

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

**Odessa National University Herald**

•

**Вестник Одесского  
национального университета**

•

**ВІСНИК  
ОДЕСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ**

*До 140-річчя університету*

ТОМ 10. Випуски 8–9

*Хімія*

(Випуск 1, стор. 3–74;  
Випуск 2, стор. 77–144)

**2005**

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

**Редакційна колегія випуску:** С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; З. І. Жиліна, д-р хім. наук, професор; Г. Л. Камалов, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. 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, канд. хім. наук, (*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, Одесський національний університет; e-mail: heraldchem@onu.edu.ua; матеріали збірника знаходяться на офіційному web-сайті: <http://www.onu.edu.ua/ru/pub/press.htm>

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

*Протокол № 3 від 29 листопада 2005 року*

### ЗМІСТ

<b>I. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, В. М. Ткаченко, Л. Д. Варбанець, О. В. Іванко</b>	
Різнометальні оксіетилдендифосфонатогерманати деяких s- та d-металів та їх вплив на активність ферментів .....	5
<b>3. І. Жиліна, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа, В. П. Мамонтов, О. О. Гвоздецька</b>	
Функціональні похідні гетерилпорфіринів .....	14
<b>М. І. Гавриленко, Р. Є. Хома, Т. І. Кірічук</b>	
Десульфуризація газо-повітряної суміші водними розчинами карбаміду в ерліфтному апараті .....	21
<b>К. О. Вітюкова, С. В. Бельтюкова, А. В. Єгорова</b>	
Люмінесцентне визначення глюкози у винах .....	31
<b>Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко</b>	
Синтез і характеристика координаційних сполук валератів і бензоатів марганцю(ІІ), заліза(ІІ) і цинку(ІІ) із семикарбазидом .....	40
<b>I. I. Романовська, О. В. Осейчук, О. В. Севастьянов, Т. І. Давиденко</b>	
Іммобілізація пероксидази в полі-N-вінілкапролактам .....	49
<b>О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова</b>	
Енергія Фермі металів, що утворюють потрійні сплави Ni-Cr-Cu, і їх електрокatalітична активність .....	55
<b>О. В. Перлова, В. В. Півнева, А. О. Ширікалова, К. М. Менчук</b>	
Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих твердих розчинів триалкіламіну в парафіні .....	60
<b>О. В. Шамшурін, Є. О. Жихарева, С. Л. Тамазликар, З. Д. Клименко</b>	
Синтез і дослідження сенсибілізованої люмінесценції кристаллофосфорів на базі $Mg_3GeO_4F_2:Mn(Tm)$ .....	69

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, В. Н. Ткаченко, Л. Д. Варбанец, Е. В. Иванко</b>	
Разнометальные оксиэтилидендиfosфонатогерманаты некоторых s- и d-металлов и их влияние на активность ферментов .....	5
<b>З. И. Жилина, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа, В. П. Мамонтов, О. О. Гвоздецкая</b>	
Функциональные производные гетерилпорфиринов .....	14
<b>М. И. Гавриленко, Р. Е. Хома, Т. И. Киричук</b>	
Десульфуризация газо-воздушной смеси водными растворами карбамида в эрлифтном аппарате .....	21
<b>Е. О. Витюкова, С. В. Бельюкова, А. В. Егорова</b>	
Люминесцентное определение глюкозы в винах .....	31
<b>Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко</b>	
Синтез и характеристика координационных соединений валератов и бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) с семикарбазидом .....	40
<b>И. И. Романовская, О. В. Осейчук, О. В. Севастьянов, Т. И. Давиденко</b>	
Иммобилизация пероксидазы в поли-N-винилкапролактам .....	49
<b>А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова</b>	
Энергия ферми металлов, образующих тройные сплавы Ni-Cr-Cu, и их электрокатализическая активность .....	55
<b>О. В. Перлова, В. В. Пивнева, А. А. Ширякалова, К. М. Менчук</b>	
Некоторые коллоидно-химические свойства тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине .....	60
<b>А. В. Шамшурина, Е. А. Жихарева, С. Л. Тамазлыкарь, З. Д. Клименко</b>	
Синтез и исследование сенсибилизированной люминесценции кристаллофосфоров на основе $Mg_3GeO_4F_2:Mn(Tm)$ .....	69

УДК 541.49+546.289+615.2

И. И. Сейфуллина<sup>1</sup>, Е. Э. Марцинко<sup>1</sup>, В. Н. Ткаченко<sup>1</sup>,  
Л. Д. Варбанец<sup>2</sup>, Е. В. Иванко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026

<sup>2</sup> Институт микробиологии и вирусологии  
им. Д. К. Заболотного НАН Украины,  
отдел биохимии микроорганизмов,  
ул. Заболотного, 154, Киев, 03680

## РАЗНОМЕТАЛЬНЫЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОГЕРМАНАТЫ НЕКОТОРЫХ s- И d-МЕТАЛЛОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ

Впервые на основе оксиэтилидендиfosфоновой кислоты ( $H_4Oedph$ ) и двухвалентных металлов Ca, Ba, Cu, Ni, Co получен ряд разнометальных комплексонатов германия, по данным химического анализа и термогравиметрии установлен их состав. Сравнительным анализом ИК-спектров ранее структурно охарактеризованных и синтезированных в данной работе комплексов получена информация о способе координации лиганда к германию. Определен координационный полиэдр второго металла. Установлена способность оксиэтилидендиfosфоновой кислоты и ее координационных соединений с биометаллами выступать в роли эффекторов ферментов коллагеназы и кератиназы.

**Ключевые слова:** германий, оксиэтилидендиfosфоновая кислота, гетерометаллический комплекс, ферменты.

Интерес к гетероядерным комплексам металлов обусловлен широкими перспективами их применения в разнообразных областях химии и медицины, особенно это относится к комплексам германия, который является самостоятельным биомикроэлементом. К настоящему времени изучен ряд разнометальных диэтилентриаминпентаацетатогерманатов 3d-металлов [1, 2]. Из соединений на основе  $H_4Oedph$  нами были выделены в твердом виде и структурно охарактеризованы комплексная оксиэтилидендиfosфонатогерманская кислота  $H_6[Ge(OH)(Oedph)]_6 \cdot 6H_2O$  (I) [3, 4], а также разнометальные комплексы с магнием  $[Mg(H_2O)_6]_2H_2[Ge(OH)(Oedph)]_6 \cdot 28H_2O$  (II) [4] и цинком  $Zn_4[Ge_6(\mu-OH)_4(\mu-O)_2(\mu-Oedph)_6] \cdot 38H_2O$  (V) [5].

Строение I удалось установить в результате рентгеноструктурного анализа ониевого соединения с никотиновой кислотой: основу его структуры составляют гексаядерные циклические комплексные анионы, в которых шесть атомов германия соединены шестью мостиковыми молекулами комплексона и шестью мостиковыми гид-

роксогруппами [4]. Строение гексаядерного комплексного германиевого аниона сохраняется и в катион-анионном комплексе II, в котором в качестве катиона выступает гексааквакомплекс магния [4]. В оксиэтилидендиfosфонатогерманате цинка происходит изменение в строении гексаядерного аниона (2 гидроксомостики из 6 преобразуются в оксомостики). Структура V содержит октаэдрические комплексные катионы цинка с различным лигандным окружением: гесааквакатионы и катионы, в которых две из шести соседних (цис) вершин октаэдра цинка заняты концевыми атомами лигандов двух гексаядерных анионов, а в четырех остальных вершинах расположены атомы кислорода молекул воды [5]. Супрамолекулярная структура I, II, V формируется за счет межмолекулярных контактов координированной и кристаллизационной воды с кислородами лиганда и гидроксогрупп.

В продолжении этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие карбонатов кальция и бария, а также ацетатов двухвалентных кобальта, никеля и меди с водным раствором I. Выделены гетерометаллические комплексы в твердом виде и проведено их физико-химическое исследование в сравнении со структурно охарактеризованными ранее. Была также поставлена задача изучить действие некоторых из полученных комплексов на ферменты патогенных микроорганизмов.

### **Материалы и методы исследования**

Для определения методики синтеза оксиэтилидендиfosфонатогидроксигерманатов кальция и бария были изучены системы  $\text{GeO}_2 - \text{H}_4\text{Oedph} - \text{MCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$ ) в интервале pH (2.5–4), температур (30–90°C) и мольных соотношений Ge:M от 2:1 до 3:1. Образование индивидуальных соединений происходило при следующих условиях: смесь из 0.015 моль  $\text{H}_4\text{Oedph}$  и эквимолярного количества  $\text{GeO}_2$  в 300 мл воды (pH = 2.5) упаривали до 30 мл. К полученному раствору добавляли навеску, содержащую 0.005 моль  $\text{CaCO}_3$  и нагревали в течение 20 мин. После охлаждения реакционную смесь дважды фильтровали через бумажные фильтры. При добавлении к фильтрату двукратного избытка 96%-ного этилового спирта выпадал белый осадок комплекса III. Разнометальный комплекс с барием IV синтезировали аналогично, добавляя навеску  $\text{BaCO}_3$ . Выход продуктов — 60–75%.

В результате исследования взаимодействия в системах  $\text{GeO}_2 - \text{H}_4\text{Oedph} - \text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeCl}_4 - \text{H}_4\text{Oedph} - \text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$  в интервале pH (1–3) и температур (20–90°C) при различных мольных соотношениях исходных компонентов были разработаны две методики синтеза оксиэтилидендиfosфонатогерманатов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ :

а) Смесь, состоящую из 0.015 моль  $\text{H}_4\text{Oedph}$  и 0.015 моль  $\text{GeO}_2$ , растворяли в 200 мл воды и упаривали на водяной бане в 10 раз. В остывший до 20–25°C раствор добавляли при постоянном перемешивании до полного растворения навески, содержащие 0.01 моль

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**VI**),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**VII**),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**VIII**). Значение pH растворов 2.5–3.

б) В 80 мл воды растворяли 0.015 моль  $\text{H}_4\text{Oedph}$  и добавляли 0.01 моль соответствующего ацетата. Раствор упаривали при  $90^\circ\text{C}$  до 40 мл, приливали 1,8 мл (0.015 моль)  $\text{GeCl}_4$ , продолжали нагревать в течение 20 мин ( $V = 20$  мл), а затем охлаждали до комнатной температуры (pH = 1).

В растворы "а" и "б" порциями добавляли 20–25 мл ледяной уксусной кислоты. Образовавшиеся через 2–3 часа осадки комплексов (**VI** — розовый, **VII** — салатовый, **VIII** — голубой) отделяли на фильтре Шотта, а, полученные по способу "б", дополнительно промывали 50%-ной уксусной кислотой до отрицательной реакции на хлорид-ионы.

Индивидуальность и кристаллическую природу полученных продуктов доказывали рентгенофазовым анализом на основании сравнения их дифрактограмм с исходными веществами.

Элементный анализ разнометальных комплексов (содержание металлов и фосфора) выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанный плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV". Содержание кристаллизационной и координированной воды определено с привлечением расчетов по кривым TG.

Дифрактограммы соединений записывали на дифрактометре типа "Дрон" с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и Ni-фильтром. Термогравиметрические кривые (DTA, DTG, TG) — на дериватографе Q-1500D в атмосфере воздуха в интервале температур  $50$ – $600^\circ\text{C}$ . Спектры диффузного отражения СДО ( $5000$ – $27000$   $\text{cm}^{-1}$ ) снимали на спектрофотометре UV VIS NIR Lambda 9 фирмы "Perkin Elmer". ИК-спектры поглощения ( $400$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ) образцов исходной комплексной кислоты и разнометальных комплексов, прессованных с KBr, — на спектрометре Specord IR-75. В ходе эксперимента по изучению действия комплексов на ферменты использовали штаммы *Streptomyces sp.1349* (продуцент коллагеназы) и *Streptomyces sp.1382* (продуцент кератиназы).

## **Результаты и их обсуждение**

Для получения более полной информации о строении и свойствах синтезированных в данной работе соединений их физико-химическое исследование проводилось в сравнении с ранее изученными комплексами I, II и V.

На основании анализа продуктов синтеза установлено, что с  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  независимо от исходного мольного соотношения реагентов образуются соединения состава  $\text{M} : \text{Ge} : \text{лиганд} = 1 : 3 : 3$ . (табл. 1).

Данные элементного и рентгенофазового анализов продуктов взаимодействия  $\text{GeO}_2$  ( $\text{GeCl}_4$ ) и ацетатов 3d-металлов с окисэтилидендиfosфоновой кислотой, полученных по способу "а" и "б", свидетельствуют, что независимо от способа синтеза и соотношения исходных веществ в том и другом случае образуются разнометальные комп-

лексы VI–VIII с брутто-формулами, в которых соотношение M : Ge : лиганд = 2:3:3 (табл. 1).

Таблица 1  
Данные химического анализа комплексов II–VIII

№	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
		M	Ge	P	H <sub>2</sub> O
II	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Mg·20H <sub>2</sub> O	1.80/1.91	17.20/17.29	14.70/14.76	28.85/28.58
III	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Ca·16H <sub>2</sub> O	3.30/3.32	8.00/18.09	15.40/15.45	24.00/23.92
IV	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Ba·12H <sub>2</sub> O	11.10/11.15	17.75/17.72	15.00/15.14	17.75/17.58
V	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> ·19H <sub>2</sub> O	9.80/9.66	16.00/16.18	14.00/13.82	26.45/25.41
VI	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> ·26H <sub>2</sub> O	8.00/8.08	15.05/14.92	12.65/12.74	32.05/32.06
VII	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> ·24H <sub>2</sub> O	8.30/8.29	15.40/15.30	13.05/13.06	30.25/30.34
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Ge <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	9.60/9.40	16.00/16.00	13.60/13.66	26.15/26.44

Большинство из зафиксированных на штрихрентгенограммах пиков характеризуются практически одинаковыми межплоскостными расстояниями и отличаются только по интенсивности (рис. 1), на основании чего можно заключить, что их строение подобно.

В СДО VI обнаружено две полосы с максимумами 19530 и 8000 см<sup>-1</sup>, отнесенные соответственно к переходам <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P) и <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> гексакоординаированного кобальта (II) [6]. СДО комплекса VII имеет вид, характерный для соединений никеля (II) с октаэдрической конфигурацией координационного узла: в нем наблюдается две интенсивные полосы, соответствующие переходам <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(F) (8500 см<sup>-1</sup>) и <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (15380 см<sup>-1</sup>) [6].

Данные ИК-спектров комплексов I–VIII были интерпретированы с учетом того, что полосы поглощения фосфоновой группы, ответственной за координацию лиганда, находятся в области 900–1250 см<sup>-1</sup>: 1030–1050 и 900–950 см<sup>-1</sup> – ν<sub>as</sub>(P(OH)<sub>2</sub>) и ν<sub>s</sub>(P(OH)<sub>2</sub>); 1170–1200 и 1050–1090 см<sup>-1</sup> – ν<sub>as</sub>(PO<sub>2</sub>) и ν<sub>s</sub>(PO<sub>2</sub>); 1080–1130 и 950–1000 см<sup>-1</sup> – ν<sub>as</sub>(PO<sub>3</sub>) и ν<sub>s</sub>(PO<sub>3</sub>) [7].

Следует отметить, что ИК-спектры групп соединений II–IV и V–VIII соответственно схожи между собой. В спектрах II–IV обнаруживаются полосы колебаний группы PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>: ν<sub>as</sub>(PO<sub>2</sub>) ~ 1200 см<sup>-1</sup> и ν<sub>s</sub>(PO<sub>2</sub>) = 1056 см<sup>-1</sup> (в спектре II — плечо). Интенсивная же полоса в области 970–1000 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к симметричным валентным колебаниям группы PO<sub>3</sub>, наблюдается во всех комплексах II–VIII, что свидетельствует о присутствии в них фосфоновой группы в полностью депротонированной форме (ν<sub>as</sub>(PO<sub>3</sub>) не проявляется).

Значения частот колебаний различных форм фосфоновых группировок, а также ν(OH), ν(Ge-O<sub>фосф</sub>) и δ(GeOH) в ИК-спектрах соедине-

ний II–VIII и I близки. Существенным их отличием по сравнению со спектром комплексной оксиэтилидендиfosфонатогерманияевой кислоты является присутствие в II–VIII полосы деформационных колебаний координированных молекул воды  $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ .

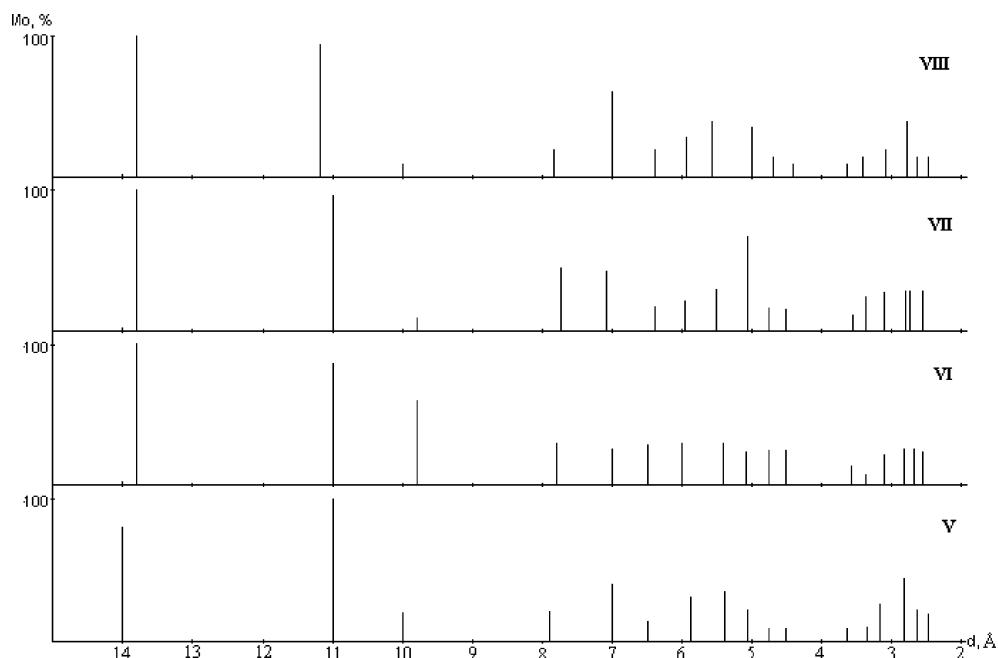
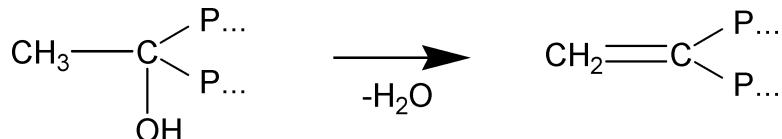


Рис. 1. Штрихрентгенограммы комплексов V–VIII

Вообще все изученные разнометальные комплексы содержат в своем составе достаточно большое число молекул воды: от 12 до 26 на один атом гетерометала. Характер термического разложения II–VIII однотипен. На первом этапе термораспада наблюдается эндотермический эффект в интервале температур  $60\text{--}220^\circ\text{C}$  (на рис. 2 б для примера приведена термогравиограмма комплекса VII). Широкий интервал и высокая температура удаления воды свидетельствуют о ее различной природе в II–VIII: кристаллизационной и координированной, что согласуется с данными ИК-спектроскопии, а также о наличии в комплексах разветвленной системы водородных связей.

Только разложение разнометального комплекса с кобальтом происходит ступенчато: наблюдается два последовательных эндоэффекта  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  ( $\Delta m$  по кривой TG = 22%) и  $100\text{--}220^\circ\text{C}$  ( $\Delta m = 10\%$ ), то есть в VII 8 из 26 молекул воды являются координированными (рис. 2 а). При температурах выше  $240^\circ\text{C}$  термограммы комплексов практически одинаковы.

Характерной особенностью термического разложения всех рассматриваемых комплексонатов является экзотермический процесс [8]:



в интервале температур 220–340°C, в результате которого происходит удаление по одной молекуле воды от каждой молекулы лиганда, что согласуется с соответствующей убылью массы.

Таким образом, с учетом совокупности данных физико-химического анализа соединений III, IV, VI–VII и сравнения их со структурно охарактеризованными II, V, можно сделать вывод, что II–IV представляют собой катион-анионные комплексы состава  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Oedph})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Mg}$ ,  $n = 28$  (II);  $\text{Ca}$ ,  $n = 20$  (III);  $\text{Ba}$ ,  $n = 12$  (IV), а соединения V–VIII имеют сложную супрамолекулярную структуру и являются гетерополиядерными комплексами состава:  $\text{M}_4[\text{Ge}_6(\mu-\text{OH})_4(\mu-\text{O})_2(\mu-\text{Oedph})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $n = 38$ , 18 коорд., 20 гидратн. (V);  $\text{Co}$ ,  $n = 52$ , 16 коорд., 36 гидратн. (VI);  $\text{Ni}$ ,  $n = 48$  (VII);  $\text{Cu}$ ,  $n = 40$  (VIII).

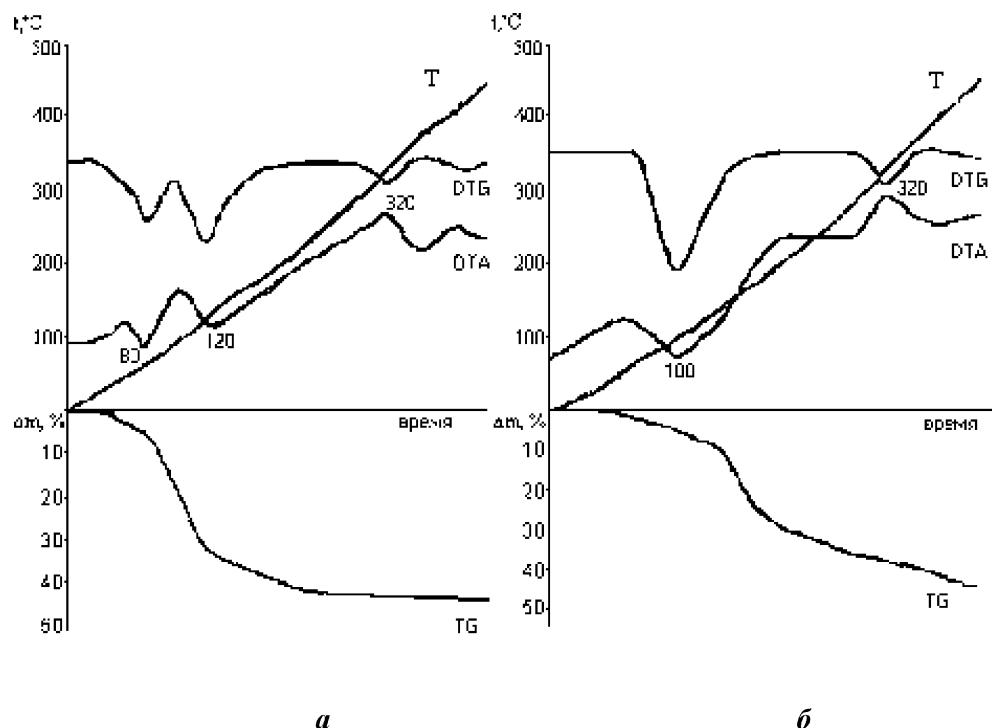


Рис. 2. Термогравиграммы комплексов VI (а) и VII (б)

Известно, что в настоящее время ионы металлов и их соединения используют как эффекторы в энзимотерапии, основанной на действии ферментов [9]. Именно энзимотерапию все чаще применяют при лечении заболеваний, вызванных экологическими катастрофами и токсическими выбросами: опухолевых, вирусных, заболеваний крови и кроветворных органов, а также генетических нарушений обмена веществ. Нами уже установлено, что ряд комплексов германия оказались эффективными катализаторами  $\alpha$ -N-ацетилглактозаминидазы и  $\alpha$ -галактозидазы [10]. Поэтому интересным представлялось изучить действие комплексов германия на основе биологически активной  $H_4Oedph$  на другие ферменты.

Известно, что большинство продуцентов коллагеназ и кератиназ являются патогенными микроорганизмами, а сами ферменты по разным данным — их главными вирулентными факторами [12]. Поэтому в последнее время особенно актуальным становится поиск различных низкотоксичных веществ — ингибиторов коллагеназной и кератиназной активности штаммов-продуцентов. В работе изучено действие комплексов I–III на активность металлизависимого фермента — коллагеназы, в активном центре которого могут находиться ионы цинка или кобальта, координированные остатками глутаминовой кислоты и гистидина [11], и фермента серинового типа — кератиназы.

Установлено, что в концентрациях 0,01% в среде роста ферментов I проявляет некоторую ингибирующую активность (до 15%), а разнометальные комплексы катализируют ферментативную реакцию с участием коллагеназы. Все исследуемые соединения в данной концентрации не влияли на активность кератиназы.

В концентрации 0,1% все комплексы проявляли *высокую* — 52–68%-ную ингибирующую активность по отношению к коллагеназе. Уменьшение коллагеназной активности при введении I, вероятно, объясняется наличием в них свободных функциональных групп, которые связывают ионы металлов активных центров коллагеназы и инактивируют их; в случае разнометальных комплексов, скорее всего, имеет место конкурирующая реакция комплексообразования ферментсубстратных комплексов с ионами металлов и образование неактивных разнометальных и разнолигандных комплексов. Сравнение с применяемым в энзимотерапии ингибирующим агентом — 0,1%-ным раствором производного адамантана АВ-2 показало существенно более высокую эффективность комплексов германия. При введении в культуральную жидкость 0,1%-ных водных растворов всех комплексов отмечалось ингибирование на 15–25% кератиназной активности. Комплексы I–III оказались эффективнее применяемого препарата 6-азаситидина.

Подводя итог, можно констатировать, что комплексы I–III характеризуются более высоким ингибирующим действием на коллагеназу и кератиназу по сравнению с аналогами, а оксиэтилидендиfosфонатогидрокисгерманат магния (ингибирующая активность 68%) является перспективным при создании высокоэффективных универсальных препаратов для лечения заболеваний кожи, вызван-

ных одновременно как коллагеназами, так и кератиназами патогенных микроорганизмов.

### **Литература**

1. Sergienko V. S., Aleksandrov G. G., Seifullina I. I., Martsinko E. E. Synthesis and the Crystal and Molecular structures of a Germanium (IV)-Copper(II) Heteronuclear Diethylenetriaminepentaacetate Complex,  $[\text{Cu}(\text{m-HDtpa})_2\{\text{Ge}(\text{OH})_2\}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  // Crystallography Reports. — 2004. — V. 49, № 5. — P. 788–791.
2. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Вербецкая Т. Г. Гетероядерные комплексы германия (IV) и некоторых 3d-металлов с диэтилентриаминпентауксусной кислотой // Коорд. химия. — 2005. — Т. 31, № 8. — С. 953–960.
3. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. О комплексообразовании германия (IV) с оксиэтилидендиfosфоновой кислотой в водных растворах // Коорд. химия. — 1983. Т. 9, № 1. — С. 67–70.
4. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Александров Г. Г., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и строение полиядерных оксиэтилидендиfosфонатогерманатов; кристаллическая и молекулярная структура двух солей на их основе // Журн. неорган. химии. — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 928–937.
5. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Сергиенко В. С., Чураков А. В. Синтез, свойства и кристаллическая структура гетерометаллического комплекса германия (IV) и цинка (II) с 1-оксиэтилидендиfosфоновой кислотой // Журн. неорган. химии. — 2005. — Т. 50, № 6. — С. 572–575.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — 443 с.
7. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.
8. Афонин Е. Г., Печурова Н. И. Физико-химическое изучение оксиэтилидендиfosфонатов натрия // Ж. общ. химии. — 1987. — Т. 57, № 3. — С. 538–544.
9. Медяницева Э. П., Вертильб М. Г., Будников Г. К. Ионы металлов как эффекторы ферментов // Журн. анал. химии. — 1998. — Т. 67, № 3. — С. 252–257.
10. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Батракова О. А., Борзова Н. В., Иванко Е. В., Варбанец Л. Д. Влияние координационных соединений германия на синтез и активность ферментов // Мікробіологічн. журнал. — 2002. — Т. 64, № 4. — С. 3–11.
11. Jung C., Matsushita O., Katayama S. Identification of metal ligands in the Cl. histolyticum ColH collagenase // J. of Bacteriology. — 1999. — Vol. 181, № 9. — P. 2816–2822.
12. Yoshihara R., Matsushita O., Minati J. Cloning and nucleotide sequence analysis of the ColH gene from Cl. histolyticum encoding a collagenase and a keratinase // J. of Bacteriology. — 1994. — Vol. 176, № 21. — P. 6489–6496.

**I. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, О. Е. Марцинко<sup>1</sup>, В. М. Ткаченко<sup>1</sup>, Л. Д. Варбанська<sup>2</sup>, О. В. Іванко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Одесський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

<sup>2</sup> Інститут мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України, відділ біохімії мікроорганізмів, вул. Заболотного, 154, Київ, 03680

## **РІЗНОМЕТАЛЬНІ ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНАТОГЕРМАНАТИ ДЕЯКИХ S- ТА D-МЕТАЛІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА АКТИВНІСТЬ ФЕРМЕНТІВ**

### **Резюме**

Вперше на основі оксіетилідендифосфонової кислоти ( $H_4Oedph$ ) та двовалентних металів Ca, Ba, Cu, Ni, Co одержано ряд різнометальних комплексів германію, за даними хімічного аналізу та термогравіметрії встановлено їх склад. Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів раніше структурно охарактеризованих та синтезованих в роботі комплексів отримано інформацію щодо способу координації ліганду до германію. Визначено координаційний поліедр другого металу. Встановлено здатність оксіетилідендифосфонової кислоти та її координаційних сполук з біметалами виступати в ролі ефекторів ферментів колагенази та кератинази.

**Ключові слова:** германій, оксіетилідендифосфонова кислота, гетерометалічний комплекс, ферменти.

**I. I. Seifullina<sup>1</sup>, E. E. Martsinko<sup>1</sup>, V. N. Tkachenko<sup>1</sup>, L. D. Varbanets<sup>2</sup>,  
O. V. Ivanko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Odessa national university, department of general chemistry and polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

<sup>2</sup> Institute of Microbiology and Virology named by D. K. Zabolotny of NAS of Ukraine,  
Zabolotny St., 154, Kyiv, 03680

## **HETERONUCLEAR OXYETHYLIDENDIPHOSPHONATOGERMANATES OF CERTAIN S- AND D-METALS AND THEIR EFFECT ON ACTIVITY OF ENSYMES**

### **Summary**

The methods have been devised and 5 novel different-metal (Ca(II), Ba(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)) germanium (IV) complexes on the basis of oxyethylidenediphosphonic acid have been synthesized in aqueous solutions. The complexes have been studied by elementary and X-ray phase analysis, thermogravimetry and IR spectroscopy. For the first time it has been shown that certain coordinating substances of germanium inhibit collagenase and keratinase activities.

**Keywords:** germanium, oxyethylidenediphosphonic acid, different-metal complex, enzymes.

УДК 547.979.733

**З. І. Жиліна, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа, В. П. Мамонтов,  
О. О. Гвоздецька**

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

## ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ ГЕТЕРИЛПОРФІРИНІВ

Конденсацією у змішано-альдегідний спосіб пірола з 3-нітробензалдегідом та піридин-3-карбальдегідом з наступним виділенням колонковою хроматографією на силікагелі отримано 5-(3-нітрофеніл)-10,15,20-(3-піридил)порфірин, який був відновлений хлористим оловом у соляній кислоті з додаванням металевого олова у невідомий раніше 5-(3-амінофеніл)-10,15,20-(3-піридил)порфірин.

**Ключові слова:** порфірин, альдегід, пірол, олово.

В даний час наукові дослідження у галузі синтезу та вивчення властивостей порфіринів спрямовані на пошук шляхів практичного використання цих унікальних сполук у якості каталізаторів промислових окислювально-відновлювальних процесів, лікарських препаратів, аналітичних реактивів, органічних напівпровідників та модельних сполук у вивченні природних біопроцесів.

Для успішного розвитку цих напрямків дослідникам потрібна наявність доступних порфіринів, які мають задані фізико-хімічні властивості. Серед мезо-заміщених порфіринів які грають роль модельних сполук, важливе місце займають водорозчинні сполуки, як найбільш зручні для досліджень, особливо у галузі біології та медицини. Отримання водорозчинних мезо-заміщених порфіринів зі здатнimi до подальших хімічних перетворень функціональними групами дуже актуально у плані ковалентного з'язування макрополікллу з різноманітними фармакофорними групами, особливо з нуклеїновими кислотами [1, 2].

Для препаративного отримання відносно великих кількостей порфіринів, які мають систему різних мезо-замісників часто використовують так званий "zmішаноальдегідний" варіант синтезу Ротмунда [3].

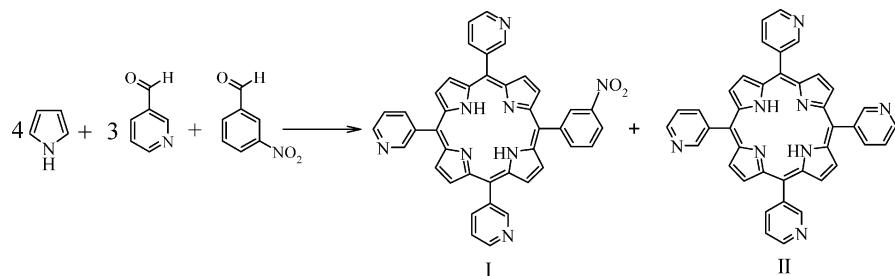
Цей метод вперше розробив та застосував на практиці Літл у 1975 році [4]. В цьому випадку пірол вступав у взаємодію з сумішшю двох альдегідів, внаслідок чого утворюється суміш 6 порфіринів, у якої поряд з двома сполуками, місцями однакові мезо-замісники, були присутні 4 порфірина з всілякими комбінаціями двох різних мезо-замісників. Відносна кількість несиметричних порфіринів, які утворюються у цьому синтезі, залежить від молярного співвідношення альдегідів та їх здатності до утворення мезо-заміщених порфіринів. Виділення та характеризування усіх 6 порфіринів в "zmішаноальдегідних" синтезах здійснюється нечасто. Цей метод використовується головним чином для отримання пор-

## *Функціональні похідні гетерилпорфіринів*

фіринів, у яких один з мезо-замісників відрізняється від трьох інших і є об'єктом подальших перетворень.

В продовження наших досліджень з синтезу та вивченю властивостей несиметричних порфіринів [5,6] ми здійснили синтез 5-(3-нітрофеніл)-10,15,20-три(3-піридил)порфірина (І) та 5,10,15,20-тетра(3-піридил)порфірина (ІІ).

Синтез порфіринів (І, ІІ) ми здійснювали кип'ятінням в пропіоновий кислоті суміші піридин-3-карбальдегіда, 3-нітробензальдегіда та піролу у співвідношенні 3:1:4. У якості слабкого водовіднімаючого засобу використовували пропіоновий ангідрид, який додавали до реакційної суміші у кількості 4% (від об'єму). Для доокислення порфіриногенів, які проміжно утворюються у реакції Ротмунда, ми використовували пара-хлораніл.



Після звичайної обробки, яка полягає в упарюванні розчинника, нейтралізації залишку пропіонової кислоти водним розчином аміаку, фільтруванні та висушуванні, відділення суміші утворених порфіринів від основної маси смолоподібних продуктів здійснювали колонковою хроматографією на окису алюмінію III ступеню активності. Як і очікувалось, ТШХ елюата показала наявність 6 плям, які відповідають порфіринам з різними мезо-замісниками.

Через те, що у реакційної суміші кількість піридин-3-карбальдегіда у 3 рази перевищувала кількість 3-нітробензальдегіда, основними продуктами реакції були 5-(3-нітрофеніл),10,15,20-три(3-піридил)порфірин (І) та описаний раніше 5,10,15,20-тетра(3-піридил)порфірин (ІІ) [7]. Інші 4 порфірина також були присутні у реакційній суміші, але в незначної кількості у порівнянні з двома головними компонентами (І) та (ІІ).

Виділення порфіринів (І) и (ІІ) здійснювали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі. Суміш менш полярних порфіринів, які несуть 3-нітрофенільні замісники вимивали з колонки за допомогою хлороформа, не виділяючи індивідуальних сполук. Для елюювання найбільш полярних порфіринів (І) та (ІІ) використовували суміш хлороформа з ацетоном та метанолом. Проміжні фракції, які містили суміш (І) та (ІІ) піддавали повторному хроматографуванню. Виділені таким чином чисті порфірини (І) та (ІІ) кристалізували з суміши хлороформ-метанол. Доведення структури отриманих порфіринів проводили за допомогою фізико-хімічних методів аналізу.

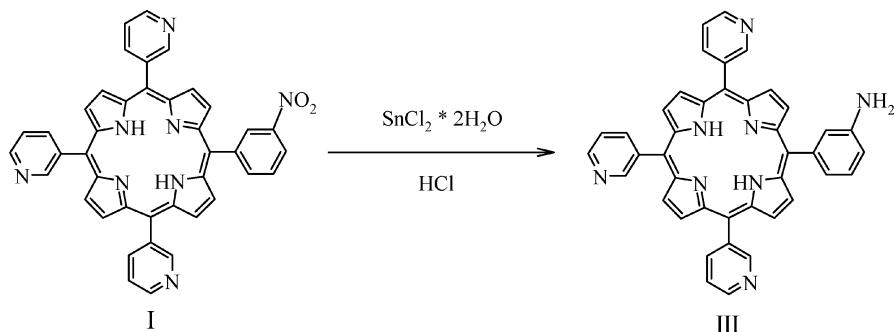
Так, електронні спектри порфіринів (І) и (ІІ) характерні для даного типу сполук та представлені високоінтенсивною смugoю Соре

у ближній ультрафіолетовій області та 4 смугами убиваючої інтенсивності у видимій області. В електронних спектрах порфіринів характер впливу структурних відмінностей мезо-замісників на положення максимумів смуг поглинання та їх інтенсивностей носить опосередкований характер, через їх взаємодію з  $\pi$ -електроною хмарою макроциклу. Тому електронні спектри сполук (І) и (ІІ) дуже схожі один на одного.

ПМР-спектри можуть дати значно більше інформації про структуру порфіринових молекул. Так, в ПМР спектрі симетрічного порфірина (ІІ) ми спостерігали сигнали внутрішніх NH-протонів у вигляді розширеного синглету у дуже сильних полях (завдяки екраниуванню магнітним полем ароматичного кільцевого струму макроцикла), а також вузький інтенсивний синглет  $\beta$ -пірольних протонів, розташований у дуже слабких полях через дезекранювання тим же полем. Сигнали протонів 3-піridильних фрагментів у положеннях 4, 5, 6 уявляють собою мультиплети, зміщені відносно звичайного положення у слабкі поля завдяки дезекрануючому впливу макроцикла. Вельми характерним є найбільш слабопольний синглет, який належить протонам у 2 положенні піридильних фрагментів. Зниження симетрії порфиринів (І) у порівнянні зі сполукою (ІІ) знаходить відображення у його ПМР спектрі. Так, замість інтенсивного синглету  $\beta$ -пірольних протонів тетра(3-піридил)порфірина (ІІ), які знаходяться у однаковому хімічному оточенні, ми спостерігали групу мультиплетів, які відображають спин-спинову взаємодію 4-х пар нееквівалентних  $\beta$ -пірольних протонів. Сигнал внутрішніх NH-протонів зсунутий на 0.2 м. д. у більш слабкі поля як наслідок зменшення кільцевого струму макроциклу через порушення симетрії молекули. В мас-спектрі порфиринів (І) ми спостерігали молекулярний іон з  $m/z = 662$ , що цілком відповідає розрахованій молекулярній масі цієї сполуки.

Таким чином, на підставі сукупності використаних нами методів фізико-хімічного аналізу можна стверджувати, що структура синтезованого нами порфиринів (І) відповідає 5-(3-нітрофеніл)-10,15,20-три(3-піридил)порфірину.

Відновлення нітрогрупи у порфирині (І) ми здійснювали за допомогою надлишку хлориду двохвалентного олова в концентрованій соляній кислоті, в умовах, близьких до описаних у роботі [8]:



## *Функціональні похідні гетерилпорфіринів*

---

Контроль за перебігом реакції здійснювали за допомогою тонкошарової хроматографії. По закінченні відновлення реакційну масу нейтралізували, до суміші осадів порфірина та гідроксидів олова добавляли розчин Трилона Б та екстрагували порфірин (ІІ) бензолом. Для віddлення від неорганічних домішок бензольний розчин порфірина фільтрували крізь невеликий шар окису алюмінію, упаковали та кристалізували при додаванні гептану.

Для підтвердження структури амінопорфірина (ІІ) ми скористалися електроною і ПМР-спектроскопією, а також мас-спектрометрією. Так, зовнішній вид електронного спектру сполуки (ІІ) повністю аналогічний електронному спектру нітропорфірина (І), можна відмітити лише незначний батохромний зсув і більш високу, ніж у нітропорфірина (І), концентрацію усіх смуг поглинання. У ПМР-спектрі ми спостерігали появу розширеного синглета — сигналу поглинання протонів аміногрупи при 6.2 м. д., відсутнього в спектрі вихідного нітропорфірина (І). Про успішний перебіг реакції відновлення можна судити і по даним мас-спектра, який містить молекулярний іон з  $m/z=632$ .

### **Експериментальна частина**

Спектри ПМР були виміряні на спектрометрі DPX-300 фірми "Brucker" з робочою частотою 300,13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник  $\text{CDCl}_3$ . Мас-спектри FAB записані на приборі VC 7070 EQ. Десорбція іонів здійснювалась пучком атомів ксенона з енергією 8 kV з матриці, яка є розчином досліджуюмої сполуки у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних іонів визначались при розв'язуючій здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 в  $\text{CHCl}_3$  (с 10–5 моль/л). ТШХ здійснювали на пластинках Silufol UV-254, елюент бензол і бензол-гексан, 3:1. Для колонкової хроматографії використовували окис алюмінію III ступеню активності та силікагель L 40/100. Для тонкошарової хроматографії використовували платівки Silufol UV-254 та систему розчинників хлороформ:ацетон:метанол, 100:10:2.

**5-(3-нітрофеніл)-10,15,20-три(3-піridил)порфірин (І).** До інтенсивно перемішуемого розчину суміші 8.5 мл (9.64 г, 0.09 моль) піридин-3-карбальдегіда та 4.53 г (0.03 моль) 3-нітробензальдегіда в 500 мл пропіонової кислоти (перегнаної попередньо над  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) добавляли 20 мл пропіонового ангідрида та 8.3 мл (8.05 г, 0.12 моль) пірола і обережно доводили реакційну масу до кипіння. Кип'ятили протягом 1 год зі зворотним холодильником, після чого нагрівання припиняли, добавляли 2.46 г (0.01 моль) пара-хлоранила та знову кип'ятили 0.5 год. Потім зворотний холодильник заміняли на спадний і відганяли основну масу (~400 мл) пропіонової кислоти. Залишок у колбі охолоджували, нейтралізували водним аміаком та смолу яка випала з реакційної суміші відфільтровували на воронці Бюхнера, промивая осад киплячою водою до знебарвлення фільтрату. Потім осад висушували у сушильній шафі при

120 °С, розчиняли у мінімальної кількості хлороформа, відфільтровували та поміщали у хроматографічну колонку ( $4.5 \times 20$  см), заповнену окисом алюмінію III ступеню активності. Елюювали хлороформом, відділяючи червоно-фіолетову порфіринову зону від чорно-коричневих смолистих побічних продуктів, які залишалися у головці колонки. Фракції елюата, містячі суміш 6-ти порфіринів, об'єднували, упарювали до мінімального об'єму та вносили в колонку з сілікагелем ( $3.5 \times 40$  см). У якості елюента використовували спочатку хлороформ, вимивая з колонки суміш перших чотирьох плям, які уявляли собою суміш тетра-5,10,15,20-(3-нітрофеніл)порфіріна, 5-(3-піридил)-10,15,20-три(3-нітрофеніл)порфірина, 5,15-ди(3-піридил)-10,20-ди(3-нітрофеніл)порфірина та 5,10-ди(3-піридил)-15,20-ди(3-нітрофеніл)порфірина. Потім полярність елюента підвищували додаванням 10% ацетону та вимивали з колонки 5-(3-нітрофеніл)-10,15,20-три(3-піридил)порфірин (І). Фракції, які містять порфірин (І) об'єднували, упарювали та кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 3:1. Вихід 1.89 г (9.5%)  $R_f = 0,24$ . Електронний спектр поглинання у  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\max}$  (lg ε): 645 (3.46), 589 (4.80), 549 (3.87), 515 (4.27), 432 (5.49). ПМР-спектр,  $\text{CDCl}_3$ , δ, м. д.: 9.48 с (3Н, 2-піридил.), 9.09 д (3Н, 6-піридил.), 8.89 м (8Н, β-пірол.), 8.72 м (2Н, 2,4-феніл), 8.52 м (3Н, 4-піридил.), 8.00 м (2Н, 5,6-феніл), 7.80 м (3Н, 5-піридил), -2.83 розш. с (2Н, NH-внутр.). Елементний аналіз, знайдено, %: С 74.50, Н 3.69, N 17.20, формула  $\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_2$ , розраховано, % С 74.31, Н 3.95, N 16.91. Мас-спектр, m/z: 662 ( $M^+$ , 100%).

**5,10,15,20-тетра(3-піридил)порфірин (ІІ).** Вимивали з колонки слідом за порфірином (І) збільшуючи полярність елюента додаванням 5% метанола. Фракції, які містять порфірин (ІІ) об'єднували, упарювали, а залишок кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 3:1. Вихід 1.13 г (8.1%)  $R_f = 0,20$ . Електронний спектр поглинання в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\max}$  (lg ε): 652 (3.59), 590 (3.72), 549 (3.90), 515 (4.32), 418 (5.28). ПМР-спектр,  $\text{CDCl}_3$ , δ, м. д.: 9.44 с (4Н, 2-піридил.), 9.09 д (4Н, 6-піридил.), 8.84 с (8Н, β-пірол.), 8.52 м (4Н, 4-піридил.), 7.78 м (4Н, 5-піридил), -2.85 розш. с (2Н, NH-внутр.). Елементний аналіз, знайдено, %: С 77.90, Н 4.49, N 17.90, формула  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8$ , розраховано, % С 77.65, Н 4.24, N 18.11. Мас-спектр, m/z: 618 ( $M^+$ , 100%).

**5-(3-амінофеніл)-10,15,20-три(3-піридил)порфірин (ІІІ).** До розчину 0.252 г (0.38 ммоль) нітропорфірина (І) у 25 мл концентрованої соляної кислоти при комнатній температурі додавали 2.26 г (10 ммоль) дигідрата двохлористого олова. Яскраво-зелену реакційну масу перемішували магнітною мішалкою час від часу контролюючи перебіг відновлення за допомогою ТШХ. По закінченні реакції (~8 год) суміш нейтралізували 1 н розчином соди, додавали розчин 3.72 г (10 ммоль) Трилона Б та екстрагували бензолом. Органічну фазу промивали водою, бензол упарювали при зниженному тиску досуха, а залишок, розчинивши у мінімальної кількості хлороформа, фільтрували крізь невеликий шар окису алюмінію. Фільтрат упарювали та кристалізували при додаванні гептана. Вихід: 0.185 г (77%),  $R_f = 0,18$ . Електронний спектр поглинання,

## *Функціональні похідні гетерилпорфіринів*

CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{макс}}$  (lg ε): 646 (3.61), 589 (3.86), 550 (3.86), 516 (4.94), 431 (5.61). ПМР-спектр, CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д. 9.48 с (3H, 2-піридил.), 9.09 д (3H, 6-піридил.), 8.87 м (8H, β-пірол.), 8.55 м (3H, 4-піридил.), 7.80 м (3H, 5-піридил.), 7.57 м (2H, 2,4-феніл), 7.15 м (2H, 5,6-феніл), 6.2 с (2H, NH<sub>2</sub>), -2.84 розш. с (2H, NH-внутр.). Елементний аналіз, знайдено, %: C 78.09, H 4.69, N 17.90, формула C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>, розраховано, % C 77.83, H 4.46, N 17.71. Мас-спектр, m/z: 632 (M<sup>+</sup>, 100%).

## **Література**

1. Черноносов А. А., Кнорре Д. Г., Федорова О. С. Конъюгаты олигонуклеотидов с порфиринаами и их аналогами — реагенты для направленной окислительной модификации нуклеиновых кислот // Ж. Российской. Хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 2004. — Т. 48, № 4. — С. 83–99.
2. Sutton J. M., Clarke O. J., Fernandez N., Boyle R. W. Porphyrin, chlorin, and bacteriochlorin Isothiocyanates: Useful reagents for the synthesis of photoactive bioconjugate. — Bioconjugate Chem. — 2002. — V. 13, № 1. — P. 249–263.
3. Rothemund P. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes // J. Amer. Chem. Soc. — 1935. — V. 57, № 10. — P. 2010–2011.
4. Little R. G., Anton J. A., Loach P. A., Ibers J. A. The synthesis of some substituted tetraphenylporphyrins // J. Heterocyclic. Chem. 1975. V. 12. N 2. P. 343–349.
5. Богатский А. В., Жилина З. И., Водзинский С. В., Захарова Р. М. Порфирины и их производные. VI. Синтез и свойства поверхностно-активных мезо-замещенных порфиринов // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 649–652.
6. Ишков Ю. В., Жилина З. И. Порфирины и их производные. XII. Синтез изомерных формилфенилпорфиринов // ЖОрХ. 1990. — Т. 26, № 6. — С. 1339–1344.
7. Fleischer E. B. α,β,γ,δ-Tetra(4-pyridyl)porphine and some its metal complexes // Inorg. Chem. — 1962. — V. 1. — N 3. — P. 493–493.
8. Hombrecher H. K., Gherdan V. M., Ohm S., Cavaleiro J. A. S., Neves M., Condesso M. Synthesis and Electrochemical Investigation of β-Alkyloxy Substituted meso-Tetraphenylporphyrins // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49, 138. — P. 8569–8578.

**З. И. Жилина, С. В. Водзинский, А. В. Мазепа, В. П. Мамонтов,  
О. А. Гвоздецкая**

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

## **ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПРОИЗВОДНІ ГЕТЕРИЛПОРФІРИНОВ**

### **Резюме**

Конденсацієй по смешано-альдегідному способу піррола з 3-нітробензальдегідом і піридин-3-карбальдегідом з послідовним видаленням колоночної хроматографієй на силикагелі синтезирован 5-(3-нітрофеніл)-10,15,20-(3-піридил)порфірин, який був восстановлен хлористим оловом в соляній кислоті з добавленням металлического олова в неизвестний раніше 5-(3-амінофеніл)-10,15,20-(3-піридил)порфірин.

**Ключові слова:** порфірин, альдегід, піррол, олово.

*З. І. Жиліна, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа, В. П. Мамонтов, О. О. Гевоздецька*

**Z. I. Zhilina, S. V. Vodzinskii, A. V. Mazepa, V. P. Mamontov,**

**O. A. Gvozdetskaja**

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

## **FUNCTIONAL DERIVATIVES OF HETERYLPORPHYRINS**

### **Summary**

The mixed-aldehydes condensation of pyrrole with 3-nitrobenzaldehyde and pyridine-3-carbaldehyde and subsequent purification by column chromatography on silica gel lead to 5-(3-nitrophenyl)-10,15,20-(3-pyridyl)porphyrin, which was reduced to a not described earlier 5-(3-aminophenyl)-10,15,20-(3-pyridyl)porphyrin

**Keywords:** porphyrin, aldehyde, pyrrole, tin.

УДК 546.224:54-145.2:547.495.2:66.08

**М. І. Гавриленко, Р. Є. Хома, Т. І. Кірічук**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: r\_khoma@farlep.net

## ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЯ ГАЗО-ПОВІТРЯНОЇ СУМІШІ ВОДНИМИ РОЗЧИНAMI КАРБАМІДУ В ЕРЛІФТНОМУ АПАРАТИ

Досліджена модельна абсорбційна система на основі водних розчинів карбаміду може бути рекомендована для санітарного очищення повітря від  $\text{SO}_2$ , наприклад, в ерліфтних апаратах. Для контролю ступеня насичення водних розчинів карбаміду діоксидом сульфуру можна рекомендувати метод рН-метрії. При встановленні компонентного складу поглинальної системи рекомендується використовувати розроблені методики моделювання матеріального балансу процесів десульфуризації газоповітряних сумішей карбамідним методом.

**Ключові слова:** десульфуризація, карбамід, водні розчини, ерліфт.

Важлива роль  $\text{SO}_2$  як полютанта атмосфери стимулювала розвиток досліджень взаємодії цього газу з багатьма поглинальними системами, зокрема водними розчинами [1, 2]. Серед усієї різноманітності існуючих абсорбційних методів десульфуризації відходящих газів промислових виробництв особливе місце посідає карбамідний метод [3, 4]. Це пов'язано з тим, що карбамід є продуктом багатотоннажного виробництва, практично не токсичний, його водні розчини мають відносно високу поглинальну ємність, легко регенеруються, що забезпечує їхню подальшу утилізацію. Для очищення повітря від  $\text{SO}_2$  також можна використовувати процеси сорбції за допомогою карбамід-формальдегідних смол та поліакриламідів [5].

У зв'язку з цим, враховуючи високу реакційну спроможність водних розчинів карбаміду (КА) до діоксиду сульфуру [6], є доцільно визначити хемосорбційну активність водних розчинів КА до  $\text{SO}_2$  в реальних апаратах.

В теперішній час відомо велика кількість конструкцій абсорбційних апаратів серед яких слід виділити ерліфтні [7–10]. В апаратах цього типу має місце інтенсивна циркуляція рідини, яка зумовлює високі коефіцієнти масопередачі, газовміст та поверхню міжфазового контакту, внаслідок чого процес сорбції перебігає з високою швидкістю та досягаються високі ступені поглинання відходящих газів. Тому для вивчення модельних систем використаний ерліфтний апарат.

Метою даної роботи є проведення фізико-хімічних досліджень сорбції  $\text{SO}_2$  із газоповітряної суміші водними розчинами на основі карбаміду в апараті ерліфтного типу та перевірка можливість застосування розробленої моделі кислотно-основної взаємодії для роз-

рахунку компонентного складу абсорбційної системи на основі водних розчинів КА [11] в реальних апаратах під час десульфуризації газоповітряної суміші.

Для дослідження в якості модельних використані 0–3,50 М водні розчини КА при 293К.

Кількість  $\text{SO}_2$ , який вступив до реакції з компонентами сорбційної системи, що досліджувалась, визначали як препаративно в розчині (йодометрично [12] та за Шенігером [13]), так розраховували за формулою:

$$\text{SO}_2^p = \frac{q(C_{\text{SO}_2}^\Pi - C_{\text{SO}_2}^K)}{V_p} \quad (1)$$

де  $Q_{\text{SO}_2}$  — кількість  $\text{SO}_2$ , (моль·л<sup>-1</sup>);  $V_p$  — об'єм розчину, (мл);  $C_{\text{SO}_2}^\Pi$  та  $C_{\text{SO}_2}^K$  — концентрації  $\text{SO}_2$  в газовій фазі до та після реакції, (моль·л<sup>-1</sup>);  $q$  — об'єм газу (мл), пропущеного крізь реактор протягом часу  $\tau$ .

Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою pH-метру типу pH-121. Точність вимірювання показника pH складала ±0,05 одиниць.

Ерліфтний апарат з внутрішнім контуром циркуляції абсорбента типу "труба в трубі" являв собою дві скляні колони з внутрішнім діаметром 0,057 м (товщина стінки 5 мм) та 0,036 м (товщина стінки 4 мм), висота колон 1 м, що поміщалися одна в іншу, утворюючи, таким чином, два канали з круглою та кільцевими формами поперечного перетину рівних площин. Принципова схема експериментальної установки наведена на рис. 1.

Основні технічні, гідродинамічні та масообмінні характеристики, а також параметри і принцип роботи цього апарату представлені в роботах [7, 9]. У ході експерименту об'єм сорбенту складав 1,7 л, а об'ємна швидкість ГПС становила 7 л·хв<sup>-1</sup>, які забезпечували максимальний газовміст в апараті [7, 9]. Змішування повітря та діоксиду сульфуру робили таким чином, щоб концентрація  $\text{SO}_2$  у ГПС становила 0,5% (об.). Це дозволило моделювати процеси хемосорбції діоксиду сульфуру із відходящих газів деяких промислових виробництв. Наприклад, димові гази теплових електростанцій після спалювання палива, що містить сульфур та гази сульфурнокислотних виробництв вміщують не більше 0,5% (об.) [15].

Визначення ступеня поглинання діоксиду сульфуру абсорбційними системами, які містили 0–3,50 М КА, (рис. 2) показало, що найбільш ефективним абсорбентом є 3,50 М розчин КА. На протязі 40 хв в умовах експерименту ступінь очищення газоповітряної суміші від  $\text{SO}_2$  3,50 М розчином КА на відміну від інших досліджених поглиняльних систем ( $C_{\text{KA}} \leq 2,60$  М) складала 96–100%. Це пояснюється з утворенням досить міцних комплексів КА з  $\text{SO}_2$  у водних розчинах складу  $m(\text{CONH}_2)_2 \cdot (\text{SO}_2)_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_h$ ,  $(\text{HSO}_3^-)_m \cdot (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_n$  та

Десульфуризація газо-повітряної суміші водними розчинами карбаміду

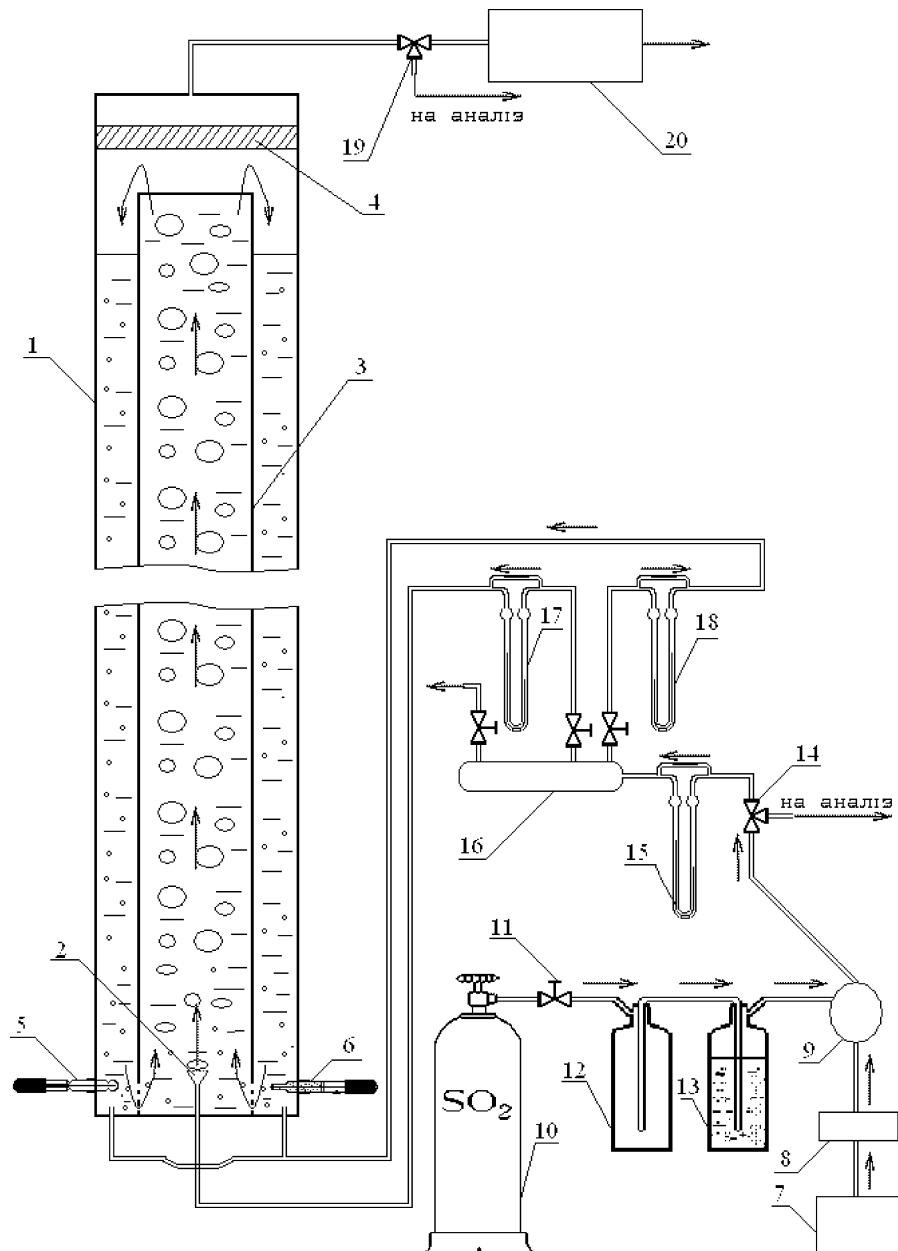


Рис. 1. Схема експериментальної установки. 1 — ерліфтний апарат; 2 — фільтр Шота; 3 — центральна труба; 4 — каплевідбійник; 5 — скляний електрод; 6 — хлоридсеребряний електрод; 7 — компресор; 8 — блок очищення повітря; 9 — змішувач; 10 — балон з  $\text{SO}_2$ ; 11 — кран тонкого регулювання; 12, 13 — склянки Дрекселя; 14, 19 — трьохходові крані; 15, 17, 18 — реометри; 16 — газорозподільний пристрій; 20 — блок очищення вихідної суміші

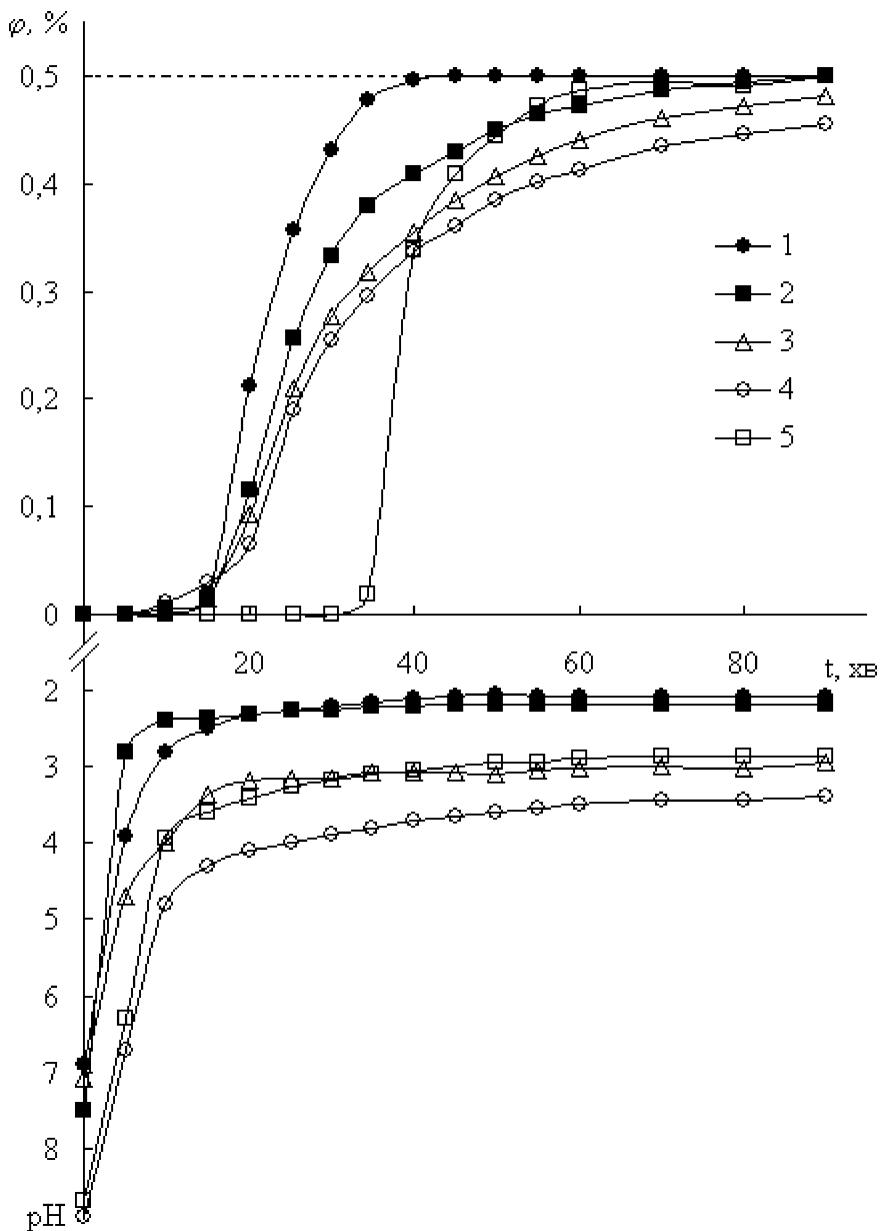


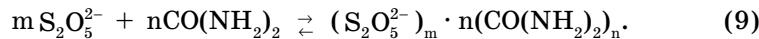
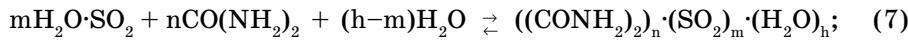
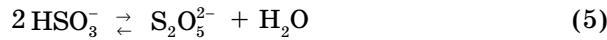
Рис. 2. Залежність об'ємної частки  $\text{SO}_2$  у газоповітряній суміші на виході із ерліфтного апарату ( $\phi$ , %) та pH абсорбційної системи від часу ( $t$ , хв.).  $\phi^{\text{ex}} = 0,5\%$ ;  $T = 293\text{ K}$ ;  $V_{\text{сorb.}} = 1,7\text{ л}$ ;  $\bar{w} = 7\text{ л}\cdot\text{хв}^{-1}$ . Сорбент: 1 — вода; 2 — 0,50 М КА; 3 — 1,70 М КА; 4 — 2,60 М КА; 5 — 3,50 М КА

$(S_2O_5^{2-})_m \cdot n(CO(NH_2)_2)_n$  [11, 16], що описуються наступною схемою рівнянь:

Газорідинна рівновага:



Специфічна рівновага:



З отриманих залежностей, які представлені на рис. 2, можна бачити, що при досягненні pH нижче 2,10 водного 3,5 М розчину КА під час сорбції ним діоксиду сульфуру ступінь вилучення полютанту з газоповітряної суміші складала менше 96 %.

Залежність повної сорбційної ємності ( $\chi$ , М) водних розчинів КА відносно діоксиду сульфуру (за вищеведених умов) від  $C_{KA}$  (М) можна представити рівнянням виду:

$$\chi = 0,017 + 0,006C_{KA} \quad R^2 = 0,985. \quad (10)$$

Повна поглинальна ємкість водних розчинів залежить від концентрації КА в них, на що вказує порівняння отриманих результатів з даними роботи [3].

Основне рівняння масопередачі по рідинній фазі має вид:

$$\frac{dQ_{SO_2}}{dt} = \frac{K_V \cdot \Delta Q_{SO_2}}{V_p}, \quad (11)$$

де  $\frac{dQ_{SO_2}}{dt}$  — швидкість процесу сорбції (моль·с<sup>-1</sup>·л<sup>-1</sup>);  $K_V$  — об'ємний коефіцієнт масопередачі по рідинній фазі (с<sup>-1</sup>·л<sup>-1</sup>);  $V_p$  — об'єм реакційної суміші (л).

Отримані значення об'ємного коефіцієнту масопередачі по рідинній фазі в ерліфтному апараті при вищеописаних умовах наведені, в табл.

Таблиця  
Залежність об'ємного коефіцієнту масопередачі по рідинній фазі  
( $K_v$ ,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$ ) від часу ( $t$ , с) сорбції  $\text{SO}_2$  в ерліфтному апараті  
водними розчинами КА при 293 К

t, с	$C_{\text{KA}}$ , М				
	0	0,50	1,70	2,60	3,50
	$K_v$ , $\text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$				
300			9,5	14,4	17,4
600	10,4	12,1	14,4	19,3	20,5
900	21,4	23,7	20,7	24,5	24,8
1200	41,9	42,5	27,1	29,6	31,4
1500	88,5	71,6	35,5	37,3	42,9
1800	225	110	41,9	43,1	67,4
2100		154	47,3	51,4	158
2400		189	54,5	61,0	271
2700		208	65,3	70,6	452
3000		223	80,3	81,0	698
3300		317	105	90,3	1075
3600		494	131	102	1386
4200		1322	274	164	1861

Під час сорбції  $\text{SO}_2$  водою та розчинами КА значення об'ємного коефіцієнту масопередачі по рідинній фазі збільшуються. Цей ефект можна пояснити тим, що абсорбент циркулює в апараті до повного насичення діоксидом сульфуру. Останнє спричинює зменшення рушійної сили процесу хемосорбції. Збільшення  $C_{\text{KA}}$  у абсорбційних системах призводить до зростання значень поглинальної ємкості відносно діоксиду сульфуру (про що йшла мова вище), тобто до збільшення значення рівноважної концентрації  $\text{SO}_2$  у рідкій фазі. Це викликає зростання рушійної сили процесу сорбції, що в свою чергу приводить до зменшення об'ємного коефіцієнту масопередачі по рідинній фазі.

Із отриманих експериментальних даних по сорбції  $\text{SO}_2$  водними розчинами КА при 293 К (рис. 2), згідно методики, яка наведена в роботах [17, 18], прийшли до висновку, що в поглинальних системах переважно утворюються комплекси молекулярного типу та протонізацію карбаміду можна не враховувати. Тобто при розрахунку компонентного складу поглинальної системи у цьому випадку реакціями (6, 8 та 9) можна знехтувати.

Для знаходження кількісного співвідношення між формами продуктів взаємодії  $\text{SO}_2$  з водними розчинами КА у собційному (рідинному) середовищі, складена система рівнянь, що відображають закон діючих мас (2–5 і 7), умови матеріального балансу (12) та електронейтральності (13):

$$Q_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2^{\text{p}}] + [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2] + 2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + m(\text{CONH}_2)_n \cdot (\text{SO}_2)_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_h; \quad (12)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]. \quad (13)$$

Відповідно даним, які отримані в роботах [16–18], в першому наближенні одержано (рис. 3), що в поглинаній системі на основі 3,50 М КА основна частина сорбованого діоксиду сульфуру знаходитьться у закомплексованому стані (~75–85%). На частку незв'язаного  $\text{SO}_2$  припадає ~10–25%, а все останнє це —  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$  та його іонні форми у воді ( $\text{HSO}_3^-$  та  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ). Отже, під час десульфуризації газоповітряної суміші карбамідним методом в ерліфтному апараті поряд з хімічними реакціями, які при цьому протікають, присутні дифузійні процеси, що потрібно обов'язково враховувати при розрахунках реальних абсорбційних апаратів.

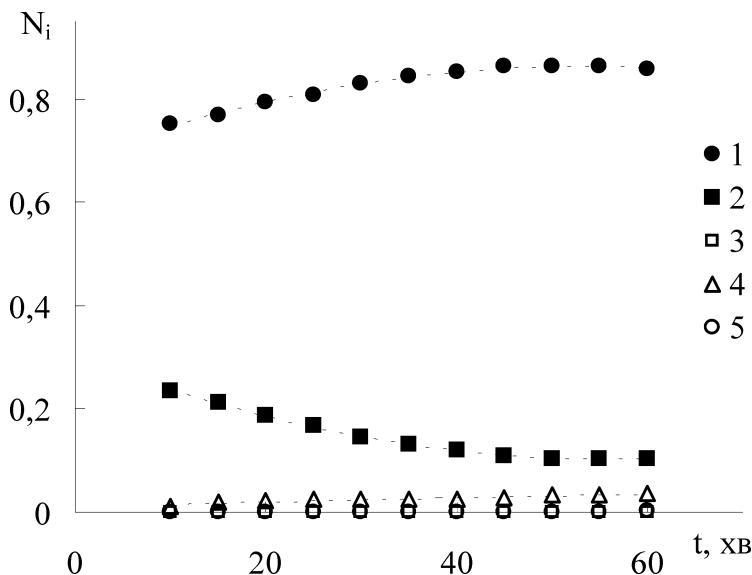


Рис. 3. Діаграма часткового розподілу різних форм взаємодії у поглинаній системі на основі 3,50 М КА в залежності від часу сорбції  $\text{SO}_2$  (t, хв.) при 293 К в ерліфтному апараті. N — мольна частка  $(\text{CONH}_2)_n \cdot (\text{SO}_2)_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_h$  (1);  $\text{SO}_2^{\text{p}}$  (2);  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  (3);  $\text{HSO}_3^-$  (4);  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$  (5) відносно загального вмісту сульфуру

Відпрацьовані водні розчини КА після десульфурізації ними відходящих газів промислових виробництв (з метою їх подальшої утилізації) можна рекомендувати в якості антимікробного засобу [19], включати їх до складу антиперспіранту [20], в склад композиції для стерилізації хірургічного та санітарного одягу [21].

Таким чином, вивчена модельна абсорбційна система на основі водних розчинів карbamіду може бути рекомендована для застосування на практиці для санітарного очищення повітря або відхідних газів різних підприємств від  $\text{SO}_2$ , наприклад, в ерліфтних апаратах. Це пов'язано з тим, що водні розчини на основі КА володіють високою поглинальною ємністю (за рахунок утворення досить міцних комплексних сполук), а відпрацьовані розчини (після газоочищення) можуть регенеруватися з метою їх повторного використання в якості сорбенту [1, 22]. Для контролю ступеня відпрацювання водних розчинів карbamіду в якості абсорбентів діоксиду сульфуру можна рекомендувати використовування методу потенціометрії.

## Література

1. Khan A. A., Malhotra S. S. Protein biosynthesis in jack pine and its inhibition by sulphur dioxide // Phytochemistry — 1983. — V. 22, № 5. — P. 1324–1328.
2. Meng Z., Zhang B. Polymerase chain reaction-based deletion screening of bisulfite (sulfur dioxide)-enhanced gpt-mutants in CHO-AS52 cells // Mutat. Res. — 1999. — V. 425, № 1. — P. 81–85.
3. Хома Р. С., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. Сорбція діоксиду сірки водними розчинами азотовмісних основ та їх регенерація // Вісник ОНУ. Сер. хімія. — 2000. — Т. 5, № 5. — С. 39–44.
4. Охотнікова О. П., Костоглод О. Б., Астрелін І. М., Князєв Ю. В. Механізм взаємодії сірчистого ангідріду з розчином карbamіду при очистці викидних газів тукових підприємств. // Сб. наукн. тр. Міжнародной научно-технической конференции "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ". — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 156–159.
5. Павлова И. В. Выделение диоксида серы из отходящих газов сорбентом на основе карба-мидоформальдегидной смолы: Дис... канд. техн. наук. — Н. Новгород, 1995. — 145 с.
6. Хома Р. С., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Вплив гідратації та температури на комплексо-утворення алкілкарбамідів з  $\text{SO}_2$  у воді // Тез. доп. XVI Української конфер. з неорганічної хімії за міжнар. участю. — Ужгород, 2004. — С. 102–103.
7. Малеев И. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Хемосорбционная очистка воздуха от оксида серы (IV) в аппарате эрлифтного типа с внутренним контуром циркуляции, его гидродинамические и массообменные характеристики // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. — 2000. — Т. 43, № 2. — С. 41–43.
8. Гавриленко М. І., Нікітін В. І., Малеев И. Е. Деякі гідродинамічні та масообмінні характеристики ерліфтного апарату в процесі поглинання  $\text{SO}_2$  розчинами гексаметилентетраміну // Сб. наукн. тр. Межд. науч.-техн. конф. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ". — Одесса, 2001. — Т. 1. — С. 38–41.
9. Малеев И. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Изучение гидродинамических и массообменных характеристик эрлифтного аппарата типа "труба в трубе" // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. — 2001. — Т. 44, № 6. — С. 142–145.

## *Десульфуризація газо-повітряної суміші водними розчинами карбаміду*

---

10. Малеев I. E., Гавриленко M. I., Нікітін B. I., Буданов B. B. Визначення структури потоку системи "газ — рідина" в ерліфтному апараті // Вісник ОНУ. Сер. хімія. — 2002. — Т. 6, № 5. — С. 67–77.
11. Хома P. E., Гавриленко M. I. Механизм взаємодействия амидов с SO<sub>2</sub> в воде // Тез. докл. XXII Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии. — Киев, 2003. — С. 536.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
13. Климова В. А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 104 с.
14. 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.
15. Вилесов Н. Г., Большунов В. Г. Утилизация промышленных сернистых газов. — Киев: Наукова думка, 1990. — 136 с.
16. Хома P. E. Кислотно-основна взаємодія діоксиду сульфуру з водними розчинами амідів: Автореф. дис... канд. хім. наук. — Одеса, 2005. — 23 с.
17. Хома P. E., Гавриленко M. I., Нікітін B. I. Исследования комплексообразования в системе вода — карбамид — диоксид серы при 293 К // Ж. прикл. химии. — 2004. — Т. 77, № 8. — С. 1266–1270.
18. Хома P. E., Гавриленко M. I., Нікітін B. I. Взаємодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75, № 5. — С. 771–777.
19. Іваниця O. B., Гавриленко M. I., Хома P. E., Ракитська T. L., Рахімова O. L. Застосування комплексів карбаміду з діоксидом сульфуру у воді в якості антимікробних агентів // Вісник ОНУ. Сер. хім. — 2004. — № 6. — С. 15–27.
20. Patent GB1452532 EP. Improvements in or Relating to An Anti-Perspirant Composition / Or-ren L. J. (USA). — Filed.09.03.1973. (Application № 6312/74 12.02.1974); Published.13.10.1976.
21. Patent CA1190852 EP. Sterilising Compositions / Howes J. G. B., Selway R. A. (USA). — Filed 12.02.1982. (Application N CA19830421384 11.02.1983); Published 23.07.1985.
22. Пай З. П. Методы десульфуризации промышленных газов низкой концентрации // Химия в инт. устойчивого разв. — 1999. — № 7. — С. 411–431.

**М. И. Гавриленко, Р. Е. Хома, Т. И. Киричук**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, e-mail: r\_khoma@farlep.net

## **ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ГАЗО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ КАРБАМИДА В ЭРЛИФТНОМ АППАРАТЕ**

### **Резюме**

Исследованная модельная абсорбционная система на основе водных растворов карбамида может быть рекомендована для санитарной очистки воздуха от SO<sub>2</sub>, например, в эрлифтных аппаратах. Для контроля степени насыщения водных растворов карбамида диоксидом серы можно рекомендовать метод pH-метрии. При установлении компонентного состава поглотительной системы рекомендуется использовать разработанные методики при моделировании материального баланса процессов десульфуризации газовоздушных смесей карбамидным методом.

**Ключевые слова:** десульфуризация, карбамид, водные растворы, эрлифт

**M. I. Gavrilenco, R. E. Khoma, T. I. Kirichuk**

Odessa National University,  
Dvoryankaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine e-mail: r\_khoma@farlep.net

**THE DESULPHURIZATION OF THE AIR-GAS MIXTURE BY UREA  
AQUEOUS SOLUTIONS IN THE AIRLIFT DEVICE**

**Summary**

The investigated modeling absorption system on the basis of urea aqueous solutions can be recommended for a sanitary clearing of air from  $\text{SO}_2$ , for example, in airlift devices. The pH-metry method can be recommended to control a degree of a saturation of urea aqueous solutions by sulfur dioxide. It is recommended to use the developed techniques at modelling material balance of air-gas mixtures desulphurization by urea method processes to componential composition of the absorption system.

**Keywords:** desulphurization, urea, aqueous solutions, airlift.

УДК 546.65; 543.426; 541.49.

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

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

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ВИНАХ

Установлены условия комплексообразования ионов Eu (III) с метациклином и пероксидом водорода. Разработана люминесцентная методика косвенного определения глюкозы винах по пероксиду водорода, выделившемуся в результате ферментативного окисления глюкозы. Диапазон определяемых концентраций глюкозы составляет  $0,0036 - 0,126$  г/л ( $0,2 \cdot 10^{-4} - 7,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

**Ключевые слова:** сенсибилизированная люминесценция, европий, метациклин, глюкоза.

Из сахаров в винограде и вине содержится главным образом смесь глюкозы и фруктозы (инвертный сахар). Определение сахара в вине относится к числу основных, так как содержание сахара характеризует тип вина и его вкусовые особенности. Обычно в вине и винограде определяют содержание инвертного сахара, но в ряде случаев необходимо определять глюкозу и фруктозу в отдельности.

Содержание D-глюкозы в сухих столовых винах составляет 0,2–1,0 г/л.

Для качественного определения глюкозы ее окисляют в сахарную кислоту, которую обнаруживают по образованию труднорастворимой калиевой соли. Количественное определение глюкозы проводят хроматографическим, либо энзиматическим методами [1].

Для определения глюкозы в различных продуктах консервного производства используют иодометрический и поляриметрический методы [2]. При анализе безалкогольных напитков применяют метод Зихера и Блейера [3], основанный на окислении глюкозы раствором Фелинга, а также проточно-инжекционную систему с электрическим фильтром и биосенсором [4]. Описано также сенсорное определение глюкозы с использованием глюкозооксидазы [5, 6].

Нами предложен люминесцентный метод определения глюкозы после ее ферментативного окисления до пероксида водорода, который образует с ионами европия (III) и метациклином разнолигандный комплекс, обладающий интенсивной люминесценцией.

Комплексы европия (III) с некоторыми антибиотиками тетрациклического ряда (тетрациклином, доксициклином, хлортетрациклином) используются для чувствительного люминесцентного определения этих препаратов в биологических жидкостях [7, 8]. Значительное

усиление люминесценции иона европия в комплексах с тетрациклинами наблюдается в присутствии пероксида водорода.

Цель данной работы состояла в изучении люминесцентных свойств комплекса Eu (III) — Метациклин — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, сведения о котором в литературе отсутствуют, а также в разработке люминесцентной методики косвенного определения глюкозы в винах.

### Экспериментальная часть

В работе использовали реагенты квалификации ч. д. а.

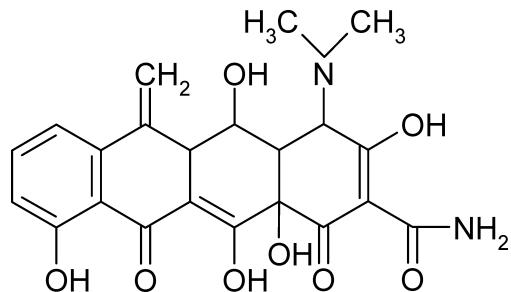
Субстанцию метациклина выделяли из лекарственной капсулированной формы (произведенной ЗАО НПЦ "Борщаговский химико-фармацевтический завод) после ее растворения в 75%-ном метаноле и дополнительной перекристаллизации. Точную навеску полученной субстанции метациклина растворяли в 75%-ном метаноле ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Использовали исходный раствор хлорида европия ( $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л), который готовили растворением соответствующего оксида высокой чистоты в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Растворы используемых препаратов: глюкозы ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), глюкозооксидазы (Sigma G7773, 14 U/мл), поверхностно-активных веществ (ПАВ) ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) готовили растворением точных навесок в воде. Раствор пероксида водорода ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), готовили из 3%-ного водного раствора, точную концентрацию которого устанавливали титrimетрическим методом. Значение pH растворов устанавливали с помощью 40%-ного водного раствора уротропина. Люминесценцию возбуждали излучением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1. Значения pH растворов измеряли стеклянным электродом на pH-метре ОР-211/1. Спектры поглощения записывали на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin Elmer).

### Результаты и их обсуждение

#### *Оптические характеристики лиганда и комплексов*

Метациклин (MtC) (6-дезокси-6-десметил-6-метилен-5-окситетракиклин)



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

Метациклин в водно-спиртовом растворе в УФ-области спектра имеет полосу поглощения с максимумом при  $\lambda = 350$  нм и молярным коэффициентом поглощения  $\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$ , что делает возможным эффективное поглощение световой энергии и передачу ее иону лантантида.

Триплетный уровень метациклина, рассчитанный нами из спектров фосфоресценции его комплексов с гадолинием при 77°К, составляет  $18350 \text{ см}^{-1}$ , и остается таковым в присутствии пероксида водорода, что превышает энергию уровня  ${}^5D_0$  возбужденного состояния ионов европия (III) ( $17300 \text{ см}^{-1}$ ) и определяет возможность ее передачи на энергетический уровень европия.

Для подтверждения образования разнолигандного комплекса Eu – MtC –  $H_2O_2$  были записаны и изучены спектры поглощения метациклина и комплексов ионов европия (III) и неодима (III) с метациклином и пероксидом водорода (рис. 1 и 2).

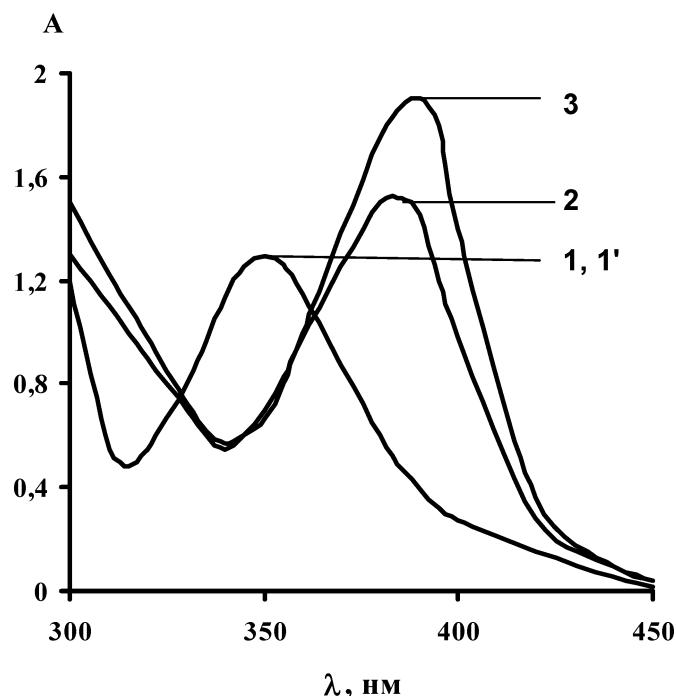


Рис. 1. Спектры поглощения метациклина (1) и метациклина в присутствии  $H_2O_2$ (1'), а также комплексов Eu – MtC (2) и Eu – MtC –  $H_2O_2$  (3) ( $C_{Eu} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{MtC} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{H_2O_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

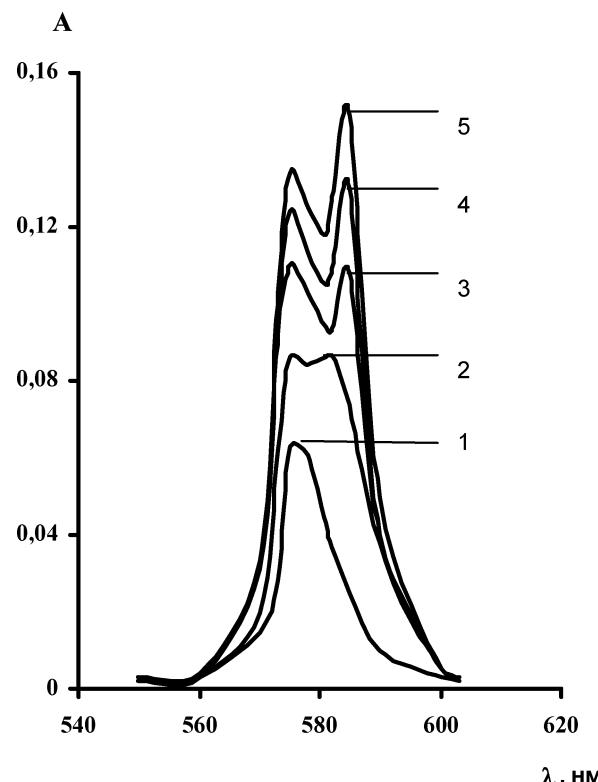


Рис. 2. Спектры поглощения: 1-NdCl<sub>3</sub>, 2-Nd-MtC, 3-5-Nd-MtC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
(C<sub>Nd</sub> = 5·10<sup>-3</sup> моль/л; C<sub>MtC</sub> = 1·10<sup>-3</sup> моль/л; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> моль/л: 3-5·10<sup>-4</sup>,  
4·1·10<sup>-3</sup>, 5·5·10<sup>-3</sup>)

Как видно из рисунка 1, спектр поглощения метациклина в комплексе с европием сдвигается в сторону больших длин волн ( $\lambda_{\text{макс}} = 384$  нм) относительно спектра поглощения самого реагента ( $\lambda_{\text{макс}} = 350$  нм), в присутствии пероксида водорода оптическая плотность раствора возрастает (в 1,2 раза). Спектр поглощения метациклина в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> остается неизменным, что указывает на отсутствие окисления реагента (MtC) пероксидом водорода.

Образование разнолигандного комплекса было подтверждено также с использованием ионов Nd (III) (рис. 2). Как видно из рисунка, при образовании двойного комплекса Nd — MtC наблюдается расщепление полосы поглощения сверхчувствительного перехода (СЧП) неодима  $^{4}\text{I}_{9/2} \rightarrow ^{2,4}\text{G}_{7/2,5/2}$  (575,2 нм) на два максимума: 575,2 нм (полоса неодима) и 582,5 нм (полоса комплекса). При введении в систему пероксида водорода наблюдается возрастание интенсивности, а также сдвиг второго максимума полосы поглощения (полоса комплекса) в область больших длин волн на 3,1 нм, и неизменность положения этого максимума при увеличении концентрации пероксида водорода. Все это может служить косвенным

подтверждением образования разнолигандного комплекса в системе Nd – MtC – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В таблице 1 приведены значения λ<sub>макс</sub> и Р (силы осцилляторов) для NdCl<sub>3</sub> и комплексов Nd – MtC, Nd – MtC – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, рассчитанные из спектров поглощения, представленных на рис. 2.

Таблица 1

**Значения максимумов поглощения и сил осцилляторов**

№ п/п		λ <sub>макс</sub> , нм	Δλ, нм		P · 10 <sup>6</sup>
1.	NdCl <sub>3</sub>	575,2	-	-	9,8
2.	Nd – MtC	575,2	582,5	-	18,89
3.	Nd – MtC – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	575,2	585,6	-	29,47

$$C_{H_2O_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Как видно из таблицы 1, при образовании двойного комплекса полоса поглощения расщепляется на два максимума, сила осцилляторов при этом возрастает в 1,9 раза. В РЛК наблюдается батохромный сдвиг второго максимума полосы поглощения на 3,1 нм по отношению к спектру двойного комплекса, при этом сила осцилляторов возрастает в 1,56 раза по сравнению с двойным комплексом.

Возрастание интенсивности люминесценции и расщепление полосы СЧП (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) ионов европия в спектрах люминесценции в присутствии пероксида водорода также является подтверждением образования разнолигандного комплекса.

**Условия комплексообразования**

Комплексообразование ионов европия с метациклином и пероксидом водорода наблюдается в интервале значений pH 2,0–10,5 с максимумом люминесценции при pH 5,8–7,5 (рис. 3). Возможно, в щелочной среде наблюдается разрушение комплекса с образованием гидроксида европия, а в сильно кислой среде (pH < 3,5) степень образования комплекса очень мала.

Изучена зависимость I<sub>люм</sub> комплекса Eu – MtC – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от концентрации ионов европия (III) (рис. 4 а), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 4 б) и MtC (рис. 4 в). Максимальная I<sub>люм</sub> наблюдается при 10-кратном избытке Eu (III) по отношению к метациклину и при концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 7 · 10<sup>-4</sup> моль/л. Соотношение Eu : MtC : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, установленное в оптимальных условиях методом ограниченного логарифмирования, составляет 1:1:2.

При оптимальных условиях комплексообразования I<sub>люм</sub> достигает максимума через 1–2 мин после слияния растворов и остается постоянной в течение 1 часа.

Интенсивность люминесценции европия (III) в комплексе с метациклином и пероксидом водорода прямо пропорциональна содержанию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе в интервале концентраций 0,2 · 10<sup>-4</sup> – 7,0 · 10<sup>-4</sup> моль/л.

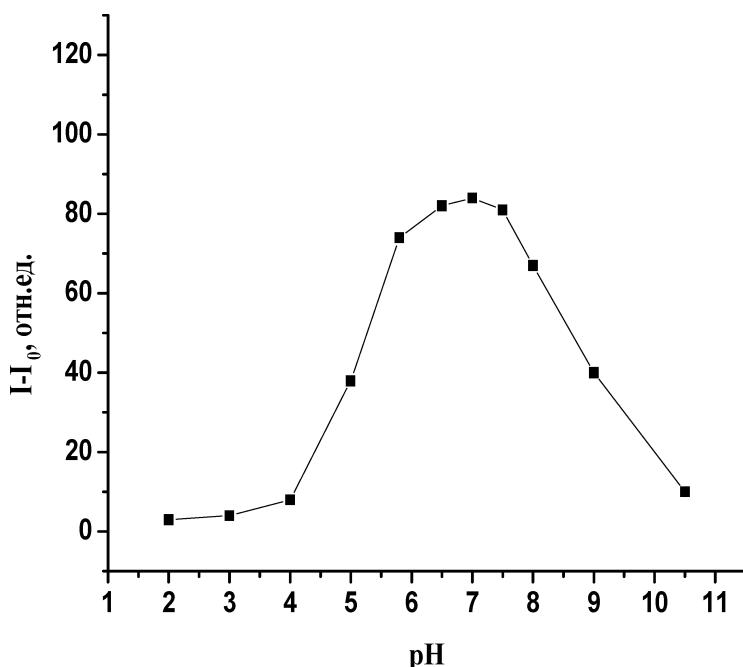
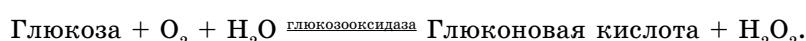


Рис. 3. Зависимость  $I_{\text{люм}}$  комплекса от pH раствора ( $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{MtC}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

### **Аналитическое применение**

Высокая интенсивность люминесценции разнолигандного комплекса Eu – MtC –  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть использована для косвенного определения глюкозы винах.

По количеству пероксида водорода, выделившегося в результате стехиометрического ферментативного окисления глюкозы глюкозооксидазой (GOx), можно судить о концентрации глюкозы в растворе:



Люминесцентное определение глюкозы винах возможно в интервале концентраций  $0,0036 - 0,126$  г/л ( $0,2 \cdot 10^{-4} - 7,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Установлено, что мешающее влияние различных компонентов вина можно элиминировать применением метода добавок.

Методика опробирована на различных сортах вин. В три центрифужные пробирки помещали по 0,2 мл пробы вина, в две из них вводили такие количества добавок глюкозы, чтобы пероксид водорода, выделившийся в результате разложения глюкозы, повысил  $I_{\text{люм}}$  европия в 1,5 и в 2,0 раза, а затем во все три пробирки приливали 1 мл раствора хлорида европия ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), 0,1 мл раствора метациклина ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), 0,3 мл 40%-ного раствора уротропи-

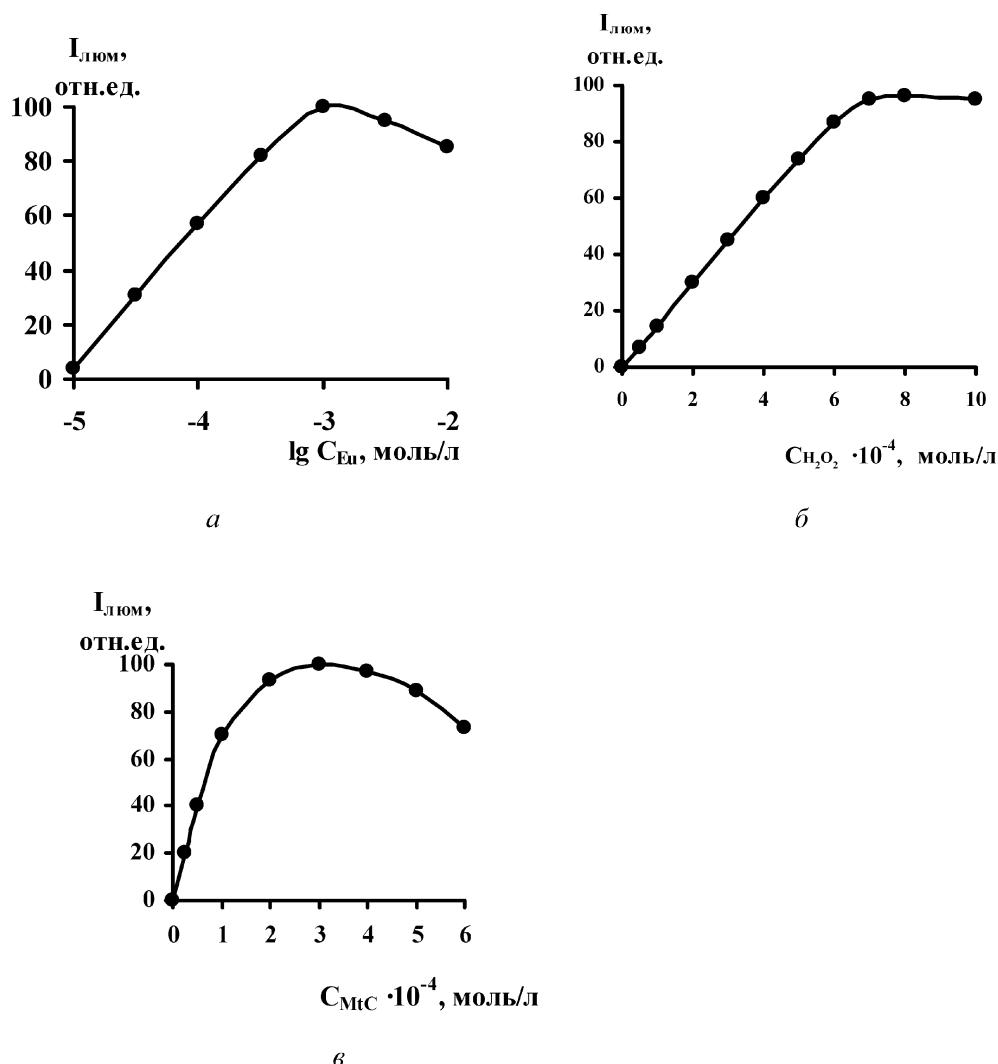


Рис. 4. Оптимальные условия комплексообразования комплекса Eu – MtC – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

*a* — зависимость  $I_{\text{лум.}}$  комплекса от концентрации ионов европия  
 $(C_{\text{MtC}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 6,5)

*b* — зависимость  $I_{\text{лум.}}$  комплекса от концентрации пероксида водорода  
 $(C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{MtC}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 6,5)

*c* — Зависимость  $I_{\text{лум.}}$  комплекса от концентрации метациклина  
 $(C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 6,5)

на. Растворы доводили до 10 мл дистиллированной водой, перемешивали и через 5 минут измеряли интенсивность люминесценции ионов европия при  $\lambda = 612$  нм. Содержание глюкозы в пробе рассчитывали по формуле метода добавок.

Правильность определения глюкозы в пробах вина проверена методом "введено-найдено" (табл. 2). При  $n = 5$ ,  $P = 0,95$  величина относительного стандартного отклонения ( $s_r$ ) составляет  $0,056 - 0,050$ .

Таблица 2  
**Результаты определения содержания глюкозы в винах методом  
"введено-найдено" (мг/мл) (n=5, P=0,95)**

Марка вина	Введено глюкозы	Найдено глюкозы	Содержание глюкозы	$s_r$
«Алиготе»	0,20 0,30	$0,42 \pm 0,03$ $0,53 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,01$ $0,23 \pm 0,01$	0,056 0,052
«Фетяска»	0,25 0,50	$0,51 \pm 0,03$ $0,98 \pm 0,07$	$0,26 \pm 0,02$ $0,48 \pm 0,03$	0,054 0,055
«Каберне»	0,5 1,0	$1,02 \pm 0,07$ $1,97 \pm 0,12$	$0,52 \pm 0,03$ $0,97 \pm 0,06$	0,053 0,050

### Литература

1. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. — М., Пищевая пром., 1993. — С. 74–78.
2. Marx A. T., Зыкина Т. Ф., Голубев В. Н. Технохимический контроль консервного производства. — М., Агропромиздат, 1989. — С. 80–85.
3. Колчева Р. А., Херсонова Л. А., Калунянц К. А., Садова А. И. Химико-технологический контроль пиво-безалкогольного производства. — М., Агропромиздат, 1988. — С. 67–70.
4. Okawa Yusuke, Kabayashi Hiroyuki, Ohno Takashi Непосредственное и одновременное определение аскорбиновой кислоты и глюкозы в безалкогольных напитках при использовании проточно-инжекционной системы с электрохимическим фильтром и биосенсором // РЖХим. — 1999. — 17Г245.
5. Reddy S. M., Jones J. P., Lewis T. J., Vadgama P. M. Development of an oxidase-based glucose sensor using thickness-shear-mode quartz crystals // Anal. Chem. Acta. — 1998. — Vol. 363, № 2–3. — P. 203–213.
6. Miao Y., Qi M., Zhan Sh., He N., Wang Z., Yuan Ch. Construction of a glucose biosensor immobilized with glucose oxidase in the film of polypyrrol nanotubules // Anal. Lett. — 1999. — Vol. 32, № 7. — P. 1287–1299.
7. Hirshy L. M., Dose E. V., Winefordner J. D. Lanthanide-sensitized luminescence for the detection of tetracyclines // Anal. Chim. Acta. — 1983. — Vol. 1, № 17. — P. 311–316.
8. Izquierdo P., Gomes-Hens A., Perez-Bendito D. Simultaneous stopped-flow determination of tetracycline and doxycycline in serum based on lanthanide-sensitized luminescence // Anal. Lett. — 1994. — Vol. 27, № 12. — P. 2303–2316.

**К. О. Вітюкова, С. В. Бельюкова \*, А. В. Єгорова**

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

## **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ У ВИНАХ**

### **Резюме**

Встановлені умови комплексоутворення іонів Eu (ІІІ) з метацикліном та пероксидом водню. Розроблена люмінесцентна методика посереднього визначення глюкози у винах по пероксиду водню, який виділяється в наслідок ферментативного окислення глюкози. Диапазон визначених концентрацій глюкози становить 0,0036 – 0,126 г/л ( $0,2 \cdot 10^{-4}$ – $7,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

**Ключові слова:** сенсибілізована люмінесценція, европій, метациклін, глюкоза.

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

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

## **LUMINESCENCE DETERMINATION OF GLUCOSE IN WINES**

### **Summary**

Complexation conditions of Eu (III) ions with methacycline and hydrogen peroxide have been established. The luminescent method of indirect determination of glucose in wines on the hydrogen peroxide, allocated in result enzymatic oxidations of glucose, has been developed. The range of the determined concentration of glucose is 0,0036 – 0,126 g·L<sup>-1</sup> ( $0,2 \cdot 10^{-4}$ – $7,0 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>).

**Keywords:** sensebilized luminescence, europium, methacycline, glucose.

УДК 54-386:547.497

**Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко**

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

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАЛЕРАТОВ И БЕНЗОАТОВ МАРГАНЦА(II), ЖЕЛЕЗА(II) И ЦИНКА(II) С СЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы комплексы валерата марганца(II) и бензоатов железа(II) и цинка(II) с семикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии.

**Ключевые слова:** семикарбазид, валерат, бензоат, марганец, железо, цинк.

Исследование комплексных соединений с семикарбазидом (*L*) в качестве лиганда может представлять как теоретический, так и практический интерес. Практический интерес обусловлен тем, что семикарбазид широко применяется в анализе как неорганических, так и органических веществ. В неорганическом анализе он используется в качестве реагента для количественного определения ряда металлов. В органическом анализе — для идентификации альдегидов и кетонов. Кроме того, семикарбазид применяется в синтезе семикарбазонов, гетероциклических соединений [1]. В связи с этим вполне вероятно, что использование семикарбазида в связанным с ионом 3d-металла состоянии может дать новые возможности для темплатного синтеза.

Семикарбазид является потенциально бидентатным, т. к. содержит в своём составе карбонильную и аминогруппы, а также способен к таутомерным превращениям, что увеличивает разнообразие возможных координационных соединений. Этим вызван теоретический интерес к исследованию семикарбазидных комплексов. При этом проявление различной дентатности и таутомерии в значительной мере зависит от аниона соли, взятой для синтеза комплексов.

Марганец, железо и цинк — жизненно необходимые (незаменимые) элементы. Они постоянно находятся в организме человека, входят в состав ферментов, гормонов и витаминов [2]. Координационные соединения металлов-биоэлементов с лигандами, содержащими амидную группу, могут представлять интерес в связи с их потенциально возможной биоактивностью. Это обусловлено тем, что координационно связанный металл является более биоактивным и менее токсичным, чем его неорганическая соль. В литературе имеются сведения о координационных соединениях марганца(II),

железа(II), цинка(II) с семикарбазидом только с наиболее простыми неорганическими анионами: хлоридом [3–5], сульфатом [6] и нитратом [7] (комплекс состава  $ZnL_3(NO_3)_2$  был предложен в качестве потенциального источника газов для наполнения автомобильных подушек безопасности).

Вместе с тем обращает на себя внимание возможность конкуренции аналогичных донорных группировок в различных лигандах. С этой точки зрения представляет интерес исследование взаимодействия семикарбазида с такими анионами, которые также содержат группу C-O, в частности, с анионами карбоновых кислот, или карбоксилат-анионами. В литературе сведений о семикарбазидных комплексах карбоксилатов исследуемых металлов очень мало, описано лишь взаимодействие с ацетатом цинка(II) [8]. В связи с этим нами были выбраны для исследования ациклическая валериановая и циклическая бензойная кислоты. Целью настоящей работы было исследование взаимодействия валератов и бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) с семикарбазидом, а также изучение состава и строения полученных продуктов.

### **Материалы и методы исследования**

ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Термогравираммы снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделенных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [9], азота — по методу Дюма [10].

Координационные соединения валератов и бензоатов марганца(II), железа(II), цинка(II) с семикарбазидом синтезировали по следующим методикам.

**Получение исходных карбоксилатов.** Валериановую либо бензойную кислоту нейтрализовали NaOH. К полученному карбоксилату натрия прибавляли навеску соответствующего хлорида 3d-металла из расчета  $M:RCOOH = 1:2$ . Образующиеся осадки отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили в экскаторе над  $CaCl_2$ . Для железа чистый валерат получить не удалось, очевидно, вследствие гидролиза.

**Нейтрализация солянокислого семикарбазида [6].** Навеску солянокислого семикарбазида  $L \cdot HCl$  растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Раствор нейтрализовали. Для этого прибавляли по одной грануле сухой KOH. После прибавления каждой гранулы проверяли pH при помощи универсального индикатора. Как только pH превышало 7, прибавление KOH прекращали. Полученный раствор выпаривали досуха на водяной бане. К полученному сухому осадку прибавляли порциями горячий абсолютный этиловый спирт. Хлорид калия оставался в виде осадка, семикарбазид растворялся в спирте. Осадок хлорида калия отделяли фильтрованием.

**Получение комплексов I–IV.** Навеску солянокислого семикарбазида (4.46 г (0.04 моль) для синтеза комплексов I, III, IV и 2.23 г (0.02 моль) для синтеза комплекса II) нейтрализовали. К полученному спиртовому раствору прибавляли 0.01 моль соответствующего сухого карбоксилата 3d-металла. Комплексы II, III сразу выпадали в осадок, а для I, IV смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Осадки отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали малым количеством спирта и сушили в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  до постоянной массы.

### Результаты исследования и их анализ

Химический анализ показал следующее. Для бензоата марганца не удается получить продукт взаимодействия с семикарбазидом из-за окисления марганца(II), а для валерата цинка — из-за гидролиза. В случае бензоата цинка и валерата марганца(II) состав полученных комплексов постоянен независимо от соотношения исходных реагентов. Для бензоата железа(II) в комплексах реализуются те же соотношения металлов: лиганд, которые были взяты для синтеза (табл. 1).

Таблица 1  
Результаты химического анализа и цвет продуктов взаимодействия валератов и бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) с семикарбазидом

№ п/п	Соединение	M, %		N, %		Цвет
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	$\text{MnL}(\text{Val})_2$	16.6	16.6	13.0	12.7	розовый
II	$\text{FeL}_2(\text{Benz})_2$	12.5	12.5	19.1	18.8	коричневый
III	$\text{FeL}_4(\text{Benz})_2$	9.5	9.4	28.2	28.1	коричневый
IV	$\text{ZnL}_3(\text{Benz})_2$	11.9	12.2	23.4	23.7	кремовый

Все синтезированные соединения очень плохо растворяются в воде и органических растворителях.

Для определения способа координации было проведено ИК спектроскопическое исследование исходного солянокислого семикарбазида, карбоксилатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) и продуктов их взаимодействия. Отнесение полос в ИК спектрах солянокислого семикарбазида и семикарбазидных комплексов карбоксилатов 3d-металлов, сделанное на основании данных [11–13], приведено в табл. 2, 3.

Частоты полос поглощения, в которые вносят вклад валентные колебания группы CO, в результате комплексообразования понижаются:  $\nu(\text{C=O})$  уменьшает свою частоту на  $32\text{--}42 \text{ см}^{-1}$ , особенно заметно понижение частоты  $\delta(\text{O=C-N})$  — оно составляет  $72\text{--}91 \text{ см}^{-1}$ . Полоса с основным вкладом  $\nu(\text{CN})$  для соединений марганца(II) и цинка сдвигается в высокочастотную область. Для железа(II) при составе 1:2 значение  $\nu(\text{CN})$  лежит выше, чем для состава 1:4.

Таблица 2  
**Частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) основных полос поглощения в ИК спектрах солиониксилого семикарбазида и семикарбазидных комплексов бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II)**

Отнесение	L:HCl	MnL(Val) <sub>2</sub> (I)	FeL <sub>2</sub> (Benz) <sub>2</sub> (II)	FeL <sub>4</sub> (Benz) <sub>2</sub> (III)	ZnL <sub>3</sub> (Benz) <sub>2</sub> (IV)
$\nu(\text{NH}_2)$	3425	3404	3409	3406	3429
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3314	3300	-	3305	3300
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3260	3210	3200	3205	3240, 3160
$\nu_s, \nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	2911, 2670, 1946	-	-	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1687	1684, 1660	1645	1655	1650
$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2)$	1585	-	-	-	-
$\nu(\text{CN})$	1524	1558*	1520	1511	1552
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{NN})$	1478	1418*	1408*	1421*	1408*
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2)$	1385	1300	1305	-	1380
$\delta(\text{NH}_2)$	1213, 1182, 1090	1240, 1111, 1001, 940	1220, 1178, 1159, 1070, 980	1220, 1165, 1116, 1050, 1000	1247, 1133, 1069, 1025, 980
$\delta(\text{O=C-N})$	935	863	857	-	844
$\pi(\text{O=C-N}_2)$	770	761	-	760	-
$\omega(\text{NH}_2)$ или $\tau(\text{NH}_2)$	721	720	718	715	709
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{HNN}) + \delta(\text{NNC}) + \delta(\text{OCN}) + \delta(\text{NCN})$	562, 512	565	524	553	553

Таблица 3

**Разность частот поглощения  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_s(\text{COO}^-)$  для карбоксилатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) и их комплексов с семикарбазидом**

Соединение	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
Mn(Val) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1554	1416	138	
MnL(Val) <sub>2</sub> (I)	1558*	1418*	140	2
Fe(Benz) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1601	1407	194	
FeL <sub>2</sub> (Benz) <sub>2</sub> (II)	1592	1408*	184	-10
FeL <sub>4</sub> (Benz) <sub>2</sub> (III)	1603	1421*	182	-12
Zn(Benz) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1599	1417	182	
ZnL <sub>3</sub> (Benz) <sub>2</sub> (IV)	1597	1408*	189	7

\* В полосу поглощения вносят вклад колебания семикарбазида и анионов.

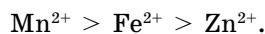
В результате комплексообразования существенно (от 54 см<sup>-1</sup> до 140 см<sup>-1</sup>) возрастает разность между частотами симметричных и антисимметричных валентных колебаний аминогруппы.

Авторы [13] сравнили ИК спектры семикарбазида, семикарбазида солянокислого и семикарбазида N-дейтерированного и показали, что полоса в ИК спектре простого семикарбазида при 996 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к колебаниям  $\delta(\text{NH}_2)$  в гидразиновом остатке, содержащемся в молекуле семикарбазида. Как видно из полученных нами данных, в спектре взятого в качестве исходного солянокислого семикарбазида этой полосы нет, тогда как в спектрах синтезированных комплексов эта полоса появляется, причем она чуть повышенна по сравнению со спектром простого семикарбазида для соединения III и несколько понижена для всех остальных комплексов. Само наличие этой полосы свидетельствует в пользу того, что семикарбазид входит в состав полученных нами комплексов в непротонированном виде, понижение ее частоты может подтверждать координацию семикарбазида через группу NH<sub>2</sub> именно гидразинового фрагмента, а повышение — отсутствие такой координации. Отсутствие HCl в составе синтезированных соединений подтверждается и исчезновением полос валентных колебаний группы NH<sub>3</sub><sup>+</sup> в спектрах комплексов по сравнению со спектром лиганда.

Таким образом, ИК спектр соединения III (комплекс бензоата железа(II) состава 1:4) отличается от спектров остальных соединений меньшими значениями  $\nu(\text{CN})$  и обратным направлением сдвига полос колебаний  $\delta(\text{NH}_2)$  гидразинового остатка. Кроме того, для этого соединения меньше понижаются полосы  $\nu_s(\text{NH}_2)$ , чем для соединения состава 1:2. Меньшую величину для комплекса III составляют и понижения полос  $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{NN})$ . Полученные данные позволяют предположить, что семикарбазид является бидентатным и координируется с металлами через атом кислорода и азот NH<sub>2</sub> группы гидразинового фрагмента с образованием пятичлененного хелатного цикла для комплексов I, II, IV, однако он монодентатен с координацией только через кислород для комплекса III.

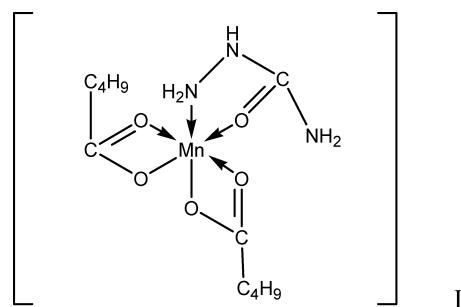
Карбоксилат-анионы, как правило, координированы с ионами металлов бидентатно. Отщепление протона от карбоксильной группы карбоновой кислоты приводит к тому, что атомы кислорода становятся равноценными. При этом в ИК спектрах исчезают полосы карбонильного поглощения и появляются две новые полосы в области  $1550\text{--}1610\text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  (антисимметричные и симметричные колебания группы  $\text{COO}^-$ ) [14]. Нарушение равнотенности связей в результате образования смешаннолигандных координационных соединений должно приводить к возрастанию разности частот поглощения  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_s(\text{COO}^-)$ . В табл. 3 приведены разности частот поглощения  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_s(\text{COO}^-)$  для исходных карбоксилатов и их комплексов с семикарбазидом. Анализ полученных данных показывает, что по величине разности все соединения можно разделить на две группы. Для комплексов марганца(II) и цинка(II) величина  $\Delta(\text{COO}^-)$  возрастает ( $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  составляет 2 и  $7\text{ см}^{-1}$ ), а для комплексов железа(II) величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  отрицательна. Известно [15], что для комплексов, у которых величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  несущественна, симметрия карбоксилат-анионов в полученных координационных соединениях мало отличается от таковой в исходных карбоксилатах. Это может быть реализовано двумя способами. Очевидно, для комплекса марганца состава 1 : 1 валерат-ионы остаются бидентатными во внутренней сфере, а для комплексов, у которых число координированных молекул семикарбазида больше, валерат- и бензоат-ионы вытесняются во внешнюю сферу. Таким образом, для соединения I оба валерат-аниона остаются во внутренней сфере и сохраняют бидентатность, а для остальных полученных соединений карбоксилат-анионы в результате комплексообразования металла с семикарбазидом оказываются вытесненными во внешнюю сферу.

Анализ данных термогравиметрии (табл. 4) позволяет сделать вывод, что в зависимости от металла-комплексообразователя термическая устойчивость синтезированных семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов уменьшается в ряду:



Общей чертой термолиза почти всех синтезированных комплексов является резкая (особенно у комплексов II, IV) потеря массы при одном из первых эффектов на термогравиограмме.

Проведенные исследования позволяют предполагать следующие схемы строения синтезированных соединений:



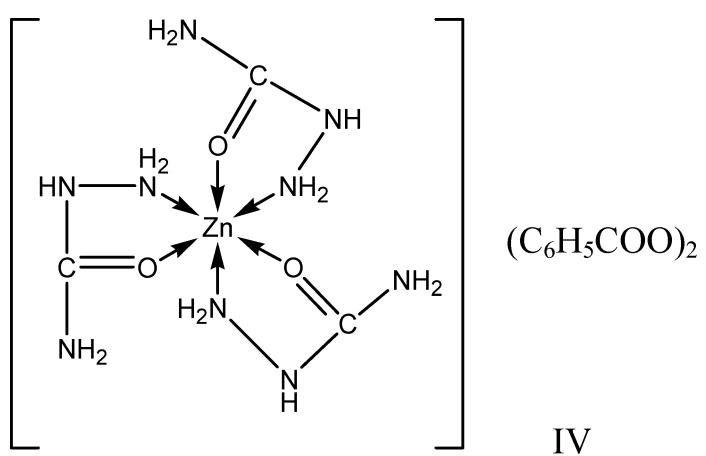
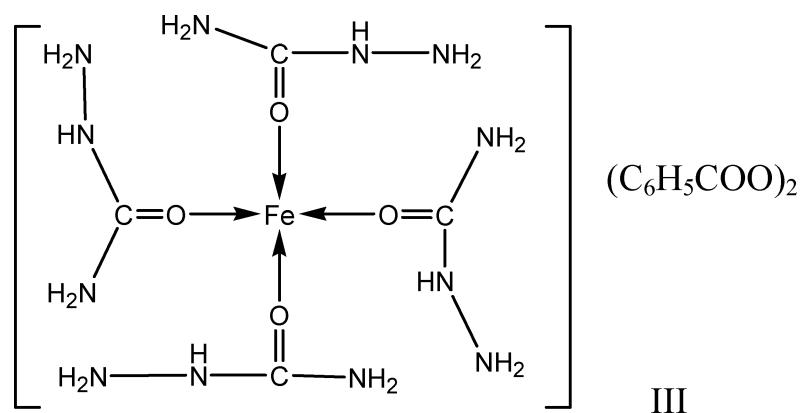
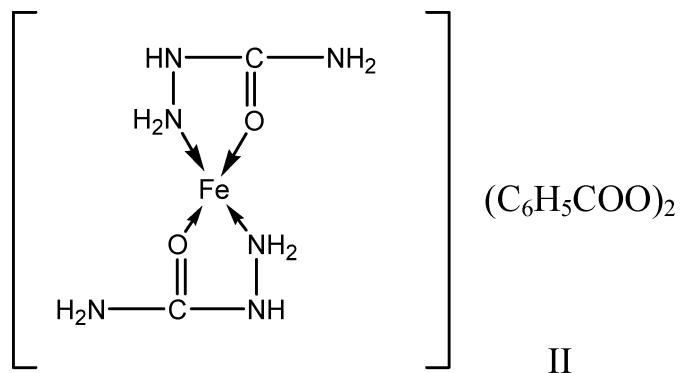


Таблица 4

**Результаты дериватографических исследований термической устойчивости семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II)**

№	Соединение	Стадия процесса разложения	Температура, °C			Потеря массы, %	Остаток вещества при 500°C, %
			t <sub>h</sub>	t <sub>k</sub>	t <sub>max</sub>		
I	MnL(Val) <sub>2</sub>	Первая (эндо)	50	190	125	9.6	60.9
		Вторая (эндо)	190	270	230	28.6	
II	FeL <sub>2</sub> (Benz) <sub>2</sub>	Первая (экзо)	125	205	180	15.5	20.1
		Вторая (экзо)	205	300	250	48.4	
III	FeL <sub>4</sub> (Benz) <sub>2</sub>	Первая (экзо)	130	200	180	3.5	53.8
		Вторая (экзо)	200	250	225	7.9	
		Третья (экзо)	250	350	300	29.5	
IV	ZnL <sub>3</sub> (Benz) <sub>2</sub>	Первая (экзо)	130	205	170	19.2	20.2
		Вторая (экзо)	205	250	235	12.2	
		Третья (экзо)	250	350	290	48.9	

## Литература

- Химическая энциклопедия. Т.4. М.: Большая Российская энцикл. 1995. — С. 315.
- Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд и др. / Под ред. Ю. А. Ершова. — М. — Высш. шк., 1993. — С. 211.
- Чукланова Е. Б., Токтомаматов А., Мурзубраимов Б., Гусев А. И. Кристаллическая и молекулярная структура Zn(H<sub>2</sub>NNHCONH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> и ZnCl<sub>2</sub> · 2(H<sub>2</sub>NCONHNH<sub>2</sub> · HCl) // Коорд. химия. — 1988. — Т. 14. — № 4. — С. 519–523.
- Boldrini P. Semicarbazide complexes with metal chlorides // Can. J. Chem. — 1971. — V. 49. — N 9. — Р. 1564–1567.
- Гусев А. И., Чукланова Е. Б., Мурзубраимов Б., Токтомаматов А. Строение комплекса хлорида цинка с семикарбазидом (ZnCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NNHCONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // Коорд. химия. — 1985. — Т. 11. — № 8. — С. 1154–1155.
- Smith G. Stanley Co-ordination Compounds of Semicarbazide, Phenylsemicarbazide, m-Tolylsemicarbazide, and Aminoguanidine // J. Chem. Soc. 1937. — Р. 1354–1358 (N 275).
- Akiyoshi Miyako, Nakamura Hidetsugu, Hara Yasutake Thermal behavior of various metal complex nitrate. 1. Qualitative gas evolution behavior // Kagaku gakkaishi. J. Jap. Explos. Soc. 1999. — V. 60. — N 6. — Р. 274–278. // РЖХим. 01.18-19B.154.
- Богданов А. В., Ерманова Ф., Исаков Х., Усманов С., Тогатаев Т. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с ацетатом цинка // 8 Всес. Совещ. по физ.-хим. анал., Саратов. — 1991. — Тез докл. — Ч. 2. — С. 64.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. — 255 с.

10. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 224 с.
11. Мурзубраимов Б., Штремплер Г.И. Исследование ИК спектров поглощения комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с хлоридами некоторых переходных металлов // Ж. неорган. химии. — 1982. — Т. 27. — № 6. — С. 1473–1475.
12. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R. Some copper complexes of semicarbazide // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1968. — V. 30. — N 7. — P. 1865–1871.
13. Mashima M. The Infrared Absorption Spectra of  $(\text{NH}_2\text{CONH}-)_2$ ,  $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$ ,  $(\text{NH}_2\text{CSNH}-)_2$ , and  $\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$  // Bull. Chem Soc. Japan. 1964. — Vol. 37. — No 7. — P. 974–984.
14. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Выш. шк., 1985. — С. 180.
15. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія. Практикум. К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". 2002.

**Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко**

Одеський національний університет,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
бул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

**СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК  
ВАЛЕРАТИВ І БЕНЗОАТИВ МАРГАН-ЦЮ(ІІ), ЗАЛІЗА(ІІ)  
І ЦИНКУ(ІІ) ІЗ СЕМІКАРБАЗИДОМ**

**Резюме**

Синтезовано комплекси валерату марганцю(ІІ) і бензоатів заліза(ІІ) і цинку(ІІ) із семікарбазидом. Добуті сполуки охарактеризовані методами хімічного аналізу, інфрачервоної спектроскопії і термогравіметрії.

**Ключові слова:** семікарбазид, валерат, бензоат, марганець, залізо, цинк.

**T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko**

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

**THE SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF MANGANESE(II),  
IRON(II) AND ZINC(II) VALERATES AND BENZOATES  
COMPLEXES WITH SEMICARBAZIDE**

**Summary**

The complexes of manganese(II) valerate as well as iron(II) and zinc(II) benzoates with semicarbazide have been synthesized. The compounds obtained have been characterized by chemical analysis, IR spectroscopy and thermogravimetry methods.

**Keywords:** semicarbazide, valerate, benzoate, manganese, iron, zinc.

УДК 577.152.1:628.314.3

**И. И. Романовская<sup>1</sup>, О. В. Осейчук<sup>1,2</sup>, О. В. Севастьянов<sup>1</sup>,  
Т. И. Давиденко<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
лаборатория физико-химических основ биотехнологии, отдел мед. химии,  
Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080, Украина

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

## ІММОБІЛІЗАЦІЯ ПЕРОКСИДАЗЫ В ПОЛИ-Н-ВІНИЛКАПРОЛАКТАМ

При иммобилизации пероксидазы в поли-Н-винилкапролактам (ПВК) получен препарат с высокой активностью, что дает возможность использовать данный биокатализатор для окисления фенола в концентрациях 25–100 ммоль/дм<sup>3</sup> в присутствии пероксида водорода. Определены условия пероксидазного окисления, приводящие к максимальной степени трансформации фенола: температура 20–60 °C, pH 4,0–9,0, активность фермента 14,4–25,2 Ед./мг, мольное соотношение фенол : пероксид водорода 1:1(2), время инкубации 0,5–1 ч. Исследованные свойства иммобилизованной пероксидазы: зависимость активности от pH и температуры среды, термостабильности, кинематической вязкости, хранения свидетельствуют об образовании модифицированной, стабильной формы фермента.

**Ключевые слова:** иммобилизация, пероксидаза, поли-Н-винилкапролактам, фенол, окисление.

К недостаткам используемых методов удаления фенолов относятся высокая энергоемкость многих из них (например, экстракционных либо испарительных), нерешенность вопросов регенерации сорбентов для сорбционных методов, использование агрессивных соединений (хлор, озон, пероксид водорода) в высоких концентрациях, значительный расход реагентов (экстракционные методы) [1–3].

В связи с этим в настоящее время разрабатываются новые способы извлечения фенолов, в том числе ферментативные, открывающие перспективы более эффективной утилизации широкого спектра фенольных соединений. Ферменты можно использовать в широком интервале pH, температур и концентраций субстратов [4]; иммобилизация на различных матрицах, позволяет получать биокатализаторы с новыми функциональными свойствами, повышенной стабильностью при использовании и хранении.

Данная работа посвящена изучению иммобилизации пероксидазы в поли-Н-винилкапролактам (ПВК), стабилизированный фенолом (25–150 ммоль/дм<sup>3</sup>) с последующим его ферментативным окислением в присутствии пероксида водорода.

Пероксидаза — фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий в присутствии пероксида водорода окисление фенолов, ароматических аминов и др. [5].

Поли-N-винилкапролактам — термоосаждаемый полимер, обладающий высокой гидрофильностью, выраженной способностью к комплексообразованию, отсутствием токсичности, что позволяет использовать его в качестве матрицы для иммобилизации широкого спектра БАВ в т. ч., белков, аллергенов, ферментов [6].

Основанием для изучения иммобилизации пероксидазы в поли-N-винилкапролактам послужили данные работ [7, 8] о связывании ПВК в ходе термоосаждения различных соединений, включая ферменты, с помощью фенолов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали пероксидазу хрена (ПОХ), выделенную по модифицированному нами методу Баха [9]. Фермент обладал спектральным показателем чистоты, равным 1,0 и активностью (по фенолу) 360 Ед/мг ферmenta.

За единицу пероксидазной активности принимали такое количество препарата, которое катализировало окисление фенола (1 мкмоль) за 20 с. при pH 7,0 и 20 °C.

Концентрации пероксида водорода и пероксидазы определяли согласно [10].

Процесс иммобилизации пероксидазы заключался в растворении навески ферmenta в 8–10%-ном растворе ПВК (М. м. 1,5 млн.) с последующим прикреплением полученного раствора в термостатируемый при 40°C 0,1 моль/дм<sup>3</sup> Na-фосфатный буферный раствор (pH 7,0), содержащий 0,5%-ный фенол, как стабилизатор гранулобразования. Полученные, легко отделяемые гранулы ПВК с пероксидазой и включенным фенолом, помещали в Na-фосфатный буферный раствор (pH 7,0) и окисляли пероксидом водорода.

Количество включенного ( $\eta$ ) фенола находили по разности его содержания в исходном растворе и в растворах, полученных после отделения гранул согласно [11]. Степень трансформации включенного в ПВК фенола определяли путем растворения гранул в растворе гидроксида аммония (0,2 моль/дм<sup>3</sup>).

### Результаты и их обсуждение

Для оптимизации условий иммобилизации пероксидазы и включения фенола в поли-N-винилкапролактам изучили весовые соотношения фермент:ПВК, фенол:ПВК, присутствие полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000), влияние pH среды, температуры и времени инкубации.

Как следует из данных табл. 1, максимальная активность иммобилизованной пероксидазы наблюдалась при весовом соотношении ПОХ:ПВК 1:20, добавление ПЭГ (10%-ный раствор) способствовало ее возрастанию в 1,5 раза. По-видимому, увеличение вязкости среды при добавлении ПЭГ препятствует выходу ферmenta в раствор

из гранул ПВК. Известно также, что водорастворимые полимеры (полиэтиленгликоль, полиэтиленимин, поли-L-лизин) являются стабилизаторами ферментативной активности ПОХ [12].

Таблица 1  
**Зависимость активности пероксидазы от весового соотношения  
фермент: ПВК \***

Массовое соотношение ПОХ:ПВК	Активность ПОХ, % от исх.	
	В отсутствие ПЭГ	В присутствии ПЭГ
1:20	45,1	76,3
1:40	34,5	70,8
1:60	16,7	52,0

\* — массовое соотношение фенол : ПВК 1:3,5

Взаимодействие пероксидазы и ПВК подтверждено нами по изменению кинематической вязкости растворов и может быть обусловлено как механическим включением фермента в сетку полимера, так и возможным образованием водородной связи между карбонильной группой капролактама и гидроксильными группами белка [7].

Высокая степень включения фенола (83,5–100%) наблюдается при его концентрациях — 50–150 ммол/дм<sup>3</sup>, за 20 мин при рН 6,0–7,0 и температуре 40–42°C; при этом были получены препараты в виде оформленных, устойчивых гранул сферической формы.

Процесс включения фенола в ПВК обусловлен образованием водородной связи между карбонильной группой капролактамных звеньев и гидроксильной группой фенола (подтверждено методами ЯМР <sup>13</sup>C и ИК-спектроскопии), нельзя отрицать и роль дисперсионных взаимодействий и последующий механический захват фенольного соединения [4].

При добавлении пероксида водорода в инкубационную смесь, содержащую гранулы с иммобилизованной пероксидазой, стабилизированной фенолом, отметили образование продукта окисления фенола темно-коричневого цвета, накапливающегося в гранулах, по данным ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии представляющего собой полиоксифенилен [10].

При определении зависимости пероксидазной активности полученного препарата от рН и температуры инкубационной среды следует отметить расширение рН- и температурного оптимума активности иммобилизованного фермента, что свидетельствует о стабилизации иммобилизованной ПОХ (рис. 1).

Нами изучены зависимости трансформации фенола иммобилизованной ПОХ от концентрации пероксида водорода, фенола и активности фермента.

Рис. 2а демонстрирует увеличение степени трансформации фенола иммобилизованной пероксидазой: при концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50–

200 ммол/дм<sup>3</sup> конверсия фенола в 1,5–1,8 раза превышала таковую нативным ферментом. Повышение концентрации окислителя до 300 ммол/дм<sup>3</sup> ингибирует активность ПОХ [13].

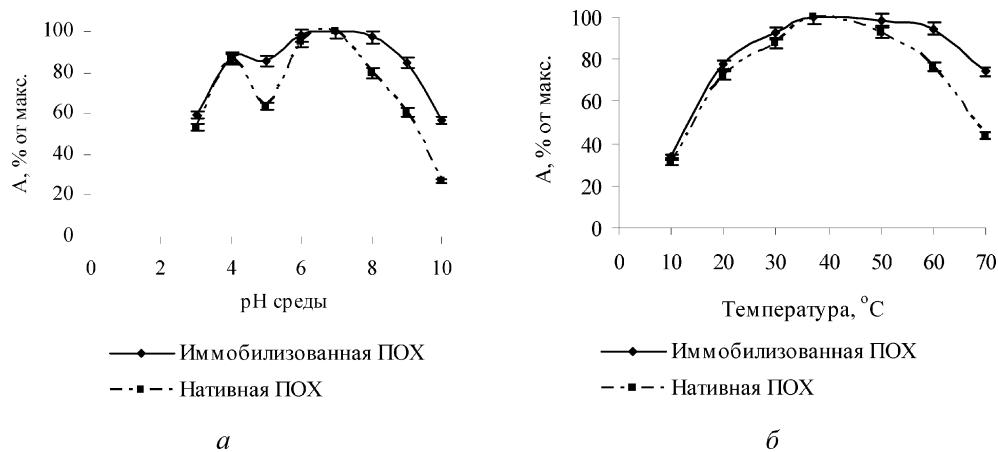


Рис. 1. Зависимость активности (А) нативной и иммобилизованной пероксидазы от рН (а); и температуры (б) инкубационной среды: ([фенол]=100 ммол/дм<sup>3</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=100 ммол/дм<sup>3</sup>, А ПОХ 18 Ед/мг)

Обнаружено, что в пределах концентраций фенола 25–100 ммол/дм<sup>3</sup> иммобилизованная ПОХ способствует его высокой степени конверсии (100–78,2%), тогда как нативная — трансформирует его лишь на 79,4–43,0% (рис. 2 б). Увеличение концентрации фенола до 150 ммол/дм<sup>3</sup> ингибирует активность пероксидазы [14], однако эффективность конверсии субстрата иммобилизованным препаратом была вдвое выше по сравнению с нативным.

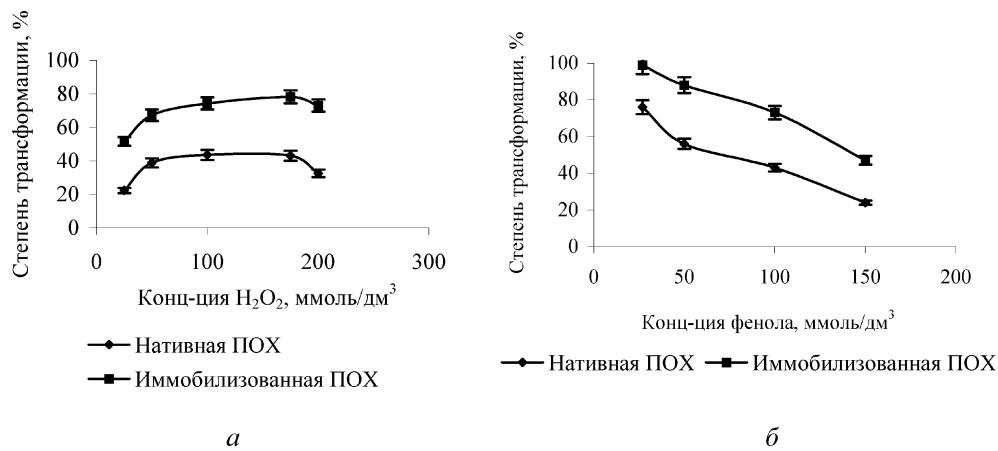


Рис. 2. Влияние концентраций пероксида водорода (а) и фенола (б) на степень его трансформации в гранулах ПВК (исходная концентрация фенола 100 ммол/дм<sup>3</sup>, А ПОХ 21,6 Ед/мг)

При увеличении активности фермента (14,4–25,2 Ед/мг) степень конверсии фенола иммобилизованным препаратом в 1,6–2,3 раза превышала таковую по сравнению с нативным.

Изучение хранения иммобилизованной в ПВК пероксидазы (3–5 °C) показало количественное сохранение ферментативной активности на протяжении 4 мес., нативная ПОХ уже через 2 недели теряла до 50% исходной активности.

Таким образом, разработан метод иммобилизации пероксидазы в поли-N-винилкапролактам, который позволяет трансформировать фенол (25–100 ммоль/дм<sup>3</sup>) с высокой степенью эффективности (78–100 %).

## **Литература**

1. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. — К.: Лібра, 2000. — 551 с.
2. Прейс С. В., Каменев С. Б., Каллас Ю. И. Окислительная очистка фенолсодержащих сланцев // Химия и технология воды. — 1994. — № 1. — С. 83–91.
3. Ганиев И. М., Суворкина Е. С., Кабальнова Н. Н. Взаимодействие диоксида хлора с фенолом // Известия Академии Наук. Сер. хим. — 2003. — № 5. — С. 1064–1068.
4. Давиденко Т. И., Каед Али Ахмед. Извлечение фенолов из водных растворов поли-N-винилкапролактамом // Химия и технология воды. — 2001. — № 2. — С. 142–149.
5. M. Wagner, J. A. Nicell. Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide // Water Research. — 2002. — V. 36. — P. 4041–4052.
6. Шерстюк С. Ф., Галаев И. Ю., Савицкий А. П., Кириш Ю. Э., Березин И. В. Поливинилкапролактам — обратимо осаждаемый термополимер. Соосаждение белков // Биотехнология. — 1987. — № 2. — С. 179–182.
7. Кравченко И. А., Давиденко Т. И. Иммобилизация β-галактозидазы в поли-N-винилкапролактам // Доклады НАН Украины. — 1997. — № 3. — С. 142–144.
8. Кошелев С. А., Давиденко Т. И., Кириш Ю. Э., Пашкин И. И., Кузькина И. Ф. Иммобилизация уреазы в поли-N-винилкапролактам // Прикладная биохимия и микробиология. — 1994. — № 3. — С. 349–355.
9. Михлин Д. М. Биологическое окисление. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956. — 442 с.
10. Давиденко Т. И., Севастьянов О. В., Осейчук О. В., Брусловский Ю. Э. Пероксидазное окисление фенолов // Доповіді НАН України. — 2004. — № 6. — С. 154–158.
11. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. — 360 с.
12. Гребешова Р. Н. Способы стабилизации ферментных препаратов // Прикладная биохимия и микробиология. — 1994. — № 2. — С. 196–203.
13. Метелица Д. И., Савенкова М. И., Купченко В. П. Оптимизация использования пероксидазы хрена и ее антител в иммуноферментном анализе // Прикл. биохим. и микробиол. — 1987. — № 1. — С. 116–124.
14. Singh A., Billinsley K. A., Ward O. P. Transformation of polychlorinated biphenils with oxidative enzymes // Bioprocess Engineering. — 2000. — V. 23. — № 3. — P. 421–425.

**I. I. Romanovskaya<sup>1</sup>, O. V. Oseychuk<sup>1,2</sup>, O. V. Sevastyanov<sup>1</sup>,**

**T. I. Davidenko<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
лабораторія фізико-хімічних основ біотехнології, відділ мед. хімії,  
Люстдорфська дор., 86, Одеса, 65080

<sup>2</sup> Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фармацевтичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

## **ІММОБІЛІЗАЦІЯ ПЕРОКСИДАЗИ У ПОЛІ-Н-ВІНІЛКАПРОЛАКТАМ**

### **Резюме**

Включенням пероксидази у полі-Н-вінілкапролактам (ПВК) отримано іммобілізований препарат з високою активністю, що дає можливість використовувати даний біокаталізатор для окислення фенолу у концентраціях 25–100 ммоль/дм<sup>3</sup> в присутності пероксиду водню. Визначені умови пероксидазного окислення, які приводять до максимального ступеня трансформації фенолу: температура 20–60°C, pH 4,0–9,0, активність ферменту 14,4–25,2 Од/мг, мольне співвідношення фенол : пероксид водню 1:1(2), час інкубації 0,5–1 год. Вивчення властивостей іммобілізованої пероксидази: залежність активності від pH- і температури інкубаційного середовища, термостабільноті, кінематичної в'язкості, зберігання свідчить про утворення модифікованої, стабільної форми ферменту.

**Ключові слова:** іммобілізація, пероксидаза, полі-Н-вінілкапролактам, фенол, окислення.

**I. I. Romanovskaya<sup>1</sup>, O. V. Oseychuk<sup>1,2</sup>, O. V. Sevastyanov<sup>1</sup>,**

**T. I. Davidenko<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> The A. V. Bogatsky's Physico-chemical institute, NAS of Ukraine  
Luystdorfskaya dor., 86, Odessa, 65080

<sup>2</sup> Odessa National University of I. I. Mechnikov  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

## **THE IMMOBILIZATION OF PEROXIDASE IN POLY-N-VINILCAPROLACTAM**

### **Summary**

By the peroxidase inclusion in poly-N-vinylcaprolactam (PVC) the immobilized preparation with a high activity was obtained, what allows to use this biocatalyst for the phenol oxidation in concentrations range 25–100 mmol/dm<sup>3</sup> in the presence of hydrogen peroxide. The conditions of peroxidase oxidation, bringing to maximal transformation of phenol, were determined: temperature 20–60 °C, pH 4,0–9,0, enzyme activity 14,4–25,2 U/mg, molar ratio phenol : hydrogen peroxide 1:1(2), time of incubation 0,5–1 h. Investigation of immobilized peroxidase properties: pH-, thermodpendence, thermostability, kinematic viscosity, storage, suggests about the modified, stable form of enzyme formation.

**Keywords:** immobilization, peroxidase, poly-N-vinylcaprolactam, phenol, oxidation.

УДК 541.138

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

## ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ Ni-Cr-Cu, И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Установлена связь электрокатализической активности сплавов Ni-Cr-Cu при переменном содержании меди со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокатализическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока 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-Cu, электрокатализическая активность, энергия Ферми.

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

Сплавы Ni-Cr-Cu были получены по методике [1]. Введение хрома в тройной сплав дестабилизирует кристаллическую решетку никеля. Это обусловлено тем, что никель и хром образуют твердые растворы, но при этом они имеют разные кристаллические решетки: никель — гранецентрированную кубическую (ГКЦ), а хром — объёмноцентрированную кубическую (ОЦК). Энергия химической связи кристаллической решетки хрома больше, чем энергия химической связи кристаллической решетки никеля [2]. При замещении атомов никеля атомами хрома в кристаллической решетке никеля происходит увеличение значений параметра "а" кристаллической решетки образующихся сплавов Ni-Cr по мере повышения в них содержания хрома [3], что указывает на ослабление связей Ni-Ni. Вследствие этого хром создаёт дефектность кристаллической структуры, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов. Это приводит к увеличению электрокатализической активности сплавов Ni-Cr по сравнению с Ni. Введение меди в сплав в качестве третьего компонента, имеющей на внешнем уровне один неспаренный электрон, должно благоприятно сказываться на увеличении электрокатализической активности тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Cu [4].

Известно, что медь образует с никелем непрерывные твердые растворы замещения [3]. В силу особенностей своего электронного строения, медь является более эффективным поставщиком электронов в процессах электровосстановления кислорода по сравнению с хромом и никелем [4]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание хрома было небольшим и постоянным (6 масс.%), а содержание меди варьировали от 5 до 80 масс.%. Это позволило выявить влияние содержания меди на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить её оптимальное содержание.

Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см<sup>2</sup>, электродом сравнения — окисно-рутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием меди, равным 60 масс.%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1  
Зависимость электрокаталитической активности сплавов  
никель-хром-медь от со-держания меди

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание меди в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, А·10 <sup>6</sup>	40	35	30	250	600	42

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

Как известно [5], энергия Ферми ( $\varepsilon_F$ ) — 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  $\varepsilon_F$ .

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

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

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 см<sup>3</sup>), которая равна:  $n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}$ , — относительная атомная масса металла,  $Z$  — число электронов на внешнем уровне металла,  $\rho_m$  — массовая плотность металла (г/см<sup>3</sup>).

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

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

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

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

Как видно из табл.2, медь и хром обладают близкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми в отличие от никеля. Зато медь существенно отличается от хрома, но очень близка к никелю по ряду физических характеристик: одинаковый тип кристаллической решетки, очень близкие значения параметра кристаллической решетки "a", энергий ионизации, атомного радиуса, электроотрицательности, работы выхода электрона (табл. 3).

Таблица 2

**Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми, энергии  
Ферми скорости Ферми электронов в кристаллических решётках  
Cu, Cr и Ni**

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	$r_s/a_o$	$\varepsilon_F, \text{эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см}/\text{с}$
Cu	8,49	1,41	2,67	7,03	1,57
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Ni	18,28	1,09	2,06	11,67	2,04

Таблица 3

**Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Cu  
[2,7,8]**

Металл	Тип кристаллической решётки	Параметр решётки $a, \text{ нм}$	Атомный радиус, $\text{нм}$	Энергия ионизации, $\text{эВ}$	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решётки, $\text{кДж}/\text{моль}$	Работа выхода, $\text{эВ}$
Ni	ГЦК	0,352	0,1246	7,635	1,8	360	4,50
Cu	ГЦК	0,361	0,1278	7,726	1,9	339	4,40
Cr	ОЦК	0,289	0,1249	6,765	1,6	368	4,58

Такое сходство меди и никеля объясняет, почему при введении меди в кристалл никеля практически не меняется его структура, не возникает её искажения, не появляются напряжения в кристалле в отличие от введения хрома в структуру никеля. Более того, поверхность Ферми для меди и никеля является подобной и резко отличается от поверхности Ферми хрома [6]. Поэтому введение меди и хрома в тройную систему благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми, обладающих более низкой энергией Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но если большее увеличение содержания меди при этом не деформирует структуру тройной системы, то в случае с хромом это имеет место. Поэтому должен наблюдаться максимум электро-каталитической активности сплавов Ni-Cr-Cu при изменении концентрации меди, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

### Литература

1. А. с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреянов А. Д. Заявл. 05.07.90. Опубл. 15.06.92.
2. Соколовская Е. М. Общая химия. — М: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
3. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.

4. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
5. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8. — С. 20–31.
6. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1. — 399 с.
7. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.; Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — Киев: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

**О. Д. Андріянов, І. О. Кузнецова**

Одеська національна академія харчових технологій,  
кафедра неорганічної та загальної хімії  
вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039, e-mail: andran@te.net.ua

**ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ МЕТАЛІВ, ЩО УТВОРЮЮТЬ ПОТРІЙНІ СПЛАВИ  
Ni-Cr-Cu, І ЇХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ**

**Резюме**

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

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

**A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova**

Odessa National Academy of Food Technologies,  
Faculty of Inorganic and General Chemistry  
Kanatna st., 112, Odesa, Ukraine, 65039 e-mail: andran@te.net.ua

**THE FERMI ENERGIES OF THE METALS FORMING TRIPLE ALLOYS Ni-Cr-Cu, AND THEM ELECTROCATALYTIC ACTIVITY**

**Summary**

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

**Keywords:** alloys Ni-Cr-Cu, the electrocatalytic activity, Fermi energy.

УДК 544.022.5;544.77:547-304.2

**О. В. Перлова, В. В. Півнева, А. О. Ширикалова, К. М. Менчук \***

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
 Кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
 вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

\* Одеський державний медичний університет,  
 Кафедра медичної хімії,  
 Валіховський пров., 2, Одеса, 65026

## ДЕЯКІ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОДИСПЕРГОВАНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТРИАЛКІЛАМІНУ В ПАРАФІНІ

Визначено деякі колоїдно-хімічні властивості, у тому числі адсорбційна ємність носіїв — тонкодиспергованих твердих розчинів триалкіlamіну в парафіні — стосовно іонів, що містяться в розведених сульфатних розчинах урану (VI). Показано, що адсорбційна ємність носіїв стосовно іонів  $[UO_2(SO_4)_n]^{2-2n}$  нижче, ніж стосовно іонів  $SO_4^{2-}$ . Насичення адсорбційного шару аміногрупами вторинних і третинних амінів, що входять до складу триалкіlamіну, досягається при використанні твердого розчину ТАА в парафіні з концентрацією 0,5 моль/кг.

**Ключові слова:** колоїдна хімія, твердий розчин, триалкіlamін, парафін.

Тонкодисперговані тверді розчини іоногенних ПАР у парафіні не тільки добре адсорбують іони металів, але і володіють високою природною гідрофобністю [1, 2]. Саме завдяки цьому вони можуть бути з успіхом використані як ефективні збирачі (носії) іонів металів при флотаційному виділенні їхніх незначних кількостей з великих об'ємів водних розчинів [3–6]. На жаль, у наведений літературі відомості про колоїдно-хімічні властивості й ефективність збираючої дії даних носіїв іонів металів україй нечисленні, причому мова йде про тонкодисперговані тверді розчини індивідуальних ПАР — катіонних (первинні аліфатичні аміни) або аніонних (жирні та діалкілфосфінові кислоти) — у парафіні. Звичайно застосування замість індивідуальних ПАР їхніх сумішей, у тому числі технічних, більш переважно внаслідок їхньої доступності і значно більш низької вартості. До числа технічних ПАР відноситься і триалкіlamін (ТАА), що є сумішшю третинних  $[(C_nH_{2n+1})_3N]$ , вторинних  $[(C_nH_{2n+1})_2NH]$  і первинних  $[C_nH_{2n+1}NH_2]$  аліфатичних амінів ( $n = 7–9$ ). Вміст по масі третинних, вторинних і первинних аліфатичних амінів складає 70 %, 25 % і 5 % відповідно [7].

Мета даної роботи полягала у вивченні деяких колоїдно-хімічних властивостей тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА у парафіні (дисперсність, питома поверхня, адсорбційна ємність стосовно іонів, що містяться в розведених сульфатних розчинах урану

(VI), змочування, електрокінетичний потенціал). Ці дані край необхідні для вибору концентрації твердих розчинів ТАА в парафіні при їхньому подальшому використанні в якості флотаційних збирачів (носіїв) урану (VI).

### **Матеріали і методи дослідження**

Об'єктами дослідження служили 0,5 % водні суспензії тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні. Концентрація твердих розчинів змінювалася в межах від 0,1 до 1,0 моль/кг.

Тверді розчини ТАА в парафіні готували шляхом розчинення в нагрітому до 60–70°C (рідкому) парафіні необхідної кількості ТАА (у роботі використовували ТАА із середньою молекулярною масою 360 г/моль) і подальшого охолодження розчину. Диспергування твердих розчинів ТАА в парафіні здійснювали за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН — 2Т з частотою стріктора 44 кГц. Перед диспергуванням воду і диспергуєму речовину (для плавлення останньої) нагрівали до 60–70°C, а отриману в результаті диспергування емульсію охолоджували до кімнатної температури.

Радіус частинок кожної знову приготовленої суспензії вимірювали за допомогою оптичного мікроскопа МБІ — 11 з сіткою Горяєва. За даними мікроскопічних вимірювань будували криві розподілу частинок за розмірами (рис. 1), розраховували середньоповерхневий радіус ( $\bar{r}_s$ ) частинок [8]

$$\bar{r}_s = \sum_i n_i r_i^3 / \sum_i n_i r_i^2 \quad (1)$$

де  $n_i$  — кількість частинок дисперсної фази з радіусом  $r_i$ , та їхню питому поверхню ( $S_{\text{пит.}}$ ) [8]

$$S_{\text{пит.}} = \frac{3}{\bar{r}_s \cdot \rho} \quad (2)$$

де  $\rho = 0,89 \cdot 10^6$  г/м<sup>3</sup> — густина парафіну.

Вміст іоногенних (аміно) груп в об'ємі розчину та на поверхні кульок парафіну (тобто їхню адсорбційну емність), визначали шляхом потенціометричного (рН-метричного) й адсорбційного кондуктометричного титрування (метод Марона [8]). Вимір величини рН суспензії здійснювали за допомогою універсального іономера ЕВ-74 зі скляним електродом. Опір суспензій вимірювали за допомогою моста змінного струму Р-5010 в електролітичній чарунці з платиновими електродами, що містила 40 мл 0,5 % суспензії. В якості титrantів використовували 0,001–0,01 Н розчини H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 0,002 Н розчин ацетату уранілу в присутності H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (за цих умов уран знаходився в розчині у вигляді сульфатних комплексів типу [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2-2n</sup> [9]). Кількість сульфатної кислоти, яка пішла на реакцію утворення на поверхні частинок тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні сульфатів відповідних амінів, знахо-

дили по зломах на кривих кондуктометричного титрування (рис. 2). Аналогічно титрували суспензії твердих розчинів сульфатними розчинами урану (VI). Результати титрування використовували для розрахунку величини адсорбції сульфат-іонів і сульфатних комплексів уранілу (рис. 3).

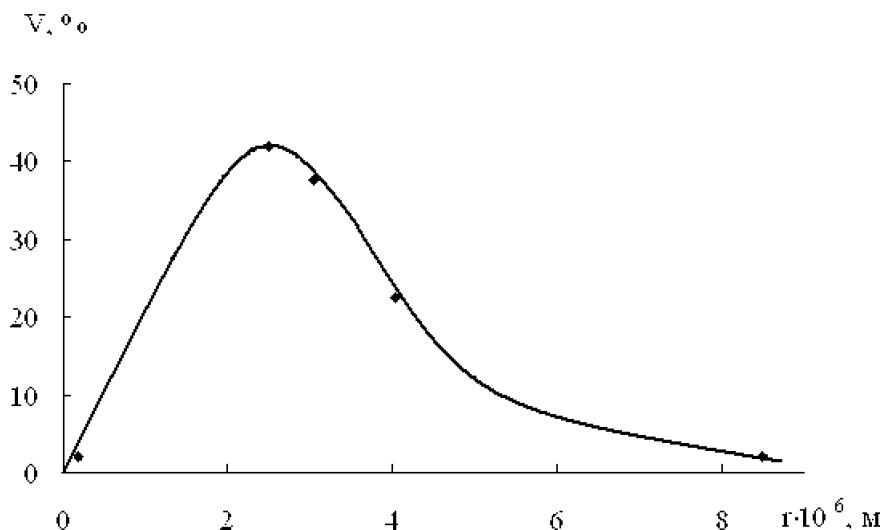


Рис. 1. Крива розподілу за розмірами частинок дисперсної фази 0,5% водної суспензії твердого розчину ТАА в парафіні.  
Концентрація твердого розчину 0,5 моль/кг

Крайовий кут змочування ( $\Theta$ ) поверхні твердих розчинів ТАА в парафіні дистильованою водою визначали за допомогою установки, описаної в [3] за методикою [10].

Електрокінетичний ( $\zeta$ ) потенціал частинок дисперсної фази суспензій, що досліджувалися, визначали методом мікроелектрофорезу [8].

### Результати дослідження та їх аналіз

Проведені дослідження показали (рис. 1), що всі отримані суспензії тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні були полідисперсними. Радіус частинок суспензій коливався в межах від  $2,5 \cdot 10^{-6}$  до  $8,3 \cdot 10^{-6}$  м і не залежав від концентрації твердих розчинів. Середньоповерхневий радіус кульок парафіну, модифікованих триалкіламіном, склав  $4,6 \cdot 10^{-6}$  м, а питома поверхня —  $0,73 \text{ м}^2/\text{кг}$ , причому для кожної знову приготовленої суспензії питома поверхня була такою ж самою. Суспензії були агрегативно і седиментаційно стійкими (внаслідок значної величини електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази (рис. 4) і їхнього високого ступеня дисперсності) і не розшаровувалися протягом 3–7 діб.

Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих розчинів триалкіламіну

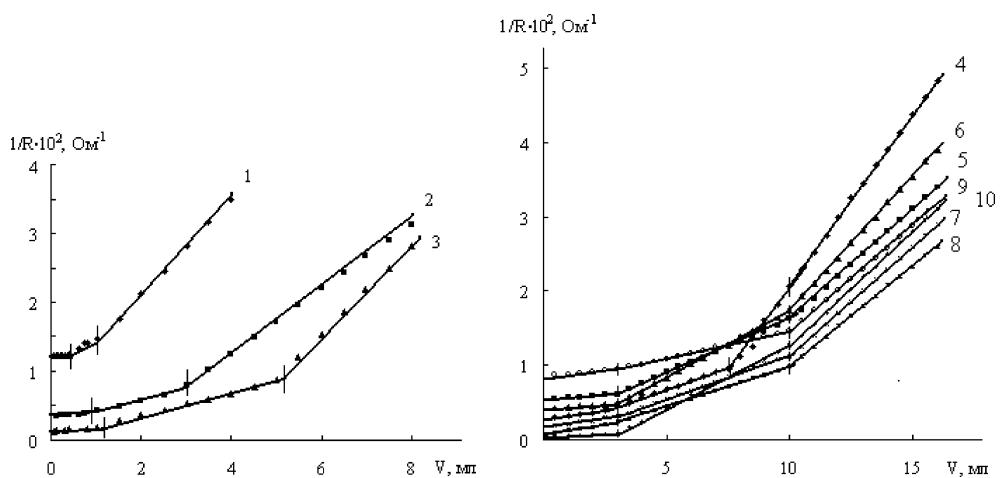


Рис. 2. Криві адсорбційного кондуктометричного титрування водних суспензій твердих розчинів ТАА в парафіні 0,01 Н розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Концентрація ТАА, моль/кг парафіну: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,4 (4); 0,5 (5); 0,6 (6); 0,7 (7); 0,8 (8); 0,9 (9); 1,0 (10).

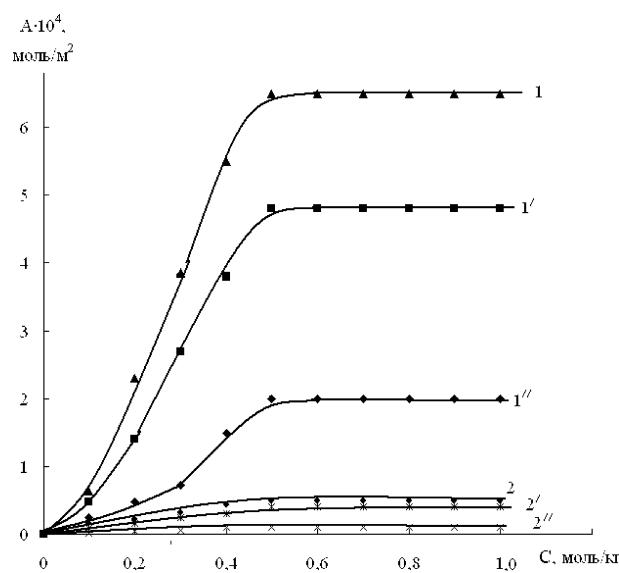


Рис. 3. Вплив концентрації (С) тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні на величину адсорбції (А) сульфат-іонів (1) та іонів  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$  (2) поверхнею частинок суспензій.

Взаємодія аміногруп третинних (1', 2') і вторинних амінів (1'', 2''), що входять до складу ТАА, з сульфат-іонами (1', 1'') та іонами  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$  (2', 2'').

На кривих адсорбційного кондуктометричного титрування тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні 0,01 Н сульфатною кислотою (рис. 2) спостерігаються два зломи, перший з яких відповідає кількості сульфатної кислоти, використаної на титрування аміногруп вторинних амінів, а другий — кількості сульфатної кислоти, використаної на титрування аміногруп третинних амінів, що входять до складу ТАА. Аналогічні зломи спостерігалися і на кривих адсорбційного кондуктометричного титрування тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні 0,002 Н сульфатним розчином урану (VI).

Адсорбція сульфат-іонів і сульфатних комплексів уранілу залежить від кількості іоногенних (аміно) груп, орієнтованих у водну фазу і здатних до взаємодії з іонами, що містяться в розчині, причому адсорбція аміногрупами третинних амінів приблизно в 3 рази більша, ніж аміногрупами вторинних амінів (рис. 3). Це добре узгоджується з даними про склад триалкіламіну [6]. При збільшенні концентрації твердого розчину ТАА в парафіні від 0,1 до 0,5 моль/кг адсорбція йонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$  збільшується, оскільки збільшується кількість аміногруп на поверхні кульок парафіну, здатних взаємодіяти з  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$ . Подальше збільшення концентрації твердих розчинів до 1,0 моль/кг не змінює величини адсорбції досліджуваних іонів. Отже, насичення адсорбційного шару аміногрупами вторинних і третинних амінів досягається при використанні 0,5 моляльного твердого розчину ТАА в парафіні.

Насичення адсорбційного шару на поверхні кульок парафіну аміногрупами, що входять до складу ТАА, маюче місце при використанні 0,5 моляльного твердого розчину ТАА в парафіні, підтверджується результатами дослідів з вивчення впливу концентрації твердого розчину ТАА в парафіні на крайовий кут змочування ( $\cos \Theta$ ) поверхні твердих розчинів дистильованою водою й електро-кінетичний потенціал частинок сусpenзій твердих розчинів, що знаходяться в дистильованій воді (рис. 4).

Адсорбційна ємність тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні відносно сульфат-іонів складає  $6,5 \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>, а відносно сульфатних комплексів уранілу —  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>. Таким чином, адсорбція сульфатних комплексів уранілу на поверхні частинок тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні дещо нижча (рис. 3) від адсорбції сульфат-іонів. Це можна пояснити, на наш погляд, стеричними перешкодами, що виникають у процесі адсорбції сульфатних комплексів уранілу.

На диференціальній кривій потенціометричного титрування (рис. 5) сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні з концентрацією 0,1–1,0 моль/кг 0,001 Н розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  спостерігалося два максимуми, що відповідають, напевно, утворенню

$\left( (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \overset{+}{N} \text{H}_2 \right)_2 \text{SO}_4^{2-}$  і  $\left( (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3 \overset{+}{N} \text{H} \right)_2 \text{SO}_4^{2-}$  в об'ємі розчину. Таким чином, порівнюючи результати адсорбційного кондуктометрич-

ного і потенціометричного титрування тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні, можна дійти висновку, що в даній системі існує рівновага між вторинними і третинними амінами, що знаходяться в об'ємі розчину, і вторинними і третинними амінами, що знаходяться в поверхневому шарі частинок сусpenзій тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні.

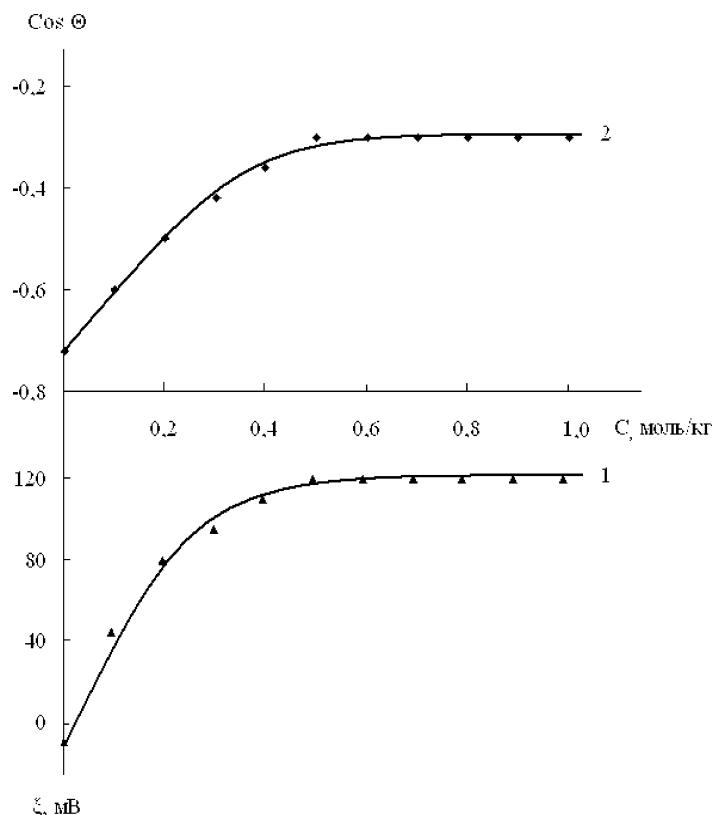


Рис. 4. Вплив концентрації (С) твердих розчинів ТАА в парафіні на електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази сусpenзій у дистильованій воді (1), крайовий кут змочування їх поверхні дистильованою водою (2).

Частинки дисперсної фази сусpenзій тонкодиспергованого парафіну у відсутності ТАА негативно заряджені, їхня поверхня є гідрофобною (рис. 4). При збільшенні концентрації твердих розчинів ТАА в парафіні спостерігається перезарядження частинок дисперсної фази їхніх сусpenзій і збільшення позитивного  $\rho$  — потенціалу до деякого постійного значення, яке відповідає насиченню поверхні кульок парафіну аміногрупами вторинних і третинних амінів, що входять до складу ТАА. Будову частинок дисперсної фази твердих розчинів ТАА в парафіні можна представити таким чином:

$$\left\{ m[R-CH_3]n[(C_nH_{2n+1})_y^+ NH_{4-y}](n-x) OH^- \right\}^{x+} x OH^- ,$$

де  $y$  — кількість вуглеводневих радикалів у молекулі аміну.

$\Delta pH / \Delta V$

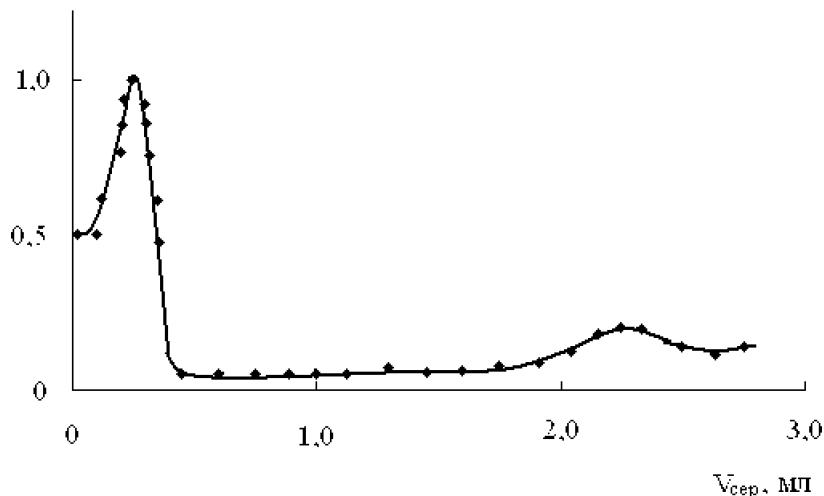


Рис. 5. Диференціальна крива потенціометричного титрування 0,5% сусpenзії тонкодиспергованого твердого розчину ТАА в парафіні 0,001 Н розчином  $H_2SO_4$ . Концентрація твердого розчину 0,5 моль/кг

Поверхня тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні зберігається гідрофобною в усьому інтервалі вивчених концентрацій твердих розчинів (рис. 4). Це свідчить про те, що на даній поверхні поряд з полярними (гідрофільними) групами амінів зберігаються і гідрофобні ділянки, що переважають над гідрофільними. Останнє має істотне значення для ефективного використання тонкодиспергованих твердих розчинів ТАА в парафіні в якості флотаційних збирачів (носіїв) іонів металів.

### Література

- Скрылев Л. Д., Костик В. В., Стрельцова Е. А. Адсорбция оксоанионов вольфрама тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине // Укр. хим. журнал. — 1988. — Т. 54, № 5. — С. 480–484.
- Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н., Данилюк А. Ю. Адсорбция ванадат-ионов тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1987. — № 5. — С. 22–26.

*Деякі колоїдно-хімічні властивості тонкодиспергованих розчинів триалкіламіну*

3. Костик В. В. Тонкодиспергированные твердые растворы ионогенных ПАВ в парафине как флотационные собиратели истинно- и коллоидно-растворенных веществ. — Дисс... канд. хим. наук. — Одеса, 1988. — 217 с.
4. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Сазонова В. Ф., Солдаткина Л. М. Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собиратели ионов урана // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1990. — № 2. — С. 2–6.
5. Скрылев Л. Д., Перлова О. В., Сазонова В. Ф., Эрнандес Р. Г. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // Изв. вузов. Горный журнал. — 1993. — № 2. — С. 126–130.
6. Скрылев Л. Д., Менчук В. В., Перлова О. В. Флотационное выделение ионов уранила с помощью тонкодиспергированных твердых растворов диалкилфосфоновых кислот в парафине // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1999. — № 1. — С. 16–20.
7. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гавового. — Л.: Химия, 1979. — 367 с.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 215 с.
9. Комплексные соединения урана / Под ред. И. И. Черняева. — М.: Наука, 1964. — 491 с.
10. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.

**О. В. Перлова, В. В. Пивнева, А. А. Ширякалова, К. М. Менчук \***

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

\* Одесский государственный медицинский университет,  
Кафедра медицинской химии,  
Валиховский пер., 2, Одесса, 65026, Украина

## **НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКДИСПЕРГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТРИАЛКИЛАМИНА В ПАРАФИНЕ**

### **Резюме**

Определены некоторые коллоидно-химические свойства, в том числе адсорбционная емкость носителей — тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине по отношению к ионам, содержащимся в разбавленных сернокислых растворах урана (VI). Показано, что адсорбционная емкость носителей по отношению к ионам  $[UO_2(SO_4)_n]^{2-2n}$  ниже, чем по отношению к ионам  $SO_4^{2-}$ . Насыщение адсорбционного слоя аминогруппами вторичных и третичных аминов, входящих в состав ТАА, достигается при использовании твердого раствора ТАА в парафине с концентрацией 0,5 моль/кг.

**Ключевые слова:** коллоидная химия, твердый раствор, триалкиламин, парафин.

**O. V. Perlova, V. V. Pivneva, A. A. Shirykalova, K. M. Menchuk**

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

\* Odessa State medical university,  
Department of Medical Chemistry,  
Valichovskiy st., Odessa, 65026, Ukraine

**SOME COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE  
TRIALKYLAAMINE IN PARAFFIN THIN-DISPersed SOLID  
SOLUTIONS**

**Summary**

Some colloidal-chemical properties, including adsorptive capacity of the trialkylamine in paraffin thin-dispersed solid solutions (carriers) in relation to the ions contained in diluted uranium (VI) sulphate solutions are determined. It is shown, that carriers adsorptive capacity in relation to ions  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n]^{2-n}$  is lower, than in relation to ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Adsorptive layer saturation by the amino groups of the secondary and tertiary amines, included to trialkylamine, is achieved at the use of the 0,5 mol/kg trialkylamine in paraffin solid solution.

**Keywords:** colloidal chemistry, a solid solution, trialkylamine, paraffin.

УДК 546.711:535.3

А. В. Шамшурин, Е. А. Жихарева, С. Л. Тамазлыкарь,

З. Д. Клименко

Фізико-хіміческий інститут ім. А. В. Богатского НАНУ.

Отдел химии лантанидов.

Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ $Mg_3GeO_4F_2:Mn$ (TM)

Ідентифіковані смуги у спектрах люмінесценції і збудження іонів  $Mn^{4+}$  та  $Tm^{3+}$  у неорганічних кристалофосфорах на базі  $Mg_3GeO_4F_2$ , знайдені параметри кристалічного полю. Показані можливі схеми та умови виникнення сенсибілізованої люмінесценції іону  $Mn^{4+}$  у даних матеріалах, які можуть бути застосовані у спеційних УФ лампах та лазерах.

**Ключові слова:** сенсибілізована люмінесценція, кристалічне поле, фторгерманат магнію, іон  $Mn^{4+}$ , туля.

Миграция энергии между ионами (донором и акцептором) в кристаллофосфорах лежит в основе многих оптических явлений, в частности, — увеличения интенсивности люминесценции активатора (сенсибилизированной люминесценции). Это явление представляет как теоретический, так и практический интерес, особенно для лазерных материалов, одним из которых является фторгерманат магния, активированный ионами  $Mn^{4+}$ . Кристаллофосфор используется также в ртутных лампах для преобразования первичного излучения в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне в излучение с длиной волны 620–680 нм (красный цвет) [1].

Сведения о свойствах фторгерманатных люминофоров и о миграции энергии в кристаллофосфорах, активированных ионами  $Mn^{4+}$ , фрагментарны [2–5]. Нами показано [6], что введение в  $Mg_3GeO_4F_2:Mn$  ионов туния позволяет увеличить интенсивность свечения кристаллофосфоров без увеличения интенсивности возбуждения, но механизмы передачи энергии и возникновения сенсибилизированной люминесценции для данных материалов подробно не описаны.

Цель настоящей работы — исследовать закономерности передачи энергии от ионов  $Tm^{3+}$  к ионам  $Mn^{4+}$  и условия увеличения интенсивности свечения в красной области спектра ( $\lambda_{max} = 660$  нм) для кристаллофосфора на основе фторгерманата магния.

### Объекты и методы исследования

Синтез образцов осуществляли твердофазным методом. Исходные оксиды  $MgO$  ("чда"),  $GeO_2$  ("осч") и фторид магния  $MgF_2$  ("чда") смешивали в стехиометрических количествах, вводили активатор

и соактиватор путем пропитки шихты растворами  $Mn(CH_3COO)_2$  и хлорида тулия. Затем шихту сушили, перетирали и прокаливали в трубчатой печи на воздухе в 3 стадии: при  $300^\circ C$  — 0,5 ч.,  $950^\circ C$  — 1 ч. и  $1150^\circ C$  1–2 ч. Режим прокалки обеспечивал удаление остаточной  $H_2O$ , хорошую гомогенизацию образцов. В полученных кристаллофосфорах отсутствовала люминесценция иона  $Mn^{2+}$ , которую легко определить по характерной широкой полосе в видимой области вблизи 530 нм (у германатов). Для появления данной полосы при синтезе образцов необходима восстановительная среда.

Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали на спектрометре СДЛ-1 с двумя монохроматорами, возбуждение осуществляли от ксеноновой лампы мощностью 200 Вт, имеющей гладкий спектр. Состав образцов контролировали методами химического и рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3М (СиКа-излучение с Ni фильтром). Методики анализа состава и измерения люминесцентных характеристик описаны в [6].

Концентрация марганца варьировалась от 0,1 масс. % до 2 масс. % через 0,1 масс. %. Оптимальные концентрации марганца для данных кристаллофосфоров находятся в области 0,2–0,3 масс. %. При меньших концентрациях интенсивность свечения образцов мала, а увеличение концентрации выше 0,5–0,6 масс. % приводит к концентрационному тушению люминесценции. Кристаллофосфоры с большим содержанием марганца приобретают темно-желтую окраску, что связано с образованием в матрице центров, имеющих поглощение в видимой области (наиболее вероятно образование в системе ионов  $Mn^{3+}$ ).

## Результаты и их обсуждение

Энергии уровней иона  $Mn^{4+}$  приведены на рис. 1 (стрелкой показано положение на диаграмме фторгерманата магния, активированного марганцем). Основным термом является орбитальный синглет —  $^4A_2$ , переходы  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4F)$ ,  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4F)$  и  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4P)$  соответствуют полосам поглощения: U, Y и V. Люминесценция осуществляется с уровня  $^2E(^2G)$ .

Величина силы кристаллического поля  $\Delta = 10D_q$  для образца найдена из экспериментального спектра возбуждения (рис. 2, кривая 1). Полосы при 420 и 325 нм идентифицированы, как U и Y полосы, характерные для данной конфигурации (V-полоса вероятно скрыта полосой собственного поглощения фторгерманата с  $E > 6$  эВ). Поскольку энергии уровней, выраженные через параметры Рака, равны [2]:  $-12D_q - 15$  В для  $^4A_2$  и  $-2D_q - 15$  В для  $^4T_2(^4F)$ , то величина  $10D_q$  образца равна 23810 см<sup>-1</sup>.

Фторгерманат магния  $Mg_3GeF_2O_4$  прозрачен в ближней УФ области спектра, где у иона  $Tm^{3+}$  имеются сравнительно узкие полосы поглощения (4f-4f переходы).

Образцы фторгерманата с тулием показывали свечение в области 320–380 нм и 430–500 нм (рис. 2, кривые 2, 3), имеющее перекрытие с полосами возбуждения иона  $Mn^{4+}$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$  325 и 420 нм).

Небольшое свечение (не более 5–10 % относительно интенсивности коротковолновой люминесценции) наблюдалось также в области ~685 и ~800 нм, соответствующее переходам  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  и  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$  иона  $Tm^{3+}$ .

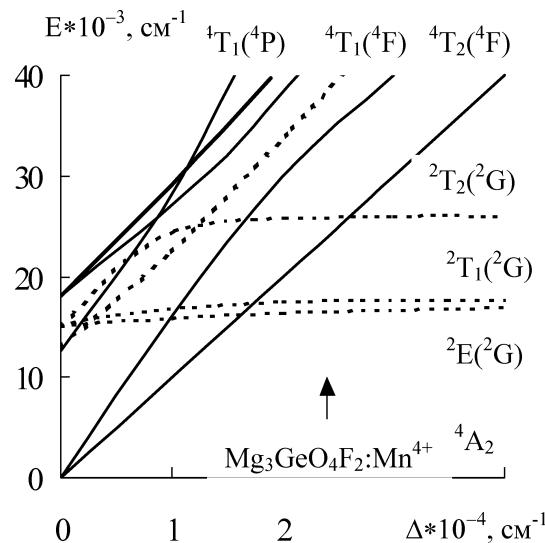


Рис. 1. Зависимость энергии уровней иона  $Mn^{4+}$  от силы кубического кристаллического поля ( $B = 810 \text{ см}^{-1}$ ,  $C/B = 4$ )

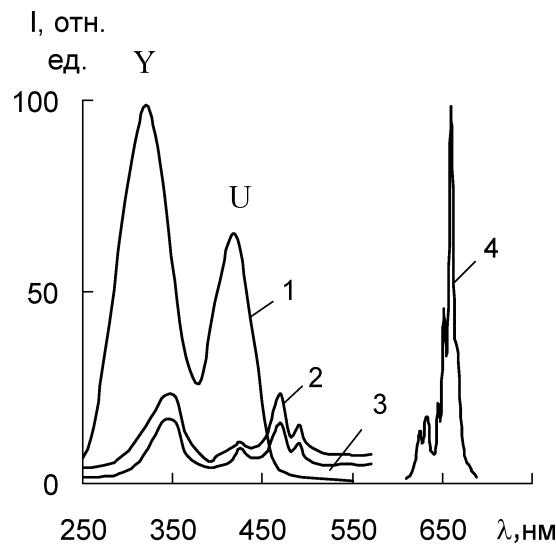


Рис. 2. Спектры возбуждения иона  $Mn^{4+}$  (1), люминесценции иона  $Tm^{3+}$  (2,3) и иона  $Mn^{4+}$  (4) в  $Mg_3GeO_4F_2$ , содержание  $Tm = 0,02 \text{ м. д.}$  и  $0,005 \text{ м. д.}$

Спектр люминесценции иона  $Mn^{4+}$  во фторгерманате магния состоит из двух групп узких линий (рис. 2, кривая 4), имеющих вибронный характер. Свечение связано с переходом  $^2E(^2G) \rightarrow ^4A_2$ , но ионы  $Mn^{4+}$  могут иметь различное локальное окружение. Электроны активатора, находящегося в двух неэквивалентных позициях в кристаллической решетке, взаимодействуют с фононами, что обуславливает появление ряда спутников основных линий в спектре, также как и у некоторых других кристаллофосфоров, содержащих ионы  $Mn^{4+}$  [3, 5].

Введение соактиватора во фторгерманаты магния не приводило к существенному изменению положения полос в спектрах люминесценции и возбуждения ионов  $Mn^{4+}$ . Для некоторых из них наблюдалось лишь небольшое изменение интенсивности.

Ион  $Tm^{3+}$  имеет большой радиус ( $R = 0,85 \text{ \AA}$ ) и вероятно замещает в кристаллической решетке крупные ионы  $Mg^{2+}$  ( $R = 0,74 \text{ \AA}$  [7]). Избыточный положительный заряд может быть скомпенсирован образованием дефектов (замещением одного из ближайших ионов  $F^-$  ионом  $O^{2-}$  и др.).

В кристаллической решетке фторгерманата имеются изолированные тэтраэдры  $[GeO_4]^{4-}$ , также как  $[SiO_4]^{4-}$  в изоструктурном фторсиликате — норбергите, — кристаллизирующемся в ромбической сингонии. Ион  $Mn^{4+}$  ( $R = 0,52 \text{ \AA}$ ) изовалентен иону  $Ge^{4+}$  с близким ионным радиусом  $R = 0,44 \text{ \AA}$ , — поэтому наиболее вероятным представляется замещение ионом активатора иона  $Ge^{4+}$ . Ионы  $Mn^{4+}$ , кроме того, могут внедряться в тетраэдрические пустоты из атомов O и F, имеющиеся во фторгерманате. Эти две позиции в кристаллической решетке различаются по влиянию ближайших лигандов на ион активатора, что может отразиться на спектрах люминесценции и на сверхтонкой структуре спектров ЭПР.

При введении тулия в образцы наблюдалось резкое увеличение интенсивности свечения иона  $Mn^{4+}$  (на 60–65 % при оптимальной концентрации сенсибилизатора 0,015–0,020 мол. долей). Из-за малой величины перекрывания и невысокой интенсивности полосы люминесценции тулия, почти не наблюдалось искажения U-полосы с максимумом при 420 нм, принадлежащей иону  $Mn^{4+}$ .

Наиболее вероятные схемы передачи энергии от соактиватора (тулия) к активатору (марганцу), на основе эмпирических данных для фторгерманата магния, — показаны на рис. 3. Обе предполагают возбуждение иона  $Tm^{3+}$  (переходы  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$  или  $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ ). Уровень  $^1D_2$  находится вблизи  $28000 \text{ cm}^{-1}$ , часть энергии в виде тепловых колебаний передается кристаллу, и электрон переходит на уровень  $^1G_4$  (пунктирная стрелка). В дальнейшем, по первой схеме (рис. 3 a) происходит обмен энергией между ионами для переходов  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  донора и  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4F)$  акцептора с передачей избытка энергии (~5000–5500  $\text{cm}^{-1}$ ) кристаллу и возбуждения излучательного уровня иона  $Mn^{4+}$  ( $^2E(^2G)$ ). Из-за перекрывания соответствующих полос и большой зависимости энергии уровня  $^4T_2(^4F)$  иона  $Mn^{4+}$  от силы кристаллического поля ( $10D_q$ ) этот перенос энергии может происходить частично излучательно, а частично безыз-

лучательно (благодаря электрическим мультипольным взаимодействиям). По второй схеме (рис 3 б), предполагается индуктивный резонансный перенос энергии от донора ( ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ ) ( $\Delta \sim 15150 - 15300 \text{ см}^{-1}$ ) к акцептору ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E({}^2G)$ ) с последующей люминесценцией иона  $Mn^{4+}$  в области 660 нм ( $\sim 15150 \text{ см}^{-1}$ ).

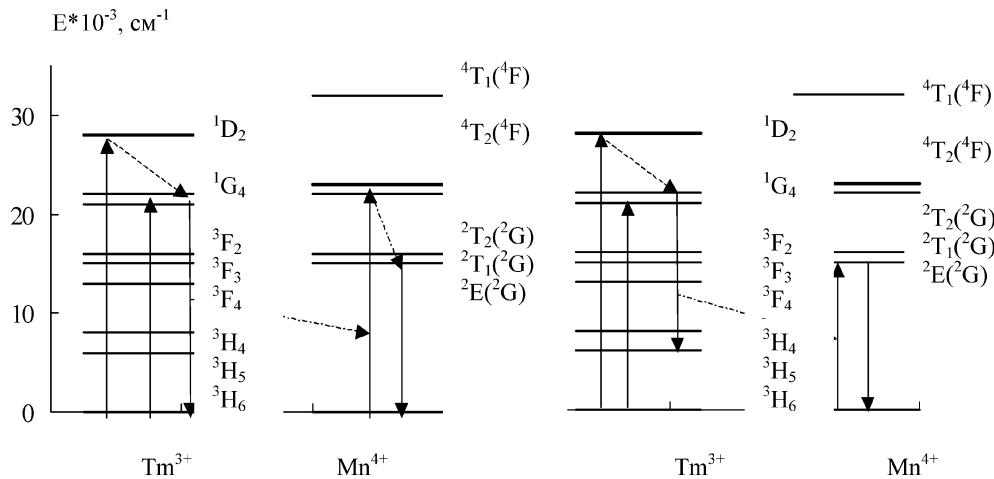


Рис. 3. Схемы передачи энергии от ионов  $Tm^{3+}$  ионам  $Mn^{4+}$

В заключение отметим, что высокая эффективность люминесценции исследованных образцов позволяет рекомендовать эти составы в качестве ламповых люминофоров, а также как лазерные материалы.

## Литература

1. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А. и др. Неорганические люминофоры. — Л.: Химия, 1975. — 231 с.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир, 1987. — 446 с.
3. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М.: Наука, 1976. — 267 с.
4. Stokowski S. E., Shawlow A. L. Spectroscopic studies of  $SrTiO_3$  using impurity-ion probes // Physical review. — 1969. — Vol. 179, № 2. — P. 178.
5. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Кулик Н. И. и др. Оптические спектры изозелектронных ионов  $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  в октаэдрической координации // ЖПС — 1979. — Т. 30, № 3. — С. 481–484.
6. Shamshurin A. V., Efryushina N. P., Repin A. V. Luminescence of  $Mn^{4+}$  ions in  $Mg_2GeO_4 \cdot MgF_2$  and  $2Mg_2GeO_4 \cdot MgF_2$  solid solutions // Functional Materials. — 2002. — Vol. 9, № 2. — P. 225–228.
7. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. — Л.: Химия, 1974. — С. 304–305.

**О. В. Шамшурін, Є. О. Жихарева, С. Л. Тамазликар, З. Д. Клименко**

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

відділ хімії лантанайдів.

Люстдорфська дор. 86, Одесса, 65080.

**СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСИБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ  
КРИСТАЛОФОСФОРІВ НА БАЗІ  $Mg_3GeO_4F_2:Mn(TM)$**

**Резюме**

Подані спектри люмінесценції та збудження іонов  $Mn^{4+}$  во фторгерманаті магнію спільно з дослідженням параметрів кристалічного поля. Вивчені оптичні властивості ціх матеріалів з домішками іонів  $Tm^{3+}$ . Люмінофори можуть бути застосовані у спеційних УФ лампах і як потенційно-лазерні матеріали.

**Ключові слова:** сенсибілізована люмінесценція, кристалічне поле, фторгерманат магнію, іон  $Mn^{4+}$ , тулій.

**A. V. Shamshurin, E. A. Zhikhareva, S. L. Tamazlykar, Z. D. Klimenko**

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

Department of the lanthanides chemistry,

86, Lustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE SENSITIVE  
LUMINESCENCE OF CRYSTAL PHOSPHORS BASED ON  
 $Mg_3GeO_4F_2:Mn(TM)$**

**Summary**

The luminescence and excitation spectra of  $Mn^{4+}$  ions in magnesium fluorogermanates are presented together with measurements of the crystal-field parameters. Optical properties of this materials doped with  $Tm^{3+}$  ions have been studied. Luminophors can be applied in the special UV lamps and as the potential lazer materials.

**Keywords:** sensitive luminescence, crystal field, magnesium fluorogermanate,  $Mn^{4+}$  ion, thulium.

### ЗМІСТ

**Ю. В. Скрипинець, А. В. Єгорова, В. П. Антонович, І. В. Українець**

Люмінесцентне визначення деяких нових протитуберкульозних біологічно активних речовин із застосуванням їх тербієвих комплексів ..... 77

**О. М. Чеботарев, О. М. Рахлицька, Р. Є. Хома, С. В. Качан**

Потенціометричне дослідження кислотно-основних рівноваг в системі "гексафторокремнєва кислота — вода — нітрогенвмісна органічна основа" ..... 85

**Н. О. Ткачук, С. Ю. Макан, С. В. Власюк, В. І. Павловський,  
С. А. Андронаті**

Афінітет похідних 1,3,4-бензтриазепін-2-она і -2-тіона до бенздіазепіновим рецепторів ЦНС ..... 97

**О. С. Васюков, Л. Ф. Дегтярьова, Г. В. Іпаті**

Можливості карбонатної системи природних вод при оцінці токсичності іонів металів до водних рослин ..... 104

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

Вплив термодинамічних чинників на електрокatalітичну активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Ti-Zn ..... 114

**С. С. Декіна, О. В. Осейчук, І. І. Романовська**

Іммобілізація пероксидази в каррагінан з черноморської водорослі *Phyllophora nervosa* ..... 120

**Л. О. Сінькова, Ю. Ф. Сіньков**

Флотаційне розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію ..... 127

**В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдій, Г. М. Вовкодав, В. В. Костік**

Природні карбоксивмісні сполуки як осаджувачі та флотаційні збирачі іонів цинку ..... 133

**ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ** ..... 141

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Ю. В. Скрипинец, А. В. Егорова, В. П. Антонович, И. В. Украинец</b>	
Люминесцентное определение некоторых новых противотуберкулёзных биологически активных соединений с помощью их тербиеевых комплексов .....	77
<b>А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, Р. Е. Хома, С. В. Качан</b>	
Потенциометрическое изучение кислотно-основных равновесий в системе "гексафторокремневая кислота — вода — азотсодержащее органическое основание" .....	85
<b>Н. А. Ткачук, С. Ю. Макан, С. В. Власюк, В. И. Павловский, С. А. Андронати</b>	
Аффинитет производных 1,3,4-бензтриазепин-2-она и -2-тиона к бендиазепиновым рецепторам ЦНС .....	97
<b>А. Е. Васюков, Л. Ф. Дегтярева, Г. В. Ипати</b>	
Возможности карбонатной системы природных вод в оценке токсичности ионов металлов к водным растениям .....	104
<b>А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова, В. П. Петросян</b>	
Влияние термодинамических факторов на электрокатализическую активность тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Zn .....	114
<b>С. С. Декина, О. В. Осейчук, И. И. Романовская</b>	
Иммобилизация пероксидазы в каррагинан из черноморской водоросли <i>Phyllophora nervosa</i> .....	120
<b>Л. Ф. Синькова, Ю. Ф. Синьков</b>	
Флотационное разделение ионов железа(III) и кадмия .....	127
<b>В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдий, Г. Н. Вовкодав, В. В. Костик</b>	
Природные карбоксилсодержащие соединения как осадители и флотационные собиратели ионов цинка .....	133
<b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ</b>	141

УДК 543.426: 546.65: 547.831.9.

**Ю. В. Скрипинец<sup>1</sup>, А. В. Егорова<sup>2</sup>, В. П. Антонович<sup>2</sup>,  
И. В. Українец<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
химический факультет  
Одесса, ул. Дворянская, 2, 65026, Украина

<sup>2</sup> Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины  
Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина

<sup>3</sup> Национальный фармацевтический университет  
Харьков, ул. Блюхера, 4, 61002, Украина

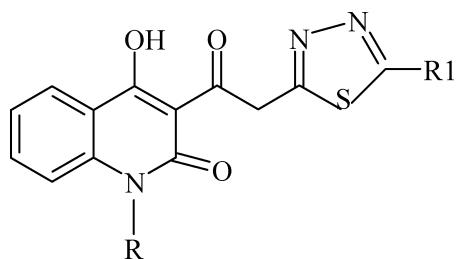
## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЁЗНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ИХ ТЕРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Установлены условия образования и люминесцентные характеристики комплексов тербия (III) с тремя новыми противотуберкулезными биологически активными соединениями — производными (5-R<sub>1</sub>-[1,3,4]-тиадиазолил-2)-амидов 1-R-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты. Изученные комплексы предложены в качестве аналитических форм для люминесцентного определения этих биологически активных соединений в плазме крови человека с пределом обнаружения 0,25 мкг/мл.

**Ключевые слова:** люминесценция, тербий, хинолинкарбоновые кислоты.

В настоящее время туберкулез, известный человечеству с древности, продолжает оставаться глобальной проблемой. Отмечается [1], что это заболевание не ликвидировано ни в одной стране мира, поэтому поиск новых противотуберкулезных препаратов является актуальной проблемой современной фармации. Задача заключается в создании высокоактивных и малотоксичных препаратов, лишенных побочных эффектов, доступных для широкого применения в медицинской практике.

В процессе поиска таких препаратов ранее [2] были синтезированы (5-R<sub>1</sub>-[1,3,4]-тиадиазолил-2)-амиды 1-R-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты:



Для трёх соединений этого класса ( $L_1 - R = CH_3$ ;  $R_1 = C_2H_5$ ;  $L_2 - R = C_2H_5$ ;  $R_1 = i-C_4H_9$ ;  $L_3 - R = C_3H_7$ ;  $R_1 = i-C_4H_9$ .) установлена наиболее высокая противотуберкулезная активность по отношению к микробактериям туберкулеза (*Mycobacterium tuberculosis* H37Rv ATCC 27294).

Разработка методик определения новых противотуберкулёзных веществ (как и других лекарственных препаратов-генериков) в настоящее время весьма актуальна в связи с внедрением в фармацевтический сектор Украины исследований биодоступности и биоэквивалентности лекарственных средств [3]. Применение этих исследований (вместо продолжительных и дорогостоящих доклинических и клинических исследований) в химико-аналитической части базируется на высокочувствительном и прецизионном определении содержаний испытуемого и референтного препарата (или его метаболитов) в биожидкостях человека (плазме или сыворотке крови, моче).

Сенсибилизированная люминесценция лантанидов широко используется для определения лекарственных средств: фторхинолонов [4], антибиотиков [5], гормональных, противовоспалительных, антисептических препаратов [6–8], диуретиков [9], катехоламинов [10] в дозированных формах и в различных биологических жидкостях.

С учетом потенциальных возможностей биологически активных соединений (БАС) выступать в качестве лигандов  $L_{1-3}$  по отношению к высокозарядным ионам металлов мы попытались установить условия их комплексообразования с ионами лантанидов, возможность применения соответствующих комплексов для люминесцентного определения лигандов  $L_{1-3}$ .

## Материалы и методы

В работе использовали стандартные растворы хлоридов тербия, диспрозия, европия, самария (0,01 моль/л), которые готовили из соответствующих оксидов высокой чистоты. Концентрацию металлов стандартизовали комплексонометрически. Реагенты  $L_{1-3}$  были синтезированы, идентифицированы и очищены в соответствии с данными [2]. Растворы ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л; 1 мг/мл) реагентов получали растворением точных навесок в диметилформамиде (ДМФА). Растворы ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) поверхностно-активных веществ (ПАВ) готовили растворением точных навесок в воде. Все использованные реактивы были квалификации ч. д. а. и х. ч., вода — бидистиллированная.

Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали с помощью люминесцентных спектрометров СДЛ-2 (ЛОМО) и Aminco-Bowman Series 2 (SLM — Aminco, Rochester, NY) с ксеноновой лампой 150 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C). Кислотность среды создавали с помощью ацетатно-аммиачных буферов и 40% водного раствора уротропина, измеряя pH растворов стеклянным электродом на pH — метре — милливольтметре OP-211/1 (Radelkis, Венгрия). Спектры поглощения записывали на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin Elmer). Триплетные уровни лигандов измеряли при 77°K.

## Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения лигандов в водных растворах характеризуются интенсивным светопоглощением в ультрафиолетовой области спектра (рис. 1, табл. 1) с высокими молярными коэффициентами поглощения ( $\varepsilon$ ). Триплетные уровни лигандов (T), рассчитанные из спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при 77°К, составляют 21050–21370 см<sup>-1</sup> и превышают энергию уровней первых возбужденных состояний ионов Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>; 20500 см<sup>-1</sup>), Dy<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>; 21000 см<sup>-1</sup>), Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>; 17300 см<sup>-1</sup>), и Sm<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>; 17900 см<sup>-1</sup>), что определяет возможность внутримолекулярной передачи поглощенной энергии лигандами на энергетические уровни лантанидов. Энергетические зазоры ( $\Delta E$ ) — разности между энергиями триплетных уровней лигандов и энергиями первых возбужденных состояний ионов Tb (III) и Eu (III) приведены в таблице 1. В настоящее время вопросы связи между энергетическими зазорами и квантовыми выходами (или интенсивностью) люминесценции комплексов лантанидов в литературе систематически не рассмотрены. В изученных нами системах Tb (Eu) — L<sub>1-3</sub> для комплексов тербия, как видно из таблицы 1, чем больше  $\Delta E$  тем меньше интенсивность люминесценции комплексов. Для комплексов европия, где перенос энергии осуществляется через уровень <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (19000 см<sup>-1</sup>) на уровень <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (17300 см<sup>-1</sup>),  $\Delta E$  практически одинаково велики, что приводит к одинаковой интенсивности люминесценции европия в изучаемых комплексах.

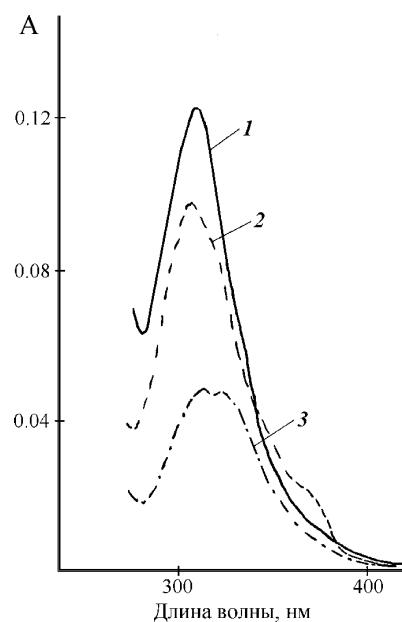


Рис. 1. Спектры поглощения лигандов ( $C_{L_{1-3}} = 5 \times 10^{-6}$  моль/л;  $l = 1$  см)

Таблица 1

**Спектрально-люминесцентные характеристики БАС\* и их комплексов с тербием и европием  
( $C_{Tb^{3+}} = C_{Eu^{3+}} = C_{L_{1-3}} = 1 \times 10^{-5}$  моль/л;)**

БАС	$\varepsilon^* \cdot 10^{-4}$ , л·моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ( $\lambda=310$ нм)	$T^*$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta E_{Tb}$ , см <sup>-1</sup>	$I_{Tb}$ , отн. ед.	$\Delta E_{Eu}$ , см <sup>-1</sup>	$I_{Eu}$ , отн. ед.
L <sub>1</sub>	2,3	21050	550	120	3750	13.3
L <sub>2</sub>	1,9	21280	780	53	3980	13.2
L <sub>3</sub>	0,8	21370	870	47	4070	13.9

Спектры возбуждения (*a*) и люминесценции (*b*) комплексов L<sub>1</sub> с ионами лантанидов представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, максимальная интенсивность люминесценции комплексов наблюдается для ионов тербия, который и был выбран нами для дальнейшего изучения. Спектр люминесценции комплекса тербия с L<sub>1</sub> характеризуется наличием трех полос: при 490 нм (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 545 нм (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), 585 нм (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ), из которых наиболее интенсивна (и представляет интерес в плане аналитического применения) полоса с максимумом 545 нм.

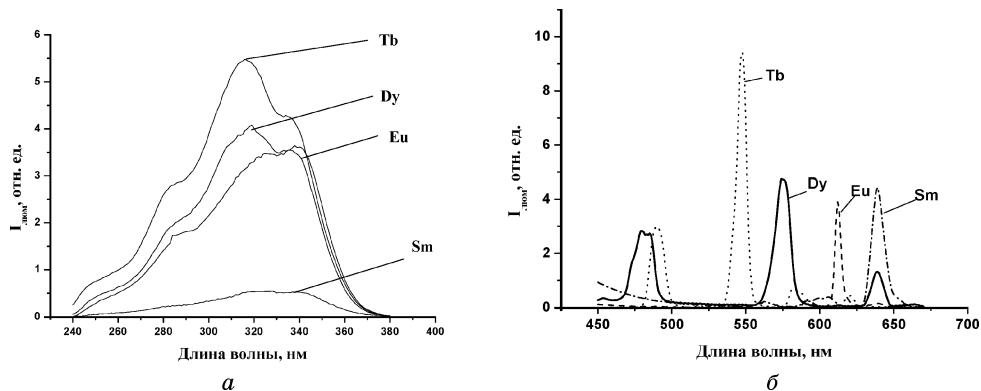


Рис. 2. Спектры возбуждения (*a*) и люминесценции (*b*) лантанидов в комплексах с L<sub>1</sub> ( $C_{Tb^{3+}} = 1 \times 10^{-6}$  моль/л;  $C_{Dy^{3+}} = C_{Eu^{3+}} = 1 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{Sm^{3+}} = 1 \times 10^{-4}$  моль/л;  $C_{Ln} : C_{L1} = 1:1$ )

Взаимодействие в системах Tb — L<sub>1-3</sub> наблюдается в широком интервале кислотности (рН 3,0–10,5) (рис. 3), максимальное увеличение интенсивности люминесценции наблюдается при рН 8,5–9,0, которое достигается введением ацетатно-аммиачного буфера или раствора уротропина, и характерно как в случае избытка лиганда, так и в случае избытка металла. При дальнейшем увеличении рН люми-

несценция комплексов уменьшается, очевидно, в результате конкурирующего с комплексообразованием процесса гидролиза Tb (III).

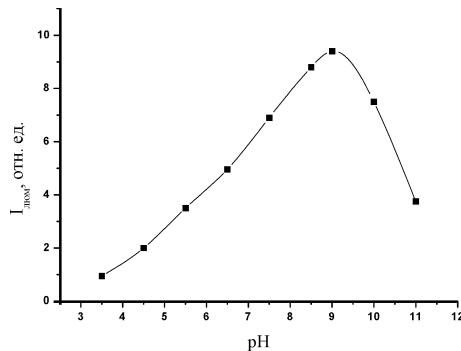


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb – L<sub>2</sub> от pH среды ( $C_{Tb}^{3+} = 1 \times 10^{-6}$  моль/л;  $C_{L_2} = 5 \times 10^{-6}$  моль/л)

Для достижения максимальной I<sub>люм</sub> необходим 5-кратный избыток реагента по отношению к иону тербия. По люминесцентным данным методом ограниченного логарифмирования установлено, что в избытке лигандов тербий образует комплексные соединения с соотношением компонентов Tb : L<sub>1-3</sub> = 1:2.

Изучено влияние на люминесценцию комплексов Tb – L<sub>1-3</sub> органических растворителей (метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид), поверхностно-активных веществ (лаурилсульфат натрия, цетилсульфат натрия, цетилпиридиний бромид, октадецилпиридиний бромид, Твин — 80, Бридж — 35, Тритон X — 100), донорно-активного триоктилfosфиноксида (ТОФО). Установлено, что ПАВ разной природы и ТОФО практически не влияют на I<sub>люм</sub>, а органические растворители её уменьшают на 45–55% (ацетон, метанол, этанол) и на 25–30% (ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид). Максимальная люминесценция комплексов Tb – L<sub>1-3</sub> наблюдается в водной среде. Этот нетривиальный факт требует специального дополнительного исследования, так как известно, что вода является неоптимальной средой для реализации высокой интенсивности люминесценции лантанидов.

Изучено влияние концентрации ионов Tb<sup>3+</sup> в комплексах с L<sub>1-3</sub> на I<sub>люм</sub>. Установлено, что максимальное значение I<sub>люм</sub> наблюдается при концентрации ионов Tb<sup>3+</sup>  $1 \times 10^{-3}$  моль/л (для интервала концентраций лигандов  $10^{-7}$  –  $10^{-5}$  моль/л). Поскольку цель работы состояла в поиске возможностей определения содержаний БАС в условиях избытка иона лантанида, выступающего в качестве люминесцентного реагента, мы изучили влияние лимитирующего фактора — собственную люминесценцию акваиона Tb<sup>3+</sup> и учитывали её как контрольный опыт. Интенсивность люминесценции Tb (III) в комплексах с L<sub>1-3</sub> линейно зависит от концентрации лигандов в интервале 0,01–10 мкг/мл для 1мл анализируемого раствора (без учета 50-ного разбавления плазмы крови). Соответствующие параметры градуировочных графиков приведены в таблице 2. Предел

обнаружения  $L_{1-3}$  предлагаемым методом составляет 0,005 мкг в 1 мл анализируемого раствора, что соответствует 0,25 мкг в 1 мл плазмы крови.

Таблица 2  
Коэффициенты уравнений градуировочных графиков  
 $I = a + bc$  (мкг/мл)

БАС	a	b	R
1	2.20	10.06	0.998
2	1.40	9.56	0.999
3	1.08	8.61	0.996

### Методика определения

Методика разработана на модельных растворах плазмы крови (растворы с известным содержанием определяемых БАС). В три пробирки помещали по 0,2 мл анализируемой плазмы, в каждую добавляли известное количество стандартного раствора реагента, в две из них такие количества добавок реагента, которые повышают  $I_{люм}$  тербия в 1,5 и в 2,0 раза. В каждую пробирку добавляли по 1мл раствора хлорида тербия ( $1 \times 10^{-2}$  моль/л) и по 0,5 мл раствора уротропина (рН = 8,5). Доводили объем до 10 мл водой. Параллельно готовили раствор контрольной пробы, который содержит все компоненты, кроме БАС. Пробу перемешивали, измеряли интенсивность люминесценции при  $\lambda = 545$  нм.

Содержание реагента в исследуемой пробе определяли методом добавок и рассчитывали по формуле:

$$C_x = C_d \times I_x / (I_{x+d} - I_x)$$

где  $C_x$  — содержание L, мкг в пробе;  $I_x$ ,  $I_{x+d}$  — соответственно  $I_{люм}$  пробы и пробы с добавкой;  $C_d$  — содержание добавки, мкг.

Метод может быть использован для определения фармакокинетики данных БАС. Метрологические характеристики методики установлены методом "введено-найдено" (табл. 3).

Таблица 3  
Результаты определения БАС в модельных растворах методом  
"введено-найдено" (n = 5, P = 0.95)

БАС	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S <sub>r</sub>
$L_1$	0.10	0.12±0.01	0.073
	1.00	0.95±0.04	0.034
	5.00	5.11±0.20	0.031
$L_2$	0.10	0.11±0.01	0.080
	1.00	0.97±0.04	0.033
	5.00	5.05±0.18	0.029
$L_3$	0.10	0.11±0.01	0.073
	1.00	1.10±0.05	0.037
	5.00	4.92±0.20	0.033

Показана возможность высокочувствительного люминесцентного определения некоторых противотуберкулёзных БАС с использованием их комплексных соединений с ионами тербия (III) в плазме крови. Предлагаемая методика характеризуется высокой чувствительностью, удовлетворительными метрологическими характеристиками, простотой выполнения.

## **Литература**

1. Фещенко Ю. І., Мельник В. М. Туберкульоз легень в період епідемії: епідеміологічні, клініко-діагностичні, лікувально-профілактичні та організаційні аспекти. — К.: Логос, 1998. — 284 с.
2. Українець И. В., Горюхова О. В., Таран С. Г., Безуглый П. А., Туров А. В., Марусенко Н. А., Ефтеева О. А. 4-Оксихинолоны — 2.22. Синтез и биологические свойства 1-алкил (арил) — 2-оксо- 3-карбэтокси — 4-гидроксихинолинов и их производных // Химия гетероциклических соединений. — 1994. — № 7. — С. 958–966.
3. Руководство по клиническим исследованиям. Лекарственные средства. Исследование биодоступности и биоэквивалентности. Руководство 42-7.1: 2005. — К., Минздрав Украины, 2005. — 19 с.
4. Veiopoulou C. J., Ioannou P. C., Lianidou E. S. Application of terbium sensitized fluorescence for the determination of fluorquinolone antibiotics perflloxacin, ciprofloxacin, norfloxacin in serum // J. Pharm. Biomed. Anal. — 1997. — Vol. 15. — № 12. — P. 1839–1844.
5. Hirschy L. M., Dose E. V., Winefordner J. D. Lanthanoid — sensitized luminescence for the detection of tetracyclines // Anal. Chim. Acta. — 1983. — Vol. 147. — P. 311–316.
6. Amin M., Harrington K., Wandruszka R. Determination of steroids in urine by micellar HPLC with detection by sensitized terbium fluorescence // Anal. Chem. — 1993. — P. 2346–2351.
7. Rieuertord A., Prognon P., Brion F., Mahuzier G. Liquid chromatographic determination using lanthanides as time-resolved luminescence probes for drugs and xenobiotics: advantages and limitation // Analyst. — 1997. — Vol. 122. — № 5. — P. 59–66.
8. Теслюк О. І., Єгорова А. В., Бельтюкова С. В. Кількісне визначення піроксикаму та мелоксикаму люмінесцентним методом // Фармацевтичний журнал. — 2004. — № 4. — С. 65–70.
9. Бельтюкова С. В., Єгорова А. В., Теслюк О. І. Использование f-f люминесценции ионов Eu (III) и Tb (III) в анализе лекарственных препаратов // Укр. хим. журн. — 2000. — Т. 66. — № 10. — С. 115–121.
10. Beltyukova S., Tselik E., Egorova A. V. Use of sensitized luminescence of lanthanides in analysis of drugs // J. Pharm. and Biomed. Anal. — 1998. — № 18. — P. 261–266.

**Ю. В. Скрипинець<sup>1</sup>, А. В. Єгорова<sup>2</sup>, В. П. Антонович<sup>2</sup>,**

**І. В. Українець<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фармацевтичної хімії,  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65026, Україна

<sup>2</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
вул. Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.

<sup>3</sup> Національний фармацевтичний університет  
Харків, вул. Блюхера, 4, 61002, Україна

## **ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ НОВИХ ПРОТИТУБЕРКУЛЬЗНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ЇХ ТЕРБІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ**

### **Резюме**

Встановлено умови утворення та люмінесцентні характеристики комплексів тербію (ІІІ) з трьома новими протитуберкульзними біологічно активними сполуками - похідними (5-R1-[1,3,4]-тиадіазоліл-2)-амідів 1-R-4-гідрокси-2-оксо-1,2-дігідрохінолін-3-карбонової кислоти. Вивчені комплекси запропоновані у якості аналітичних форм для люмінесцентного визначення цих протитуберкульзних біологічно активних речовин у плазмі крові людини з межею виявлення 0,25 мкг/мл.

**Ключові слова:** люмінесценція, тербій, хінолінкарбонові кислоти.

**Y. V. Scripinets<sup>1</sup>, A. V. Yegorova<sup>2</sup>, V. P. Antonovich<sup>2</sup>,**

**I. V. Ukrainets<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Odessa National University,  
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine

<sup>2</sup> A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute  
of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Lustdorfskaya doroga, 86, 65080, Odessa, Ukraine

<sup>3</sup> National Pharmaceutical University,  
Blyuchera St. 4, 61002, Kharkov, Ukraine

## **THE LUMINESCENCE DETERMINATION OF SOME NEW ANTITUBERCULOSIS BIOACTIVE SUBSTANCES WITH USING THEIR TERBIUM COMPLEXES**

### **Summary**

The conditions of formation and luminescent characteristics of the terbium (ІІІ) complexes with three new antituberculosis bioactive substances - derivatives (5-R1-[1, 3, 4]-thiadiazolyl-2)-amide 1-R-4-hydroxy-2-oxo-1, 2-dihydroquinoline-3-carboxylic acid have been established. The investigated complexes are offered as analytical forms for luminescent determination of these antituberculosis active substances in human plasma with a limit of detection 0.25 µg/ ml

**Keywords:** luminescence, terbium, quinolinecarboxylic acid.

УДК 544.36:544.34:546.284'161: 547-304.2

**А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, Р. Е. Хома, С. В. Качан**

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

## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО- ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ "ГЕКСАФТОРОКРЕМНЕВАЯ КИСЛОТА — ВОДА — АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ОСНОВАНИЕ"

Проведено потенциометрическое титрование водных растворов гексафторокремневой кислоты (0,01–0,50 М) азотсодержащими органическими основаниями (0,01–0,50 М). Установлено, что при титровании основаниями с  $pK_a < 7$  процесс протолитического взаимодействия сопровождается образованием продуктов состава  $\{(AmH^+)_2 SiF_6^{2-}\}$  и  $\{HF \cdot Am\}$ . В случае оснований средней силы ( $pK_a > 8$ ) наряду с выше указанными продуктами в равновесии могут существовать и продукты гидролиза комплексного аниона  $SiF_6^{2-}$ . Даны рекомендации по использованию азотсодержащих органических оснований в качестве титрантов комплексных фторокислот ( $HF$ ,  $H_2SiF_6$  и  $HBF_4$ ).

**Ключевые слова:** гексафторокремневая кислота, амины, гидролиз, кислотно-основное титрование.

Растворы гексафторокремневой кислоты (ГФКК) представляют собой многокомпонентные системы, содержащие в равновесии разнообразные ионо-молекулярные формы, которые образуют в результате гидролиза комплексного аниона  $SiF_6^{2-}$  и при этом обладают различными кислотно-основными и комплексообразующими характеристиками [1–4].

Причем, отсутствие единого мнения о поведении ГФКК в водных растворах, разнообразие количественных данных по силе и устойчивости кислоты затрудняет описание и согласование результатов исследования гидролиза ГФКК. Достоверно установлено, что вслед за весьма быстро протекающей реакций связывания свободных протонов наступает сравнительно медленный мономолекулярный процесс диссоциации аниона  $SiF_6^{2-}$  [1–5].

Анализ литературных данных [4] показывает, что в общем случае кинетика процесса и состав конечных продуктов гидролиза ГФКК зависит от температуры, фторного числа, природы среды, концентрации растворов кислот, а также от присутствия в растворе  $OH^-$ ,  $H_3O^+$  и других ионов, оказывающих поляризующие действие на координационную сферу комплексного аниона  $SiF_6^{2-}$  [6]. Но не-

смотря на то, что одним из основных факторов, определяющих степень гидролиза является концентрация гидроксид-ионов, а следовательно и сила основания, известны лишь отдельные работы, посвященные изучению влияния на процесс гидролиза комплексного аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$  присутствия щелочей [1, 7, 8] и аммиака [9, 10]. Причем, скорость гидролиза фторокомплекса в присутствии аммиака в среднем в два раза выше по сравнению с аналогичной величиной для щелочей, что, очевидно, связано с комплексообразованием [8]. В связи с этим представляют интерес исследования, позволяющие выявить корреляцию между величиной основности ( $\text{pK}_\text{a}$ ) и глубиной протекания гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$ -иона. Для этой цели идеальными являются химические системы  $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-Am-H}_2\text{O}$ , где Am — азотсодержащие органические основания, отличающиеся электродонорной способностью [11].

Гексафторокремневую кислоту готовили введением во взятую в герметично закрытом полиэтиленовом бюксе фтороводородную кислоту газообразного "х. ч." четырехфтористого кремния, полученного разложением кремнефторида натрия концентрированной серной кислотой в присутствии избытка безводной кремневой кислоты "ч. д. а.". Состав и концентрацию полученной кислоты определяли двойным титрованием в присутствии KF и KCl [5]. Титруемые растворы ГФКК (0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00 M) готовили соответствующим разбавлением исходных растворов и хранили в полиэтиленовых сосудах. Концентрацию разбавленных растворов устанавливали по количеству определенного фотоколориметрически кремния [12], отнесенному к его содержанию в ГФКК стехиометрического состава. Варьирование концентрации компонентов позволило зафиксировать все наблюдавшиеся гидролитические равновесия, усложненные присутствием органических оснований.

В качестве титрантов использовали амины, различающиеся по строению и электронодонорной способности — гексаметилентетрамин ( $\text{pK}_\text{a} = 5,13$ ), пиридин ( $\text{pK}_\text{a} = 5,23$ ), триэтаноламин ( $\text{pK}_\text{a} = 7,82$ ), морфолин ( $\text{pK}_\text{a} = 8,70$ ) и пипередин ( $\text{pK}_\text{a} = 11,20$ ). Исходные жидкие амины очищали перегонкой под вакуумом, согласно требованиям [13]; гексаметилентетрамин применяли "фармацевтический" без дополнительной очистки. Чистоту используемых аминов контролировали по показателю преломления.

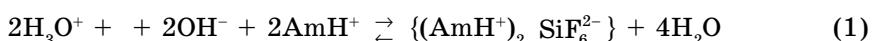
Потенциометрическое титрование выполняли на иономере ЭВ-74 в терmostатируемой ( $25 \pm 0,1$  °C) ячейке при постоянном перемешивании. Погрешность иономера составляла  $\pm 0,05$  ед. pH. Индикаторными электродами служили: стеклянный марки ЭСЛ-63-07, фторид-селективный F-01; в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Стандартизация pH-метрической установки осуществлялась с помощью стандартных буферных растворов. Калибровку иономера для измерения pH проводили с помощью стандартных растворов с известным содержанием фторид-иона. Растворы для градуировки с концентрациями  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$  M готовили из NaF марки "х. ч." дважды перекристаллизованного и прокаленного при 400 °C в течение двух часов. Перед работой фторидселектив-

ный электрод, предварительно выдержаный 24 часа в  $10^{-3}$  М растворе NaF, промывали дистиллированной водой до постоянного потенциала 380–400 мВ. Крутизна электродной функции составляла ( $56 \pm 3$ ) мВ для растворов с рF 1–5. Проверку наклона градуировочной зависимости  $E = f(\lg CF)$  проводили один раз в неделю. Постоянную ионную силу  $\mu = 0,2$  М в ходе титрования создавали посредством внесения фоновых солей KCl и NaCl ("х. ч."), предварительно приготовленных и проверенных на нейтральность.

По результатам потенциометрического титрования растворов ГФКК растворами исследуемых аминов построены кривые титрования, типичные формы которых представлены на рисунке. Как видно из полученных кривых (рис. *a*) и данных табл. 1, использование аминов в качестве титрантов дает достаточно четкие скачки титрования. Однако, необходимо учитывать ограничения, связанные с концентрацией реагирующих компонентов. При использовании сильно разбавленных растворов ГФКК нахождение точки эквивалентности затруднено в следствии размытости кривых титрования. При титровании растворов кислоты со сравнительно высокими значениями молярности (0,05, 0,10 М) соответствующими растворами сильных аминов наблюдается выпадение аморфного осадка, очевидно, представляющего собой смесь геля кремневой кислоты и фторидов аминов. Качественный состав выделяемых осадков был подтвержден методом ИК-спектроскопии.

Для выявления общих и отличительных особенностей кислотно-основного взаимодействия в системе  $H_2SiF_6$ –Am– $H_2O$  в зависимости от числа наблюдаемых на кривых титрования перегибов, связанных с основностью аминов, последние условно можно разделить на две группы. При титровании относительно слабыми основаниями с  $pK_a < 7$  (гексаметилентетраамин, пиридин) на кривых титрования наблюдается только один скачок, в то время как в случае сильных органических оснований с  $pK_a > 7$  (пиперидин, морфолин, триэтаноламин) — два ярко выраженных скачка титрования, свидетельствующих о ступенчатости кислотно-основных процессов. Причем соотношения реагирующих компонентов  $C_{H_2SiF_6} : C_{Am}$  в точках эквивалентности соответственно равны или близки к 1:2 и 1:6.

Очевидно, что при использовании в качестве титрантов исследуемых аминов, вначале происходит одновременная нейтрализация двух протонов ГФКК по уравнению (1):



Тот факт, что этот процесс справедлив как для относительно слабых так и для сильных аминов, косвенно подтверждается близкими значениями  $pH_{ep}$  в точках эквивалентности первого скачка титрования, соответственно равных 3,50 и 3,80 (табл. 1). Это говорит об однотипности продуктов нейтрализации независимо от силы аминов (равновесие 1). На значения  $pH$ , очевидно, оказывает влияние сильная гексафторокремневая кислота, смещающая точку эквивалентности первого скачка в кислую область. Причем, как видно

из сопоставления рассчитанных по рекомендациям работы [15] констант образования гексафторосиликатов состава  $\{(AmH^+)_2 SiF_6^{2-}\}$ , более активно образуется ионная пара в состав которой входит более сильный амин.

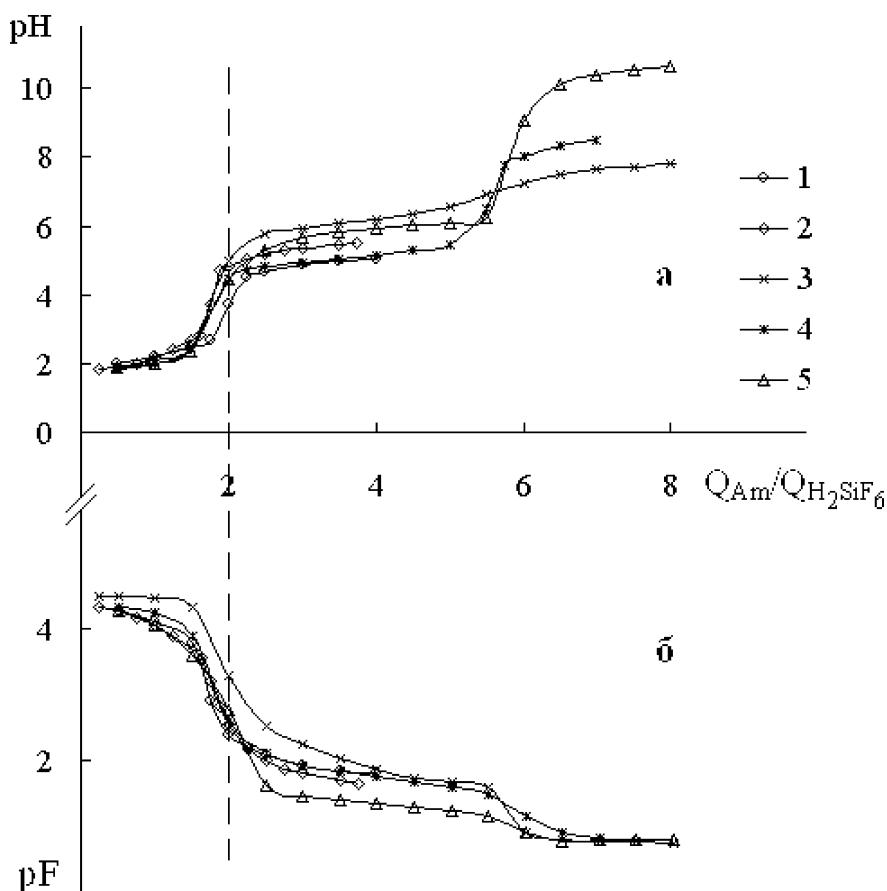


Рис. Кривые потенциометрического титрования водного 0,10 М раствора  $H_2SiF_6$  0,50 М растворами аминов (Am: 1 — гексаметиленететраамин; 2 — пиридин; 3 — триэтаноламин; 4 — морфолин; 5 — пиперидин)

Однако, с другой стороны чем выше электронодонорная способность амина, тем больше поляризующее влияние его катиона, находящийся во внешней сфере, оказывает на координационную сферу комплексного аниона  $SiF_6^{2-}$ . По-видимому, усиление процесса гидролиза в присутствии сильного амина связано как с мономолекулярным процессом диссоциации аниона  $SiF_6^{2-}$  по механизму нук-

*Равновесия в системе "гексафторокремневая кислота – вода – амин"*

леофильного замещения  $F^-$  во внутренней сфере на воду или  $OH^-$  ионы, образующиеся в следствии диссоциации амина, так и с непосредственным воздействием катиона  $AmH^+$  на  $SiF_6^{2-}$ , смещающую электронную плотность в сторону катиона и следовательно усиливающему гидролиз. Кроме того, возможно взаимодействие  $AmH^+$  с одним из шести анионов фтора с последующим распадом ионной пары  $(AmH^+)_2 SiF_6^{2-}$  по  $S_N1$  механизму:

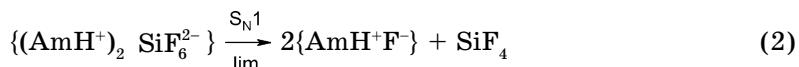
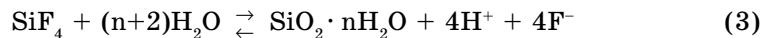


Таблица 1

**Основные параметры кривых потенциометрического титрования водных растворов гексафторокремневой кислоты растворами аминов (I, II скачки титрования)**

$C_{H_2SiF_6}$ , моль/л	$C_{Am}$ , моль/л	$Q_{H_2SiF_6} : Q_{Am}$		Высота скачка в единицах pH		pH в точке эквивалентности	
		I	II	I	II	I	II
Гексаметилентетрамин ( $pK_a = 5,13$ )							
0,01	0,01	1 : 2,00	—	2,45	—	3,55	—
0,10	0,10	1 : 1,90	—	1,75	—	3,50	—
0,10	1,00	1 : 2,00	—	3,05	—	3,60	—
0,50	0,50	1 : 1,91	—	2,45	—	3,45	—
Пиридин ( $pK_a = 5,23$ )							
0,01	0,01	1 : 2,00	—	2,45	—	3,45	—
0,10	0,10	1 : 2,00	—	2,60	—	3,45	—
0,10	1,00	1 : 2,00	—	3,30	—	3,60	—
0,50	0,50	1 : 2,00	—	3,30	—	3,65	—
Триэтаноламин ( $pK_a = 7,82$ )							
0,01	0,01	1 : 2,00	1 : 6,00	2,20	3,40	3,45	6,20
0,10	0,10	1 : 2,00	1 : 5,86	3,10	3,60	3,45	6,40
0,10	1,00	1 : 2,00	1 : 6,00	2,50	3,35	3,60	6,52
0,50	0,50	1 : 2,00	1 : 5,95	3,60	3,65	3,65	6,70
Морфолин ( $pK_a = 8,70$ )							
0,01	0,01	1 : 1,70	1 : 5,80	3,05	1,97	3,77	7,35
0,10	0,10	1 : 1,70	1 : 5,66	3,15	1,62	3,75	7,25
0,10	1,00	1 : 1,80	1 : 5,90	3,95	1,68	3,90	7,64
0,50	0,50	1 : 1,70	1 : 5,86	3,53	1,25	3,80	7,87
Пиперидин ( $pK_a = 11,20$ )							
0,01	0,01	1 : 2,00	1 : 6,00	2,25	4,91	3,91	8,65
0,10	0,10	1 : 2,00	1 : 5,88	2,45	4,45	3,85	8,20
0,10	1,00	1 : 2,00	1 : 5,75	2,70	4,22	3,70	8,40
0,50	0,50	1 : 2,00	1 : 5,83	2,40	3,26	3,82	8,05

Так как  $F^-$  выводится из равновесия, то гидролиз  $SiF_6^{2-}$  усиливается. Далее легко присоединяется вода к молекуле  $SiF_4$  и происходит щелочная гидролиз  $SiF_4(H_2O)_2$  до кремневой кислоты и фторид-иона.



Из данных работы [14] следует, что большее сродство к F<sup>-</sup>-иону с преимущественным образованием фторидов имеют высокоосновные амины (табл. 2). Поэтому в присутствии амина с ярко выраженными электронодонорными свойствами равновесие реакции (2) смещено вправо, а значит усиливается гидролиз SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

Высказанное предположение о механизме кислотно-основного взаимодействия H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с аминами хорошо согласуется с экспериментальными фактами, показывающими, что взаимодействие SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> с относительно сильными аминами протекает в две стадии с выделением кремневой кислоты, ее солей и фторидов аминов, в отличии от титрования слабыми основаниями, которое завершается на стадии нейтрализации. Из рассчитанных значений констант образования {(AmH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>} и {AmH<sup>+</sup>F<sup>-</sup>} (табл. 2) можно судить о составе продуктов гидролиза. По-видимому, в случае триэтаноламина ( $\beta_{(\text{AmH}^+)_2 \text{SiO}_3^{2-}} < \beta_{(\text{AmH}^+ \text{F}^-)}$ ) образуется фторид амина и соответственно кремневая кислота. Это подтверждается соответствием экспериментального (6,42) и рассчитанного по кремневой кислоте (6,38) значения рН в точке эквивалентности. Кроме того образование кремневой кислоты в этом случае возможно, так как рН в точке эквивалентности лежит в нейтральной области (табл. 1). В присутствии морфолина может быть смесь кремневой кислоты и ее соли. Возможность присутствия в данной системе кремневой кислоты хорошо согласуется с экспериментальным значением рН в точке эквивалентности. Значение рН лежит в нейтральной области (рН = 7,2), а значит еще возможно образование кремневой кислоты. При гидролизе гексафторосиликата пиперидина предпочтительным является образование силиката амина. Так как рН в точке эквивалентности находится в слабощелочной области (рН = 8,3), то образование кремневой кислоты затруднительно, однако нельзя исключать возможность образования кремневой кислоты и фторида амина.

Для доказательства правомерности предполагаемого механизма взаимодействия ГФКК с аминами разной основности и для количественного подтверждения экспериментальных данных были рассчитаны по рекомендации работы [15] константы гидролитического расщепления фторосиликатов исследуемых аминов. Для этого необходимо учитывать все конкурирующие равновесия, существующие в водных растворах H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в присутствии аминов, простейшими из которых являются следующие:

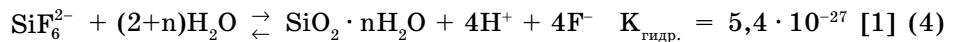
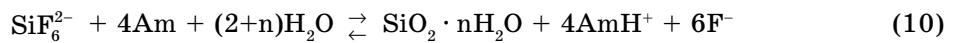


Таблица 2  
**Константы образования ( $\beta$ ) и равновесия щелочного гидролиза ( $K_{\text{p.r.}} = K_{10}$ ) гексафторосиликатов исследуемых аминов**

Амин	pK <sub>a</sub>	$\beta$	$\text{pK}_{\text{p.r.}}$
		$\{(AmH^+)_2 SiF_6^{2-}\}$	$\{(AmH^+)_2 SiO_3^{2-}\}$
Гексаметилентетрамин	5,13	-8,21	4,06
Пиридин	5,23	-8,41	4,96
Триэтаноламин	7,82	-13,42	3,89
Морфорлин	8,70	-15,36	5,03
Пипердин	11,20	-20,20	-14,6
			-10,54
			-18,21



где  $K_{\text{гидр.}}$ ,  $pK_a$ ,  $pK_d$ ,  $pK_w$  — константы гидролиза комплексного иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ , протонизации и депротонизации амина, диссоциации HF и автопротолиза воды.

Следует отметить, что состояние относительно слабых оснований ( $pK_a < 7$ ) в водных растворах описывается равновесием (6). Для высокоосновных аминов ( $pK_a > 7$ ) диссоциация протекает по уравнению (5) с образованием относительно слабых сопряженных кислот  $\text{AmH}^+$ .

Согласно закону действующих масс константа равновесия (10) равна:

$$K_{10} = \frac{[F^-]^6 \cdot [\text{AmH}^+]^4}{[\text{SiF}_6^{2-}] \cdot [\text{Am}]^4},$$

где  $[F^-]$ ,  $[\text{SiF}_6^{2-}]$ ,  $[\text{AmH}^+]$  и  $[\text{Am}]$  — равновесные концентрации фторид-, гексафторосиликат-ионов, протонированной и свободной формы амина, соответственно. Из уравнения гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$  (10) видно, что первые члены числителя и знаменателя в выражении для  $K_{10}$  имеет соотношение  $K_{\text{гидр.}}$ :

$$K_4 = \frac{[F^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SiF}_6^{2-}]}.$$

Недостает концентрации ионов гидроксония, но ее можно ввести не нарушая равенства, умножив правую часть уравнения  $K_{10}$  на  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}$ :

$$K_{10} = \frac{[F^-]^6 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{SiF}_6^{2-}]} \cdot \frac{[\text{AmH}^+]^4}{[\text{Am}]^4 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4} = K_{\text{гидр.}} \cdot \frac{[\text{AmH}^+]^4}{[\text{Am}]^4 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}.$$

Учитывая константу основности амина:

$$K_a = \frac{[Am] \cdot [H_3O^+]}{[AmH^+]}, \text{ получаем:}$$

$$K_{10} = \frac{K_{\text{гидр.}}^4}{K_a^4} \quad (11)$$

Рассчитанные константы щелочного гидролиза  $K_{\text{п.г.}}$  гексафторосиликатов аминов приведены в табл. 2.

Таким образом, чем больше электронодонорная способность аминов, тем в большей степени протекает гидролиз, что подтверждается полученными константами равновесия щелочного гидролиза и согласуется с экспериментальными данными. Причем, рассчитанные константы гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$  в присутствии гексаметилентетрамина и пиридина, значение которых меньше единицы, подтверждают отсутствие существенного гидролиза аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

В определенной степени подтверждением такого механизма могут быть данные рF-метрических измерений, представленные на рис. б. Наличие только одного скачка на кривых титрования ГФКК слабыми аминами при использовании фторид-селективного электрода подтверждает отсутствие гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Наличие первого скачка для всех аминов может быть объяснено недостаточной селективной функцией фторид-селективного электрода, который изменяет свой потенциал в зависимости от концентрации  $\text{F}^-$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов, близких по размерам. Это предложение было подтверждено рF-метрическим титрованием соответствующими аминами серной кислотой, близкой с ГФКК по силе. В ходе данного эксперимента был получен скачок титрования, несмотря на отсутствие в системе фторид-ионов, очевидно соответствующей накоплению  $\text{OH}^-$ . Концентрация  $\text{OH}^-$  в растворе увеличивается за счет гидролиза амина (уравнение 5).

В случае титрования сильными основаниями содержание фторид-ионов увеличивается и достигает постоянного значения при соотношении  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  : пиридин = 1:6, что соответствует прекращению процесса гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$  и согласуется с реакцией (10). Нестехиометричность соотношения ГФКК : морфолин (триэтаноламин), очевидно, связано с их меньшей основностью.

Сравнивая полученные результаты с данными работ [14, 17–19] необходимо отметить следующее. При титровании слабыми основаниями ( $pK_a < 7,0$ ) водных растворов HF на pH- и рF-метрических кривых наблюдается для HF три точки эквивалентности и связано с взаимодействием между молекулами HF и Am, что сопровождается образованием продуктов состава  $\{\text{H}_4\text{F}_4 \cdot \text{Am}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{F}_2 \cdot \text{Am}\}$  и  $\{\text{HF} \cdot \text{Am}\}$  [14]. При титровании водных растворов фторокомплексных кислот

( $\text{HBF}_4$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) теми же самыми титрантами наблюдается одна точка эквивалентности при соотношении компонентов  $1,0 : 1,0$  и  $1,0 : 1,9 - 1,0 : 2,0$  для тетрафтороборной и гексафторокремневой кислот, соответственно. Очевидно, это связано с нейтрализацией неорганической кислоты азотсодержащим органическим основанием с образованием комплексов ионного типа  $\{\text{AmH}^+\}_2\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$ , а также за счет частичного гидролиза фторкомплексных анионов возможно образование  $\{\text{HF} \cdot \text{Am}\}$ , о чем свидетельствуют результаты расчетов по системам  $\text{HBF}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Am}$  [19].

Взаимодействие фтороводородной кислоты с высокоосновными аминами ( $\text{pK}_a > 7,0$ ) сопровождается только образованием ионного комплекса  $\{\text{AmH}^+\text{F}^-\}$ , о чем свидетельствует одна точка эквивалентности на  $\text{pH}$ - и  $\text{pF}$ -метрических кривых титрования и проведенные расчеты в работе [14].

Анализ результатов по кислотно-основному титрованию водных растворов тетрафторобоной кислоты относительно сильными азотсодержащими органическими основаниями ( $\text{pK}_a > 7$ ) [17] и расчетов равновесных процессов в этих системах [19] показывает, что образуются тетрафтороборатные комплексы преимущественно ионного характера, а поэтому поляризующее действие соответствующего "аммонийного" катиона минимально. Заметное гидроксилирование данного комплекса происходит вследствие избытка в системе сильного органического основания, в частности, гидроксид-ионов, что и приводит к сдвигу точки эквивалентности от предполагаемого эквимолярного соотношения  $\Sigma_{\text{Am}}/\Sigma_{\text{B}}$  ( $\Sigma_{\text{Am}}$  и  $\Sigma_{\text{B}}$  — суммарное содержание в системе амина и бора, соответственно) в сторону его увеличения, вплоть до  $2:1$ , однако он неполный. Описанные процессы также сопровождаются образованием фторидов как молекуллярного  $\{\text{Am} \cdot \text{HF}\}$ , так и ионного характера  $\{\text{AmH}^+\text{F}^-\}$ . Взаимодействие ГФКК с сильными основаниями сопровождается образованием продуктов ионного состава  $\{\text{AmH}^+\text{F}^-\}$  и  $\{\text{AmH}^+\}_2\text{SiF}_6^{2-}$ , а также кремневой кислоты за счет полного гидролиза фторкомплексного аниона во второй точке эквивалентности.

Из выше сказанного следует что для проведения химического анализа водных растворов на фтороводородной и гексафторокремневой кислот методом потенциометрического титрования наиболее подходящими являются водные растворы азотсодержащих органических оснований средней силы, например, пиперидина. В этом случае с  $\text{HF}$  образуется только фторид пиперидиния, в отличии от слабых оснований, а ГФКК при титровании пиперидином и морфолином реализуются две точки эквивалентности при соотношении компонентов в системе  $1 : \sim 2,00$  и  $1 : \sim 6,00$ , в отличии от слабых оснований. Как отмечалось в работах [18, 19], наиболее подходящими титрантами для определения тетрафтороборной кислоты являются водные растворы слабых азотсодержащих органических оснований, например, гексаметилентетрамин. Так как в этом случае наблюдается одна точка эквивалентности при эквимолярном соотношении компонентов в анализируемой системе.

## **Литература**

1. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: Госхимиздат, 1956. — 718 с.
2. Фтор и его соединения / Под ред. Дж. Саймонса. — Т. 1. — М.: ИЛ, 1953. — 509 с.
3. Тесленко В. В., Раков Э. Г. Свойства кремнефтористоводородной кислоты // Хим. пром. — 1981. — № 12. — С. 40–43.
4. Чеботарев А. Н. Кислотно-основные равновесия в растворах кремнефтороводородной кислоты и их ионно-молекулярный состав // Вісник ОНУ, серія "Хімія". — 2003. — Т. 8. — № 7. — С. 46.
5. Плахотник В. Н. Комплексные фториды бора и кремния: Автореф. дис... д-ра хим. наук. — М.: ИОНХ АН СССР, 1976. — 41 с.
6. Головнєв Н. Н. О влиянии ионной силы на образование гексафторосиликат-аниона // Ж. неорган. химии. — 1984. — Т. 29, № 10. — С. 2526–2529.
7. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Полойко В. И. Кинетика и механизм гидролиза гексакоординационных фторокомплексов кремния в присутствии катиона аммония // Ж. неорг. химии. — 1998. — Т. 43, № 1. — С. 106–111.
8. Аструлин И. М., Супрунчук В. И., Богачев В. Г., Лапинский А. В. О поведении  $\text{SiF}_6^{2-}$  при кремнефторидном разложении фосфорного сырья // Укр. хим. журнал. — 1987. — Т. 53, № 12. — С. 1262–1264.
9. Масалович В. М., Мошкарева Г. А., Агасян П. К. Изучение комплексообразования в растворах фтористоводородной и кремневой кислот // Ж. неорган. химии. — 1979. — Т. 24, № 2. — С. 353–356.
10. Головнєв Н. Н. Влияние pH на образование ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  в водных растворах // Ж. неорган. химии. — 1986. — Т. 31, № 3. — С. 643–646.
11. Мышилєва Л. В., Краснощекова В. В. Аналитическая химия кремния. — М.: Наука, 1972. — 212 с.
12. Поштер Г. В. Колориметрический метод определения неметаллов. — М.: Химия, 1963. — 143 с.
13. Вайсберг А., Прокопаэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 519 с.
14. Чеботарев А. Н., Качан С. В. Потенциометрическое титрование разбавленных растворов HF азотсодержащими органическими основаниями. I. Моноамины // Ж. физ. химии. — 1991. — Т. 65. — № 3. — С. 682–687.
15. Мейтес Я. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1984. — 143 с.
16. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
17. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Маркова В. Г. Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты с сильными азотсодержащими органическими основаниями // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. — 1991. — Т. 34, № 2. — С. 13–18.
18. Чеботарев А. Н., Новак И. В. Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты со слабыми азотсодержащими органическими основаниями // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. — 1991. — Т. 34, № 2. — С. 19–22.
19. Чеботарев А. Н., Хома Р. Е. Реакции комплексообразования в кислотно-основных системах  $\text{HBF}_4\text{-H}_2\text{O-Амин}$  // Вісник ОНУ. Сер. хім. — 2004. — Т. 9, № 9. — С. 117–126.

**О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Р. Є. Хома, С. В. Качан**

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

**ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ  
РІВНОВАГ В СИСТЕМІ "ГЕКСАФТОРОКРЕМНЄВА КИСЛОТА –  
ВОДА – НІТРОГЕНВМІСНА ОРГАНІЧНА ОСНОВА"**

**Резюме**

Проведене потенціометричне титрування водних розчинів гексафторокремнєвої кислоти (0,01–0,50 М) нітрогенвмісними органічними основами (0,01–0,50 М). Встановлено, що при титруванні основами з  $pK_a < 7$  процес протолітичної взаємодії супроводжується утворенням продуктів складу  $\{(AmH^+)_2 SiF_6^{2-}\}$  та  $\{HF \cdot Am\}$ . У випадку основ середньої сили ( $pK_a > 8$ ) поряд з вище вказаними продуктами у рівновазі можуть існувати і продукти гідролізу комплексного аніону  $SiF_6^{2-}$ . Дані рекомендації щодо використання нітрогенвмісних органічних основ в якості титрантів комплексних фторокислот ( $HF$ ,  $H_2SiF_6$  и  $HBF_4$ ).

**Ключові слова:** гексафторокремнєва кислота, аміни, гідроліз, кислотно-основне титрування.

**A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlickaya, R. E. Khoma, S. V. Kachan**

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

**POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF THE ACID-BASIC  
EQUILIBRIA IN SYSTEM "HEXAFLUOROSILICIC ACID – WATER –  
NITROGENCONTAINING ORGANIC BASE "**

**Summary**

A potentiometric titration of hexafluorosilicic acid aqueous solutions (0,01–0,50 M) by nitrogencontaining organic bases (0,01–0,50 M) has been carried out. It is stated that at titration by the bases with  $pK_a < 7$  the photolytic interactions process is accompanied by a formation of products with the composition  $\{(AmH^+)_2 SiF_6^{2-}\}$  and  $\{HF \cdot Am\}$ . In the case of the middle strength bases ( $pK_a > 8$ ) the products of complex anion  $SiF_6^{2-}$  hydrolysis can also exist in equilibrium along with above products. The recommendations on the nitrogencontaining organic bases use as titrants for complex fluoroacids ( $HF$ ,  $H_2SiF_6$  and  $HBF_4$ ) are given.

**Keywords:** hexafluorosilicic acid, amines, hydrolysis, acid-basic titration.

УДК 547.893; 615.217

**Н. А. Ткачук, С. Ю. Макан, С. В. Власюк, В. И. Павловский,  
С. А. Андронати**

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,  
отдел медицинской химии  
65080, Украина, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86,  
тел. +38-0482-665155, факс +38-0482-652012, E-mail: physchem@paco.net

## АФФИНИТЕТ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-БЕНЗТРИАЗЕПИН- 2-ОНА И -2-ТИОНА К БЕНЗДИАЗЕПИНОВЫМ РЕЦЕПТОРАМ ЦНС

Методом радиолигандного анализа изучен аффинитет к бенздиазепиновым рецепторам ЦНС центрального и периферического типов производных 1,3,4-бензтриазепин-2-она и -2-тиона, проявивших фармакологическую активность. Выявлено соединение (7-бром-5-(o-хлорфенил)-1,2-дигидро-3Н-1,3,4-бензтриазепин-2-он), связывающееся преимущественно с центральными бенздиазепиновыми рецепторами ( $IC_{50}$  67,6 ± 5,1 нМ). Соединения, содержащие фенилкарбамоильный заместитель в третьем положении бензтриазепинового цикла, связываются с периферическими бенздиазепиновыми рецепторами ЦНС ( $IC_{50}$  0,77 ± 0,07 мкМ и 2,16 ± 0,19 мкМ).

**Ключевые слова:** аффинитет, бензтриазепин, центральный бенздиазепиновый receptor (ЦБДР), периферический бенздиазепиновый receptor (ПБДР).

В основе механизма фармакологического действия 1,3,4-бензтриазепинов, также как и классических бенздиазепинов, лежит их способность связываться с бенздиазепиновыми receptorами: центральными (ЦБДР) и периферическими (ПБДР).

ЦБДР — являются частью гликопротеинового гетеропентамерного ГАМКА-рецепторного комплекса, принадлежащего к семейству лиганд-открываемых ионных каналов [1, 2]. Агонисты БДР обладают выраженным анксиолитическим, противостраховым, противосудорожным, снотворным, миорелаксантным, анорексигенным и другими видами действия.

Отличающиеся по структурно-функциональной организации от центральных, периферические БДР опосредуют некоторые фармакологические ответы, характерные для ЦБДР (анксиолитический, снотворный, стресспротективный и др.)

Периферические бенздиазепиновые receptorы обнаружены не только в периферических тканях, но и в ЦНС [3]. В отличие от ЦБДР, расположенных на пре- и постсинаптической мембране нейронов, ПБДР локализованы на внешней мембране митохондрий глиальных клеток [4]. ПБДР — это олигомерный комплекс с м.м. 215 ± 20 кДа, состоящий как минимум из трех субъединиц. Одна из них с м.м. ~32 кДа образует внешнемембранный потенциал-зависимый анионный канал (Voltage-dependent Anion Channel, VDAC),

диаметром около 3 нм, известный как порин митохондрий. Вторая субъединица с м.м. ~30 кДа выступает в роли внутримембранного адениннуклеотидного переносчика (Adenine Nucleotide Carrier, ANC), и третья — с м.м. 18 кДа изохинолин связывающая субъединица рК18 [5, 6]. ПБДР вовлечены в биосинтез гема, транспорт холестерина и порфирина, анионный транспорт, кальциевый гомеостаз, митохондриальное окисление, апоптоз, пролиферацию клеток, иммуномодуляцию, стероидогенез и др.

В настоящее время обнаружено, что конкурентное связывание бензтриазепинов с периферическими БДР, ведет к подавлению роста опухолей, причем эти соединения могут быть использованы как напрямую, так и в качестве переносчиков цитотоксических агентов [7]. Кроме того, показана перспективность использования производных 1,3,4-бензтриазепина для лечения гиперхолестеринемии, атеросклероза, остеопороза, сахарного диабета, воспалительных процессов различной этиологии и других заболеваний [8–11].

В ряду синтезированных нами 1,3,4-бензтриазепинов (1–8) были обнаружены соединения, проявившие выраженную противосудорожную (соединение 2, ЭД<sub>50</sub> 3 мг/кг) [12], психостимулирующую (соединение 4, ЭД<sub>50</sub> 10 мг/кг), ноотропную (соединения 4 и 5, ЭД<sub>50</sub> 10 мг/кг) виды активностей [13].

С целью выяснения механизма нейрофармакологической активности синтезированных 1,3,4-бензтриазепинов была изучена их способность связываться с центральными и периферическими бенздиазепиновыми рецепторами ЦНС.

### **Материалы и методы исследования**

Соединения 1–6 получены термолизом семи- и тиосемикарбозонов 2-аминобензофенонов [14, 15].

Соединения 7–8 получены конденсацией *син*-изомеров 4-фенилсемикарбазонов-2-аминобензофенонов с дихлорангидридом угольной кислоты [16].

В работе использовали белых беспородных крыс самцов массой 180–200 г, содержащихся в стационарных условиях вивария (Одесский медицинский университет им. Н. И. Пирогова). Предварительно анестезированных крыс декапитировали, быстро на холода извлекали головной мозг, помещали в пластиковые фляконы и хранили при –70°C до дня эксперимента.

#### **Получение суспензии мембран для определения характеристик специфического связывания [<sup>3</sup>H] флунитразепама с ЦБДР**

В день эксперимента головной мозг размораживали, отделяли кору мозга и гомогенизировали в 30 мл ледяного 0,05 М трис-HCl буфера, pH 7,4 (0 + 4°C) в гомогенизаторе типа Даунса (стекло-тэфлон). Полученную суспензию центрифугировали при 20000 g в течение 20 мин при 4°C. Надосадочную жидкость удаляли, осадок ресусPENDИРОвали в первоначальном объеме того же буфера и повторно центрифугировали в тех же условиях 4 раза. Надосадочную

#### Аффинитет производных 1,3,4-бензтриазепин-2-она и -2-тиона к БДР ЦНС

жидкость удаляли, осадок ресуспендировали в холодном 0,05 М трис-HCl буфере, pH 7,4 (0 + 4°C). Полученная суспензия содержит 40 мг/мл влажных мембран.

#### **Получение суспензии мембран для определения характеристик специфического связывания [<sup>3</sup>H] Ro 5-4864 с ПБДР**

Головной мозг размораживали, отделяли кору мозга и гомогенизировали в 30 объемах ледяного трис-HCl буфера (50 mM, pH 7,1 при 20°C) в гомогенизаторе Даунса. Гомогенат центрифугировали 10 мин при 1000 g (4°C), для удаления "ядерной фракции" мембран. Надосадочную жидкость центрифугировали 20 мин при 40000 g (4°C). Супернатант сливали декантацией, осадок ресуспендировали в 30 объемах буфера выделения и центрифугировали 20 мин в прежних условиях. Полученный осадок митохондриальных мембран ресуспендировали в буфере инкубации, с образованием суспензии, содержащей 40 мг/мл влажных мембран.

#### **Проведение экспериментов по связыванию**

Связывание [<sup>3</sup>H] флуниутразепама (2960 ТБк/моль, РХЧ 98,0%, Amersham, Англия) с ЦБДР и [<sup>3</sup>H] Ro 5-4864 (3171 ТБк/моль, РХЧ 91,0%, С.-Петербург, Россия) с ПБДР мембран коры головного мозга крыс проводили в конечном инкубационном объеме 0,5 мл, который содержал 0,1 мл радиолиганда в концентрации 1 нМ, 0,1 мл тестируемого соединения, 0,1 мл 0,05 М трис-HCl буфера, pH 7,4 (0°C) и 0,2 мл суспензии влажных мембран.

Реакцию связывания проводили в трис-HCl буфере при 4°C в течение 45 мин (ЦБДР) и 120 мин (ПБДР). Остановку связывания осуществляли добавлением к пробе 6 мл ледяного трис-HCl буфера. Пробы быстро фильтровали (не более 10 с на пробу) через стекловолокнистые фильтры типа GF/B („Whatman”, Англия) на 12-позиционном харвестере. Фильтры промывали 6 мл холодного (4°C) 0,05 М трис-HCl буфера (pH 7,4). Подсушенные фильтры помещали в сцинтилляционные флаконы, заливали 7 мл толуольного сцинтиллятора Optifase, выдерживали их в течение суток при 20°C. Радиоактивность измеряли на сцинтилляционном счетчике RackBeta 1219.

Для выявления неспецифического связывания радиолиганда пробы инкубировали в присутствии 1 мКМ немеченого диазепама (ЦБДР) или Ro 5-4864 в случае ПБДР. Специфическое связывание определяли как разность между общим и неспецифическим связыванием. Для определения ингибирующей концентрации IC<sub>50</sub> использовали 8 концентраций тестируемого соединения в диапазоне 1 нМ – 10 мКМ.

Расчет величин IC<sub>50</sub> проводили методом нелинейного регрессионного анализа с использованием специально разработанной программы Ligand.

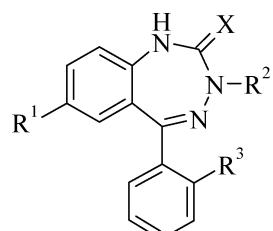
Экспериментальные данные представлены как среднее арифметическое трех независимых экспериментов (M) ± ошибка отклоне-

ния (m). Каждая экспериментальная точка была получена в сектетах.

### Результаты и их обсуждение

Из данных радиолигандного анализа следует, что соединения 1–6 связываются преимущественно с ЦБДР (табл.).

Таблица  
**Аффинитет производных 1,3,4-бензтриазепин-2-она и -2-тиона к центральным и периферическимベンдиазепиновымрецепторам ЦНС**



Соединение	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Аффинитет, IC <sub>50</sub> , нМ	
					ПБДР	ЦБДР
1	O	Br	H	Cl	> 10000	67,6 ± 5,1
2	O	Br	H	H	> 10000	670 ± 64
3	O	CH <sub>3</sub>	H	H	> 10000	2174 ± 209
4	S	CH <sub>3</sub>	H	H	> 10000	5145 ± 490
5	S	Br	H	H	> 10000	1790 ± 164
6	O	Cl	H	H	> 10000	980 ± 89
7	O	Br	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	770 ± 70	> 10000
8	O	Cl	-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2160 ± 194	> 10000

Наиболее высокоаффинным из них является соединение 1, характеризующееся наномолярным аффинитетом к ЦБДР (IC<sub>50</sub> 67,6 ± 5,1 нМ) при практически полном отсутствии аффинитета к ПБДР (IC<sub>50</sub> > 10000 нМ) (рис.).

Замена в пятом положении бензтриазепинового цикла орто-хлорфенильного радикала на фенильный (соединение 2) приводит к снижению аффинитета к ЦБДР практически в 10 раз (IC<sub>50</sub> 670 ± 64 нМ). Замена карбонильной группы в соединении 3 на тиокарбонильную группу (4) способствует снижению аффинитета к ЦБДР в 2,3 раза. Такой же эффект наблюдается для пары соединений 2 и 5. В этом случае аффинитет к ЦБДР снижается более чем в 2,6 раза.

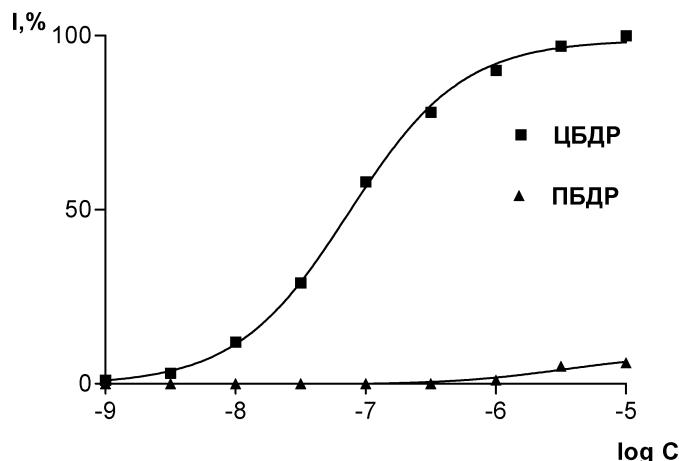


Рис. Аффинитет 7-бром-5-(*o*-хлорфенил)-1,2-дигидро-3*H*-1,3,4-бензтриазепин-2-она (1) к центральным и периферическим бенздиазепиновым рецепторам ЦНС: по оси абсцисс — концентрация соединения 1; по оси ординат — процент ингибирования специфического связывания (I, %) соединением 1 радиолигандов [<sup>3</sup>H]флунитразепама и [<sup>3</sup>H]Ro 5-4864 ЦБДР и ПБДР головного мозга крыс, соответственно

Соединения 7 и 8, содержащие в третьем положении молекулы 1,3,4-бензтриазепин-2-она фенилкарбамоильный заместитель, связываются преимущественно с ПБДР ( $IC_{50}$   $770 \pm 70$  нМ и  $2160 \pm 194$  нМ, соответственно).

Замена атома хлора в седьмом положении молекулы 1,3,4-бензтриазепин-2-она (6) на атом брома (соединение 2) приводит к увеличению аффинитета к ЦБДР в 1,4 раза.

По данным фармакологических испытаний [12] соединение 2 проявляет противосудорожную активность ( $ЭД_{50}$  3 мг/кг) по тесту антагонизма с коразолом. Сопоставление данных по связыванию с результатами фармакологического тестирования позволяет предположить, что в основе механизма антиконвульсантного действия соединения 2 лежит его способность селективно связываться с ЦБДР. Соединения 4 и 5, проявившие ноотропный и психостимулирующий эффект, характеризуются низким аффинитетом, как ЦБДР, так и к ПБДР. Очевидно, обнаруженные фармакологические свойства этих соединений не связаны с их влиянием на ГАМК-ergicическую систему и опосредуются другими нейромедиаторными системами.

## Выводы

- Изучение аффинитета производных 5-арилзамещенных 1,3,4-бензтриазепин-2-она и 1,3,4-бензтриазепин-2-тиона к центральным и периферическим БДР позволило выявить, что соединения, содержащие в третьем положении фенилкарбамоильный заместитель про-

являют более высокое сродство к периферическим БДР, незамещенные по третьему положению соединения связываются преимущественно с центральными БДР.

2. В основе механизма антиконвульсантной активности 7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,3,4-бензотриазепин-2-она, очевидно, лежит его способность связываться с центральными бенздиазепиновыми рецепторами ЦНС.

### **Литература**

1. *Haefely W., Kulcsar A., Mohler H.* Possible involvement of GABA in the central actions of benzodiazepine derivatives // Advances in Biochemical Psychopharmacology. — 1975. — Vol. 14. — P. 131–151.
2. *Barnard E. A., Skolnick P., Olsen R. W., Mohler H., Sieghart G., Biggio G., Braestrup C., Bateson A. N., Langer S. Z.* International Union of Pharmacology. XI. Subtypes of  $\gamma$ -Aminobutyric Acid<sub>A</sub> Receptors: Classification on the Basis of Subunit Structure and Receptor Function // Pharmacol. Rev. — 1998. — Vol. 50. — P. 291–313.
3. *Parola A. L., Yamamura H. I., Laird H. E.* Peripheral-type benzodiazepine receptors // Life Sci. — 1993. — Vol. 52. — P. 1329–1342.
4. *Krueger K. E., Papadopoulos V.* Molecular and functional characterization of peripheral-type benzodiazepine receptors in glial cells // Biological Psychiatry (Ed. — Racagni G.) — Elsevier Science, New York, 1991. — Vol. 1. — P. 744–746.
5. *Joseph-Liauzun E., Farges R., Delmas P.* The Mr 18,000 Subunit of the Peripheral-type Benzodiazepine Receptor Exhibits Both Benzodiazepine and Isoquinoline Carboxamide Binding Sites in the Absence of the Voltage-dependent Anion Channel or of the Adenine Nucleotide Carrier // J. Biol. Chem. — 1997. — Vol. 272. — P. 28102–28106.
6. *Gavish M., Bachman I., Shoukrun R., Katz Ye., Veinman L., Weisinger G., Weizman A.* Enigma of the peripheral benzodiazepine receptor // Pharmacol. Rev. — 1999. — Vol. 51. — P. 629–650.
7. *Morgenstern O.* Chemistry and biological activity of 1,3,4-benzotriazepines. Part 3 // Pharmazie. — 2000. — Vol. 12. — P. 871–891.
8. *el-Sherbiny M. A., Gineinah M. M., Nasr M. N., el-Shafeih F. S.* Synthesis and biological evaluation of some quinazoline derivatives as antitumor and antiviral agents // Arzneimittelforschung. — 2003. — Vol. 53, № 3. — P. 206–213.
9. *Miki T., Kori M., Fujishima A., Mabuchi H., Tozawa R., Nakamura M., Sugiyama Y., Yukimasa H.* Syntheses of fused heterocyclic compounds and their inhibitory activities for squalene synthase // Bioorg. Med. Chem. — 2002. — Vol. 10, № 2. — P. 385–400.
10. *Пат. 0934940 ЕР, A1 C07D 487/04, C07D 487/14, C07D 495/12, A61K 31/55.* Cytokine production inhibitors, triazepine compounds, and intermediates thereof / Y. Yamamoto, M. Shido, T. Nakamura. — № 1999/32. Заявл. 11.06.97; Опубл. 11.08.99.
11. *Пат. 0792880 ЕР, A1 C07D 487/04, C07D 495/14, C07D 495/04, C07D 255/04, C07D 401/06, C07D 409/12, A61K 31/55.* Osteoporosis remedy and triazepine compound / T. Nakamura, Y. Koga, M. Shido. — № 1997/36. Заявл. 15.11.95; Опубл. 03.09.97.
12. *Попова Л. В., Власюк С. В., Павловський В. І., Карасьова Т. Л.* Фармакологічні властивості 1,3,4-бензотриазепінів з різними замісниками // Фармацевтичний журнал. — 2002. — № 2. — С. 89–92.
13. *Карасьова Т. Л., Попова Л. В., Власюк С. В., Павловський В. І., Андронаті С. А.* Пошук речовин, які поліпшують процеси пам'яті, серед 1,2-дигідро-3Н-бензотриазепін-2-онів і -2-тіонів // Фармацевтичний журнал. — 2003. — № 2. — С. 61–64.
14. *Власюк С. В., Павловський В. І., Андронаті С. А., Гданець М., Симонов Ю. А.* Строение 7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,3,4-бензотриазепин-2-она // Химия гетероциклических соединений. — 2000. — № 9. — С. 1235–1244.
15. *Richter P., Morgenstern O.* Chemistry and biological activity of 1,3,4-benzotriazepines // Pharmazie. — 1984. — Vol. 39, № 5. — P. 301–314.

## *Афінітет производних 1,3,4-бензтриазепін-2-она и -2-тиона к БДР ЦНС*

16. Андронати С. А., Яворский А. С., Симонов Ю. А., Павловский В. И., Дворкин А. А., Чумаков Ю. М. Неожиданное образование конденсированных трициклических изосиднонов при взаимодействии анти-фенилсемикарбазонов 2-амиnobензофенонон с фосгеном // Журнал органической химии. — 1993. — Т. 29, Вып. 8. — С. 1582–1587.

**Н. О. Ткачук, С. Ю. Макан, С. В. Власюк, В. І. Павловський,  
С. А. Андронаті**

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
відділ медичної хімії  
65080, Україна, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86,  
тел. +38-0482-665155, факс +38-0482-652012, E-mail: physchem@paco.net

### **АФІНІТЕТ ПОХІДНИХ 1,3,4-БЕНЗТРИАЗЕПІН-2-ОНА ТА -2-ТИОНА ДО БЕНЗДІАЗЕПІНОВИХ РЕЦЕПТОРІВ ЦНС**

#### **Резюме**

Методом радіолігандного аналізу визначені афінітети до бенздіазепінових рецепторів ЦНС центрального та периферичного типів похідних 1,3,4-бензтриазепін-2-ону та -2-тиону, що проявили нейрофармакологічну активність. Виявлена сполука (7-бром-5-(o-хлорфеніл)-1,2-дигідро-3H-1,3,4-бензтриазепін-2-он), що переважно зв'язується з центральними бенздіазепіновими рецепторами ( $IC_{50}$  67,6 ± 5,1 нМ). Сполуки, що містять фенілкарбамоїльний замісник у третьому положенні бензтриазепінового циклу, зв'язуються з периферичними бенздіазепіновими рецепторами ЦНС ( $IC_{50}$  0,77± 0,07 мКМ та 2,16±0,19 мКМ).

**Ключові слова:** афінітет, бензтриазепін, центральний бенздіазепіновий receptor (ЦБДР), периферичний бенздіазепіновий receptor (ПБДР).

**N. A. Tkachuk, S. Yu. Makan, S. V. Vlassiuk, V. I. Pavlovsky,  
S. A. Andronati**

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute  
of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Medicinal Chemistry  
86 Lustdorfskaya doroga, 65080 Odessa, Ukraine  
tel. +38-0482-665155, fax +38-0482-652012, E-mail: physchem@paco.net

### **AFFINITY OF 1,3,4-BENZOTRIAZEPIN-2-ONE AND -2-THIONE DERIVATIVES FOR THE CNS BENZODIAZEPINE RECEPTORS**

#### **Summary**

Affinity for the CNS central and peripheral type benzodiazepine receptors of 1,3,4-benzotriazepin-2-one and -2-thione derivatives exhibited neuropharmacological activity has been studied by the method of radioligand analysis. It has been founded, that compound (7-bromo-5-(o-chlorophenyl)-1,2-dihydro-3H-1,3,4-benzotriazepin-2-one) binds preferably to the central benzodiazepine receptors ( $IC_{50}$  67,6 ± 5,1 nM). Compounds, containing phenylcarbamoyl substituent in 3-position of benzotriazepine cycle, bind to the CNS peripheral benzodiazepine receptors ( $IC_{50}$  0,77± 0,07 mM and 2,16±0,19 mM).

**Keywords:** affinity, benzotriazepin, central benzodiazepine receptors (CBDR), peripheral benzodiazepine receptors (PBDR).

УДК 543:504.4.054:574.5

**А. Е. Васюков, Л. Ф. Дегтярева, Г. В. Ипати**Украинский НИИ экологических проблем,  
ул. Бакулина, 6, Харьков, 61166, Украина

## ВОЗМОЖНОСТИ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИРОДНЫХ ВОД В ОЦЕНКЕ ТОКСИЧНОСТИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ К ВОДНЫМ РАСТЕНИЯМ

Методом изолированных объемов в натурных условиях исследована карбонатная система природных вод с целью её использования по изменению pH для определения токсичности ионов металлов к водным растениям. Выполнен анализ зависимости между pH и концентрацией растворенного O<sub>2</sub> в воде исследованных тест-объектов.

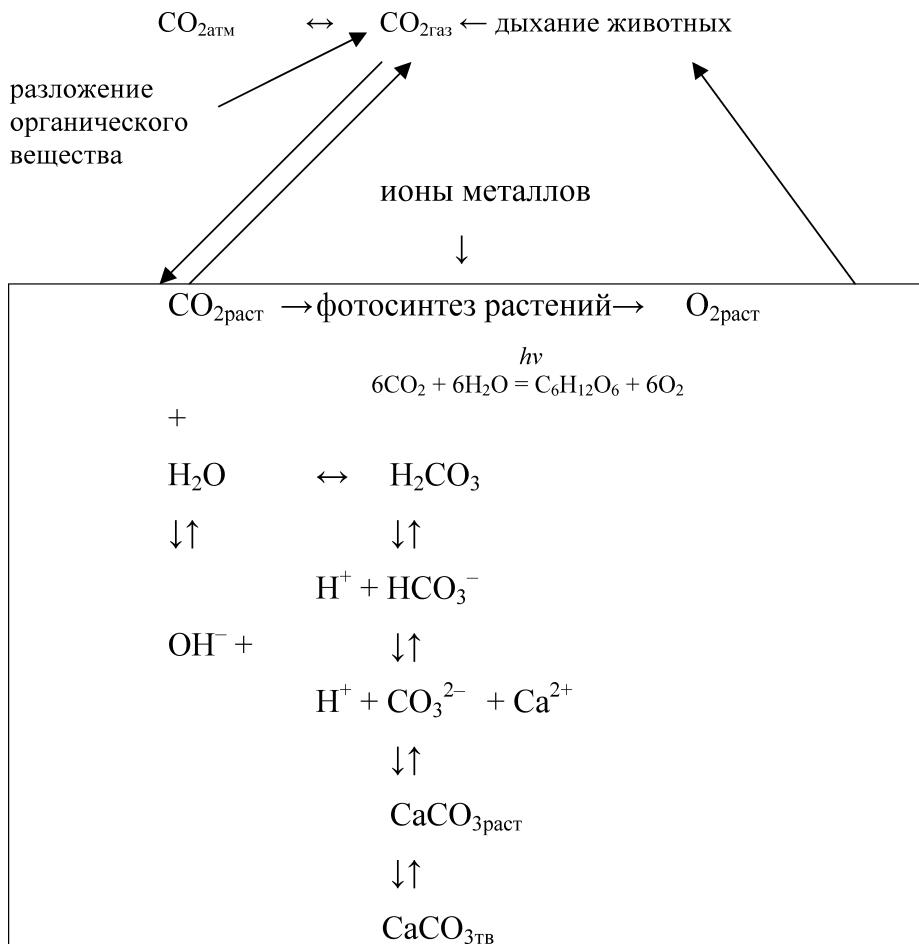
**Ключевые слова:** природные воды, карбонатная система, токсичность, ионы металлов, водные растения.

Для оценки в нормальных и экспериментальных условиях функционирования водных экосистем необходима аналитическая (индикаторная) система, с помощью которой можно было бы прямо или косвенно контролировать её экологическое состояние. Такой системой может служить карбонатная система природных вод (схема).

В большинстве случаев её состояние исследовали с целью объяснения процессов формирования химического состава природных вод или возможности получения оценки их агрессивности по отношению к материалам водохозяйственных комплексов [1]. Эти исследования позволили установить, что в поверхностных вод в большинстве случаев не HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> зависят от значения pH, а именно соотношение форм карбонатного равновесия определяет значение pH.

Из представленной схемы следует, что состояние растений при воздействии на них ионов металлов можно оценивать по изменению pH или концентрации растворенного O<sub>2</sub> в воде исследуемого тест-объекта, но в этом случае сложно контролировать вклад в карбонатную систему процессов разложения органического вещества, дыхания гидробионтов и межфазных процессов на границе воды и атмосферы. Для устранения влияния этих процессов, подобно вычитанию плотности раствора сравнения в фотометрии из плотности анализируемого раствора, состояние исследуемого тест-объекта следует сравнивать с состоянием фонового тест-объекта, не подверженного воздействию ионов металлов.

На практике представленная схема может быть реализована в условиях натурного моделирования тест-объектов методом изолированных объемов [2], что позволяет количественно определить буферную емкость тест-объектов по отношению к ионам металлов и их токсичность в виде коэффициента токсичности [3].



Принципиальная схема участия карбонатной системы природных вод в определении токсичности ионов металлов по отношению к водным растениям

Целью настоящих исследований является обоснование интервала значений pH, в котором карбонатная система природных вод отражает особенности фотосинтеза растений в нормальных и токсических условиях, а также изучение зависимости между pH и концентрацией растворенного  $\text{O}_2$  в широком диапазоне pH и концентрации  $\text{O}_2$ .

### Материалы и методы исследования

Исследования проводили на экспериментальном полигоне УкргНИИ экологических проблем, расположенному на канале Днепр-Донбасс. Фитопланктон (мелкие плавающие растения) культивировали в лотках объемом 40 м<sup>3</sup>, которые заполнялись днепровской водой. Концентрации главных ионов в воде при pH 7,8–8,2

колебались в пределах (мг/л):  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – 43–49;  $\text{Mg}^{2+}$  – 11–15;  $\text{Ca}^{2+}$  – 46–52;  $\text{Cl}^-$  – 27–35;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 77–90;  $\text{HCO}_3^-$  – 154–170. Высшую водную растительность — рдест отбирали из Орельковского водохранилища. В мезокосмах (полиэтиленовые мешки с алюминиевым каркасом) объемом 50 л, установленных в лотках, моделировали тест-объекты с известной биомассой растений. Рабочие растворы ионов металлов готовили из сульфатных или хлоридных солей с концентрацией 1,00 г/л. Мезокосмы готовили и заполняли водой и растениями вечером, а утром в них вводили растворы ионов металлов. Периодический контроль температуры, pH, концентрации растворенного  $\text{O}_2$  проводили с использованием переносных приборов из передвижной лаборатории "НИСА".

### **Анализ результатов исследований**

На рис. 1 показаны суточные колебания температуры, pH и концентрации растворенного  $\text{O}_2$  в воде четырех тест-объектов. В воде фонового тест-объекта без добавки Cd(II) амплитуда колебаний контролируемых показателей была максимальна. При введении 0,3 мг/л Cd(II) происходит нарушение процесса фотосинтеза растений, что приводит к понижению уровня колебаний pH и концентрации растворенного  $\text{O}_2$  по сравнению с этими колебаниями в воде фонового тест-объекта. Дальнейшее увеличение начальной концентрации в воде Cd(II) приводит к еще большему уменьшению амплитуды колебания pH и концентрации растворенного  $\text{O}_2$ , что указывает на токсическое действие Cd(II) по отношению к исследованным растениям.

В зависимости от начальной концентраций Cd(II) его токсические свойства проявляются в течение первых суток после введения ионов в воду исследуемого тест-объекта. Поэтому аналитические исследования проводили в течение 2–3 суток, а затем с помощью математической обработки полученных данных судили о токсичности введенных ионов металлов.

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что величины суточных колебаний pH и концентрации растворенного  $\text{O}_2$  в воде пропорциональные между собой во времени. Это говорит о том, что карбонатная система количественно отражает течение процесса фотосинтеза растений: максимальные значения pH соответствуют максимальным концентрациям в воде растворенного  $\text{O}_2$  и наоборот.

Зависимость pH от насыщения воды  $\text{O}_2$  неоднократно отмечалась в водоемах различного типа [4–6]. Отмечен её линейный характер в узких диапазонах pH, но границы этой зависимости не были установлены.

По нашим данным (таблица) линейная зависимость (коэффициент корреляции более 0,7) между pH и концентрацией растворенного  $\text{O}_2$  в воде (C, мг/л или % нас.) характерна для более широкого диапазона pH в воде тест-объектов, особенно если в их составе присутствует большая биомасса растений.

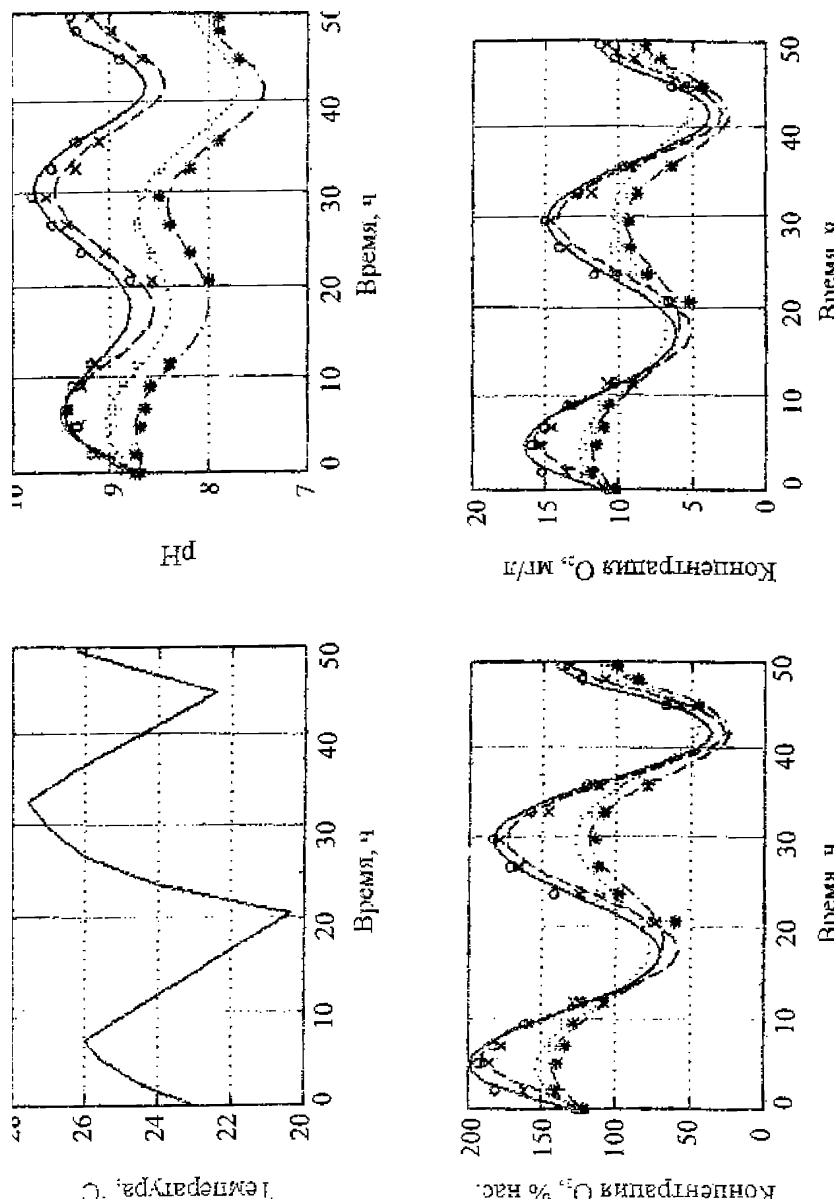


Рис. 1. Суточные колебания температуры, pH и концентрации растворенного  $O_2$  в воде тест-объекта "природная вода — рдест" при начальной концентрации  $Cd(II)$  (мг/л): о – 0; x – 0,3; + – 3,0; \* – 10,0

**Таблица  
Параметры зависимости pH от концентрации растворенного кислорода в воде исследуемых тест-объектов**

Состав тест-объекта	Номер тест-объекта	Введен Cd(II), мг/л	pH = pH <sub>0</sub> + k <sub>1</sub> C, (C - мг/л)				pH = pH <sub>0</sub> + k <sub>2</sub> C, (C - % нас.)			
			pH <sub>0</sub>	k <sub>1</sub>	S <sub>r</sub>	R <sup>2</sup>	pH <sub>0</sub>	k <sub>2</sub>	S <sub>r</sub>	R <sup>2</sup>
природная вода + ФП (66 мг/л)	1	0,0	9,37	0,075	0,35	0,866	9,42	0,0059	0,32	0,882
	2	0,3	9,10	0,078	0,15	0,971	9,11	0,0064	0,15	0,969
	3	3,0	8,38	0,124	0,27	0,909	8,40	0,0101	0,30	0,892
	4	10,0	8,22	0,130	0,18	0,957	8,23	0,0107	0,21	0,944
<b>Сумма*</b>			8,31	0,138	0,10	0,932	8,33	0,0113	0,11	0,926
природная вода + ФП (21 мг/л)	1	0,0	9,60	0,031	1,47	0,378	9,60	0,0026	1,35	0,406
	2	0,3	9,61	0,026	1,44	0,383	9,58	0,0024	0,15	0,463
	3	3,0	8,69	0,060	0,80	0,599	8,61	0,0057	0,53	0,748
	4	10,0	6,75	0,218	0,46	0,793	6,88	0,0171	0,44	0,804
<b>Сумма*</b>			7,85	0,148	0,29	0,668	7,96	0,0116	0,29	0,671
природная вода + ФП (2 мг/л)	1	0,0	7,35	0,138	0,97	0,524	7,67	0,0087	1,01	0,511
	2	0,3	7,54	0,114	1,08	0,486	7,77	0,0075	1,13	0,470
	3	3,0	8,46	-0,003	-23	-0,026	8,50	-0,0006	-6,3	-0,095
	4	10,0	7,57	0,083	0,82	0,591	7,74	0,0054	0,67	0,665
<b>Сумма*</b>			7,25	0,136	0,46	0,498	7,62	0,0081	0,52	0,452
природная вода + ФП (2 мг/л) + фит (4 г/л)	1	0,0	8,51	0,066	0,63	0,691	8,53	0,0054	0,57	0,722
	2	0,3	8,16	0,089	0,29	0,900	8,20	0,0071	0,27	0,913
	3	3,0	7,11	0,152	0,37	0,849	7,20	0,0119	0,35	0,862
	4	10,0	7,02	0,147	0,24	0,927	7,09	0,0115	0,27	0,910
<b>Сумма*</b>			7,33	0,145	0,20	0,795	7,41	0,0115	0,20	0,792

Примечание: \* — зависимость для суммы данных по четырем тест-объектам, ФП — фитопланктон.

Данные о значениях pH при различных концентрациях растворенного O<sub>2</sub> в воде исследованных тест-объектов с большой биомассой растений представлены на рис. 2. Анализ этих данных методом наименьших квадратов показал, что для днепровской воды с указанным минеральным составом существует линейная зависимость между pH и концентрацией растворенного O<sub>2</sub> в воде в широком диапазоне pH от 7 до 10,5. При этом концентрация растворенного O<sub>2</sub> в воде колеблется в пределах от значений близких к нулю до 16 мг/л или до 200 % насыщения.

Анализ величин свободного члена (pH<sub>o</sub>) и коэффициента пропорциональности (k) зависимости pH = pH<sub>o</sub> + k \* C показал, что с повышением величины pH<sub>o</sub> величина k уменьшается. Так, при биомассе растений 66 мг/л значение k<sub>1</sub> уменьшается почти в два раза от 0,130 до 0,075 при увеличении pH<sub>o</sub> от 8,22 до 9,37. Можно предположить, что при определенной величине pH<sub>o</sub> величина k будет близка к нулю, т. е. pH не будет зависеть от концентрации растворенного O<sub>2</sub> в воде.

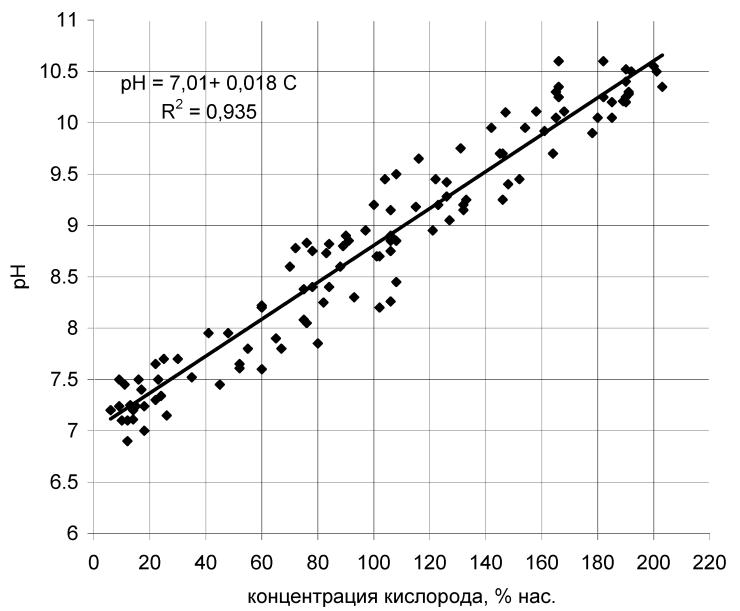
Для анализа зависимости pH<sub>o</sub> = f(k) были выбраны 49 пар величин pH<sub>o</sub> и k<sub>1</sub>, для которых концентрация растворенного O<sub>2</sub> в воде была выражена в мг/л (рис. 3 а), и 63 пары величин pH<sub>o</sub> и k<sub>2</sub>, для которых концентрация растворенного O<sub>2</sub> в воде была выражена в % насыщения (рис. 3 б). Для этих пар коэффициент корреляции был >0,7. Такие пары были выбраны из данных, полученных при обработке результатов исследования влияния ионов Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cr(III) и Cr(VI) на процессы фотосинтеза растений.

С помощью метода наименьших квадратов было показано, что зависимость между pH и концентрацией растворенного O<sub>2</sub> в воде нарушается при pH 10,17–10,20, т. е. при значениях pH близких к значению pK<sub>2</sub> = 10,33. Полученная экспериментально область отсутствия зависимости между pH и концентрацией растворенного O<sub>2</sub> в воде можно объяснить следующим образом.

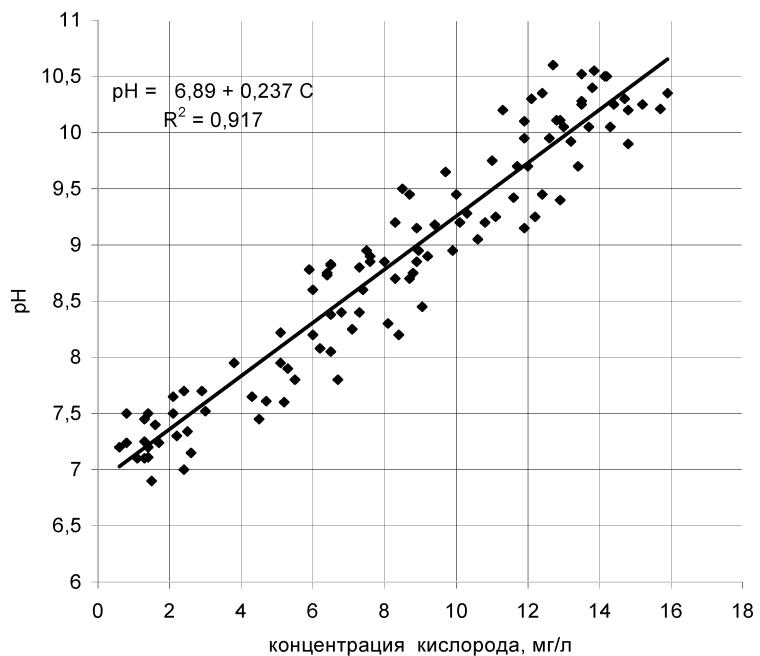
Для равновесия HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, обусловленного сопряженной парой, в растворе устанавливается pH, величину которого можно рассчитать по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [7]:

$$pH = pK_2 + \lg \frac{C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}.$$

В процессе фотосинтеза концентрация HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в воде уменьшается и pH раствора увеличивается. Увеличение pH будет происходить до тех пор, пока концентрации в воде HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> не сравняются. В этом случае pH воды будет стремиться к значению pK<sub>2</sub>. При таких значениях pH происходит образование CaCO<sub>3</sub> (см. рис. 1), что ведет к снижению концентрации CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в воде и тем самым карбонатная система препятствует дальнейшему увеличению pH. На практике pH природных поверхностных вод не превышает 10,0.



*a*



*б*

Рис. 2. Зависимость между pH и концентрацией растворенного  $O_2$  в воде исследованных тест-объектов: *а* — концентрация  $O_2$  в воде выражения в мг/л; *б* — в % насыщения

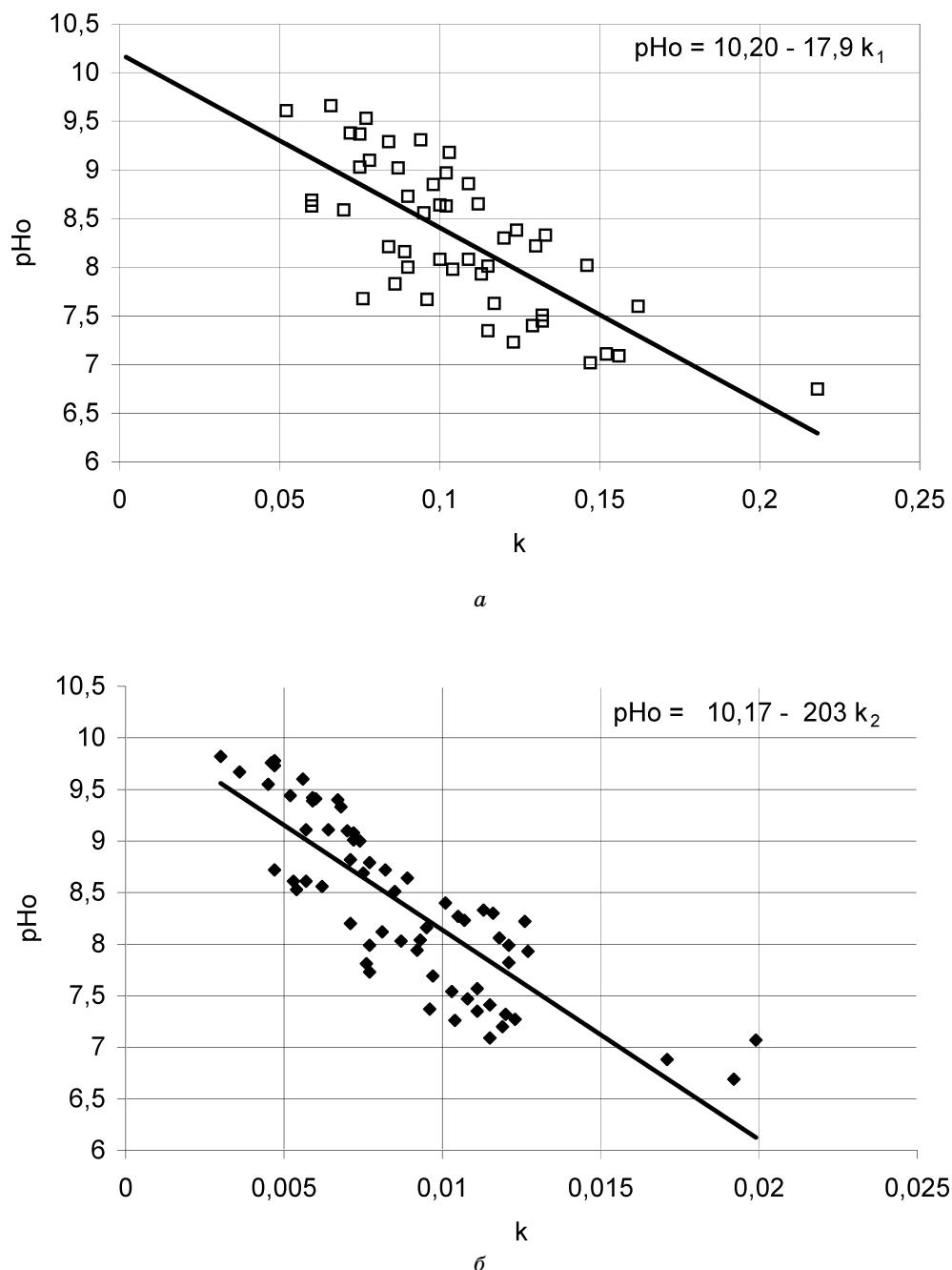


Рис. 3. Зависимость между свободным членом и коэффициентом пропорциональности в уравнении (3): *a* — концентрация  $O_2$  в воде выражения в мг/л; *б* — в % насыщения

Проверка взаимной зависимости между  $pH_o$  и  $k$  путем подтверждения статистической значимости отличия найденных значений коэффициентов корреляции от нуля показала наличие линейной связи. В наших условиях коэффициент корреляции между  $pH_o$  и  $k_1$  равен 0,74 ( $r_1$ ), а между  $pH_o$  и  $k_2$  0,83( $r_2$ ). Границные значения  $r$  для проверки статистической значимости коэффициентов корреляции пары  $pH_o$  и  $k_1$  при  $P = 0,95$  и  $n = 49$ , пары  $pH_o$  и  $k_2$  при  $P = 0,95$  и  $n = 63$  соответственно равны 0,28 и 0,25 [9]. В рассмотренных случаях  $|r| > r(P, f)$ , что означает наличие линейной связи между  $pH_o$  и  $k$  [8].

Проверка по  $t$  — распределению статистически значимого различия для коэффициентов корреляции  $r_1$  и  $r_2$ , соответственно при  $m_1 = 49$  и  $m_2 = 63$  показала, что между  $pH_o$  и  $k_1$ ,  $pH_o$  и  $k_2$  существует одинаковая степень связи, так как значение  $t_r = 1,37$  меньше табличного значения  $t$  ( $P = 0,95$ ,  $f = 108$ ) равно 1,98 [8].

## **Выводы**

Использование карбонатной системы в качестве индикаторной для оценки экологического состояния тест-объектов ограничено нижним пределом  $pH = 7$ , при котором концентрация растворенного  $O_2$  близка к нулю, и верхним пределом  $pH = 10$ , при котором нарушается связь между  $pH$  и концентрацией растворенного  $O_2$  в воде.

## **Литература**

1. Матвеева Н. П. Системы химических равновесий в природных водах и методы их расчета // Гидрохимические материалы. — 1989. — Т. 105. — С. 48–68.
2. Зилов Е. А., Стом Д. И. Использование мезокосмов для моделирования водных экосистем // Биол. науки. — 1989. — № 2. — С. 101–109.
3. Васюков А. Е. Использование электрохимических методов для оценки влияния ионов металлов на функциональные характеристики фитоценоза поверхностных вод // Журн. анализ. химии. — 2001. — Т. 56, № 5. — С. 527–535.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разложения / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. — М.: Вышш. шк. — 2002. — 351 с.
5. Цветкова Л. И., Колина Г. И. Гидрохимический показатель состояния трофности водоема // Мат-лы XXVIII Всес. гидрохим. сов. Ч. 1. — Л.: Гидрометеоиздат. — 1987. — С. 181–182.
6. Савенко В. С. Кислотно-основное равновесие при фотосинтезе в водной среде // Гидробиол. журн. — 1981. — Т. 17, № 6. — С. 100–106.
7. Эйнор Л. О. Особенности формирования кислородного режима и pH природной воды под влиянием погруженной растительности в условиях Иваньковского водохранилища // Водные ресурсы. — 1984. — № 2. — С. 122–131.
8. Дреффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир. — 1969. — 205 с.

**О. С. Васюков, Л. Ф. Дегтярьова, Г. В. Ипаті**

Український науково-дослідний інститут екологічних проблем,  
вул. Бакулина, 6, Харків, 61166, Україна

## **МОЖЛИВОСТІ КАРБОНАТНОЇ СИСТЕМИ ПРИРОДНИХ ВОД ПРИ ОЦІНЦІ ТОКСИЧНОСТІ ІОНІВ МЕТАЛІВ ДО ВОДНИХ РОСЛИН**

### **Резюме**

Для карбонатної системи природних вод встановлені межі зміни pH, в яких можна встановити токсичність іонів металів до водних рослин. Показано наявність складної залежності між значенням pH та концентрацією розчиненого кисню у воді, яка порушується при pH більше 10.

**Ключові слова:** природні води, карбонатна система, токсичність, іони металів, водні рослини.

**O. Ye. Vasyukov, L. F. Degtyaryova, G. V. Ipati**

Ukrainian Scientific and Research Institute of Ecological Problems  
6 Bakulina str., 61166 Kharkiv Ukraine

## **CAPACITY OF NATURAL WATER CARBONATE SYSTEM FOR EVALUATION OF METAL IONS TOXICITY FOR WATER PLANTS**

### **Summary**

Limits of pH variations for carbonate system of natural waters within which it is possible to define metal ions toxicity for water plants are determined. The presence of complex dependence between pH value and dissolved oxygen concentration is shown. This dependence is broken under pH>10.

**Keywords:** natural waters, carbonate system, toxicity, metal ions, water plants.

УДК 541.138

**А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова, В. П. Петросян**

Одесская национальная академия пищевых технологий,  
кафедра неорганической и общей химии  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Ti-Zn

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

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

Цель работы — установление влияния термодинамических факторов (энтропии образования никеля, титана и неодима, энталпии образования NiO, TiO<sub>2</sub> и ZnO и их энергии Гиббса) на электрокатализическую активность тройных дисперсных сплавов никель-титан-цинк в процессе электро восстановления кислорода.

Сплавы Ni-Ti-Zn были получены по методике [1]. Введение титана в тройной сплав стабилизирует кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи титана в его кристаллической решетке больше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетки никеля [2]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, а титан и цинк — гексагональную (ГЕК). Вследствие этого цинк и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности. Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных процентов, а цинк — в гораздо большем интервале концентраций: до 0,3265 мольных % [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 массовых %), а содержание цинка варьировали от 5 до 35 масс. %.

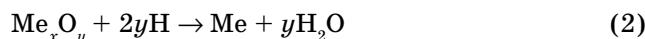
Сплавы никель — титан — цинк, используемые в качестве катализаторов электро-восстановления кислорода, исследованы методом супензионного кислородного полуэлемента [4]. Опыты проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора

в ячейке составлял 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивался магнитной мешалкой. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см<sup>2</sup>, электродом сравнения — окисно-рутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03 В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрохимическую активность этих сплавов (табл. 1).

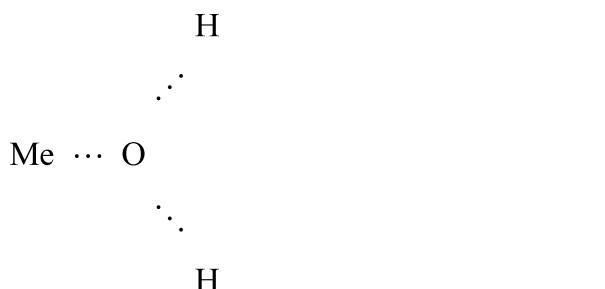
Таблица 1  
**Электрохимическая активность тройных сплавов Ni-Ti-Zn**  
**в зависимости от содержания цинка**

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание цинка в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, А·10 <sup>6</sup>	220	330	240	130	90	80

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [5]. Процесс катализа реакции:  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$  на поверхности металла можно рассматривать в общем случае следующим образом:



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



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

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

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки, а нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации и эВ	Электротри-цательность по Полингу	Работа выхода эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,079	7,635	1,8	4,50
Ti	ГЕК	0,295	0,080	6,820	1,5	3,95
Zn	ГЕК	0,266	0,083	9,394	1,6	4,24

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

Среди металлов, входящих в состав сплава, цинк имеет наибольшую стандартную энтропию образования [4]:

$$S_f^{\circ}(Ni) = 29,86, S_f^{\circ}(Ti) = 30,66, S_f^{\circ}(Zn) = 41,59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Из-за чего при добавлении цинка в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие этого тройная система становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  химических реакций (1) и (2):



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



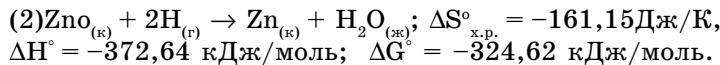
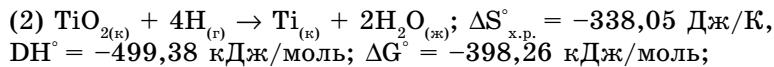
$$\Delta G^\circ = -887,73 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G^\circ = -319,02 \text{ кДж/моль};$$



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

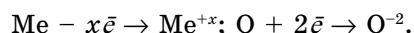


Из приведенных данных следует, что энтропийный фактор способствует реакции (1) с участием Ni и Zn (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае никеля и незначительно больше в случае цинка). По изменению энтропии реакция (2) наиболее благоприятна с участием Zn и Ni.

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

Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что энталпийный фактор вносит больший вклад в пользу образования оксида титана (наименьшее значение энергии Гиббса в реакциях (1) в случае  $\text{TiO}_2$ ). Но в реакциях (2) энтропийный фактор не благоприятствуют образованию титана из его оксида, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наибольшее значение  $\Delta G^{\circ}$  реакции образования Ti). По изменению  $\Delta G^{\circ}$  в реакциях (2) наиболее термодинамически возможна реакция с участием никеля. Что касается реакций (1) с участием цинка, изменение  $\Delta G^{\circ}$  показывает, что она менее термодинамически возможна, чем в случае титана, но более вероятна, чем в случае никеля. Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при небольших концентрациях цинка, так как реакция (2) наименее термодинамически возможна с участием цинка, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

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



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

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



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

Таким образом, с увеличением содержания цинка в тройном сплаве (при постоянной концентрации титана) энталпийный фактор способствует ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2). Энтропийный фактор замедляет реакции (1), но ускоряет реакцию(2) при увеличении концентрации цинка в сплаве, но его вклад менее существенный в реакции (2), о чем свидетельствуют значения энергии Гиббса. Электронный фактор тормозит протекание реакции (1) и (2). В результате этого максимальное значение электрокатализической активности сплава достигается при небольшой концентрации цинка, равной 10 масс.%.

### **Литература**

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

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

Одеська національна академія харчових технологій,  
кафедра неорганічної та загальної хімії  
вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039, e-mail: andran@te.net.ua

### **ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Ti-Zn**

#### **Резюме**

Показано вплив енталпійного, ентропійного факторів, зміни енергії Гіббса, а також електронної будові Ni, Ti і Zn на електрокатаалітичу активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Ti-Zn. Встановлено, що наявність максимуму електрокатаалітичної активності сплавів Ni-Ti-Zn при зміні вмісту цинку зумовлене протилежною дією енталпійного, ентропійного та електронного чинників.

**Ключові слова:** сплави Ni-Ti-Zn, електрокатаалітична активність, енталпійний чинник, ентропійний чинник, енергія Гіббса, електронний чинник.

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

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

**EFFECT OF THE THERMODYNAMIC FACTORS ON THE  
ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED  
Ni-Ti-Zn ALLOYS**

**Summary**

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

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

УДК 577.152.1:577.114.4/.7

С. С. Декина<sup>1</sup>, О. В. Осейчук<sup>1,2</sup>, И. И. Романовская<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, лаборатория физико-химических основ биотехнологии, отдел мед. химии, Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080<sup>2</sup> Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра фармацевтической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПЕРОКСИДАЗЫ В КАРРАГИНАН ИЗ ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДОРОСЛИ *Phyllophora nervosa*

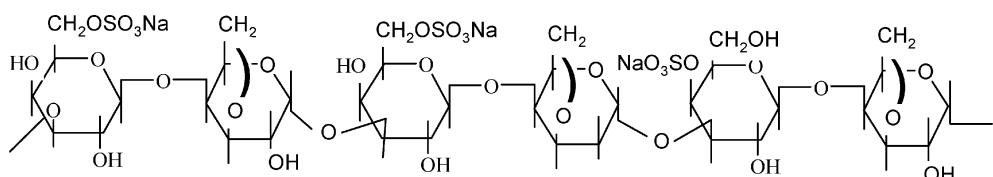
Впервые осуществлена иммобилизация пероксидазы в каррагинан из черноморской водоросли *Phyllophora nervosa* с целью получения активного биокатализатора в реакциях окисления фенола.

Подобраны оптимальные условия включения пероксидазы: концентрация каррагинана 5 %, упрочняющего агента — хлорида кальция 20 %, массовое соотношение фермента: носитель 0,6 мг/г при пероксидазной активности 1 Ед./мг, температура 0–4 °C, время упрочнения гранул 1 ч.

Изучены свойства иммобилизованного фермента: pH-профиль 3,0–9,0, температурный оптимум 40 °C. Показана возможность многократного использования полученного биокатализатора (до 5 раз) со степенью трансформации фенола более 50 % от max, в присутствии окислителя — пероксида водорода; препарат стабилен при хранении на протяжении 6 мес.

**Ключевые слова:** каррагинан, пероксидаза, иммобилизация, биокатализатор, фенол, окисление.

Ферментные препараты, благодаря своим уникальным катализитическим свойствам, являются объектами как фундаментальных лабораторных исследований, так и ряда отраслей промышленности. Актуальной проблемой является разработка методов иммобилизации ферментов на различных носителях, поиск которых продолжается. Представляющим интерес носителем является полисахарид, выделенный из черноморской водоросли *Phyllophora nervosa*, относящийся по своей структуре и физико-химическим свойствам к каррагинанам [1]:



Каррагинаны — сульфатированные полисахариды красных морских водорослей, состоящие из повторяющихся дисахаридных звеньев.

ев D — галактозы, соединенных регулярно чередующимися  $\beta-(1 \rightarrow 4)$  и  $\alpha-(1 \rightarrow 3)$  — гликозидными связями. Различные типы каррагинанов находят широкое применение в пищевой [2,3], фармацевтической промышленности [4], медицине [5], биотехнологии [6,7] благодаря своей нетоксичности, разносторонней биологической активности, термообратимым и гелеобразующим свойствам [8,9].

В связи с этим представлялось интересным изучить иммобилизацию в каррагинан из черноморских водорослей *Phyllophora nervosa* пероксидазы, выделенной из корней хрена.

Пероксидаза (КФ 1.11.1.7) относится к гемсодержащим гликопротеинам, катализирующими реакции пероксидазного и оксидазного окисления субстратов; характеризуется высокой специфичностью по отношению к субстрату — акцептору водорода, каковым является пероксид водорода, и низкой специфичностью относительно субстрата — донора водорода. Число таких субстратов велико, среди них такие фенольные соединения, как нафтолы, 4-гидроксидафенил, гидрохинон, гваякол, ароматические амины и др.[10].

Цель настоящей работы — иммобилизация ферментного препарата пероксидазы в каррагинан из *Phyllophora nervosa*, получение активного биокатализатора в реакции окисления фенола.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовали пероксидазу хрена (ПОХ), выделенную по модифицированному нами методу Баха [11]. В выделенном препарате пероксидазы определяли спектральный показатель чистоты ( $RZ = A_{403}/A_{278} = 1,0$ ) и активность по пирогаллулу (100 Ед/мг препарата).

Для иммобилизации фермента использовали каррагинан из *Phyllophora nervosa*, предоставленный с.н.с. ГП Одесского центра ЮГНИРО, к. х. н. Р.Ф. Замбриборщом.

Иммобилизацию пероксидазы в каррагинановый гель проводили аналогично методике [12]. Каррагинан (0,5 г) растворяли в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при температуре 70–80 °C, затем температуру понижали до 40–42 °C, при перемешивании вносили раствор пероксидазы с активностью 1 Ед/мг. Смесь продавливали через шприц в водный раствор 20 % CaCl<sub>2</sub> при температуре 0–4 °C для получения сферических гранул, которые упрочняли в течение 1 ч.

Концентрацию пероксидазы и пероксида водорода определяли спектрофотометрически (СФ-46), используя молярные коэффициенты поглощения  $\varepsilon$  102000 моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 403 нм и  $\varepsilon$  72,4 моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 230 нм, соответственно [13].

Пероксидазную активность определяли при 20°C в 0,01 моль/дм<sup>3</sup> фосфатном буфере pH 6,0 объемом 0,6 см<sup>3</sup>, добавляя 0,8 см<sup>3</sup> раствора фермента, 0,8 см<sup>3</sup> 10 %-ного водного раствора пирогаллола и 0,6 см<sup>3</sup> 2 %-ного раствора пероксида водорода. Через 1 мин определяли количество образовавшегося пурпурогаллина, используя  $\varepsilon$  2470 моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при  $\lambda$  429 нм [14]. За единицу активности при-

нимали такое количество фермента, которое катализировало образование 1 мг пурпурогаллина за 20 с. при 20°C.

Концентрацию субстрата (фенола) определяли 4-аминоантипириновым методом [15].

Зависимость активности от pH инкубационной среды реакции окисления фенола пероксидазой, изучали в диапазоне значений pH 3,0–10,0 с использованием соответствующих буферных растворов; зависимость от температуры — в интервале 10–60 °C при pH 7,0 и концентрациях фенола и пероксида водорода 1,0 ммоль/дм<sup>3</sup>.

## Результаты и обсуждение

Учитывая, что активность иммобилизованных ферментов зависит от условий иммобилизации и протекания реакции, нами было изучено влияние массового соотношения фермент:носитель, концентрации матрицы, а также свойства иммобилизованного препарата в сравнении с нативным: зависимость от pH- и температуры среды, возможность многократного использования и стабильность при хранении.

Иммобилизация пероксидазы в каррагинан осуществляется за счет ионного взаимодействия сульфатных групп каррагинана с заряженными группами белка [16].

В ходе эксперимента определили, что прочные гранулы правильной сферической формы, диаметром 2,5 мм образуются при использовании 5 %-ного водного раствора каррагинана и 20 %-ного водного раствора CaCl<sub>2</sub>.

Иммобилизованный препарат пероксидазы (94,6 % сохранения активности) использовали для трансформации фенола в присутствии окислителя — пероксида водорода. Установлено, что максимальная степень конверсии фенола наблюдалась при соотношении фенол:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1, фермент:носитель 0,6 мг/ г, при активности ПОХ 1 Ед/мг и достигала 76,0 % при pH 7,0, температуре 20 °C и времени инкубации 30 мин (табл. 1).

Следует отметить значительное расширение pH- и термопрофиля (рис.1) иммобилизованного фермента, по сравнению с нативным, что свидетельствует о стабилизации иммобилизованной ПОХ.

При окислении исследуемого субстрата пероксидазой нами отмечено образование в гранулах полимерного продукта темно-коричневого цвета, нерастворимого в воде, диэтиловом эфире, спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле, плохо растворимого при нагревании в диметилформамиде и диметилсульфоксиде и обугливающегося при температуре 240–260 °C. Данные ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии позволили предположить образование полиоксифенилена. Существенной особенностью протекания процесса является легкое извлечение гранул из реакционной смеси.

Иммобилизованная в каррагинан пероксидаза может многократно (до 5 раз) использоваться в реакциях окисления фенола со степенью его конверсии более 50 % от максимальной. (табл. 2).

Таблица 1

**Влияние массового соотношения пероксидаза : каррагинан на степень конверсии фенола**

Количество ПОХ, мг/г носителя	Степень трансформации фенола, %
0,05	32,6
0,1	49,3
0,2	69,9
0,4	70,4
0,6	76,0
0,8	76,0

\* —  $[A_{\text{пox}}] = 1,0 \text{ Ед/мг}; [C_6H_5OH] : [H_2O_2] = 1:1; t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}; \text{pH } 7,0; \tau = 30 \text{ мин.}$

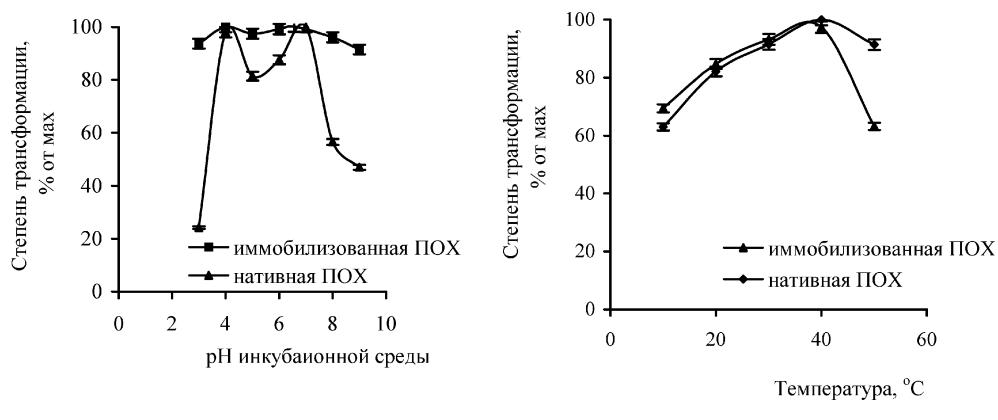


Рис. 1 Зависимость степени трансформации фенола нативной и иммобилизованной пероксидазой от рН (а) и температуры (б) инкубационной среды  
( $A_{\text{пox}} = 1 \text{ Ед/мг}, [C_6H_5OH]:[H_2O_2] = 1:1, \text{pH } 7,0, \tau = 30 \text{ мин.}$ )

Полученный иммобилизованный препарат пероксидазы не изменил своей активности на протяжении 6 мес. хранения при  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, впервые была осуществлена иммобилизация пероксидазы в гранулы каррагинана из *Phyllophora nervosa*; получен высокоактивный, стабильный при хранении и многократном использовании биокатализатор для удаления фенола из растворов.

Таблица 2

**Многократность использования иммобилизованной ПОХ при окислении фенола \***

Число циклов	Степень трансформации фенола	
	%	% от макс.
1	76,0±0,8	100,0
2	65,0±0,7	85,6
3	57,4±0,8	75,6
4	48,1±1,1	63,3
5	41,2±1,0	54,2
6	34,1±1,1	44,9

\* —  $[A_{\text{пox}}] = 1,0 \text{ Ед/мг}$ ;  $[C_6H_5OH] : [H_2O_2] = 1 : 1$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH } 7,0$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$ .

### Литература

- Усов А. И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия раст. сырья. — 2001. — № 2. — С. 7–20.
- Mondal K., Roy J.  $\kappa$ -Carrageenan as a carrier in affinity precipitation of yeast alcohol dehydrogenase // Protein Expression and Purification. — 2003. — 32. — P. 151–160.
- Roy J., Gupta M. N.  $\kappa$ -Carrageenan as a new smart macroaffinity ligand for the purification of pullulanase. // Journal of Chromatography A. — 2003. — 998. — P. 108–113.
- Park S. Y., Lee B. I., Jung S. T. et al. Biopolymer composite films based on  $\kappa$ -carrageenan and chitosan. // Materials Research Bulletin. — 2001. — 36. — P. 108–113.
- Bonferroni M. C., Chetoni P., Giunchedi P. et al. Carrageenan — gelatin mucoadhesive systems for ion-exchange based ophthalmic delivery: in vitro and preliminary in vivo studies. // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. — 2004. — 57. — P. 465–472.
- Cha D. S., Choi J. H., Manjeet S. C. et al. Antimicrobial films based on Na-alginate and  $\kappa$ -carrageenan // Lebensm.–Wiss.u.–Technol. — 2002. — 35. — P. 715–719.
- Belyaeva E., Valle P., Poncelet D. Immobilization of  $\alpha$ -chymotrypsin in  $\kappa$ -carrageenan beads prepared with static mixer. // Enzyme and Microbial Technology. — 2004. — 34. — P. 511–519.
- Барabanova A. O., Ермак И. М., Глазунов В. П. и др. Сравнительная характеристика каррагинанов, выделенных из вегетативной и репродуктивной форм водоросли *Tichocarpus crinitus* (Gmel.) Rupr / (Rhodophyta, Tichocarpaceae). // Биохимия. — 2005. — 70, № 3. — С. 430–437.
- Yermak I. M., Chotimchenko Y. S. Chemical Properties, Biological Activities and Applications of Carrageenan from Red Algae. // Recent Advances in Marine Biotechnology. — V. 9. — 2003. — P. 207–255.
- Wagner M., Nicell J. A. Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide. // Water Research. — 2002. — 36. — P. 4041–4052.
- Давиденко Т. И., Романовская И. И., Осейчук О. В. и др. Окисление хлорфенолов с использованием пероксидазы хрена // Химия и технология воды. — 2004. — 26, № 6. — С. 114–119.
- Давиденко Т. И., Бондаренко Г. И. Восстановление нитрозамещенных соединений нативными и иммобилизованными клетками *Escherichia coli* // Прикл. биохим. и микробиол. — 2004. — 36, № 1. — С. 74–79.
- Метелица Д. И., Савенкова М. И., Купченко В. П. Оптимизация использования пероксидазы хрена и ее антител в иммуноферментном анализе // Прикл. биохим. и микробиол. — 1987. — 23, № 1. — С. 116–124.

## *Иммобилизация пероксидазы в каррагинан из водоросли *Phyllophora nervosa**

14. Михлин Д. М. Биологическое окисление. — М.: Изд-во Акад. наук СССР. — 1956. — 442 с.
15. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Химия. — 1975. — 360 с.
16. Дон Р. Н., Губернаторов В. А., Ядковская С. Э. Стабилизирующие системы марки T-Gel завоевывают рынок // Мясная индустрия. — 2002. — № 9. — С. 27–28.

**С. С. Декіна<sup>1</sup>, О. В. Осейчук<sup>1,2</sup>, І. І. Романовська<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
лабораторія фізико-хімічних основ біотехнології, відділ мед. хімії,  
Люстдорфська дор., 86, Одеса, 65080

<sup>2</sup>Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
кафедра фармацевтичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

### **ІММОБІЛІЗАЦІЯ ПЕРОКСИДАЗИ В КАРАГІНАН З ЧОРНОМОРСЬКОЇ ВОДОРОСЛІ *Phyllophora nervosa***

#### **Резюме**

Вперше здійснено іммобілізацію пероксидази у каррагінан з чорноморської водорості *Phyllophora nervosa* з метою отримання активного біокаталізатора в реакціях окислення фенолу.

Підібрані оптимальні умови включення пероксидази: концентрація каррагінана 5 %, зміцнюючого агента — хлорида кальція 20 %, масове співвідношення фермент: носій 0,6 мг/г при пероксидазній активності 1 Од/мг, температура 0–4 °C, час зміцнення гранул 1 год.

Вивчені властивості іммобілізованого фермента: pH-профіль 3,0–9,0, температурний оптимум 40 °C. Показана можливість багаторазового застосування отриманого біокаталізатора (до 5 разів) зі ступенем трансформації фенола більш за 50 % від max, в присутності окисника - пероксида водню; препарат стабільний при зберіганні впродовж 6 міс.

**Ключові слова:** каррагінан, пероксидаза, іммобілізація, біокаталізатор, фенол, окислення.

**S. S. Dekina<sup>1</sup>, O. V. Oseychuk<sup>1,2</sup>, I. I. Romanovskaya<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>The A.V. Bogatsky's Physico-chemical institute, NAS of Ukraine, Odessa.  
Luystdorfskaya dor., 86, Odessa, 65080

<sup>2</sup>Odessa National University of I. I. Mechnikov  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

### **IMMOBILIZATION OF PEROXIDASE IN CARRAGEENAN FROM THE BLACK SEA ALGA *Phyllophora nervosa***

#### **Summary**

The peroxidase immobilization in carrageenan from the Black Sea alga, *Phyllophora nervosa*, was carried out for the first time, with the aim of obtaining of biocatalyst, active in phenol oxidation reactions.

The optimal conditions of peroxidase entrapment were selected: concentration of carrageenan 5 % and calcium chloride, as curing agent, 20 %, respectively; mass ratio of enzyme support 0,6 mg/g at peroxidase activity 1 U/mg; temperature — 0–4 °C; time of beads curing — 1 h.

The properties of immobilized enzyme were studied: pH profile 3,0–10,0, temperature optimum 40 °C. The possibility of repeated usage of the biocatalyst obtained (up to 5 times) with phenol transformation degree more 50 % from the maximal, was shown; in the presence of oxidant — hydrogen peroxide, the preparation is stable during the 6 months of storage.

**Keywords:** carrageenan, peroxidase, immobilization, biocatalyst, phenol, oxidation.

УДК 541.183:622.765

**Л. О. Сінькова, Ю. Ф. Сіньков**

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

Одеський державний аграрний університет,  
кафедра неорганічної та органічної хімії,  
вул. Канатна, 99, Одеса, 65101, Україна

## **ФЛОТАЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА(ІІІ) ТА КАДМІЮ**

Встановлена принципова можливість застосування методу флотації для розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію за допомогою лаурату калію. Визначені оптимальні умови здійснення процесу селективного виділення іонів із бінарних розчинів: значення pH = 3–5; концентрація збирача (50–75)% від стехіометрично необхідної для повного зв'язування іонів заліза(ІІІ) та кадмію; час флотаційної обробки розчинів 6 хв.

При подальшій зміні значення pH розчинів в лужну область з них можуть бути виділені іони кадмію.

**Ключові слова:** залізо(ІІІ), кадмій, флотація, розділення.

В останні роки приділяється велика увага застосуванню методу флотації для виділення із водних розчинів істинно- та колоїдно-розвинених речовин [1–3]. Можливості методу поширяються в зв'язку з його використанням і для розділення компонентів розчинів, але кількість робіт в цьому напрямку обмежена. Okрім досліджень, наведених в роботі [4], можна привести також відомості про флотаційне розділення оксоаніонів ренію та молібдену [5].

Дана робота є продовженням досліджень, викладених в роботі [4] та містить результати дослідів по вивченню можливості флотаційного розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію за допомогою лаурату калію. З необхідністю вирішення задачі розділення іонів приходиться зустрічатися в практиці утилізації стічних вод та при обробці концентратів [6, 7].

Об'єктами досліджень були бінарні розчини хлоридів заліза(ІІІ) та кадмію, що містили  $(20 \div 1000)$  та  $(20 \div 100)$  мг відповідного металу в літрі, що відповідає кількості вищезазначених іонів в стічних водах промислових підприємств [8].

В якості збирача використовували 0,4 %-ний водний розчин лаурату калію з концентрацією, яка була меншою величини його ККМ, і який отримували за відомою методикою [8]. Експеримент проводився за методикою, що наведена у роботі [4].

Ефективність процесу флотаційного розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію оцінювали за кількістю заліза в пінному продукті (P)

(у відсотках до сумарної кількості в ньому заліза та кадмію) та за величиною фактора розділення ( $F$ ) [10]:

$$F = \frac{C_n(Fe)}{C_n(Cd)} : \frac{C_p(Fe)}{C_p(Cd)},$$

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

Отримані результати, частина яких наведена на рис. 1–3 та в табл. 1–3 дозволяють зробити висновок, що метод флотації можна використовувати для флотаційного розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію.

Для кожного з виділяемих іонів існують певні значення pH, при яких ступінь їх флотаційного виділення максимальна (рис. 1). Найбільш повне виділення іонів заліза(ІІІ) (92–96 %) має місце із розчинів з pH = 3–5, а іонів кадмію із розчинів з pH = 7. Тому і флотаційне розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію можливе теж в певній області pH розчинів, що їх містять, а саме при pH = 3–5.

Найбільша різниця в ступенях флотаційного виділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію, що відповідає максимальному значенню фактора їх розділення ( $F = 58,8$ ) та кількості заліза в пінному продукті ( $P = 76,8\%$ ) спостерігається при pH = 4 (табл. 1).

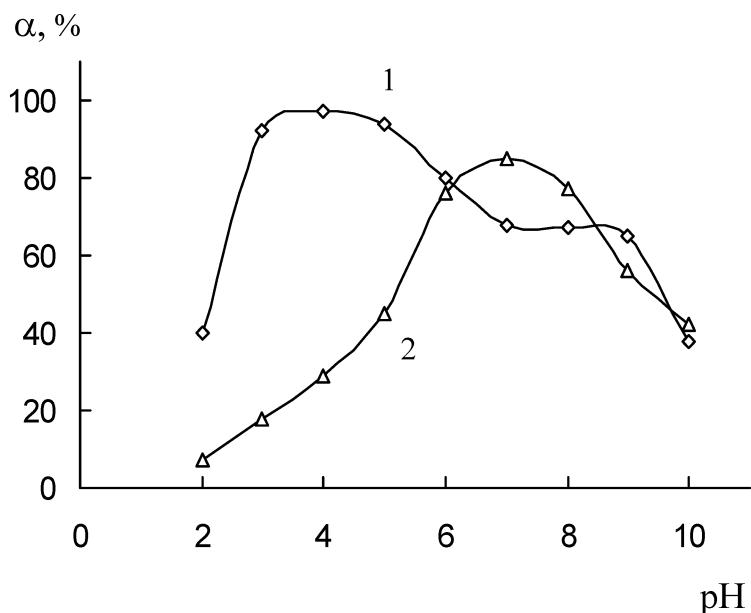


Рис. 1. Вплив концентрації іонів водню (pH) на ступінь флотаційного виділення ( $\alpha$ ) іонів заліза(ІІІ) (1) та кадмію (2) із бінарних розчинів за допомогою лаурату калію

Таблиця 1

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

Значення pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10
F	21,5	52,4	58,8	19,1	1,3	0,4	0,6	1,5	0,9
P, %	93,0	83,6	76,8	67,6	51,3	44,4	46,5	53,7	47,5

Зменшення ступеня флотаційного виділення іонів при зміні значення pH в обидві сторони від оптимальних можна пояснити розкладанням відповідних сублатів, яке приводить до утворення вільної лауринової кислоти в середовищах з високою концентрацією іонів водню та основних солей та гідроксиду з флотаційною активністю меншою ніж у лауратів відповідних металів у середовищах з меншою концентрацією іонів водню. Аналіз літературних даних дозволяє зробити висновок, що флотаційне виділення заліза із розчинів має місце у вигляді іонів  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  [11].

На ефективність процесу флотаційного розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію впливає і витрата збирача. На рис. 2 наведені результати дослідів по селективному виділенню іонів заліза(ІІІ) та кадмію із бінарних розчинів з pH = 3.

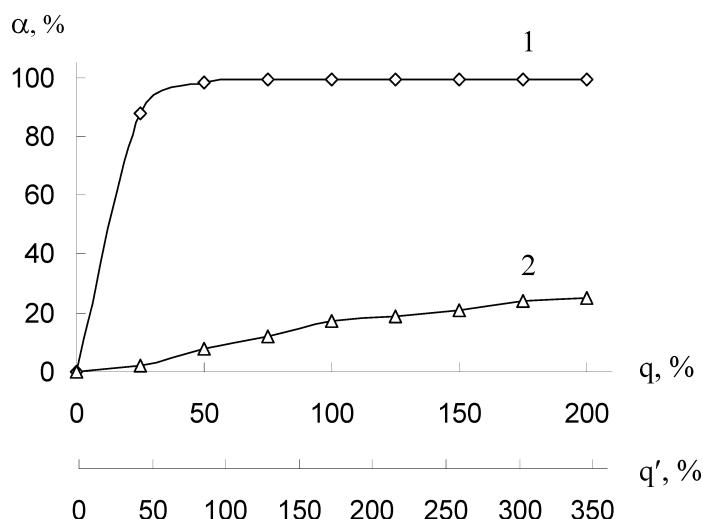


Рис. 2. Вплив концентрації лаурату калію (q) на ступінь флотаційного виділення ( $\alpha$ ) іонів заліза(ІІІ) (1) та кадмію (2) із бінарних розчинів з pH = 3  
 q — концентрація лаурату калію, % від стехіометрично необхідної для зв'язування іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$ ;  
 q' — концентрація лаурату калію, % від стехіометрично необхідної для зв'язування іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Найбільш оптимальні умови для флотаційного розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію досягаються при додаванні до бінарних розчинів хлоридів відповідних металів лаурату калію в кількості, яка дорівнює 50–75 % від стехіометрично необхідної для зв'язування обох іонів (табл. 2).

Цій кількості збирача відповідає значна кількість заліза в пінному продукті (92,5–89,2 %) та максимальне значення фактору розділення (563,5–726,0).

Витрата збирача теж підтверджує той факт, що флотаційне виділення іонів заліза із розчинів відбувається у вигляді іонів  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , які утворюють з лауратом калію основну соль  $\text{Fe}(\text{OH})_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]$ .

Таблиця 2  
**Вплив витрати лаурату калію (q) на фактор розділення (F) іонів заліза(ІІІ) та кадмію, а також на кількість (P) заліза в пінному продукті**

q, %	25	50	75	100	125	150	175	200
F	176,0	563,5	726,0	483,3	422,1	372,4	313,5	297,0
P, %	95,7	92,5	89,2	85,4	83,9	82,5	80,5	79,8

Найбільша різниця в ступенях виділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію спостерігається при часі флотаційної обробки бінарних розчинів в інтервалі 2–8 хвилин (рис. 3).

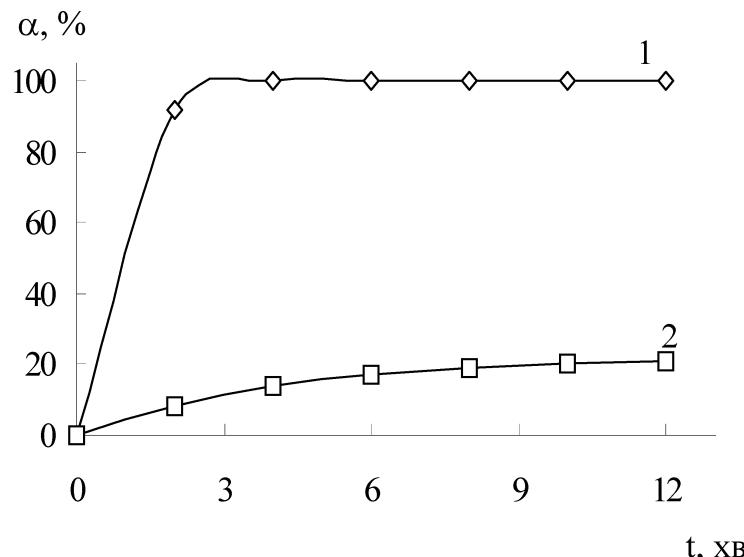


Рис. 3. Вплив часу флотації (t) на ступінь флотаційного виділення ( $\alpha$ ) іонів заліза(ІІІ) (1) та кадмію (2) із бінарних розчинів за допомогою лаурату калію

### Флотаційне розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію

Фактор розділення при цьому дорівнює  $(563,5 \div \infty)$ , а кількість заліза в пінному продукті складає  $(92,5 \div 89,3\%)$  (табл. 3).

Таблиця 3

#### **Вплив часу флотаційної обробки розчинів (t) на фактор розділення (F) іонів заліза(ІІІ) та кадмію, а також на кількість (P) заліза в пінному продукті**

t, хв	2	4	6	8	10	12
F	563,5	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
P, %	92,5	90,8	89,3	89,3	89,3	89,3

Із таблиці 3 видно, що вже при малому часі флотації має місце практично повне розділення іонів заліза(ІІІ) та кадмію.

Таким чином, встановлена принципова можливість застосування методу флотації для розділення іонів заліза(ІІІ) і кадмію та визначені оптимальні умови здійснення процесу селективного виділення іонів із бінарних розчинів.

### **Література**

1. Себба Ф. Ионная флотация. — М.: Металлургия, 1965. — 167 с.
2. Гольман А. И. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
3. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. — М.: Химия, 1986. — 112 с.
4. Сінькова Л. О., Сіньков Ю. Ф. Флотаційне розділення іонів заліза та цинку // Вісник ОНУ. Серія "Хімія". — 2004. — Т. 9, вип. 2–3. — С. 75–79.
5. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Павленко С. Н. Некоторые закономерности разделения рения и молибдена методом ионной флотации // Известия ВУЗов. Цвет. мет. — 1988. — № 4. — С. 11–16.
6. Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий. — М.: Металлургия, 1986. — 74 с.
7. Коган Б. И. Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. — М.: ЦНИИ Цвет. мет., 1975. — 4 с.
8. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1979. — 194 с.
9. Определение ККМ растворов мыл кондуктометрическим методом / З. Н. Маркина, Н. Н. Цикурина и др. // Колл. ж. — 1964. — Т. 26, № 1. — С. 76–84.
10. Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. — М.: Химия, 1973. — 143 с.
11. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 190 с.

**Л. А. Синькова, Ю. Ф. Синьков**

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

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

**ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И КАДМИЯ**

**Резюме**

Установлена принципиальная возможность использования метода флотации для разделения ионов железа(III) и кадмия с помощью лаурата калия. Определены оптимальные условия ведения процесса селективного выделения ионов из бинарных растворов: значение pH = 3–5; концентрация собирателя 50–75 % от стехиометрически необходимой для полного связывания ионов железа(III) и кадмия; время флотационной обработки растворов 6 мин.

При дальнейшем изменении значения pH растворов в щелочную область из них могут быть выделены ионы кадмия.

**Ключевые слова:** железо(III), кадмий, флотация, разделение.

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

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

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

**FLOTATIONAL SEPARATION OF FERRUM(III) AND CADMIUM IONS**

**Summary**

The fundamental possibility of flotational separation of ferrum(III) and cadmium ions with help of potassium laurate was found out. We defined optimal conditions for the selective isolation of ferrum(III) ions from the binary solutions to take place: the value of pH = 3–5; the concentration of potassium laurate (50–75)% from the stehiometrically necessary value for the complete binding of ferrum(III) and cadmium ions; the time necessary for the flotational treatment of the solutions being equal to 6 min.

Cadmium ions can be isolated from the solutions purified from the ferrum(III) ions under the subsequent increase to their pH.

**Keywords:** ferrum(III), cadmium, flotation, separation.

УДК [546.3-71:544.052.5].001

**В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдій, Г. Н. Вовкодав, В. В. Костик**Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

## ПРИРОДНЫЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОСАДИТЕЛИ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СОБИРАТЕЛИ ИОНОВ ЦИНКА

Показана возможность использования природных карбоксилсодержащих соединений — омыленного вторичного сырья рыбоперерабатывающей промышленности и мыла жидкого — в качестве осадителей и флотационных собирателей ионов цинка. На примере реальных сточных вод гальванического производства, содержащих 25–50 мг цинка в литре, показано, что добавление собирателей к сточной воде (рН 8,5–10,0) при тщательном ее перемешивании и последующая флотация в течение 15–25 мин при температуре 20°C позволяют выделить из воды от 80 до 99,9% ионов цинка.

**Ключевые слова:** собиратель, осадитель, сублат, флотация.

Ионы цинка, содержащиеся в промышленных сточных водах, могут быть выделены из них методом осадительной флотации [1]. Суть метода заключается в предварительном осаждении ионов тяжелых металлов анионным поверхностью-активным веществом (ПАВ) и последующем выделении образующегося гидрофобного осадка флотацией. Ранее было установлено, что флотацией из раствора может быть выделена только та часть ионов тяжелых металлов, которая связывается осадителем (ПАВ) в труднорастворимое гидрофобное соединение — сублат [2]. Отсюда следует важный критерий выбора ПАВ: его природа (принадлежность к определенному гомологическому ряду) и длина алкильной цепи должны обеспечивать минимальную растворимость и максимальную гидрофобность сублата. Опыт показывает, что наиболее подходящими осадителями ионов тяжелых металлов, выполняющих одновременно роль их флотационных собирателей, являются калиевые и натриевые соли насыщенных жирных кислот [1,3], а также содержащие их воски [4] и хозяйственные мыла [5].

Однако для широкого внедрения осадительной флотации в практику очистки промышленных сточных вод имеющийся выбор собирателей является недостаточным. Поэтому поиск дешевых, доступных и в тоже время эффективных карбоксилсодержащих соединений, способных выполнять роль осадителей и флотационных собирателей ионов тяжелых металлов, остается актуальной задачей.

Данная работа посвящена выяснению возможности использования карбоксилсодержащих соединений природного происхождения для очистки сточных вод гальванических производств от цинка.

Объектами исследования служили сточные (промывные) воды гальванического участка Новокраматорского машиностроительного завода, содержащие 25–50 мг цинка в литре. Значение pH сточных вод колебалось от 5 до 6. Содержание взвешенных веществ в воде составляло в среднем 550 мг/л, а сухого остатка — 145 мг/л.

В качестве осадителей и флотационных собирателей ионов цинка использовали 4%-ные водные растворы омыленного вторичного сырья рыбоперерабатывающей промышленности (собиратель РЖ) и мыла жидкого (собиратель МЖ), выпускаемых в Украине [6].

Собиратель РЖ представлял собой желтоватую маслянистую жидкость, содержащую около 20%-ов мыл насыщенных жирных кислот (от миристиновой ( $C_{14}$ ) до стеариновой ( $C_{18}$ )), преимущественно пальмитиновой кислоты ( $C_{16}$ ), и около 40%-ов мыл ненасыщенных (моноолефиновых) жирных кислот. Содержание неомыляемых веществ (веществ, сопутствующих жирам и не образующих со щелочами водорастворимых соединений) не превышало 2%-ов. В состав собирателя МЖ, полученного на основе растительных масел и омыленных технических жиров, входило до 80%-ов ненасыщенных моно- и полиолефиновых жирных кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) и около 15%-ов мыл ненасыщенных жирных кислот: пальмитиновой (до 60%-ов) и стеариновой (до 35%-ов).

Собиратели вводили в сточную воду при тщательном ее перемешивании за 1–2 минуты до начала флотации в количестве от 0,2 до 2,8 г/л. Взаимодействие собирателей с ионами цинка протекало быстро и сопровождалось образованием коллоидных, достаточно быстро коагулирующих (в течение 1–2 мин), растворов сублатов.

Электрокинетический ( $\xi$ ) потенциал частиц сублатов определяли методом микроэлектрофореза [7] в ячейке с плоскопараллельной камерой и зазором между пластинами камеры  $5 \cdot 10^{-3}$  м. Для получения истинного значения электрофоретической подвижности частиц сублата, измерения проводили на 1/5 глубины камеры.

Значение  $\xi$ -потенциала частиц рассчитывали по формуле Гельмольца-Смолуховского на основании 5–6 измерений скорости движения частиц в электрическом поле при изменении полярности электродов.

Значение pH сточной воды корректировали 0,1 моль/л раствором KOH после прибавления к воде собирателя и определяли с помощью ионометра типа ЭВ-74.

Флотационное выделение цинкодержащих сублатов осуществляли на лабораторной флотационной установке пневматического типа.

Анализ воды на содержание в ней цинка до (С<sub>0</sub>) и после (С) флотации проводили колориметрически по стандартной методике [8]. Степень флотационного выделения цинка рассчитывали по уравнению  $\alpha = [(C_0 - C) \cdot 100] / C_0$ .

Проведенные исследования показали (рис. 1), что при увеличении pH сточной воды от 6 до 10 степень флотационного выделения цинка сначала возрастает, а затем, после достижения максимального значения при pH 8,5–9,0, остается постоянной. Из рис. 1 следует, что более эффективным является собиратель РЖ, с помощью

которого сточную воду можно практически полностью очистить от цинка ( $\alpha_{\max} \approx 100\%$ ). Область значений pH (8,5–10,0), оптимальная для флотационного выделения ионов цинка, определяется, с одной стороны, формами нахождения в ней цинка и собирателя, а с другой — зарядом частиц сублата.

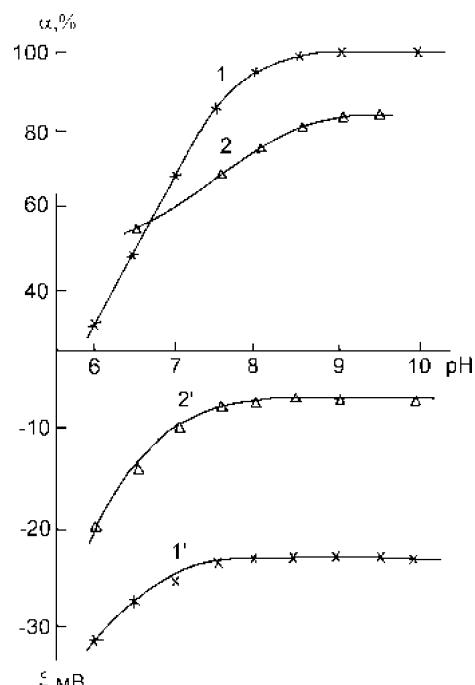


Рис. 1. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на степень ( $\alpha$ ) флотационного выделения ионов цинка, собранных с помощью собирателей РЖ (1) и МЖ (2), и электрокинетический ( $\xi$ ) потенциал частиц сублатов, полученных при взаимодействии ионов цинка с собирателями РЖ (1') и МЖ (2')

Действительно, из рис. 1 следует, что в области pH 8,5–10,0 отрицательный  $\xi$ -потенциал частиц сублата имеет минимальные значения, что приводит к уменьшению электростатических сил отталкивания между частицами и их коагуляции. Укрупнение частиц в результате коагуляции сопровождается увеличением степени выделения цинка и коэффициента его концентрирования. Последнее объясняется тем, что в области pH 8,5–10,0 процесс выделения цинка протекает в режиме пеночной флотации, при котором объем воды, переходящей во время флотации в пену, не превышает 0,5% от первоначального.

В области значений pH 8,5–10,0 цинк в сточной воде находится преимущественно в форме положительно заряженных гидроксокомплексов (pH 8,5–9,0) и гидроксида (pH 9,5–10,0) [9], а мыла жир-

ных кислот, входящие в состав собирателей, — в форме поверхностно-активных анионов.

Полученные данные позволяют приписать коллоидным частицам сублата следующее строение:

при  $8,5 < \text{pH} < 9,0$



при  $9,5 < \text{pH} < 10,0$



Расход собирателя (рис. 2), оптимальный для флотационного выделения ионов цинка, составляет 0,64 г на 1 л сточной воды в случае собираителя РЖ и 1,2 г — в случае собираителя МЖ. Уменьшение степени флотационного выделения ионов цинка при добавлении избытка собираителя обусловлено, очевидно, конкуренцией между собираителем и сублатом за поверхность пузырьков воздуха.

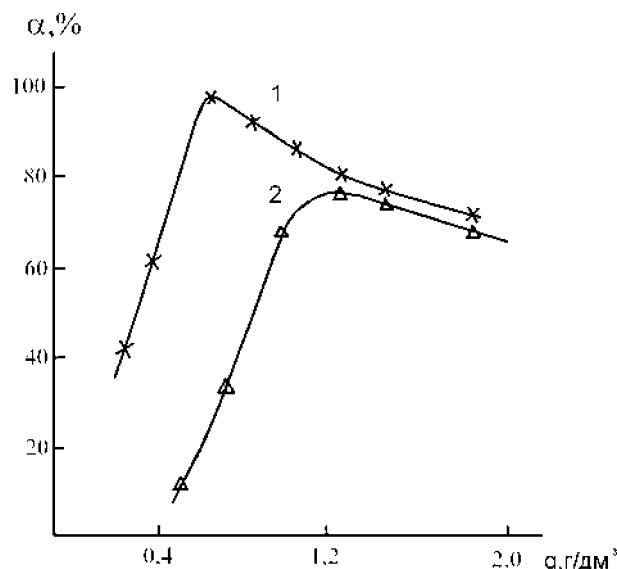


Рис. 2. Влияние расхода (q) собираителей — РЖ (1) и МЖ (2) на степень ( $\alpha$ ) флотационного выделения ионов цинка, собранных с их помощью

Время, необходимое для максимально полного выделения цинка содержащих сублатов, не превышает 15 мин при содержании цинка в промывной воде 50 мг/л и 25 мин — при содержании 25 мг/л. Процесс флотации (рис. 3) хорошо описывается уравнением первого порядка

$$\ln C / C_0 = -Kt, \quad (1)$$

где  $K$  — константа скорости выделения цинка,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $t$  — время флотации, мин.

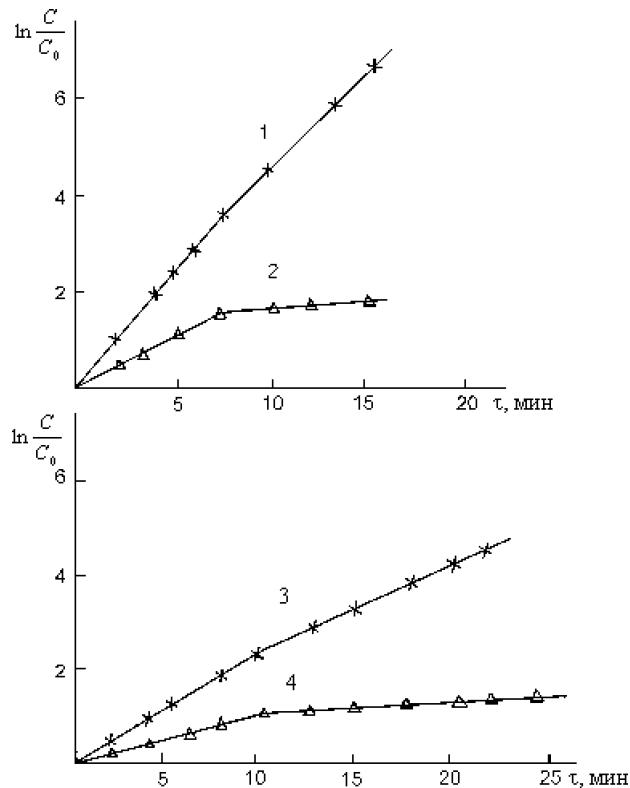


Рис. 3. Кинетика флотационного выделения ионов цинка, собранных с помощью собирателей РЖ (1,3) и МЖ (2,4). Концентрация цинка в промывной воде, мг/л: 50 (1,2); 25 (3,4).

Из рис. 3 видно, что зависимость  $\ln C / C_0$  от  $t$  имеет два прямолинейных участка. Это указывает на то, что в системе содержатся частицы разной флотационной активности. Процесс выделения каждой группы частиц характеризуется своей константой скорости —  $K_1$  и  $K_2$ , причем  $K_1 > K_2$ . Первый прямолинейный участок (начало флотации) может быть описан уравнением (1), а второй — уравнением [10]

$$\ln C / C_0 = -\ln A - Kt, \quad (2)$$

где  $A$  — константа, характеризующая долю наименее флотоактивных частиц сублата. Она может быть определена графически по величине отрезка, отсекаемого вторым прямолинейным участком от оси ординат.

Константы скорости флотационного процесса (табл.), найденные путем графического решения уравнения (1), увеличиваются в 1,5–2,0 раза при увеличении концентрации цинка в промывной воде от 25 до 50 мг/л ( $K_1$ ) и уменьшаются в 1,2–1,5 раза (собиратель

РЖ) и в 12–15 раз (собиратель МЖ) при увеличении времени флотации ( $K_2$ ).

Таблица  
**Константы скорости ( $K \cdot 10^{-2}$ , мин $^{-1}$ ) процесса флотационного выделения ионов цинка с помощью карбоксил содержащих собирателей (РЖ и МЖ)**

Концентрация цинка, мг/л	Константа скорости	Собиратель	
		РЖ	МЖ
50	$K_1$	35	18
	$K_2$	29	1,5
25	$K_1$	23	11
	$K_2$	15	0,7

Повышение температуры оказывает отрицательное влияние на процесс флотационного выделения ионов цинка (рис. 4). Это можно объяснить, с одной стороны, увеличением растворимости мыла никеля, составляющих основу частиц сублата и, следовательно, увеличением их химических потенциалов в равновесном растворе с ростом температуры; а с другой — сдвигом адсорбционного равновесия при повышении температуры в сторону десорбции частиц сублата с поверхности пузырьков воздуха в объем растворя, что приводит к уменьшению степени выделения цинка. Подтверждением справедливости высказанного предположения служат результаты опытов по изучению влияния температуры на содержание цинка в ультрафильтрате коллоидных растворов сублатов, термостабилизованных при температурах 20, 30 и 50 °C. Опыты показали, что остаточная концентрация цинка в промывной воде после флотации и в ультрафильтрате при 20° практически одинаковая, а при 30 и 50° — в промывной воде после флотации больше, чем в ультрафильтрате при этих же температурах.

Полученные результаты позволяют рассматривать процесс флотационного выделения цинка, собранных с помощью изученных собирателей, как совокупность последовательно протекающих стадий, основными из которых являются:

- 1) осаждение ионов цинка собирателями в форме сублатов коллоидной степени дисперсности;
- 2) коагуляция частиц сублата в объеме промывной воды, приводящая к укрупнению частиц;
- 3) адсорбция образовавшихся частиц поверхностью пузырьков воздуха;
- 4) ламинарная [11] коагуляция частиц сублата, сопровождающаяся образованием на поверхности промывной воды прочных гелеобразующихся соединений.

разных поверхностных пленок, состоящих из частиц сублата и собираителя.

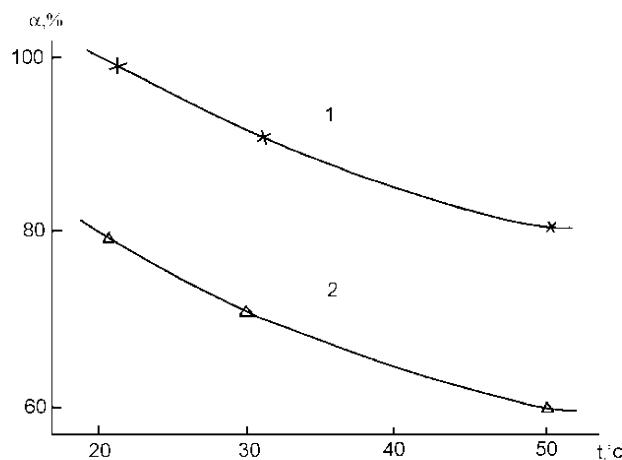


Рис. 4. Влияние температуры ( $t$ ) на степень ( $\alpha$ ) флотационного выделения ионов цинка, собранных с помощью собираителей РЖ (1) и МЖ (2)

## Литература

- Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — Киев: УМК ВО, 1992. — 216 с.
- Себба Ф. Ионная флотация — М.: Металлургия, 1965. — 168 с.
- Скрылев Л. Д., Лопатенко Л. М., Синькова Л. А. Кинетика флотационного выделения соединений ртути и свинца с использованием жирнокислотных собираителей // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1986. — № 3. — С. 9.
- Скрылев Л. Д., Бельдий М. Г., Бабинец С. К., Костик В. В. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воск как флотационный собираатель ионов тяжелых металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35, № 11–12. — С. 75–79.
- Скрылев Л. Д., Бабинец С. К., Костик В. В., Пурич А. Н., Сазонова В. Ф., Бельдий М. Г. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. — 1990. — Т. 12, № 2. — С. 168–170.
- А. с. 1742216, СССР, СО2 F1/24/. Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, С. К. Бабинец и др. Заявл. 03.05.90. Опубл. 23. 06. 92, Бюл. № 23, с. 6.
- Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
- Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. — М.: Химия, 1973. — 376 с.
- Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 190 с.
- Березюк В. Г., Евтихова О. В., Дубровина О. Б., Касимов А. М. Кинетика флотации ванадия, хрома и марганца // Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3, № 6. — С. 483–486.
- Ермоленко Н. Ф., Пленина Н. Г. Ламинарная коагуляция коллоидной гидроокиси железа // Коллоид. журн. — 1939. — Т. 5, № 12. — С. 193–199.

**В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдій, Г. Н. Вовкодав, В. В. Костік**

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

## **ПРИРОДНІ КАРБОКСИЛВМІСНІ СПОЛУКИ ЯК ОСАДЖУВАЧІ ТА ФЛОТАЦІЙНІ ЗБИРАЧІ ІОНІВ ЦИНКУ**

### **Резюме**

Показана можливість використання природних карбоксилвмісних сполук — зміленої вторинної сировини рибопереробної промисловості (збирач РЖ) та мила рідкого (збирач МР) у якості осаджуваочів і флотаційних збирачів іонів цинку. На прикладі реальних стічних вод гальванічного виробництва, які містять 25–50 мг цинку у літрі, показано, що додавання збирачів до стічної води (рН 8,5–10,0) при ретельному її перемішуванні і наступної флотації протягом 15–25 хвилин при температурі 20 °C дозволяють вилучити з води від 80 (збирач МР) до 99,9% (збирач РЖ) іонів цинку.

**Ключові слова:** збирач, осаджуваоч, сублат, флотація.

**V. F. Sazonova, M. G. Beldiy, G. N. Vovkodav, V. V. Kostik**

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

## **NATURAL CARBOXYL-CONTAINING COMPOUNDS AS PRECIPITATORS AND FLOTATION COLLECTORS OF ZINC IONS**

### **Summary**

The possibility of use of natural carboxyl-containing compounds such as fishing industry saponified utility refuse (collector RZh) and liquid soap (collector MZh) as precipitators and flotation collectors of zinc ions has been shown. It has been shown on the example of galvanic works real sewage (washing waters) containing 25–50 mg Zn/l the addition of collectors to sewage with pH 8.5–10.0 at thorough mixing of water and following flotation for 15–25 min at 20°C to allow to isolate from water from 80 (collector MZh) to 99.9 % (collector RZh) zinc ions

**Keywords:** collector, precipitator, sublate, flotation.

## **ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ**

### **1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ**

1.1. “Вісник Одеського національного університету” (випуск “Хімія”) здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції “Вісника ...” подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники;
2. Рисунки та підписи до них;
3. Резюме – 2 примірники;
4. Колонтитул;
5. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
6. Експертний висновок;
7. Відомості про авторів;

8. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та один примірник “роздруковки” з неї.

### **2. ПІДГОТОВКА СТАТТИ – ОБОВ’ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ**

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п’яти).
- 2.8. Колонтитул.

### **3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.**

#### **ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ’ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТИ**

3.1. Границьний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).
4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), Е-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.
5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.
6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.
7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).
8. Далі йде текст статті і список літератури.
9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово “Резюме” або «Summary», текст резюме та ключові слова.
10. Рисунки додаються (в окремому конверті) разом з підписами та необхідними поясненнями до них.
- 3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

#### 4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ:

##### ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

- 4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).
- 4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.
- 4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у “Списку літератури” (див. далі “Література”).
- 4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.
- 4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підрисувочних підписів. На звороті рисунка позначається його порядковий номер, прізвище автора, назва статті.

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



a



b

Рис. Підпис рисунку

4.6. У розділі “Результати досліджень” (якщо цей розділ не поєднаний з “Аналізами результатів”, див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів — всі коментарі та пояснення подаються в “Аналізі результатів”. При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі “Аналіз результатів” необхідно показати причинно-наслідкові зв’язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявленіх нових даних. При аналізі слід посилятися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповідю на питання, поставлені у вступі.

## 5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформляється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посиляється автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

### Приклади бібліографічних описань

#### *Книги, монографії*

1. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
2. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Ю. И. Турского. — Л.: Химия, 1967. — 331 с.
3. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Координационная химия. Практикум. — К., 1984. — 232 с.
4. Yungnickel I. L., Peter E. D., Polgar A., Weiss E. T. Organic Analysis. Vol. 1. — New York, 1953. — P. 127.

#### *Статті із журналів (з назвою статті)*

1. Сейфуллина И. И., Скорогод Л. С. Андреянов А. Д. Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. 1985. — Т. 55, № 11. — С.25–59.
2. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 3. — С. 311–316.
3. Malinka E. A., Kamalov G. L., Vodzinskii S. V., Melnik V. I., Zhilina Z. I. Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. — 1995. — Vol. 90. — P. 153–158.

#### *Збірки*

1. Чеботарев А. Н., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М. Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ.” — Одесса, 2001. — Т. 1. — С.193–195.
2. Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. — Київ, 2001. — С. 91.
3. Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Ya. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International

symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. — Quebec (Canada), 2000. — Р. 31.

*Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн*

1. Пат. 4894296 США, МКІ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. — № 113708. Заявл. 27.10.87. Опубл. 16.01.90.

*Автореферати дисертацій*

1. Скороход Л.С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1991. — 217 с.

*Депоновані наукові роботи*

1. Чеботарев А.Н., Малахова Н.М. Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

## **6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ**

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

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подається двома мовами (вилючаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 1-05/1 збірник наукових праць "Вісник Одеського національного університету. Серія хімія" входить до переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

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

Odessa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

ВІСНИК  
ОДЕСЬКОГО  
НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ

Том 10 • Випуски 8–9 • 2005

Хімія

Технічний редактор Г. О. Куклєва

---

Здано у виробництво 01.12.2005. Підписано до друку 25.12.2005.  
Формат 70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура SchoolBook. Друк офсетний.  
Ум. друк. арк. 15,33. Тираж 300 прим. Зам. № 222.

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