базується на експериментальному визначенні зміни вилучення мінералу в часі
та математичному опису отриманої залежності. Для опису процесу флотації дослі-
дженіх мінералів використовувалось рівняння К. Ф. Белоглазова.

Ключові слова: кінетика флотації, золотовмісні руди, катіонні колектори.

O. O. Vashchenko, Z. R. Ulberg, N. N. Rulov

F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kiev
adres

**KINETICS OF FLOTATION OF THE BASIC MINERALS
OF GOLD-CONTAINING ORES BY CATIONIC COLLECTORS**

Summary

On some perspective deposits of gold-containing ores of Ukraine the greatest content of gold-quartz and small-sulfide types of ores, the basic rock mineral of that is the quartz, is noticed. Among sulfide minerals galena is registered most often. The kinetics of flotation process of monomineral fractions by cationic collectors was investigated in this work. The analysis of a flotation kinetics is based on experimental determination of change of mineral extraction in time and mathematical description of dependence found. For the description of flotation process of investigated minerals the equation K. F. Beloglazov was used.

Keywords: kinetics of flotation, gold-containing ores, cationic collectors.

УДК 546.3:547.497.1

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко

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

КАТАЛАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ НИТРОПРУССИД-ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Исследована каталитическая активность нитропруссид-тиосемикарбазидных комплексов железа(III), кобальта(III), никеля(II) и меди(II), а также комплекса $[CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O$ (L — тиосемикарбазид) в реакции разложения пероксида водорода.

Ключевые слова: нитропруссиды, тиосемикарбазид, 3d-металлы, каталазная активность.

Ранее нами была исследована каталазная активность тиосемикарбазидных комплексов хрома(III), марганца(II), железа(III), кобальта(III), никеля(II) и меди(II), содержащих гексацианоферрат(II)-анион [1]. Представляет интерес изучение каталазной активности и таких близких к ним по составу и строению соединений, как тиосемикарбазидные комплексы 3d-металлов, содержащие нитропруссид-ион, представляющий собой продукт замещения одной из цианогрупп в гексацианоферрат(II)-анионе на группу NO^+ .

Цель настоящей работы — исследование каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода продуктов взаимодействия с тиосемикарбазидом нитропруссидов Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II).

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, нитропруссид натрия, тиосемикарбазид марки "ч. д. а."

В работе использован также пероксид водорода ("х. ч."), концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [2]. Разложение пероксида водорода осуществляли в нейтральной среде при 20–50°C, начальной концентрации H_2O_2 0.44 моль/л, общий объем раствора 10 мл. Масса катализатора во всех случаях составляла 0.1 г. О ходе реакции судили по объему выделявшегося в результате реакции кислорода. Синтез образцов катализаторов описан в работе [3].

Результаты исследования и их анализ

Химический анализ показал, что состав полученных продуктов взаимодействия соответствует формулам $[CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O$,

$[FeL_3]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 14H_2O$, $[CoL_3]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 4H_2O$, $[NiL_2][Fe(CN)_5NO]$,
 $[CuL_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$ [3].

Порядок реакции разложения пероксида водорода определяли методом подстановки [4]. Он для каждого катализатора оказался равным единице. На основании обратных температурных зависимостей были рассчитаны значения энергии активации и величины предэкспоненциальных множителей для всех изученных комплексов (см. таблицу).

Таблица

**Кинетические параметры реакции разложения пероксида водорода
в присутствии нитропруссид-тиосемикарбазидных комплексов
3d-металлов**

Катализатор	$k_1, c^{-1} (20^\circ C)$	$E_a, kДж/моль$	$\lg A$
$[CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O$	$4.21 \cdot 10^{-4}$	72	9.55
$[FeL_3]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 14H_2O$	$6.34 \cdot 10^{-3}$	35	4.17
$[CoL_3]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 4H_2O$	$3.24 \cdot 10^{-3}$	51	6.68
$[NiL_2][Fe(CN)_5NO]$	$2.17 \cdot 10^{-5}$	68	7.45
$[CuL_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O$	$2.52 \cdot 10^{-3}$	56	7.42

На основании полученных данных можно сделать вывод, что скорость реакции разложения пероксида водорода при всех исследованных температурах убывает в ряду изученных катализаторов:
 $[FeL_3]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 14H_2O > [CoL_3]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 4H_2O > [CuL_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 5H_2O > [CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O > [NiL_2][Fe(CN)_5NO]$.

Для соответствующих комплексов незамещенного тиосемикарбазида аналогичный ряд имеет вид:

$[FeL_3]H[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O > [CrL_3]H[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O > [NiL_2]H_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O > [CoL_3]H[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O > [CuL_2]H_2[Fe(CN)_6] > [MnL_2]H_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ [1].

Отсюда видно, что ряды каталитической активности для комплексов незамещенного тиосемикарбазида и 4-фенилтиосемикарбазида в целом близки, лишь комплексы хрома(III) и никеля(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом имеют пониженную каталитическую активность по сравнению с тиосемикарбазидными аналогами. Возможно, это объясняется несколько меньшей способностью $[CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O$ и $[NiL_2][Fe(CN)_5NO]$ к предварительной координации пероксида водорода, являющейся первой стадией каталитического процесса. О пониженной способности к координации H_2O_2 представляется возможным судить по тому, что именно эти комплексы проявляют специфику и в связывании воды. Так, в комплексе хрома(III), в отличие от всех остальных комплексов, происходит замещение NO на молекулу воды в анионе, а комплекс никеля(II) единственный из комплексов 4-фенилтиосемикарбазида не содержит в своем составе связанной воды.

Література

1. Кокшарова Т. В. Катализная активность гексацианоферрат(II)-тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов // Укр. хим. журн. — 2001. — Т. 67, № 4. — С. 91–93.
2. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. — М.: Высшая школа, 1968. — С. 378–379.
3. Кокшарова Т. В., Паровик Н. Н. Синтез и характеристика нитропруссид-тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов // Коорд. химия. — 2004. — Т. 30, № 1. — С. 36–40.
4. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1967. — С. 328.

Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко

Одеський національний університет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

КАТАЛАЗНА АКТИВНІСТЬ НІТРОПРУСИД-ТІОСЕМІКАРБАЗИДНИХ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ

Резюме

Досліджено каталітичну активність нітропрусида-тиосемікарбазидних комплексів заліза(ІІІ), кобальту(ІІІ), никелю(ІІ) та міді(ІІ), а також комплексу $[CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O$ в реакції розкладення пероксиду водню.

Ключові слова: нітропрусиди, тіосемікарбазид, 3d-метали, каталазна активність.

T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko

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

CATALASE-LIKE ACTIVITY OF 3d-METALS NITROPRUSSIDE-THOSEMICARBAZIDE COMPLEXES

Summary

The catalytic activity of iron(III), cobalt(III), nickel(II) and copper(II) nitroprusside-thiosemicarbazide complexes and $[CrL_3][Fe(CN)_5H_2O] \cdot 6H_2O$ complex in hydrogen peroxide decomposition has been investigated.

Keywords: nitroprussides, thiosemicarbazide, 3d-metals, catalase-like activity.

УДК 547.556.8:547.835.3.057

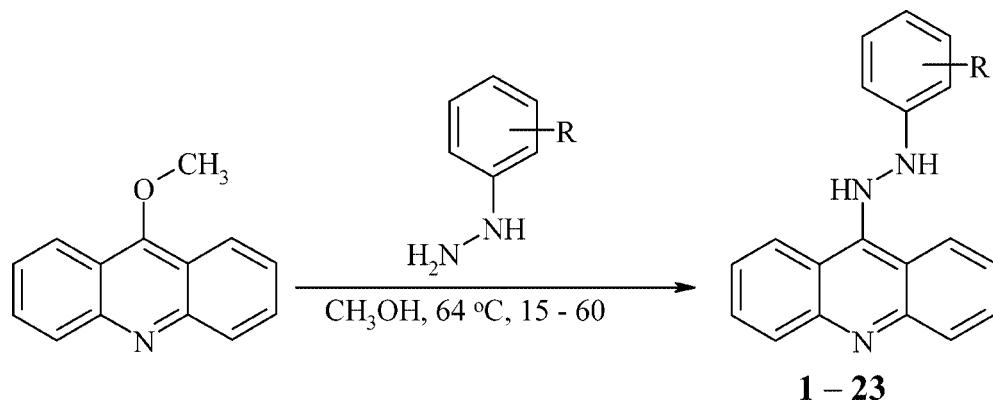
Е. А. Ляхова, С. А. Ляхов, Л. А. ЛитвиноваФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АКРИДИНИЛАРИЛГИДРАЗИНОВ

Обнаружена окислительная трансформация акридиниларилгидразинов кислородом воздуха на поверхности силикагеля, подтвержденная окислением акридинилфенилгидразина диэтилазодикарбоксилатом. Продуктами трансформации являются соответствующие арилазоакридины. Показано, что скорость трансформации зависит от заместителя в арильном фрагменте; электронодонорные заместители способствуют увеличению, а электроноакцепторные — снижению скорости трансформации.

Ключевые слова: акридиниларилгидразины, окисление диарилгидразинов.

Производные аминоакридина являются одним из наиболее хорошо изученных классов соединений, проявляющих противовирусные [1], противоопухолевые [2], антибактериальные [3] и интерферониндуцирующие [4] свойства. Механизм действия этих соединений основан на их способности интеркалировать в ДНК, т. е. встраиваться плоским акридиновым хромофором между двумя соседними парами оснований [5]. Производные акридинилгидразина описаны значительно хуже, хотя среди них известны противопаразитарные агенты [6–8]. Наличие акридинового хромофора позволяет рассчитывать на сохранение у этих соединений интеркалирующих свойств, а следовательно, согласно [9], и потенциальных противовирусных свойств. В связи с этим ранее нами был синтезирован ряд акридиниларилгидразинов [10].



Из реакционной смеси соединения 1–6, 13–20 были выделены в виде гидрохлоридов, а соединения 7–12, 21–23 в виде оснований. При определении чистоты синтезированных акридиниларилгидразинов методом ТСХ в системе бензол : триэтиламин : метанол (10 : 1 : 1) было обнаружено, что на поверхности эти соединения подвергаются превращению, которое сопровождается изменением окраски от желтой к красной (рис. 1). На хроматограммах продуктов в течение 1–4 часов обнаруживались дополнительные пятна, среди которых основными являлись: пятно интенсивно-красной окраски с R_f , во всех случаях превышающим R_f для продуктов, и акридон. Появление вещества с хроматографической подвижностью большей, чем у исходного акридиниларилгидразина, и образование кислородосодержащего соединения (акридона) позволило предположить окисление акридинилгидразина.

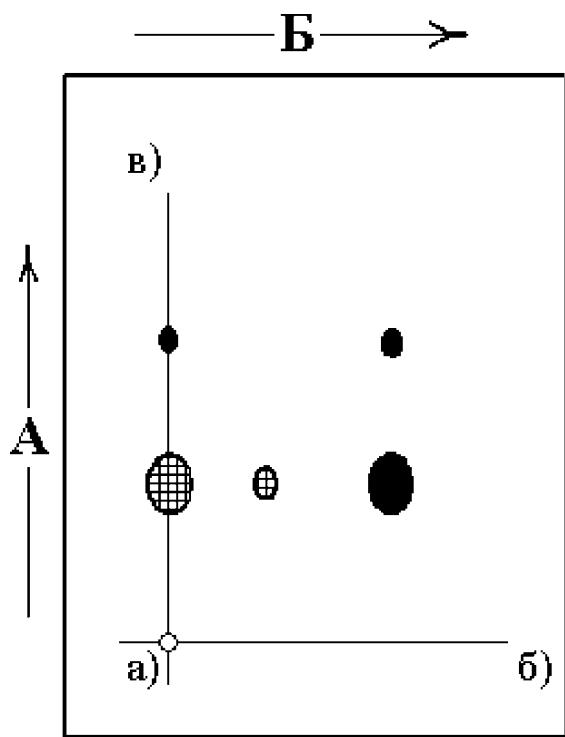


Рис. 1. Трансформация соединения 1 на поверхности силикагеля (двумерная хроматография). А — направление первого элюирования, Б — направление второго элюирования; а) — точка нанесения, б) — линия старта при первом элюировании, в) — линия старта при втором элюировании (через 24 часа)

Для подтверждения этого предположения мы провели серию экспериментов, изменения условия таким образом, чтобы проследить влияние концентрации кислорода на степень трансформации. В результате было обнаружено, что при выдерживании в вакууме хроматографической пластиинки с нанесенным на нее веществом, трансформация прохо-

дит в гораздо меньшей степени, чем на воздухе. Напротив, в атмосфере, обогащенной кислородом, она была почти количественной при экспозиции ~ 60 мин (рис. 2). Все это свидетельствовало в пользу предположения об окислении акридинилгидразинов на поверхности сорбента.

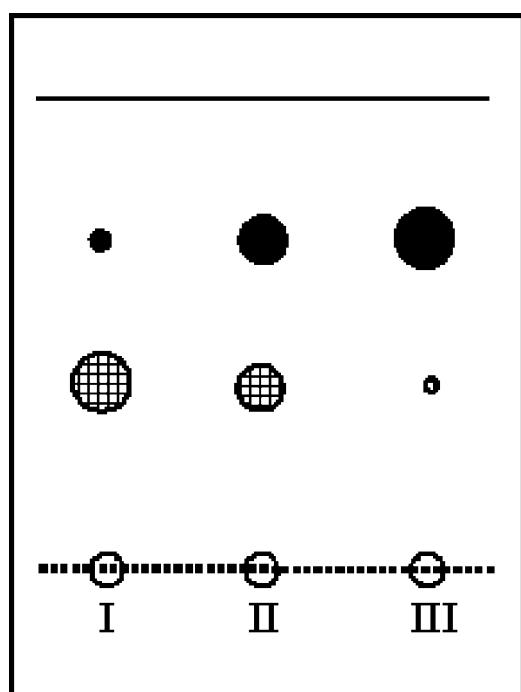
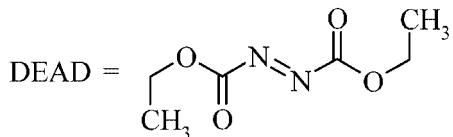
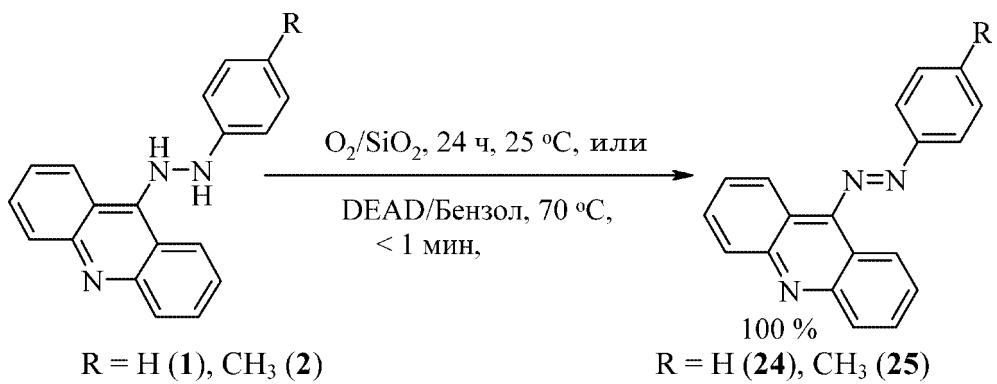


Рис. 2. Трансформация соединения 1 на поверхности силикагеля в течение 1 часа при комнатной температуре: I — в вакууме, II — на воздухе, III — в атмосфере кислорода. Светлые пятна — соединение 1, темные — соединение 24. На рисунке объединены результаты трех различных экспериментов.

На следующем этапе было бы целесообразно установить структуру продукта трансформации. Был сделан соскоб с пластинки и на основании имеющегося в его масс-спектре молекулярного иона ($m/z = M^+$ исходного акридинилгидразина – 2) высказано предположение об окислении $-NH-NH-$ связи акридинилгидразина до $-N=N-$ связи продукта трансформации с образованием соответствующего арилазоакридина. Для доказательства именно такого направления реакции было предложено использовать реагент, способный избирательно окислять 1,2-диарилгидразины до азосоединений. Известно, что такими агентами являются эфиры азодикарбоновой кислоты [11]. Для выяснения природы окислительной трансформации гидразинов на поверхности сорбентов, нами было проведено окисление соединений 1 и 2 диэтилазодикарбоксила-

Окислительная трансформация акридиниларилгидразинов

том в абсолютном бензоле в инертной атмосфере. Реакция протекала практически мгновенно с образованием единственного продукта, идентичного по хроматографической подвижности и спектральным характеристикам продукту трансформации на поверхности сорбента.



Характер рассматриваемой реакции подтверждается спектральными данными. В ИК-спектре соединения 1 наблюдается две полосы поглощения, характерные для N-H-связей (3350 и 3400 cm^{-1}). Эти полосы отсутствуют в спектре соединения 24, в котором при этом наблюдается полоса, характерная для связи N=N (1620 cm^{-1}). В масс-спектре соединения 1, кроме пика молекулярного иона, наблюдаются пики осколочных, соответствующих отрыву молекулы водорода ($m/z = 283$), разрыву связи N-N ($m/z = 193, 194$), и пики, характерных для фрагментации аминоакридиновой системы (рис. 3). В спектре продукта окисления 24, кроме пика молекулярного иона ($m/z = 283$), имеется пик перегруппировочного иона ($m/z = M^+ - 29$) и пик с $m/z = 178$.

В спектрах ПМР соединения 25, кроме сигналов протонов бензольных колец акридинового и фенильного фрагментов, наблюдается сигнал метильной группы толильного фрагмента (2.5 м. д по сравнению с 2.25 м. д. в спектре соединения 2), что характерно для дезэкранирующего действия акридинил-9-азо-группы.

Скорость окисления акридиниларилгидразинов на поверхности силикагеля при комнатной температуре в значительной степени зависит от заместителя в арильном остатке (таблица 1). Так, время, необходимое для полного окисления (отсутствие пятна исходного гидразина на хроматограмме) составляет для 2–6 ч, 1–24 ч, 10–36 ч. В случае соединений 7 и 8 через 72 ч. наблюдалась лишь следы продуктов окис-

ления, в случае соединения 9 продукт окисления отсутствовал даже через 1 неделю (соответствующие продукты не выделяли в препаративных количествах; идентификацию проводили методом ТСХ по характерной темно-вишневой окраске, совпадению R_f с R_f дополнительного продукта, появляющегося после выдерживания раствора гидразина с избытком диэтилазодикарбоксилата и по наличию в масс-спектре соскоба с пластиинки молекулярного иона, соответствующего по m/z расчетной величине).

Таблица 1
Окислительная трансформация арилакридинилгидразинов

Соединение	Форма	R	Степень % трансформ.	$R_{f\text{ исх}}$	$R_{f\text{ пр}}$
1	HCl	H	80	0.33	0.57
2	HCl	4-CH ₃	95	0.34	0.58
3	HCl	4-C(CH ₃) ₃	80	0.47	0.66
4	HCl	3-CH ₃	70	0.34	0.59
5	HCl	3,4-(CH ₃) ₂	100	0.23	0.52
6	HCl	2,3-(CH ₃) ₂	90	0.22	0.57
7	—	4-NO ₂	30	0.25	0.63
8	—	2-NO ₂	10	0.16	0.59
9	—	2,4-(NO ₂) ₂	0	0.25	—
10	—	4-COOH	30	0	0.03
11	—	3-COOH	20	0	0.04
12	—	2-COOH	0	0	—
13	HCl	2,4,6-(Cl) ₃	30	0.34	0.66
14	HCl	3-Cl	40	0.43	0.65
15	HCl	2-Cl	60	0.29	0.55
16	HCl	2-CH ₃ -4-Cl	60	0.33	0.62
17	HCl	4-F	80	0.43	0.64
18	HCl	F ₅	40	0.22	0.65
19	HCl	3-F	60	0.35	0.60
20	HCl	2,4-F ₂	70	0.32	0.56
21	—	2-Br	40	0.32	0.54
22	—	4-SO ₂ OH	0	0	0
23	—	4-SO ₂ NH ₂	50	0.04	0.21

Таким образом, окислительную трансформацию арилакридинилгидразинов на поверхности сорбента, приводящую к образованию соответствующих арилазоакридинов, можно считать доказанной. Скорость трансформации зависит от заместителя в арильном фрагменте; электронодонорные заместители способствуют увеличению, а электронакцепторные — снижению скорости трансформации.

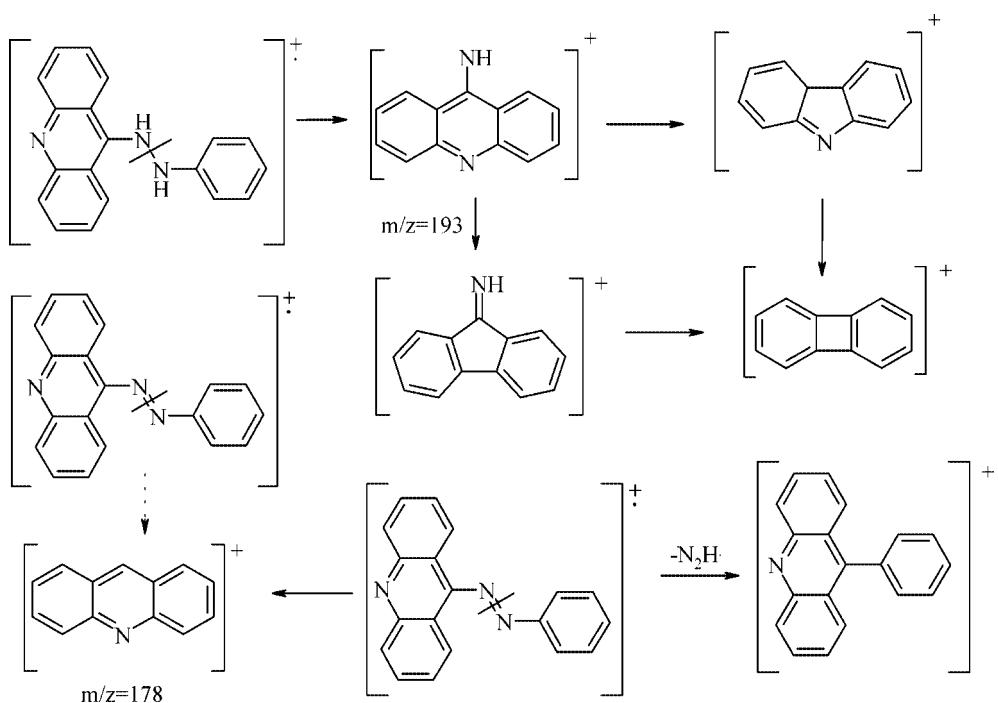


Рис. 3. Фрагментация соединений 1 и 24 под электронным ударом

Экспериментальная часть

Спектры ^1H ЯМР записаны в растворах ДМСО относительно ТМС на приборах "Bruker AM-250" (250 МГц) и "Varian VXR-300" (300 МГц).

Масс-спектры измерены на спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца. Энергия ионизации электронов 70 эВ, температура источника 220 °C.

Для контроля чистоты синтезированных веществ использовали метод ТСХ на пластинах "Silufol UV-254" в различных элюентах, приготовленных из свежеперегнанных растворителей.

N-Акридин-9-ил-N'-фенилгидразина гидрохлорид (1). К кипящему раствору 1.44 г (0.01 моль) фенилгидразина гидрохлорида в 10 мл метанола прибавляют в один прием 2.09 г (0.01 моль) 9-метоксиакридина. Через 5–10 с. выпадает обильный осадок, который сразу отфильтровывают и промывают на фильтре холодным метанолом (3×1 мл). Продукт высушивают в вакууме. Выход 3.1 г (96.5 %). $T_{\text{пл}} > 215$ °C (с разл.).

N-Акридин-9-ил-N'-фенилгидразин основание. Растворяют при 80 °C 1.6 г (0.005 моль) N-акридин-9-ил-N'-фенилгидразина гидрохлорида в 20 мл диметилформамида. К полученному раствору добавляют

в течение 5 минут 100 мл 5%-го раствора карбоната натрия и охлаждают до 0 °С. Выпавший осадок немедленно отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают в вакууме над гидроксидом калия. После перекристаллизации из гексана получают 1 г (75%) продукта. Тпл. 163–164 °С (с разл.).

Акридин-9-илазобензол (24). К кипящему раствору 0.367 г (0.00129 моль) N-акридин-9-ил-N'-фенилгидразина в 5 мл бензола добавляют в один прием 0.2 мл (0.00129 моль) диэтилазодикарбоксилата. Смесь сразу же упаривают в вакууме досуха, сухой остаток перекристаллизовывают из гексана (с охлаждением до –18 °С). Выход 0.347 г (95%). Тпл. 159–160 °С. Аналогично получают соединение 25 с той лишь разницей, что перекристаллизовывают его из пентана.

Полуколичественная оценка окислительной трансформации на поверхности силикагеля кислородом воздуха.

Для каждого из соединений 1–23 приготавливают раствор в метаноле с концентрацией С = 10⁻³ М. Дозатором наносят 10 мкл каждого раствора на пластинку "Silufol UV-254" и сразу же элюируют в системе бензол : триэтиламин : метанол (10 : 1 : 1). Для каждого пятна акридиниларилгидразина отмечают центр (при повторном элюировании он будет принят за старт), а площадь пятна принимают за 100 %. Затем пластинку оставляют на воздухе в течение 4 часов и элюируют еще раз в той же системе и в том же направлении. Размеры пятен образовавшихся продуктов трансформации и исходных акридинила-рилгидразинов оценивают с помощью миллиметровой сетки.

Литература

1. Lyakhov S. A., Suveyzdis Ya. I., Litvinova L. A. et all. Biological active acridine derivatives. Part 4: Synthesis and antiviral activity of some bis-acridinylated diamides // Die Pharmazie. — 2000. — Vol. 55. — № 10. — P. 733–736.
2. Gao H., Denny W. A., Garg R. et all. Quantitative structure-activity relationships (QSAR) for 9-anilinoacridines: a comparative analysis // Chem. Biol. Interact. — 1998. — Vol. 116. — № 3. — P. 157–180.
3. Deshpande S. M., Singh A. K. Synthesis of N,N'-di-9-acridino-a, w-diaminoalkane dihydrochlorides as a potential antibacterial, antitubercular and antileprotic agents // Chem. Pharm. Bull. — 1972. — Vol. 20. — № 1. — P. 206–208.
4. Glaz E.T., Szolgay E., Stoger I. et all. Antiviral activity and induction of interferon-like substance by Quinacrine and Acranil // Antimicrob. Agents Chemother. — 1973. — Vol. 3. — P. 537–544.
5. Lerman L. S. Structural consideration in the interaction of DNA and acridines // J. Mol. Biol. — 1961. — Vol. 3. — P. 18–30.
6. Шибнев В. А., Финогенова М. П., Гринберг Л. Н., Аллахвердиев А. М. Синтез акридиновых производных гидразидов аминокислот и их антималярийная активность // Биоорг. Хим. — 1988. — Т. 14. — № 11. — С. 1565–1569.
7. Coelho P. M., Pereira L. H. Schistosoma mansoni: preclinical studies with 9-acridanone-hydrazones in Cebus monkeys experimentally infected // Rev. Inst. Med. Trop. San Paulo. — 1991. — Vol. 33. — № 1. — P. 50–57.
8. Srivastava A., Pathak R. B., Bahel S. C. Synthesis of anti fungal N-acridin-5-yl-N'-aryloxybutanoylhydrazines // J. Indian. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 62. — P. 486–487.

Окислюльна трансформація акридинилгідразинов

9. Lyakhov S. A., Andronati S. A., Suveyzdis Ya. I. New approach to the antiviral drug design // XIVth International symposium on Medicinal Chemistry: Book of abstracts. — Maastricht (The Netherlands), 1996. — P 1.34.
10. Ляхов С. А., Ляхова Е. А., Мазена А. В. и др. Синтез и цитотоксичность акридиниларилгідразинов. // Физiol. активные вещества. — 2002. — № 1. — С. 30–34.
11. Fumio Y., Kunio S., Yoshihiro N. A new hydrogen-abtracting reaction with diethyl azodicarboxylate. // J. Am.Chem. Soc. — 1966. — Vol. 88. — № 10. — P. 2328–2329.

О. А. Ляхова, С. А. Ляхов, Л. О. Литвинова

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дор., 86, Одеса, 65080

ОКИСНА ТРАНСФОРМАЦІЯ АКРИДИНІЛАРИЛГІДРАЗИНІВ

Резюме

Виявлено окисну трансформацію акридиніларилгідразинів киснем повітря на поверхні силікагелю, що підтверджена окислюванням акридинілфенілгідразину діетилазодикарбоксилатом. Продуктами трансформації є відповідні арилазоакридини. Показано, що швидкість трансформації залежить від замісника в арильному фрагменті; електронодонорні замісники сприяють збільшенню, а електроноакцепторні — зниженню швидкості трансформації.

Ключові слова: акридиніларилгідразини, окислювання діарилгідразинів.

H. A. Lyakhova, S. A. Lyakhov, L. A. Litvinova

A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of NAS of Ukraine
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080

OXIDATIVE TRANSFORMATION OF THE ACRIDINYL-9-ARYLHYDRAZINES

Summary

Oxidizing transformation of the acridinyl-9-arylhydrazines by oxygen of air on a surface silicagel, confirmed with oxidation of the acridinyl-9-phenylhydrazine by diethylazodicarboxylate is found out. Products of transformation are corresponding arylazoacridines. It is shown, that speed of transformation depends on the substitute in the aryl fragment; n-type substitutes promote increase, and p-type substitutes promote decrease of the transformation's speed.

Keywords: acridinyl-9-arylhydrazines, oxidation of the diarylhydrazines

ДАТИ. ФАКТИ. ПОДІЇ

Інформація про XVI Українську конференцію з неорганічної хімії за участь закордонних учених

20–24 вересня 2004 р. в м. Ужгороді відбулась XVI Українська конференція з неорганічної хімії за участь закордонних учених, присвячена 170-річчю Київського національного університету імені Тараса Шевченка та 75-річчю Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. В конференції взяли участь відомі вчені та молоді науковці України, Росії, Молдови, Польщі — всього близько 180 чоловік.

В збірнику опубліковано 325 тез доповідей учасників конференції за матеріалами оригінальних досліджень, виконаних в останні роки в академічних та науково-дослідних установах, на хімічних кафедрах вищих учебових закладів та в інших організаціях, у тому числі з України — 286, Росії — 8, Молдови — 3, Польщі — 1; спільних доповідей українських та іноземних науковців — 27.

Про наукові досягнення Одеських вченіх свідчить кількість представлених доповідей, що дорівнює 35, з них 20 вченими ОНУ ім. І. І. Мечникова. Тематика доповідей стосувалась трьох основних напрямків розвитку загальної та неорганічної хімії: координаційної хімії, хімії твердого тіла і нанохімії, "green" екологічної хімії.

На пленарних засіданнях було заслухано та обговорено 21 оглядувальний доповідь провідних вченіх України та зарубіжних колег. Серед них 3 доповіді за участь Одеських вченіх: "Состав, нуклеарность и каталитические свойства гомо- и гетероядерных комплексов 3d-металлов в реакциях жидкофазного окисления" Камалов Г. Л., Гербеллеу М. В., Єременко І. Л., Winpenny R. E. P., "Биологически активные координационные соединения металлов" Сейфулліна І. Й., Штеменко О. В., Мазуренко Є. А., Трунова О. К., "Химические аспекты и новые возможности улавливания, обезвреживания и утилизации токсичных газов" Еннан А. А., Гельмболдт В. О., Ракітська Т. Л., Байденко В. І.

Стендові доповіді на конференції зробили такі викладачі і науковці ОНУ ім. І. І. Мечникова: Бандурко О. Ю., Зубков С. В., Марцинко О. Е., Перлова О. В., Ракітський О. С., Скороход Л. С., Хитрич М. В., Хома Р. Є., Шматкова Н. В.

Конференція рекомендувала:

- інтенсифікувати дослідження в галузі неорганічної хімії в трьох вказаних вище пріоритетних напрямах;
- активізувати наукові контакти між науковцями різних регіонів;
- відновити практику організації шкіл та семінарів з актуальних напрямів неорганічної хімії.

Редакційна колегія журналу

8th ukrainian-polish symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications

The 8th Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications was held on September 19–24, 2004, in the Sergijiwka town, Odessa province of Ukraine, according to the agreement about mutual co-operation between Ukrainian National Academy of Sciences and Polish Academy of Sciences. Corresponding member of Ukrainian National Academy of Sciences, Professor Yu. I. Tarasevich and Professor of Maria Curie-Sklodowska University in Lublin R. Leboda were the Scientific Co-Chairmen of the Symposium.

60 scientists and industrial researchers from a number of locations in Ukraine (Dnipropetrovsk, Kyiv, Lviv, Odessa, Siverodonetsk), Poland (Warsaw, Wroclaw, Krakow, Lodz, Lublin, Poznan), France (Nancy) and Germany (Mainz), who participated in the Symposium, presented 21 talks and 109 posters in various branches of surface chemistry.

1. Theoretical studies of adsorption phenomena;
2. Adsorption and gas chromatography;
3. Adsorption of polymers;
4. Various types of adsorbents;
5. Ion exchange;
6. Catalysis and catalysts;
7. Human health and environment protection.

At the concluding session of the Symposium, the following Statement was adopted:

1. The studies in the adsorption, chromatography, ion exchange and etc., reported at the Symposium, are characterized by high level which corresponds to the current state of science in these fields.

2. The results of the theoretical and experimental works are successfully implemented in the industry, in particular, in the environmental protection, aerosol catalysis, potable water conditioning devices, in the pharmaceutical industry and in the chromatographic analysis.

3. The co-operation between Poland and Ukraine regarding the studies in chemistry of surface phenomena, in the framework of these annual Symposia, have resulted in the formation of a number of non-formal research groups, which regularly publish the results of their studies in the leading international journals.

4. The attention of the Ukrainian and Polish scientists should be drawn to the fact that the wider involvement of Western scientists to the Symposium is extremely desirable.

5. The Polish scientists are asked to involve the Ukrainian productive research teams from the Institutes of the Chemical division of Ukrainian National Academy of Sciences and the chemical faculties of Ukrainian institutes of higher education into the studies performed in the framework of the European Union projects.

6. The participants express their thanks to the Presidium of Ukrainian National Academy of Sciences and Ukrainian Ministry for Education and Science who provided the financial support for the Symposium, and to the Physical Research Institute of I. I. Mechnikov National University in Odessa who provided excellent organizational and technical support for the event.

7. The participants adopted to apply to Maria Curie-Sklodowska University in Lublin about the organization of 9th Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications at September 2005.

The Symposium materials were published in the Book of Abstracts. (edition of 120 copies, volume — 396 pages, language — English).

The Symposium program included not only scientific but social and cultural activities such as visiting the historical sights of Odessa and Odessa region.

B. M. Kats, Organizing Committee Chairman

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 СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п'яти).
- 2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Границний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; 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), E-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, pcx, jpg,

bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підрисункових підписів. На звороті рисунка позначається його порядковий номер, прізвище автора, назва статті.

4.6. У розділі “Результати досліджень” (якщо цей розділ не поєднаний з “Аналізами результатів”, див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів — всі коментарі та пояснення подаються в “Аналізі результатів”. При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а 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 посилатися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповідю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідно праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

Приклади бібліографічних 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, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. — № 113708. Заявл. 27.10.87. Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. Скороход Л.С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафтилинсульфокислот // 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) подаються двома мовами (вилючаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 1-05/1 збірник наукових праць “Вісник Одеського національного університету. Серія хімія” входить до переліку наукових фахових видань України,

Інформація для авторів

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 відредагований 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 9 • Випуски 6-7 • 2004

Хімія

Технічний редактор Г. О. Куклєва

Здано у виробництво 14.12.2004. Підписано до друку 23.12.2004.
Формат 70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура SchoolBook. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 18,90. Тираж 300 прим. Зам. № 843.

Надруковано у друкарні видавництва “Астропрінт”
65026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.
Тел.: (0482) 26-98-82, 26-96-82, 37-14-25
www.astropprint.odessa.ua