

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 10-ї річниці Незалежності України

ТОМ 6 • Випуск 5

Хімія

2001

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Том 6. Випуск 5. 2001

Хімія

Мова видання: українська, російська

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

Редакційна колегія журналу: В. А. Смінтина (*головний редактор*), М. П. Коваленко (*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. І. Нікітін, В. Н. Станко, В. М. Тоцький, Г. Г. Чемересюк, Н. М. Шляхова.

Редакційна колегія випуску: В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; З. І. Жиліна, д-р хім. наук, професор; Г. Л. Камалов, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор; 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.

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

© Одесський національний університет
ім. І. І. Мечникова, 2001

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, О. Ю. Бандурко

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

ОКИСНЕННЯ ОЗОНОМ НАНЕСЕНОГО НА СИЛІКАГЕЛЬ МАНГАНУ (ІІ)

Вивчено кінетику та механізм окиснення озоном Mn (ІІ), нанесеного на пористий носій силікагель. Встановлено перший порядок реакції по озону і складну залежність від концентрації мангану (ІІ) та хлорид-іону.

Ключові слова: озон, манган (ІІ), оксидний носій, силікагель, окиснення озоном.

Серед каталізаторів, які використовують для низькотемпературного розкладу озону, значне місце посідають ті, що у своєму складі мають манган [1]. Найбільш поширені каталізатори на основі MnO₂ [2]. Закономірності окиснення Mn (ІІ) озоном в розчинах викладено в роботах [3—5]. Відомо, що закріплений на аеросилі комплекс Mn (ІІ) з основами Шиффа ефективно взаємодіють з озоном, що призводить до руйнування ліганду та утворення MnO₂, який виявляє каталітичні властивості при розкладі озону [6]. В патентній літературі є інформація про каталізатор Mn (ІІ)/активоване вугілля [7], але відсутні дані про кінетику розкладу озону в присутності такого каталізатора, яка ускладнюється тим фактом, що активоване вугілля самостійно досить ефективно розкладає озон [8].

Мета роботи – виявити закономірності окиснення озоном мангану (ІІ), нанесеного на інертний по відношенню до озону носій, а саме силікагель.

Матеріали та методи дослідження

Приготування зразків. Носій силікагель SiO₂ (КСМГ) ($S_{\text{пнт}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$) фракції 0,5–1,0 мм сушили при температурі 100°C до постійної маси. Наважку 10 г просочували водним розчином MnCl₂ або Mn (NO₃)₂ відповідної концентрації. Сипучий вологий зразок сушили в атмосфері повітря при температурі 100°C до постійної маси.

Кінетику реакції вивчали в проточній по газу установці в термостатованому при 20 °C реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Озono-повітряну суміш (ОПС) отримували дією електричного розряду на кисень повітря за допомогою генератора озону; початкову ($C_{O_3}^{\text{п}}$) і кінцеву ($C_{O_3}^{\text{к}}$) концентрації озону вимірювали за допомогою оптичного аналізатора “Циклон” (діапазон вимірювання від 1 до 1·10⁴ мг/м³) з точністю ±15%. Постійну вологість ОПС ($\phi_{\text{опс}}$) підтримували за допомогою системи сушки з хлоридом кальцію; $\phi_{\text{опс}}$ визначали по різниці температур сухого та мокрого термометрів. Швидкість реакції W розраховували за рівнянням

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^{\text{п}} - C_{O_3}^{\text{к}})}{m_k}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$$

де $C_{O_3}^n$, $C_{O_3}^k$ — початкова та кінцева концентрації озону моль/м³; ω — об'ємна швидкість ОПС, м³/с; m_k — маса катаалізатора.

Дослідну кількість озону Q , що вступила у реакцію з манганом (ІІ), знаходили шляхом програмованого розрахунку озонограм, представлених у координатах $(C_{O_3}^n - C_{O_3}^k) - t$ (t — час досліду).

Результати дослідження та їх аналіз

Вплив $C_{Mn(II)}$. Оскільки швидкість окиснюально-відновних реакцій в значній мірі залежить від природи аніонів (лігандів) в солі [1], то нами вивчено кінетику розкладу озону в системах $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ і $MnCl_2-SiO_2$ при $C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. На рис. 1. показані вихідні криві $C_{O_3}^k - t$ при концентраціях $Mn (NO_3)_2$ від $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г (криві 1-4) та для порівняння крива 5 при $C_{MnCl_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

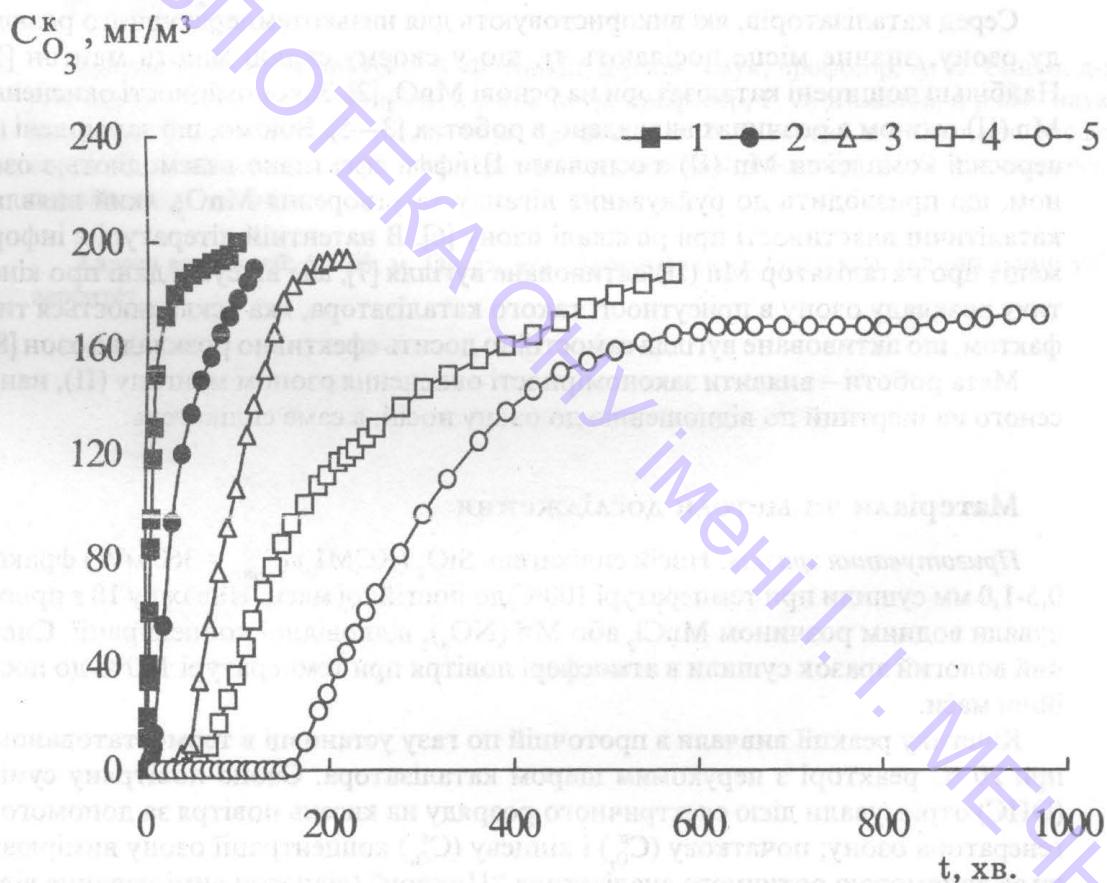


Рис. 1. Зміна $C_{O_3}^k$ за часом при розкладі озону в системах $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ (1-4) і $MnCl_2-SiO_2$ (5) при різних $C_{Mn(II)} \cdot 10^6$, моль/г: 1 - 1,0; 2 - 10,0; 3 - 40,0; 4 - 100,0; 5 - 100,0 ($C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Ця серія експериментів, як і усі інші, була виконана за умови лінійної швидкості ОПС $U=3,2$ см/с та ефективного часу контакту $\tau' = 0,62$ с. Видно, що нітрат

Mn (II) ефективно окиснюється озоном, але за часом $C_{O_3}^k$ наростає і досягає початкову. У разі хлориду Mn (II) (крива 5) можна зазначити такі особливості: майже на 100 хв. збільшується початкова ділянка, де $C_{O_3}^k \approx 0$; зростає дослідна кількість озону, що вступила до реакції; через деякий час досягається стаціонарний режим розкладу озону, в якому $\Delta C_{O_3}^k = 0$. Таким чином, поява хлорид-іону змінює кінетику розкладу озону мanganом (II).

Вплив C_{Cl^-} . На рис. 2. показані порівняльні кінетичні криві зміни швидкості реакції за часом для таких систем $KCl-SiO_2$ (1), $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ (2), $Mn(NO_3)_2-KCl-SiO_2$ (3,4, 5, 6) при $C_{O_3}^{\text{п}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{Mn^{(II)}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Видно, що хлорид-іон самостійно взаємодіє з озоном, але швидкість реакції зменшується за часом дуже різко. Нітрат мангану (ІІ) також самостійно розкладає озон, але параметри реакції значно змінюються за умови сумісної дії Cl^- та Mn^{2+} -іонів: на кінетичних кривих з'являються ділянки, на яких $C_{O_3}^k \approx 0$; тривалість цих ділянок зростає із збільшенням C_{Cl^-} від $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Аналогічний ефект спостерігали при варіюванні C_{Cl^-} в системі $MnCl_2-KCl-SiO_2$.

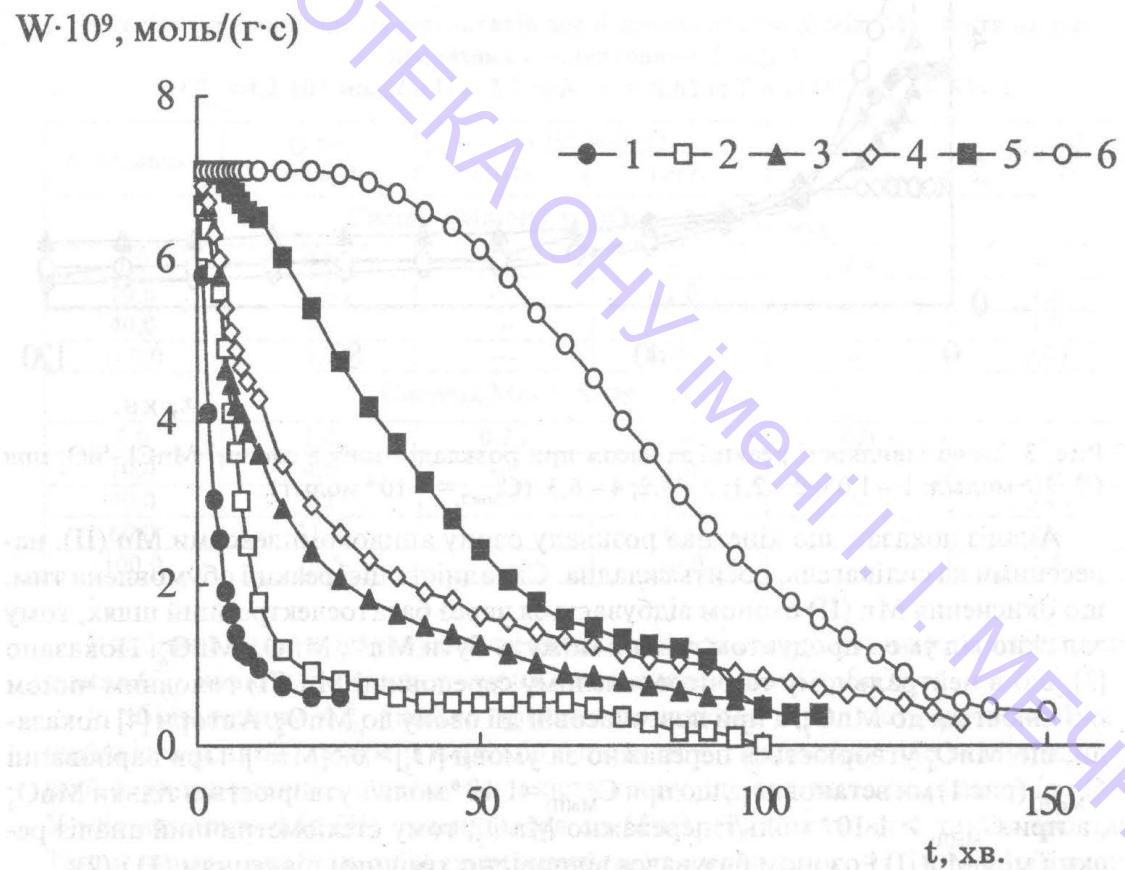


Рис. 2. Зміна швидкості реакції за часом при розкладі озону в системах $\text{KCl}-\text{SiO}_2$ (1) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2-\text{KCl}-\text{SiO}_2$ (2-6) при різних $C_{\text{Cl}} \cdot 10^5$, моль/г: 1 - 0,1; 2 - 0; 3 - 1,0; 4 - 4,0; 5 - 10,0; 6 - 40,0. ($C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{\text{O}_3}^{\text{n}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Вплив $C_{O_3}^n$. На рис.3. показані кінетичні криві розкладу озону системою $MnCl_2$ - SiO_2 , при зміні початкової концентрації озону в ОПС від $1,05 \cdot 10^{-6}$ до $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Встановлено, що початкова швидкість реакції пропорційно зростає із збільшенням концентрації озону і порядок реакції по озону дорівнює 1.

$\text{W} \cdot 10^9, \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{с})$

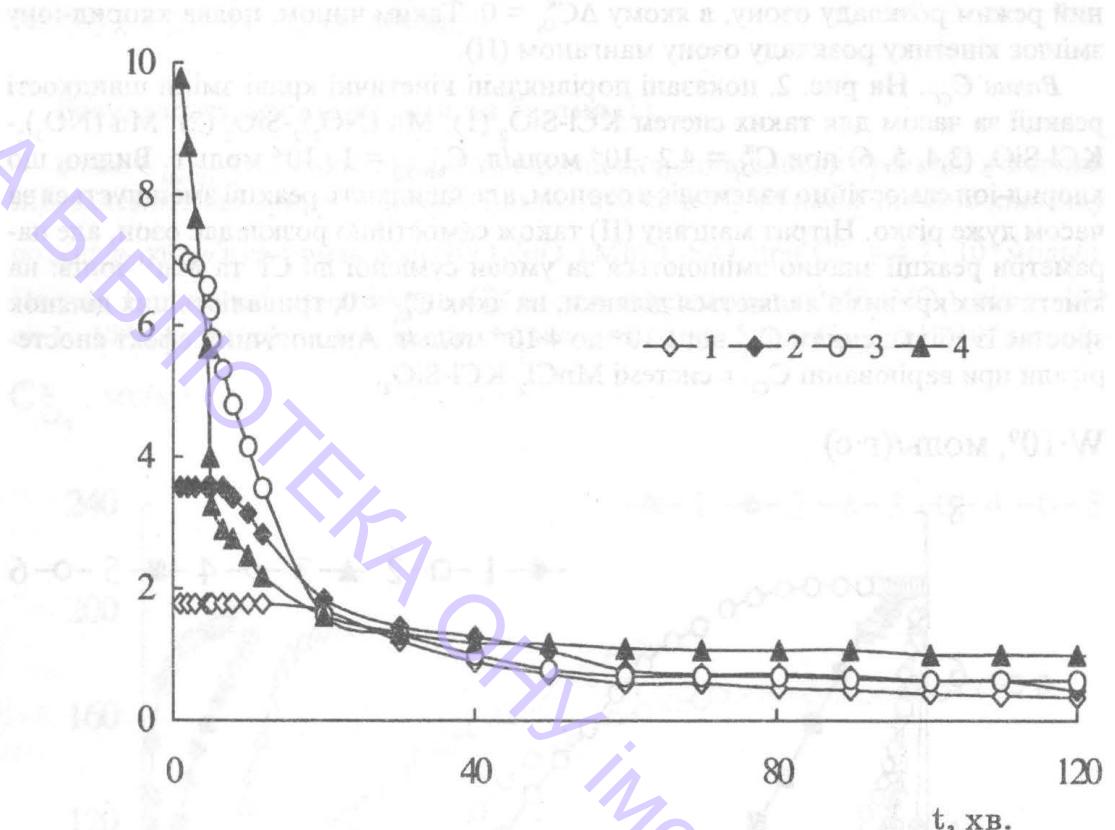
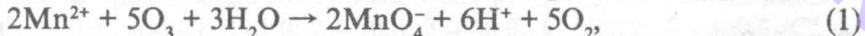


Рис. 3. Зміна швидкості реакції за часом при розкладі озону в системі $\text{MnCl}_2\text{-SiO}_2$ при $C_{\text{O}_3}^{\text{n}} \cdot 10^6$ моль/л: 1 – 1,05; 2 – 2,1; 3 – 4,2; 4 – 6,3. ($C_{\text{MnCl}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г).

Аналіз показав, що кінетика розкладу озону ацидокомплексами Mn (II), нанесеними на силікагель, досить складна. Складність цієї реакції обумовлена тим, що окиснення Mn (II) озоном відбувається через багатоелектронний шлях, тому залежно від умов продуктом реакції можуть бути Mn^{3+} , MnO_2 , MnO_4^- . Показано [3], що в нейтральному та оцтовокислому середовищі Mn (II) головним чином окиснюється до MnO_2 , а при довгочасовій дії озону до MnO_4^- . Автори [4] показали, що MnO_4^- утворюється переважно за умови $[\text{O}_3] > 0,5[\text{Mn}^{2+}]$. При варіюванні $C_{\text{Mn(II)}}$ (рис.1) ми встановили, що при $C_{\text{Mn(II)}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г утворюється тільки MnO_4^- , а при $C_{\text{Mn(II)}} \geq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/г переважно MnO_2 , тому стехіометричний аналіз реакції між Mn(II) і озоном базувався відповідно хімічним рівнянням (1) і (2):



В присутності хлорид-іонів брали до уваги його взаємодію з озоном по реакції



Окиснення озоном нанесеного на силікагель манганду (II)

В таблицях 1-3 наведено дані про кількість озону, що вступила в реакцію Q , теоретично розраховану Q_T , та співвідношення $n = Q/Q_T$.

Аналіз показав (табл. 1), що за умови $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г в обох системах озону вступило в реакцію набагато більше ніж за стехіометрією реакції (1). При подальшому зростанні $C_{Mn(II)}$ переважає реакція (2), але і у цих випадках $Q > Q_T$. Дані про вплив хлорид-іонів на стехіометрію розкладу озону у відповідних системах наведено в табл. 2. В системі $KCl-SiO_2$ із зростанням C_{Cl^-} кількість озону, що вступила у реакцію зростає тільки в 2,5 рази, але це складає 0,1 від стехіометрії (3). В системі $Mn(NO_3)_2-SiO_2$ із збільшенням C_{Cl^-} дослідна кількість озону перевищує Q_T відповідно до реакції (1). В той же час, якщо розрахунки вести згідно реакції (3), то у разі $Mn(NO_3)_2-KCl-SiO_2$ співвідношення n (3) зменшується. Це однозначно вказує на те, що в сумісних Mn (II)- Cl^- — системах хлорид-іон самостійно майже не розкладає озон. Про механізм дії Cl^- іону буде сказано далі.

Таблиця 1

**Стехіометричний аналіз результатів дослідження взаємодії між Mn (II) та озоном при різних концентраціях Mn (II)
($C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $U = 3,2$ см/с; $\tau' = 0,62$ с; $T = 20^\circ C$; $\phi_{опт} = 63\%$).**

$A \cdot 10^6$, моль/г	$Q \cdot 10^4$, моль O_3	$Q_T \cdot 10^4$, моль O_3		$n(1) = \frac{Q}{Q_T}$	$n(2) = \frac{Q}{Q_T}$
		по (1)	по (2)		
Система $Mn(NO_3)_2-SiO_2$; $A = C_{Mn(NO_3)_2}$					
1,0	0,6	0,25	---	2,4	---
10,0	1,8	---	1,0	---	1,8
40,0	4,1	---	4,0	---	1,0
100,0	9,7	---	10,0	---	0,97
Система $MnCl_2-SiO_2$; $A = C_{MnCl_2}$					
1,0	1,0	0,25	---	4,0	---
10,0	4,6	---	1,0	---	4,6
40,0	7,1	---	4,0	---	1,8
60,0	11,5	---	6,0	---	1,9
100,0	16,5	---	10,0	---	1,7

В таблиці 3 наведено результати кінетичного та стехіометричного аналізу при різних $C_{O_3}^n$, якщо для розкладу озону взяти систему $MnCl_2-SiO_2$.

Із збільшенням $C_{O_3}^n$ лінійно зростає початкова швидкість реакції (W_0) – швидкість реакції, заміряна через 60 с після початку досліду. Це вказує на перший порядок реакції по озону. Кількість озону, що вступила до реакції зростає. У всіх випадках Mn (II) окиснювався до MnO_4^- (1); показник n також зростає. Таким чином, для усіх серій експериментів за умови $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л озону вступає до реакції набагато більше ніж за стехіометрією. Це свідчить про те, що в умовах експерименту реакція розкладу озону ацидокомплексами Mn (II)/ SiO_2 не є стехіометричною. Відхилення від стехіометрії та збільшення на 5-10% кількості озону, що вступає до реакції, спостерігали автори [3] при вивченні окиснення $MnSO_4$ озоном у водному розчині. Вони пояснили цей факт як наслідок

Таблиця 2

Стехіометричний аналіз результатів дослідження взаємодії між Mn(II) та озоном при різних концентраціях хлорид-іонів в системах Mn(II)-SiO₂ ($C_{O_3}^n = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C_{Mn(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г, $U = 3,2$ см/с; $\tau = 0,62$ с; $T = 20^\circ\text{C}$; $\phi_{опс} = 63\%$).

$C_{Cr} \cdot 10^5$, моль/г	$Q \cdot 10^4$, моль O ₃	$Q_T \cdot 10^4$, моль O ₃		$n(1) = \frac{Q}{Q_T}$	$n(3) = \frac{Q}{Q_T}$
		по (1)	по (3)		
Система KCl-SiO ₂ ;					
0,1	0,4	---	0,1	---	4,0
1,0	0,6	---	1,0	---	0,6
10,0	1,0	---	10,0	---	0,1
Система Mn(NO ₃) ₂ -KCl-SiO ₂ ;					
0	0,6	0,25	---	2,4	---
1,0	1,0	0,25	1,0	4,0	1,0
4,0	1,4	0,25	4,0	5,6	0,35
10,0	1,8	0,25	10,0	7,3	0,18
40,0	3,5	0,25	40,0	14,0	0,087
Система MnCl ₂ -KCl-SiO ₂ ;					
0,2	1,0	0,25	0,2	4,0	5,0
10,0	1,7	0,25	10,0	6,8	0,17
40,0	3,3	0,25	40,0	13,2	0,08
100,0	4,9	0,25	100,0	19,6	0,05

Таблиця 3

Кінетичний та стехіометричний аналіз результатів взаємодії Mn(II) з озоном при різних $C_{O_3}^n$, ($C_{MnCl_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $U = 3,2$ см/с; $\tau = 0,62$ с; $T = 20^\circ\text{C}$; $\phi_{опс} = 63\%$)

$C^n \cdot 10^6$, моль/л	$W_n \cdot 10^9$, моль/(г·с)	$\tau_{1/2}$, с	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹ по (4)	$Q \cdot 10^4$, моль O ₃	$n = \frac{Q}{Q_T^*}$
1,05	1,8	2400	2,9	0,62	2,5
2,1	3,5	1320	5,2	0,87	3,5
4,2	7,1	660	10,0	0,97	3,9
6,3	9,8	260	26,0	1,09	4,4

* $Q_T = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль O₃, розраховано відповідно (1)

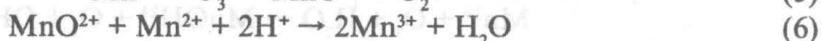
реакції відновлення Mn⁴⁺ водою або ланцюгового розкладу озону. Одним із кінетичних доказів розвитку радикально-ланцюгових реакцій є невиконання кінетичного рівняння першого порядку

$$k_1 = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \quad (4)$$

де $\tau_{1/2}$ – це час, за який в реакцію вступає 50% озону від його початкової концентрації. Результати розрахунків по рівнянню (4) (табл.3) свідчать про те, що константа k_1 не є сталою величиною, вона зростає майже в 10 разів із збільшенням

Окиснення озоном нанесеного на силікагель мангану (ІІ)

$C_{O_3}^n$. Треба зауважити, що дослідами з 0,1М трет-бутанолом автори [4] не виявили OH^\bullet -радикали, які з точки зору авторів [3] окиснюють Mn (ІІ) до Mn (ІІІ). Більш того, третбутилпероксорадикали не окиснюють Mn (ІІ). На основі цих результатів автори [4] заключили, що процес відбувається по двоелектронному механізму з утворенням манганді-іону MnO^{2+} :



Умови експерименту в роботі [4] такі: $C_{Mn^{2+}} = (1,0 \div 2,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{O_3} = (3,5 \div 6,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 1 \div 3,2. Як бачимо вони значно відрізняються від умов нашого експерименту, тому ми не виключаємо участі OH^\bullet -радикалів у реакції, а саме співвідношення $[O_3]/[Me^{n+}]$ ($Me^{n+} = Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$) визначає механізм реакцій за участю озону [1]. Нами встановлено, що при певних співвідношеннях $[O_3]/[Mn (ІІ)]/[Cl^-]$ на початкових ділянках кінетичних кривих деякий час $C_{O_3}^k$ та W_n не змінюються. Тривалість цієї ділянки зростає із збільшенням $C_{Mn(ІІ)}$ (рис.1) та C_{Cl^-} (рис.2), але скорочується з підвищеннем $C_{O_3}^n$ (рис.3). Наши результати не є виключенням. На озонограмах які отримали автори [3] при окисненні сульфату Mn (ІІ) озоном (C_{O_3} від $5 \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л і $C_{O_3}^n$ від $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) чітко виділяються ділянки, де концентрація озону не змінюється. На наш погляд, така кінетика пов'язана з сукупністю реакцій, характерних для мангану в різних ступенях окиснення.

Наведемо найбільш вагомі реакції, редокс-потенціали учасників реакції та константи швидкості (табл.4).

Таблиця 4

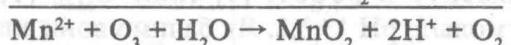
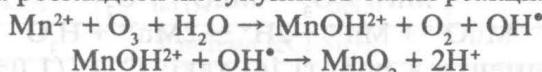
Кінетичні та термодинамічні характеристики реакцій Mn (ІІ, ІІІ, ІV)

Реакція	№ реакції	Редокс-потенціал, Mn^{n+}/Mn^{n+} , В	Кінетична константа, л/моль·с
$Mn^{2+} + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{3+} + O_2 + OH^\bullet$	(7)	$\Phi_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = 1,51$ [10,11]	$k_7 = 3,8 \cdot 10^3$ [3] $k_7 = 1,8 \cdot 10^3$ [4]
$Mn^{3+} + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{4+} + O_2 + OH^\bullet$	(8)	$\Phi_{Mn^{4+}/Mn^{3+}} = 1,63$ [10,11]	$k_8 = 21,0$ [3] $k_8 = 50,0$ [4]
$Mn^{2+} + OH^\bullet + H^+ \rightarrow Mn^{3+} + H_2O$	(9)	$\Phi_{OH^\bullet/H_2O} = 2,81$ [12]	$k_9 = 1,4 \cdot 10^8$ [3]
$Mn^{3+} + OH^\bullet + H^+ \rightarrow Mn^{4+} + H_2O$	(10)		$k_{10} = 1 \cdot 10^8$ [3]
$2Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$	(11)		$K_{11} = 2 \cdot 10^3$ [3] $K_{11} = 1 \cdot 10^9$ [11]

Аналіз, представлених в табл. 4 даних, показує, що $k_7/k_8 > 10^2$ і це може бути пов'язано з більшим редокс-потенціалом пари Mn^{4+}/Mn^{3+} . Оскільки OH^\bullet -радикал сильний окисник, то реакції (9) і (10) мають набагато вищі константи швидкості, ніж реакції (7), (8), тому можна вважати, що Mn^{4+} з'являється вже на початку реакції. Але за даними [3] в розчині манган (ІV) виявляється тільки після того, як Mn(ІІ) повністю прореагував, а концентрація Mn (ІІІ) досягла максимуму. На озонограмі до цього часу спостерігалася стаціонарна ділянка ($C_{O_3}^k = const$).

Далі $C_{Mn^{4+}}$ зменшується, а $C_{Mn^{2+}}$ і C_{O_3} нарощують майже симбатно. Суттєве значення має реакція диспропорціювання Mn^{3+} в Mn^{2+} і Mn^{4+} (11), для якої константа рівноваги K_{11} має достатньо високе значення, але розбіжність в значеннях K_{11} досить вагома.

Відомо, що іон Mn^{4+} в розчині нестійкий і трансформується у MnO_2 . Утворення MnO_2 можна розглядати як сукупність таких реакцій:

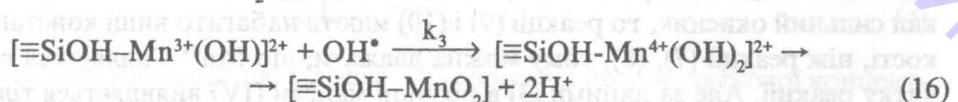
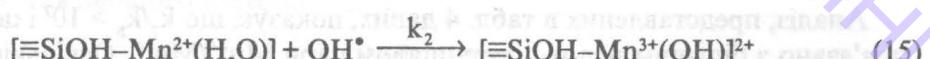
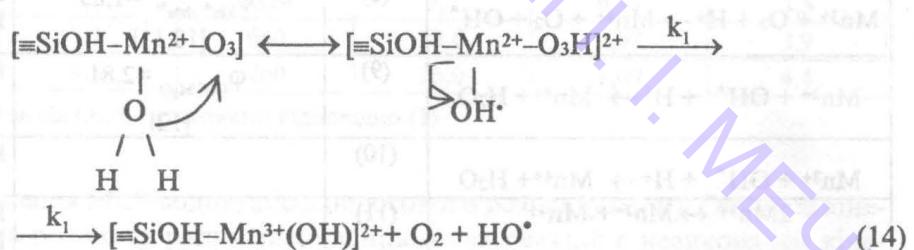
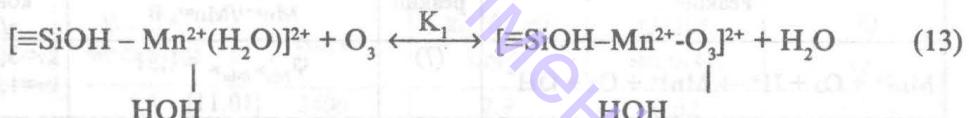


На погляд авторів [9] ця схема пояснює установлений факт, що до складу MnO_2 один атом кисню переходить від молекули озону, а другий – від молекули води. Далі Mn (IV) окиснюється озоном до Mn (VII):

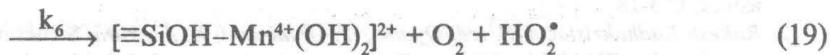
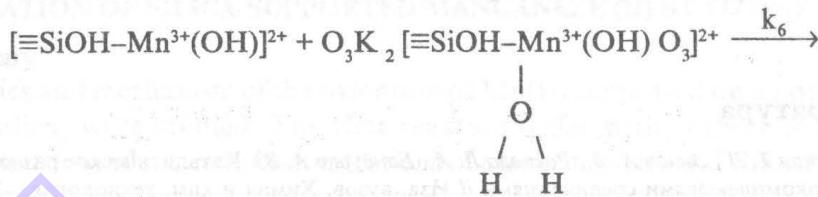
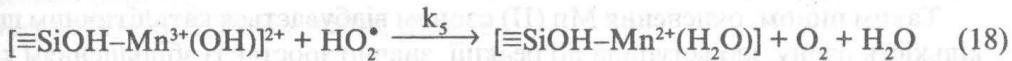
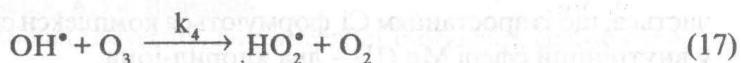


Не виключається, що в кислому середовищі проміжний продукт Mn (IV) має таку форму $MnOON^+$, яка далі взаємодіє з озоном [9]. На жаль кінетика реакції (12) не вивчена.

Як витікає з деяких літературних даних та результатів нашого аналізу механізмів окиснення іонів металів озоном [1] реакції (7), (8) не являються одностадійними, вони здійснюються внутрішньосферно через ряд проміжних стадій, в яких суттєву роль відіграють ліганди: вони виконують роль місткових лігандів, через які відбувається перехід електронів від відновника (Me^{n+}) до окисника (O_3). У разі $Mn(NO_3)_2$ нітрат-іон не приймає участі у передачі електрона, роль місткового ліганду виконує координована молекула води. Такий механізм був запропонований нами для окиснення адсорбованих на силікагелі аквакомплексів кобальту (ІІ) [13]. Стадії одноелектронного окиснення Mn (ІІ) озоном можна записати так:



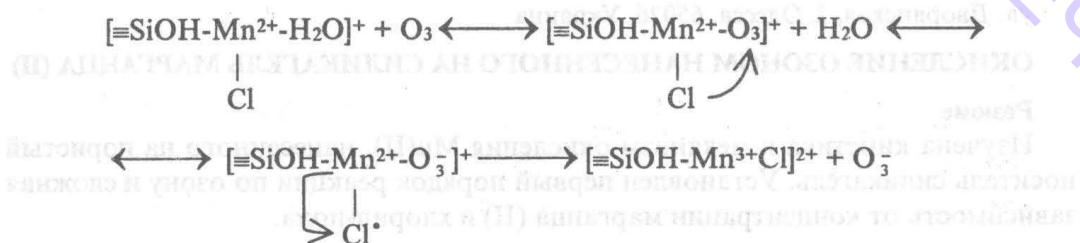
Окиснення озоном нанесеного на силікагель манганду (II)



Представлений механізм відображає тільки ключові стадії. Згідно реакції (13) утворюється проміжний комплекс між Mn (II) і молекулою озону шляхом заміщення координованої молекули води. Молекула озону формує координаційний зв'язок з Mn (II) як за рахунок неподіленої електронної пари (σ -зв'язок) так і за рахунок прийняття електронної густини від центрального атома на антизв'язуючу π^* -орбіталь (π -дативний зв'язок), що забезпечує активацію озону. Координована молекула води також активована, що полегшає відрив атому гідрогену і приєднання його до молекули озону (14). Це не суперечить уявленням про участь молекули води у внутрішньосферній передачі електрону [14]. Внутрішньосферний OH^\bullet -радикал, який є сильним окиснювачем (табл. 4), окиснює Mn (II) до Mn (III), радикал HO_2^\bullet покидає внутрішню сферу та розкладається на O_2 і OH^\bullet . Далі радикал OH^\bullet окиснює Mn (II) до Mn (III) (15), а Mn (III) до Mn (IV) (16) і генерує HO_2^\bullet -радикал (17), який відновлює Mn (III) (18). Не виключається, що Mn (III) окиснюється озоном за схемою (19). Відновлення Mn (II) відбувається не тільки за рахунок реакції (18), але і за рахунок реакції диспропорціювання Mn (III) (11). Поведінка хлорид-іонів при окисненні Mn (II) озоном аналогічна як і при окисненні Cu (II) [1]. В роботі [5] зазначено, що Cl^- -іони прискорюють окиснення озоном комплексів Fe (terpy)₂²⁺ (терпур – терпіридин) за рахунок появи Cl^\bullet -радикалу:



Дотримуючись моделі внутрішньосферного механізму окиснення Mn (II) озоном участь хлорид-іонів можна взагалі представити таким чином:



Далі цей процес може розвиватися аналогічно реакціям (15)-(19). Не виклю-

чається, що із зростанням Cl формуються комплекси складу $[≡\text{SiOH}-\text{MnCl}_2]$, тобто у внутрішній сфері Mn (II) – два хлорид-іони.

Таким чином, окиснення Mn (II) озоном відбувається каталітичним шляхом; кількість озону, що вступила до реакції, значно зростає із збільшенням хлорид-іонів.

Література

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Раскола Л. А., Бандурко А. Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –1999. – Т.42, вып.4, С.3-18.
2. Rakesh Radhakrishnan, S. ted. Oyama, Y. Ohminami, K. Asakura. Structure of MnO_x/Al₂O₃, catalyst: a study using EXAFS in situ laser Raman spectroscopy and ab Initio calculations // J. Phys. Chem. B – 2001. — V.105. — P.9067-9070.
3. Тюпalo Н. Ф., Якоби В. А.. Исследование реакций озона с ионами марганца (II) и (III) в серной кислоте. // Ж. неорган. химии. – 1980. — Т.25, вып.6, С.1557-1560.
4. Jacobsen F., Holcman J., Sehested K. Oxidation of manganese (II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solution.// Int. J. Chem. Kinet. — 1998. — V.30. — P. 207-214.
5. William P., Griffith. Ozonolysis in coordination chemistry and catalysis: recent advances.// Coordination Chem. Rev. — 2001. — V.219-221. — P. 259-281.
6. Rakitskaya T. L., Golub A. A., Ennan A. A., Raskola L. A., Paina V. Ya., Bandurko A. Yu. and Ped L. L. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition. //Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – part D. — P. 3879-3884.
7. Заявка 61-20329 [Япония]; Изобрет. стран мира, 1987, вып.18, № 2, С.3229-3233.
8. Ракитская Т. Л., Васильева Е. К., Бандурко А. Ю., Паина В. Я. Кинетика разложения озона активированными углами // Кинетика и катализ. — 1994. – Т. 35, № 1, С.103-105.
9. Гринберг А. А., Шашуков Е. А., Попова Н. Н., Вяткина В. Е. Окисление Mn (II) озоном в азотнокислых растворах // Кинетика и катализ. – 1971. – Т.12, вып.2, С. 489-492.
10. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 218 с.
11. Сычев А. Я., Исак В. Г. Координационные соединения марганца в катализе. – Кишинев: Штиинцица, 1990. – 317 с.
12. Ivan V. Kozhevnikov. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid – phase reactions.// Chem. Rev – 1998. — V.98. — P. 171-198.
13. Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Granatyuk I. V. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica // Catalysis Today. – 1999. – V. 53. — P. 715-723.
14. Ф. Басоло, Р. Пирсон. Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1971. – 592 с.

Т.Л. Ракитская, Л.А. Раскола, А.Ю. Бандурко

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

ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ НАНЕСЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ МАРГАНЦА (II)

Резюме

Изучена кинетика и механизм окисления Mn(II), нанесенного на пористый носитель силикагель. Установлен первый порядок реакции по озону и сложная зависимость от концентрации марганца (II) и хлорид-иона.

Ключевые слова: озон, марганец (II), оксидный носитель, силикагель, окисление озном.

Окиснення озоном нанесеного на силікагель мангану (II)

T.L. Rakitskaya, L.A. Raskola, A.Yu. Bandurko

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

OXIDATION OF SILICA-SUPPORTED MANGANESE (II) BY OZONE

Summary

Kinetics and mechanism of the oxidation of Mn(II) supported on a porous carrier, namely silica, were studied. The first reaction order with respect to ozone and complicated dependencies on concentrations of manganese (II) and chloride-ions have been found.

Keywords: ozone, manganese (II), oxide support silica, oxidation.

УДК 544.77.051.62:544.72.023.221

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, О. Г. Мунтян

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

ОБ'ЄМНІ ТА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ СУМІШІ БРОМОІДЦЕТИЛПІРИДИНИЮ ТА ДОДЕЦІЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Вивчені об'ємні та поверхневі властивості водних розчинів бінарних сумішій броміду цетилпіридинію (БЦП) та додецилсульфату натрію (ДДСН) різного складу. Показано, що суміші ПАР проявляють синергітичне зниження критичної концентрації міцелоутворення та поверхневого натягу. Розраховані мольні частки ДДСН у змішаних міцелях (x^m) і адсорбційних шарах (χ^m). Величини параметрів взаємодії БЦП і ДДСН у змішаних міцелях (β^m) і адсорбційних шарах (β^α) негативні та змінюються в залежності від складу суміші.

Ключові слова: суміші ПАР, міцелоутворення, адсорбційні шари.

Вивчення об'ємних та поверхневих властивостей розчинів сумішій поверхнево-активних речовин (ПАР) представляє як теоретичний, так і практичний інтерес [1,2]. ПАР, які застосовують у різних технологічних процесах, зокрема, при очистці стічних вод від ПАР з використанням органічних осаджувачів, для покриття поверхонь з метою гідрофобізації, для відділки тканин та ін., є сумішами, що містять два та більше компонентів [3].

Властивості розчинів сумішій ПАР (критична концентрація міцелоутворення (ККМ), поверхневий натяг, електрична провідність та ін.) відрізняються від властивостей розчинів окремих компонентів суміші. В залежності від складу, будови і співвідношення ПАР у розчині, як правило, спостерігається синергізм або антагонізм у взаємному впливі молекул ПАР різної природи [4]. Найменш вивченими є властивості розчинів сумішій катіонних та аніонних ПАР.

У зв'язку з цим вважається актуальним вивчення об'ємних та поверхневих властивостей водних розчинів сумішій броміду цетилпіридинію (БЦП) та додецилсульфату натрію (ДДСН) з метою оцінки їх взаємного впливу та встановлення оптимальних концентрацій, що забезпечують формування міцних міжфазних адсорбційних шарів.

Попередня очистка БЦП і ДДСН проводилася за методиками [5,6]. Розчини ПАР та їх суміші готували на бідистильованій ідвічі прокип'яченій воді. Мольну частку ДДСН у суміші змінювали від 0,1 до 0,9. Поверхневий натяг розчинів визначали методом Вільгельмі з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² при $T = 293 \pm 1$ К у присутності 0,1 М розчину NaBr. Для зрівняння результатів усі вимірювання проводили в широкому діапазоні концентрацій ПАР $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Проведені дослідження показали, що для розчинів сумішій БЦП і ДДСН при різних значеннях їх мольного співвідношення спостерігається зниження поверхневого натягу та ККМ, тобто досліджуючі суміші проявляють синергізм цих властивостей.

ККМ водних розчинів індивідуальних та бінарних сумішей ПАР визначали за ізотермами поверхневого натягу, представлених на рис. 1. Одержані значення ККМ індивідуальних ПАР добре узгоджуються з літературними даними [7] і становлять для ДДСН – $6,0 \cdot 10^{-3}$ М, а для БЦП – $5,0 \cdot 10^{-4}$ М.

Залежність ККМ бінарних сумішей БЦП і ДДСН від мольної частки ДДСН у розчині (n) показана на рис. 2. В усьому діапазоні мольних співвідношень ПАР значення ККМ їх сумішій нижче значень ККМ індивідуальних компонентів і нижче значень ККМ, розрахованіх на основі ідеальної моделі Ланге-Бека [8] за рівнянням

$$\frac{1}{\text{ККМ}_{\text{см}}} = \frac{n}{\text{ККМ}_1} + \frac{(1-n)}{\text{ККМ}_2}, \quad (1)$$

де n – мольна частка ДДСН у бінарному змішаному розчині; ККМ_1 , ККМ_2 і $\text{ККМ}_{\text{см}}$ – критичні концентрації індивідуальних ДДСН, БЦП та їх сумішій, відповідно, що пов'язано з проявленням специфічних взаємодій між молекулами ПАР в їх бінарних розчинах.

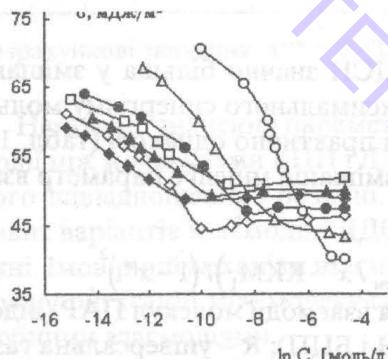


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ДДСН-1, БЦП-2 та їх суміші з різною мольною часткою ДДСН (n): 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5; 6-0,7; 7-0,9.

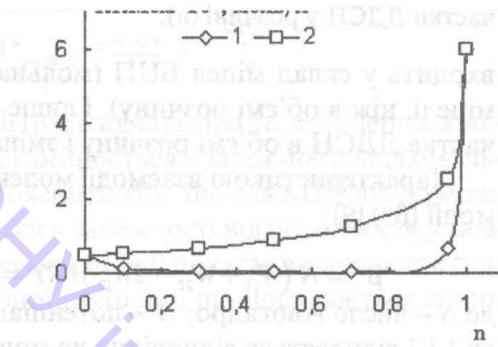


Рис. 2. Критичні концентрації міцелоутворення суміші БЦП - ДДСН в залежності від мольної частки ДДСН у розчині (n). (Крива 1 – експериментальні значення ККМ, крива 2 – розраховані значення ККМ).

Базуючись на теорії регулярних розчинів, Рубін [9] отримав рівняння, що встановлює зв'язок ККМ суміші ПАР з ККМ індивідуальних компонентів і мольною часткою одного з ПАР у змішаних міцелях

$$\frac{(x^m)^2 \ln(n \cdot \text{ККМ}_{\text{см}} / x^m \cdot \text{ККМ}_1)}{(1-x^m)^2 \ln((1-n) \cdot \text{ККМ}_{\text{см}} / (1-x^m) \cdot \text{ККМ}_2)} = 1, \quad (2)$$

де x^m – мольна частка ДДСН у змішаній міцелі.

Розв'язання рівняння (2) дозволило розрахувати мольну частку ДДСН у змішаній міцелі і побудувати криву залежності мольної частки ДДСН у змішаній міцелі від його мольної частки у об'ємі розчину (рис. 3). Введення у розчин БЦП невеликої кількості ДДСН приводить до того, що останній практично повністю

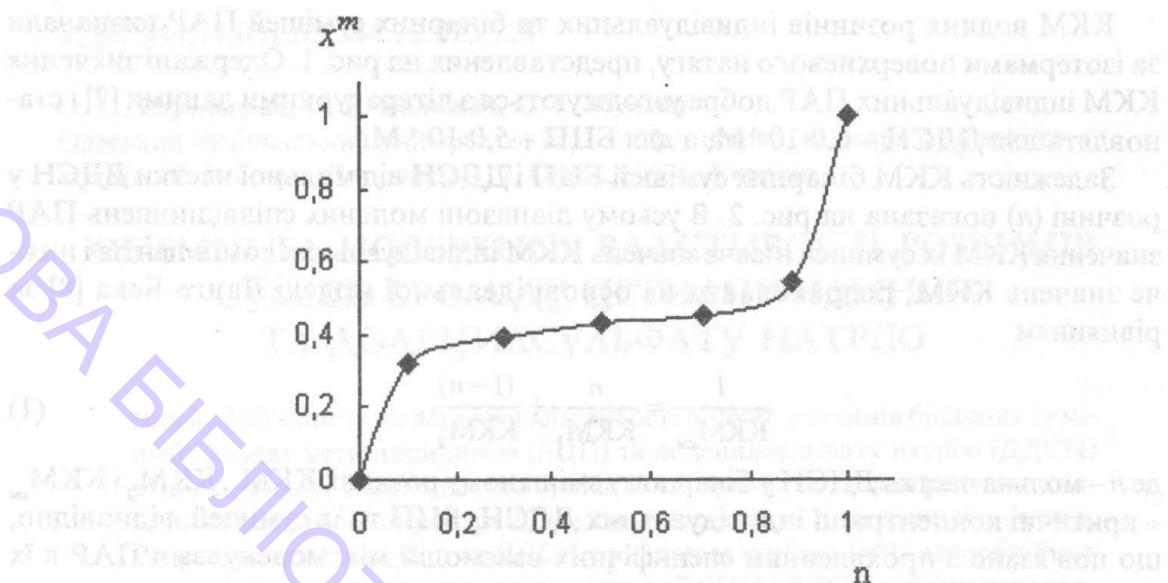


Рис. 3. Мольна частка ДДСН у змішаних міцелах (x^m) з БЦП в залежності від мольної частки ДДСН у розчині (n).

входить у склад міцел БЦП (мольна частка ДДСН значно більша у змішаній міцелі, ніж в об'ємі розчину), і лише в точці максимального синергізму мольна частка ДДСН в об'ємі розчину і змішаній міцелі практично однакові (табл. 1).

Характеристикою взаємодії молекул ПАР у змішаній міцелі є параметр взаємодії (β^m) [9]

$$\beta^m = N (W_{11} + W_{22} - 2W_{12}) / RT = \ln(n \cdot KKM_{cm} / x^m \cdot KKM_1) / (1 - x^m)^2, \quad (3)$$

де N – число Авогадро; W – потенціальна енергія взаємодії молекул ПАР (індекси 1 і 2 відносяться відповідно до молекул ДДСН і БЦП); R – універсальна газова стала; T – температура.

Розрахунки показали (табл. 1), що для всіх водних розчинів бінарної суміші ПАР виконуються умови синергізму [10]

$$1) \beta^m < 0$$

$$2) |\ln(KKM_1/KKM_2)| < |\beta^m|.$$

В точці максимального синергізму, коли мольні частки одного з ПАР у об'ємі розчину (n) і в змішаній міцелі (x^m) однакові

$$n^* = x^{m*} = \frac{\ln(KKM_1/KKM_2) + \beta^m}{2\beta^m}, \quad (4)$$

мінімальна концентрація суміші ПАР ($KKM_{cm(min)}$) у розчині, необхідна для утворення змішаної міцели, може бути розрахована за рівнянням [10]

$$KKM_{cm(min)}^* = KKM_1 \exp \left\{ \beta^m \left[\frac{\beta^m - \ln(KKM_1/KKM_2)}{2\beta^m} \right]^2 \right\}. \quad (5)$$

Розрахункові значення $KKM_{cm(min)}^*$ і x^{m*} добре узгоджуються з експериментальними даними (табл. 1).

Таблиця 1

Значення критичної концентрації міцелоутворення суміші БЦП–ДДСН ($\text{ККМ}_{\text{см}}$), мольної частки ДДСН (x^m), параметра взаємодії (β^m) у змішаних міцелях та вільної енергії міцелоутворення ($-\Delta G_{\text{міц}}$)

n	x^m	β^m	$\text{ККМ}_{\text{см}}$, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$-\Delta G_{\text{міц}}$, $\frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$
0				37,0
0,1	0,32	-10,89	$1,25 \cdot 10^{-4}$	43,8
0,3	0,39	-13,57	$5,00 \cdot 10^{-5}$	48,2
0,5	0,43	-16,40	$2,50 \cdot 10^{-5}$	51,6
0,7	0,45	-13,18	$6,25 \cdot 10^{-5}$	47,2
0,9	0,49	-9,88	$2,50 \cdot 10^{-4}$	40,4
1,0				24,9

Розрахункові значення: $x^{m*} = 0,43$; $\text{ККМ}_{\text{см}(\text{min})}^* = 2,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$

Негативні значення параметра взаємодії (β^m) свідчать про те, що енергія взаємодії між молекулами БЦП і ДДСН велика і змінюється в залежності від їх мольного співвідношення у розчині. Це можна пояснити тим, що для БЦП число можливих варіантів взаємодії з ДДСН змінюється в залежності від його вмісту у розчині. Імовірний механізм взаємодії досліджуючих ПАР полягає в електростатичному притяганні між молекулами ПАР різної природи, що посилюється гідрофобними взаємодіями.

Значення вільної енергії міцелоутворення, розраховані за рівнянням [11]

$$\Delta G_{\text{міц}} = 2RT \cdot \ln \text{ККМ}_{\text{см}}. \quad (6)$$

значні і корелюють з параметром взаємодії (β^m) (табл. 1). Це підтверджує той факт, що величина β^m є енергетичною характеристикою молекулярної взаємодії ПАР у змішаних міцелях.

Синергізм відносно зниження поверхневого натягу σ (рис. 1) обумовлений взаємодією між БЦП і ДДСН у змішаному адсорбційному шарі на поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря.

Характеристикою взаємодії молекул ПАР у поверхневому шарі є параметр взаємодії β^σ , який обчислювали за рівняннями (7) і (8), аналогічними (2) і (3)

$$\frac{(x^\sigma)^2 \ln(n \cdot C_{1,2} / x^\sigma C_1^0)}{(1-x^\sigma)^2 \ln[(1-n)C_{1,2} / (1-x^\sigma)C_2^0]} = 1, \quad (7)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(n \cdot C_{1,2} / x^\sigma C_1^0)}{(1-x^\sigma)^2}, \quad (8)$$

де x^σ – мольна частка ДДСН у змішаному адсорбційному шарі на поверхні роз-

поділу фаз розчин ПАР – повітря; $C_1^0, C_2^0, C_{1,2}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів ДДСН, БЦП та їх суміші, відповідно, необхідні для отримання заданого поверхневого натягу при даному значенні n ДДСН.

Як видно з табл. 2, при вибраних значеннях поверхневого натягу в широкому діапазоні мольних співвідношень ПАР у розчині виконуються умови синергізму

$$1) \beta^\sigma < 0$$

$$2) |\ln C_1^0 / C_2^0| < |\beta^\sigma|,$$

і зі збільшенням мольної частки ДДСН у розчині суміші ПАР (n) параметр взаємодії β^σ у поверхневому шарі збільшується, досягаючи свого максимального значення в точці синергізму поверхневого натягу, що визначається різницею в поверхневій активності БЦП і ДДСН і нездатністю менш поверхнево-активних доцесилсульфат- йонів виштовхувати з поверхні розподілу фаз розчинів ПАР – повітря більш поверхнево-активні йони цетилпіридинію.

Таблиця 2

Значення мольної частки ДДСН (x^σ) на поверхні розподілу фаз розчинів ПАР — повітря та параметра взаємодії у змішаних адсорбційних шарах (β^σ) при вибраних значеннях поверхневого натягу (σ)

$\sigma, \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$	n	x^σ	β^σ
55	0,1	0,35	-13,20
	0,3	0,41	-16,08
	0,5	0,44	-17,74
	0,7	0,45	-14,05
	0,9	0,49	-10,18
57	0,1	0,35	-13,22
	0,3	0,41	-15,79
	0,5	0,44	-17,47
	0,7	0,45	-13,81
	0,9	0,49	-9,93

Експериментально найдені мольні частки ДДСН у змішаних адсорбційних шарах (x^σ) і мінімальна концентрація суміші ПАР ($C_{1,2(\min)}$), необхідна для зменшення поверхневого натягу до певного значення, визначені за рівняннями (7) і (8), в точці максимального синергізму співпадають з розрахунковими значеннями (табл. 3).

$$n^* = x^{\sigma*} = \frac{\ln(C_1^0 / C_2^0) + \beta^\sigma}{2\beta^\sigma}, \quad (9)$$

Таблиця 3

Розрахункові та експериментальні значення мольної частки ДДСН у змішаних адсорбційних шарах (x^σ) на поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря і мінімальної концентрації суміші ПАР ($C_{1,2(\min)}^{\sigma}$), необхідної для зменшення поверхневого натягу (σ) до певного значення

$\sigma, \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$	n	$x_{\text{експ}}^\sigma$	$C_{1,2(\min)}^{\sigma} \text{ експ} \cdot 10^6, \text{ моль/л}$	$x_{\text{розр}}^{\sigma*}$	$C_{1,2(\min)}^{\sigma*} \text{ розр} \cdot 10^6, \text{ моль/л}$
55	0,5	0,44	2,8	0,44	2,9
57	0,5	0,44	2,5	0,43	2,3

$$C_{1,2(\min)}^{\sigma*} = C_1^0 \exp \left[\beta^\sigma \left(\frac{\beta^\sigma - \ln C_1^0 / C_2^0}{2\beta^\sigma} \right)^2 \right]. \quad (10)$$

Таким чином, у розчинах сумішій БЦП і ДДСН утворення змішаних міцел і адсорбційних шарів на поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря відбувається за одним механізмом, оскільки значення β^m і β^σ не дуже відрізняються. Мольна частка ДДСН, а також параметр взаємодії у змішаному адсорбційному шарі більше значень цих параметрів для змішаної міцели при заданому значенні n , що може бути обумовлено більшою густинорою адсорбційного шару та деякою різницею в орієнтації ланцюгів.

Література

1. *Phenomena in Mixed Surfactants Systems*. ACS Symp. Ser. Washington: Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 311. – 349 р.
2. Плетнєв М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ / Успехи коллоидной химии / ВНИИПАВ, НПО "Синтез ПАВ". – Л., 1991. – С. 60–82.
3. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). – М.: Издательство АН СССР, 1953. – 544 с.
4. Gu B., Rosen M. J. Surface Concentrations and Molecule Interactions in Cationic – Anionic Mixed Monolayers at Various Interfaces // J. Colloid Interface Sci. – 1989. – Vol. 129, № 2. – P. 537-553.
5. Методы получения химических реагентов и препаратов / Под ред. Р. П. Ластовского. – М.: ИРЕА, 1964. – Вып. 11. – 115 с.
6. Тананайко М. М., Вдовенко О. П. Длинноцепочечные аммониевые соли как реагенты при экстракционно-фотометрическом определении алюминия в виде комплекса с пиорокатехиновым фиолетовым // Ж. аналитической химии. – 1977. – Т. 32, № 6. – С. 1121-1123.
7. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
8. Lange H., Beck K. H. Zur Mizellbildung in Mischlösungen homologer und nichthomologer Tenside / Kolloid – Z. u. Z. Polymere. – 1973. – Bd. 251, № 6. – S. 424-431.
9. Rubingh D. N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. K. L. Mittal. – N. Y.: Plenum Press. – 1979. – Vol. 1 – P. 337-354.
10. Rosen M. J., Zhu B. Y. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants // J. Colloid Interface Sci. – 1984. – Vol. 99, № 2. – P. 427-434.
11. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – Санкт-Петербург: Химия, 1992. – 279 с.

Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач, О. Г. Мунтян

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

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСИ БРОМИДА ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Резюме

Изучены объемные и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей бромида цетилпиридиния (БЦП) и додецилсульфата натрия (ДДСН) разного состава. Показано, что смеси ПАВ обнаруживают синергетическое понижение критической концентрации мицеллообразования и поверхностного натяжения. Рассчитаны мольные доли ДДСН в смешанных мицеллах (x'') и адсорбционных слоях (x^o). Величины параметров взаимодействия БЦП и ДДСН в смешанных мицеллах (β'') и адсорбционных слоях (β^o) отрицательны и изменяются в зависимости от состава смеси.

Ключевые слова: смеси ПАВ, мицеллообразование, адсорбционные слои.

E. A. Streletsova, O. V. Voluyach, O. G. Muntyan

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

VOLUME AND SURFACE PROPERTIES OF CETYL PYRIDINIUM BROMIDE AND SODIUM DODECYL SULFATE MIXTURE SOLUTIONS

Summary

The volume and surface properties of cetylpyridinium bromide (CPBr) and sodium dodecylsulfate (NaDS) binary mixtures of various composition water solutions have been studied. It was found that surfactants mixtures show synergistic decrease of critical micelle concentration and surface tension. Molar parts of NaDS in mixed micelles (x^m) and adsorption layers (x°) have been calculated. The values of CPBr and NaDS interaction in mixed micelles (β^m) and adsorption layers (β°) parameters are negative and change depending on mixture composition.

Keywords: surfactant mixtures, micellization, adsorption layers.

УДК 544.77.054.6:665.776

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, О. В. Перлова

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

ФЛОТАЦІЙНЕ ВИДІЛЕННЯ ТОНКОЕМУЛЬГОВАНИХ НАФТЕНОВИХ КИСЛОТ

Показана можливість ефективного флотаційного виділення тонкоемульгованіх нафтенових кислот. Кінетика процесу флотації описується рівнянням, аналогічним рівнянню реакції першого порядку. Найефективніше процес флотаційного виділення нафтенових кислот відбувається в лужній області (pH 8 – 12), а також при значеннях pH 6 – 7, які відповідають ізоелектричному стану крапель емульсії. Ступінь флотаційного виділення нафтенових кислот зменшується, якщо флотаційний обробці піддаються емульсії не чистих нафтенових кислот, а їх розчини у гасі та бензолі.

Ключові слова: нафтенові кислоти, емульсія, флотація, кінетика.

Висока вартість екстрагентів, які застосовують у цей час, і значні витрати на поповнення їх збитків, обумовлених розчинністю і краплинним винесом, обмежує застосування такого ефективного процесу як екстракція, виробництвом і очищенням металів, одержання яких у світовому масштабі не перевищує 10^4 т на рік [1].

Втрати екстрагентів, збільшуючи вартість екстракційних переділів і у ряді випадків порушуючи наступне протікання технологічного процесу, приводять, крім того, до забруднення стічних вод підприємств токсичними речовинами, що обумовлює необхідність їх очищення до встановлених санітарних норм перед скиданням у відкриті водоймища.

Очищення розчинів і стічних вод від екстрагентів здійснюють звичайно методами відстоювання, сорбції на активованому вугіллі [2, 3], екстракції придатними розчинниками [4]. Знання про використання для цієї мети флотації нечисленні, хоча вона добре зарекомендувала себе при очищенні ряду виробничих стічних вод, забруднених органічними речовинами [5].

У даній роботі наведені результати досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних закономірностей флотаційного виділення тонкоемульгованих нафтенових кислот, які використовують у практиці екстракційного виділення і розділення кобальту, никелю, цинку, міді, галію та інших рідкісних металів. Характерною особливістю нафтенових кислот є їх низька розчинність у воді і добра розчинність солей (сполук, що екстрагуються) в органічній фазі [6].

Об'єктами дослідження служили 0,05% емульсії нафтенових кислот, що являють собою окремі висококіплячі фракції з середньою молекулярною масою 197 (фракція А)*, 211 (фракція В) і 252 (фракція С). В якості розріджувачів нафтенових кислот використовували бензол кваліфікації “х. ч.” і гас авіаційний Т-1.

* Позначення фракцій є умовним.

Емульсії одержували шляхом ультразвукового диспергування в дистильованій воді нафтенових кислот та їх розчинів у бензолі та гасі. Диспергування здійснювали на установці УЗДН-2Т с робочою частотою стриктора 22 кГц при інтенсивності випромінювання 4 Вт/см².

Флотаційне виділення дисперсної фази емульсій здійснювали на установці для флотації шляхом пропускання крізь емульсію диспергованого пористим матеріалом повітря. Основною частиною установки була скляна колонка діаметром 4,5 і висотою 12 см. Дном колонки і одночасно диспергатором повітря служила пориста платівка – фільтр Шотта №4. Об’єм емульсії, який заливався до колонки, дорівнював 100 см³, витрата повітря – 0,037 см³/с на 1 см² пористої платівки, час флотації (за винятком спеціально зазначених випадків) – 15 хв.

Радіус крапель емульсій, визначений мікроскопічно [7], коливався у межах 0,5 – 4,0 мкм, а електрокінетичний (ξ) потенціал, визначений мікроелектрофоретично [7], дорівнював –52 (фракція А), –38 (фракція В) і –24 мВ (фракція С). Завдяки високому ступеню дисперсності та досить великому значенню величини ξ -потенціалу емульсії були стійкі і не розшаровувалися протягом доби.

Значення pH емульсій контролювали іономером ЕВ-74 з скляним електродом і змінювали 0,1 М розчинами HCl і KOH.

Про ефективність процесу флотації судили за ступенем виділення нафтенової кислоти з емульсії $\alpha = (C_0 - C)/100/C_0$. Концентрацію кислоти до (C_0) і після (C) флотації визначали нефелометрично [7] за допомогою нефелометра типу НФМ.

Проведені дослідження показали, що флотаційним методом тонкоемульговані нафтенові кислоти можуть бути виділені на 70 – 93%.

Час, необхідний для досягнення максимального (за даних умов дослідів) ступеня флотаційного виділення нафтенових кислот (α_{\max}), не перевищує 40 хв. За цей час вони виділяються на 67 – 89%, причому більша частина нафтенових кислот (67 – 84% від α_{\max}) виділяється за перші 15 хв (рис.1).

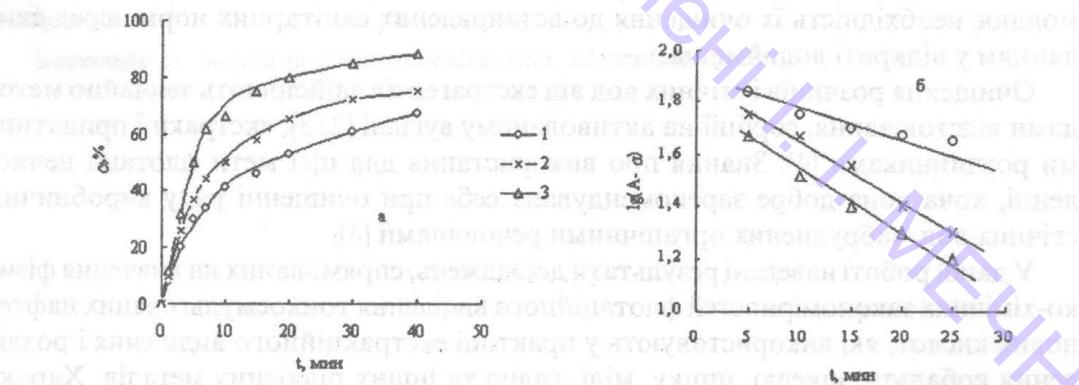


Рис. 1. Кінетика процесу флотаційного виділення дисперсної фази емульсій нафтенових кислот фракцій: А – (1), В – (2) і С – (3).

Кінетика процесу флотаційного виділення нафтенових кислот описується рівнянням, аналогічним рівнянню реакції першого порядку:

$$\lg(A - \alpha) = \lg A - \frac{K}{2,3} \cdot t, \quad (1)$$

де A – максимальна кількість кислоти, що може бути виділена з емульсії за даних умов досліду; α – кількість кислоти, виділена за час t (%); K – константа швидкості флотаційного процесу (хв^{-1}).

Константи швидкості процесу флотаційного виділення нафтенових кислот фракцій А, В і С, знайдені шляхом графічного розв’язання рівняння (1), рівні відповідно 0,023, 0,014 і 0,065 хв^{-1} .

Значний вплив на процес флотаційного виділення тонкоемульгованих нафтенових кислот оказує pH емульсії (рис. 2). Останнє легко пояснити, якщо врахувати, що можливість і повнота флотаційного виділення емульгованих органічних рідин у значній мірі визначається величиною їх електрокінетичного потенціалу, який, в свою чергу, є [8] функцією концентрації іонів водню.

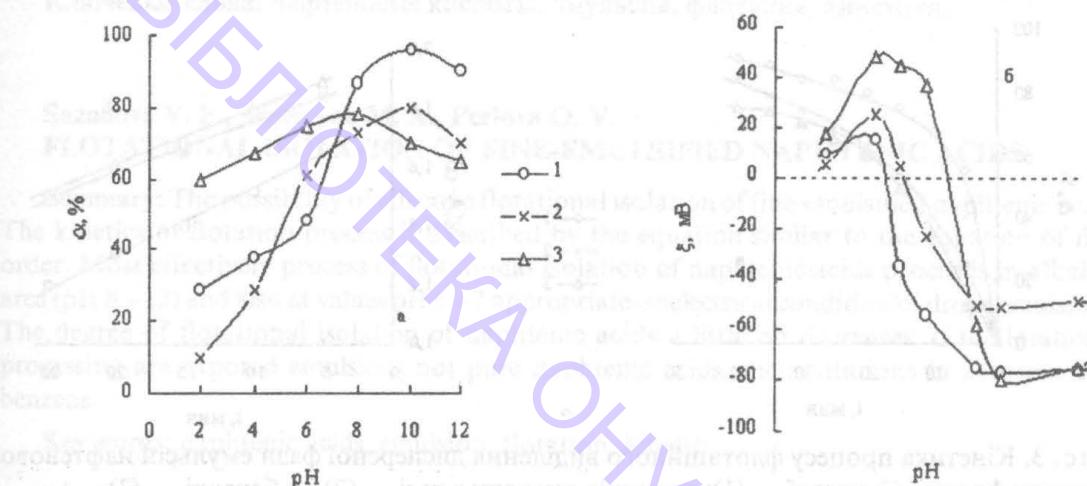


Рис. 2. Вплив значення pH середовища на: а – ступінь (а) флотаційного виділення і б – електрокінетичний (ξ) потенціал крапель дисперсної фази емульсії нафтенових кислот фракцій: А – (1), В – (2) і С – (3).

Проведені дослідження показали (рис. 2), що зі збільшенням значення pH від 2 до 12 ступінь флотаційного виділення дисперсної фази емульсії нафтенових кислот фракцій А і В спочатку (до pH 10) збільшується, а потім зменшується. В той же час, ступінь флотаційного виділення крапель емульсії нафтенової кислоти фракції С в інтервалі pH 2 – 12 змінюється мало. Найбільш ефективно процес флотаційного виділення нафтенових кислот відбувається в лужній області (pH 8 – 12). Це можна пояснити утворенням, внаслідок гідролізу нафтенових кислот, добре розчинних у воді високоповерхнево-активних нафтенатів калію. Процес флотації в лужній області відбувається в режимі пінної сепарації [9]. На поверхні рідини утворюється шар піни, стабілізованої плівками неомілених нафтенових кислот. Піна, зібрана з поверхні, після руйнування утворює концентрат, зображеній речовиною, що виділяється. Досить високий ступінь виділення спостерігається також при значеннях pH, відповідаючих ізоелектричному стану крапель емульгованих нафтенових кислот (рис. 2). У рамках гетерокоагуляційної моделі флотаційного процесу [9] це пояснюється зменшенням електростатичної та структурної складових розкиннювального тиску, що приводить до зменшення енергетичного опору.

тичного бар'єра відштовхування, перешкоджаючого контакту крапель емульсій і бульбашок повітря.

Можливість ефективного флотаційного виділення наftenових кислот із середовищ, близьких до нейтральних, є істотною обставиною, оскільки із-за технологічних труднощів, пов'язаних з корозією обладнання, очищення кислих стічних вод флотацією практично не проводять.

Ступінь флотаційного виділення наftenових кислот зменшується, якщо флотуються емульсії не чистих наftenових кислот, а їх розчини у гасі та бензолі (рис. 3). При цьому константи швидкості зменшуються (наприклад, для кислоти фракції С – від 0,065 (чиста кислота) до 0,042 (розчин кислоти в гасі) і 0,039 х^{-1} (розчин кислоти в бензолі)).

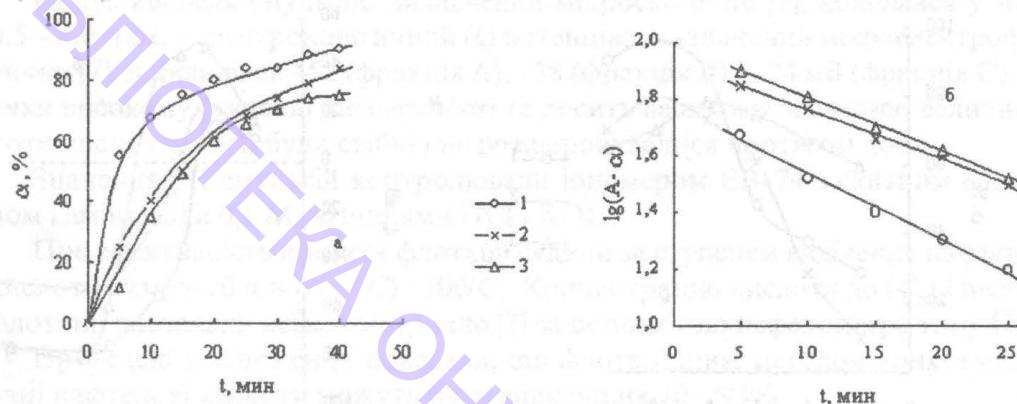


Рис. 3. Кінетика процесу флотаційного виділення дисперсної фази емульсії наftenової кислоти фракції С: чистої — (1); розчинів кислоти в гасі — (2) і в бензолі — (3).

На закінчення зазначимо, що флотоконденсати, виділені в процесі флотаційної обробки емульсії наftenових кислот, можуть бути приєднані до основних екстрактів і разом з ними піддані подальшій переробці.

Література

1. Ежовска-Трибєятовска Б., Копач С., Микульський Т. Редкі елементи. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
2. Изучение процесса очистки технологических растворов от ТБФ /Б. Е. Михлин, В. Н. Никонов, Н. Н. Триодина, Г. Л. Вакс //Научн. тр. гос. н. — и. и проект. ин-та редкомет. пром-сти (ГИРЕДМЕТ). – 1981. – Вып. 104. – С. 33 – 37.
3. Очистка промышленных сточных вод после жидкостной экстракции от органических примесей /А. А. Палант, В. А. Резниченко, А. В. Степанов и др.//Научно-техн. бюлл. Цветная металлургия. – 1973. – №12. – С. 15 – 19.
4. Очистка производственных сточных вод /Под ред. Ю. И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
5. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка производственных сточных вод химической промышленности – Л.: Химия, 1977. – 463 с.
6. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского – М.: Химия, 1986. – 216 с.
8. Скрылев Л. Д., Небеснова Т. В., Сазонова В. Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкоэмульгированных растительных масел //Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – №4. – С. 59 – 63.
9. Кузькин С. Ф., Гольман А. М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 133с.

Сазонова В. Ф., Кожемяк М. А., Перлова О. В.

ФЛОТАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Резюме: Показана возможность эффективного флотационного выделения тонкоэмульгированных нафтеновых кислот. Кинетика процесса флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка. Наиболее эффективно процесс флотационного выделения нафтеновых кислот протекает в щелочной области ($\text{pH} 8 - 12$), а также при значениях $\text{pH} 6 - 7$, соответствующих изоэлектрическому состоянию капель эмульсий. Степень флотационного выделения нафтеновых кислот незначительно уменьшается, если флотационной обработке подвергаются эмульсии не чистых нафтеновых кислот, а их растворы в керосине и бензоле.

Ключевые слова: нафтеновые кислоты, эмульсия, флотация, кинетика.

Sazonova V. F., Kojemyak M. A., Perlova O. V.

FLOTATIONAL ISOLATION OF FINE-EMULSIFIED NAPHTENIC ACIDS

Summary: The possibility of effective flotation isolation of fine-emulsified naphtenic acids. The kinetics of flotation process is described by the equation similar to the equation of first order. Most effectively process of flotation isolation of naphtenic acids proceeds in alkaline area ($\text{pH} 8 - 12$) and also at values $\text{pH} 6 - 7$ appropriate isoelectrical condition of drops emulsions. The degree of flotation isolation of naphtenic acids a little bit decreases, if to flotational processing are exposed emulsions not pure naphtenic acids, their solutions in kerosene and benzene.

Key words: naphtenic acids, emulsion, flotation, kinetic.

УДК 541.49 + 541.13

Л. С. Скороход, С. А. Джамбек, И. И. Сейфуллина, А. А. Джамбек, О. И. Джамбек
Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров, проблем-
ная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов, ул. Дворянская,
2, Одесса, 65026, Украина

КОМПЛЕКСЫ СО (II), NI (II), CU (II) С ПРОДУКТОМ КОНДЕНСАЦИИ 1-АМИНОНАФТАЛИНА И БЕНЗОИНА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Впервые получены комплексы Co (II), Ni (II) с основанием Шиффа – про-
дуктом конденсации 1-аминонафталина и бензоина. Установлен их состав,
предложена схема строения. Исследованы электрохимические свойства
воздушных электродов с активным слоем на основе комплексных соеди-
нений Cu (II), Co (II), Ni (II) с данным основанием Шиффа методом цик-
лической вольтамперометрии в щелочном растворе. Для электрородов с
высокой электрохимической активностью определена устойчивость при
воздействии циклической нагрузки.

Ключевые слова: 1-аминонафталин, бензоин, основание Шиффа, электрод,
электрокатализатор, циклизование.

Ранее нами был синтезирован комплекс меди (II) с основанием Шиффа – про-
изводным 1-аминонафталина и бензоина. Получена его физико-химическая ха-
рактеристика [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе была
поставлена задача: осуществить синтез комплексов Co (II), Ni (II) с данным ли-
гандом; установить их состав, способ координации лиганда; определить коор-
динационный полигидр.

Предполагалось, с учетом сведений, имеющихся в литературе [2, 3], о перспективности использования комплексов переходных металлов с органическими
лигандами для разработки новых электродных материалов провести электрохи-
мическое исследование электродов на основе указанных комплексов Cu (II), Co
(II), Ni (II) в реакциях электровосстановления и электроокисления кислорода.

В работе были использованы хлориды кобальта (II) и никеля (II), 1-амино-
нафталин (1-АН), а также α -гидрокси- α -фенилацетофенон $C_6H_5CH(OH)C(O)C_6H_5$ (БЕНЗ) марки “х. ч.”.

В отличие от комплекса Cu^{2+} (I), полученного темплатно [1], координационные соединения Co^{2+} (II), Ni^{2+} (III) были синтезированы взаимодействием хлорида соответствующего металла с основанием Шиффа (ОШ). Последний получали кипячением с обратным холодильником в течение 1,5 ч насыщенных этанольных растворов 1-АН и БЕНЗ, взятых в эквимолярных соотношениях. После охлаждения в реакционную смесь по каплям добавляли NH_4OH до появления осадка. Осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали этанолом, эфиром и высушивали над безводным хлоридом кальция до постоянной массы. Для получения ком-

Синтез и электрохимическое исследование комплексов Co(II) , Ni(II) , Cu(II)

плексов II, III смесь насыщенного спиртового раствора лиганда и хлоридов указанных металлов, в мольных соотношениях M^{2+} : ОШ=1:2 кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 1 ч. Последняя стадия после охлаждения реакционных смесей II, III была такой же, как при синтезе ОШ.

Содержание кобальта и никеля определяли спектральным рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре СПАРК-1 с медным излучением в режиме 12 кВ-10 мА со скоростью отсчета 400 имп/с.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-05 на железном антикатоде. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [4].

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

ИК-спектры записывали в диапазоне 4000–400 cm^{-1} на приборе Specord 75 IR с использованием стандартной методики прессования таблеток с КBr.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Specord M-40 в области 30000–12000 cm^{-1} , стандарт MgO .

Измерение активного сопротивления миллимолярных диметилформамидных растворов II, III для расчета молярной электропроводности проводили с помощью измерителя сопротивления (цифрового) Е 7-8 в пределах 0–10 мОм в сосуде Аррениуса.

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

Электрохимическое исследование воздушных электродов, активный слой которых содержал до 1 мг/см² ОШ и комплексов I, II, III, в реакциях электровосстановления и электроокисления кислорода проводили методом циклической вольтамперометрии, согласно [5].

Образцы катализатора получали нанесением из неводных растворов ОШ и комплексных соединений I, II, III на высокодисперсный электропроводящий носитель, ацетиленовую сажу.

Исследования проводили в полуэлементе на газодиффузионных электродах, изготовленных прессованием гидрофобизированных активного и гидрозапорного слоев с никелевым токовым коллектором, в 7 н растворе KOH в условиях терmostатирования при 30° C на воздухе.

Потенциодинамические и гальваностатические кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1,1, программатора ПР-8 и регистрировали на двухкоординатном самописце ПДА-1. Циклические вольтамперные кривые снимали со скоростью 20 мВ/с в интервале потенциалов –0,4 ё +0,7 В (о. р. э.). Параметры циклической нагрузки при изучении ресурсных возможностей воздушных электродов составляли: разрядный ток – 50, 100 мА/см²; зарядный – асимметричный ток плотностью 20, 40 мА/см².

Результаты и их обсуждение

Реакцией конденсации 1-АН с БЕНЗ получено новое основание Шиффа, температура плавления которого 142° C,

Синтез комплексов II, III (табл. 1) осуществлен взаимодействием CoCl_2 или NiCl_2 с указанным ОШ. В комплексах II, III реализуется мольное соотношение металл: лиганд = 1: 2. Полученные соединения устойчивы на воздухе, растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, нерастворимы в воде.

Таблица 1

**Результаты химического анализа и некоторые характеристики
ОШ и комплексов Co (II), Ni (II) с ОШ**

Соединение	Окраска	Брутто-формула	Содержание: найдено/ вычислено, %				Молекулярная электропроводность, см ² /Ом·моль	Величина эффективного магнитного момента, М.Б. (293 К)
			C	H	N	M(II)		
ОШ	светло-розовая	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}$	85,94	5,49	4,08	-	-	-
			85,46	5,64	4,15	-		
II	розовая	$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$	79,11	4,90	3,92	7,68	30,0	4,60
			78,80	4,92	3,83	8,07		
III	светло-зеленая	$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$	78,31	4,99	3,72	7,91	35,2	3,53
			78,80	4,92	3,83	8,07		

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об индивидуальности полученных соединений (табл. 2).

Комpleксы II, III являются неэлектролитами (табл. 1), безводными продуктами. Они отличаются высокой термической устойчивостью и плавятся с разложением при 260, 270° С, соответственно.

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния и интенсивности линий для комплексов
Co (II), Ni (II) с ОШ**

II	d, Å	1,95	3,19	3,23	5,92	6,28	-	-
	I/I ₀ , %	26	44	100	24	24	-	-
III	d, Å	3,82	3,87	4,37	4,55	4,87	8,67	9,56
	I/I ₀ , %	72	76	48	47	80	54	100

Дополнительная информация о синтезированных комплексах была получена совокупностью физических методов исследования: спектроскопия – ИК, ДО, измерением магнитной восприимчивости. Способ координации лиганда был определен сравнением ИК-спектра полученного основания Шиффа и комплексов II, III (табл. 3). Основным признаком образования соответствующего комплекса (II, III) можно считать наличие азометинового фрагмента в составе координированного лиганда, частота колебания которого ν (C=N) несколько смещена в низкочастотную область по сравнению с ее положением в спектре свободного ОШ (табл. 3). Итак, данные ИК-спектров свидетельствуют о том, что в комплексах II, III реализуется координационная связь центральных атомов кобальта и

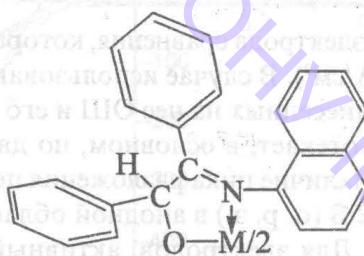
Таблица 3

Отнесение основных колебательных частот (см^{-1}) в ИК-спектрах лиганда и комплексов II, III

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
ОШ	3420	1600	-	-	-
	3380				
II	-	1580	1180	500	360
III	-	1580	1180	520	360

никеля с азометиновым атомом азота. При этом в спектрах появляются полосы валентных колебаний как связей Co-N, Ni-N, так и связей Co-O, Ni-O в области 520—360 см^{-1} . Все это позволяет сделать вывод, что две молекулы лиганда в комплексах II, III связаны с центральным атомом бидентатноциклически через атом азота и атом кислорода депротонированной гидроксигруппы. Последнее подтверждается отсутствием валентных колебаний OH-группы и низкочастотным сдвигом $\nu(\text{C-O})$ (табл. 3). С учетом данных СДО: $\nu_3 = 16000 \text{ см}^{-1}$ (II), 15870 см^{-1} (III) и величин эффективных магнитных моментов (табл. 1) можно констатировать, что комплексы II, III представляют собой тетраэдры. Для комплекса I с тем же лигандом отмечается плоско-квадратное строение [1].

В итоге, для впервые полученных комплексов II, III было предложено следующее строение:



В результате электрохимических исследований получены циклические вольтамперограммы для воздушных электродов на основе ацетиленовой сажи, ОШ и комплексов I, II, III, приведенные на рис.1-3.

Согласно данным циклических вольтамперометрических измерений электроды, полученные с использованием ОШ, обладают незначительной каталитической активностью как в случае электровосстановления, так и электроокисления кислорода (рис.1, кривая 2). Введение металла повышает активность на 1-2 порядка, а тип введенного металла оказывает существенное влияние на механизм протекания электрохимического восстановления кислорода и электрохимического окисления пероксида.

По результатам измерения электрохимической активности полученных электродов в реакции электровосстановления кислорода изучаемые соединения можно расположить в ряду: сажа < ОШ < Ni < Co < Cu (под активностью следует понимать плотность генерируемого тока при потенциале электрода -0,4 В отно-

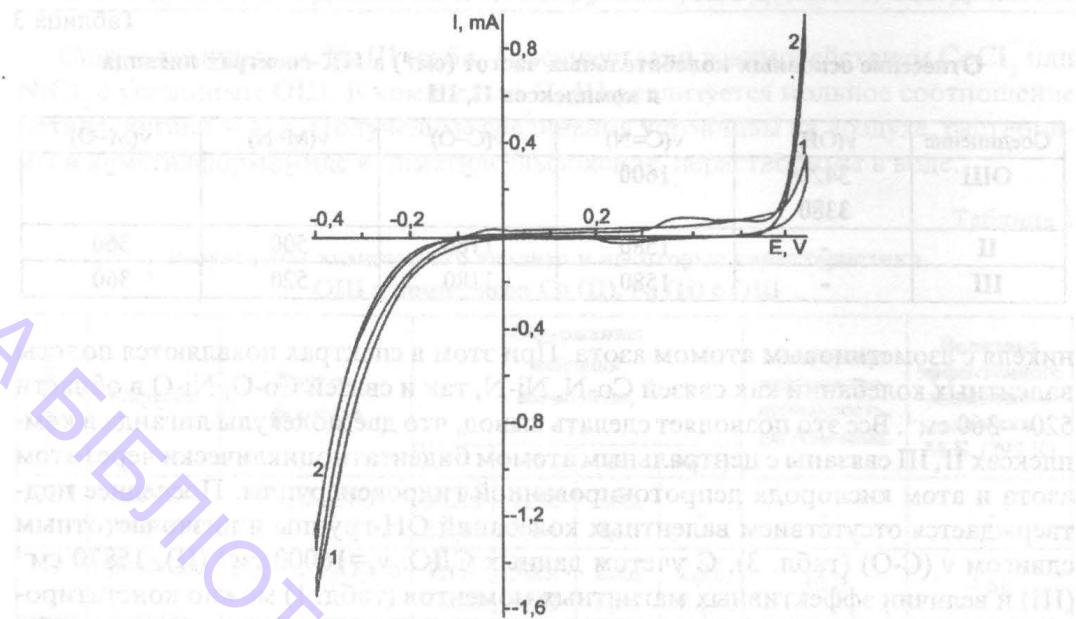


Рис. 1 Циклические вольтамперные кривые для электродов с каталитически активным слоем на основе углеродного носителя и лиганда: 1 - сажа; 2 - ОШ

сительно окисно-рутного электрода сравнения, которая составила, соответственно, 0,59; 0,63; 2,4; 54; 86 mA/cm^2). В случае использования в качестве катализатора чистой сажи, а также нанесенных на нее ОШ и его медного комплекса, токогенерирующая реакция протекает, в основном, по двухэлектронному механизму, о чем свидетельствует наличие пика разложения пероксида водорода в области потенциалов $-0,1 \div 0,2$ В (о. р. э.) в анодной области циклической вольтамперной кривой (рис. 1, 3). Для электродов, активный слой которых содержал комплексное соединение III, данный пик отсутствует (рис. 2). На основании этого можно предположить, что токогенерирующая реакция протекает, в основном, по четырехэлектронному механизму. Следует отметить, что для электрода на основе комплекса II токогенерирующая реакция протекает по смешанному механизму, с преобладанием четырехэлектронного (рис. 3).

Для реакции электроокисления кислорода исследуемые катализаторы по активности (плотность тока при потенциале 0,7 В (о. р. э.) составила, соответственно, 0,3; 0,8; 9,0; 23 и 25 mA/cm^2) образуют ряд: сажа < ОШ < Cu < Co < Ni.

Воздействию циклической нагрузки подвергались электроды, показавшие высокую электрохимическую активность в реакции электровосстановления кислорода, с каталитически активным слоем на основе комплексов I, II. Характерной особенностью электродов с сажевым носителем является низкая скорость промокания каталитически активного слоя, вследствие чего на разрядных кривых наблюдаются два участка. На первом, происходит смещение потенциала в положительную область при неизменной плотности тока на протяжении 20 циклов, что обусловлено ростом трехфазной границы за счет промокания, а на втором –

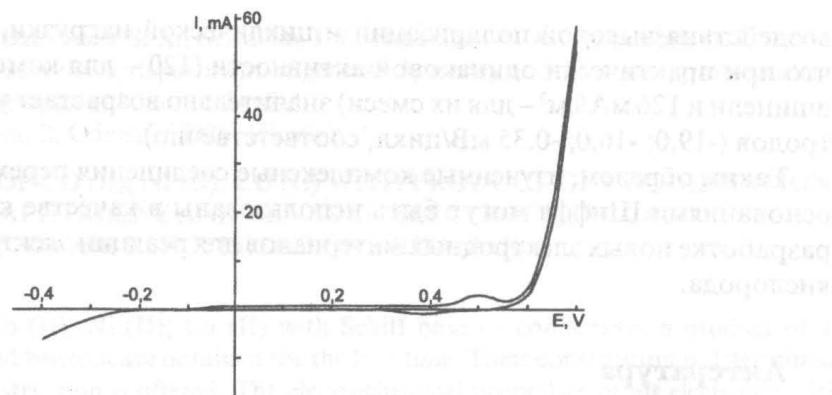


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые для электродов с каталитически активным слоем на основе комплекса III

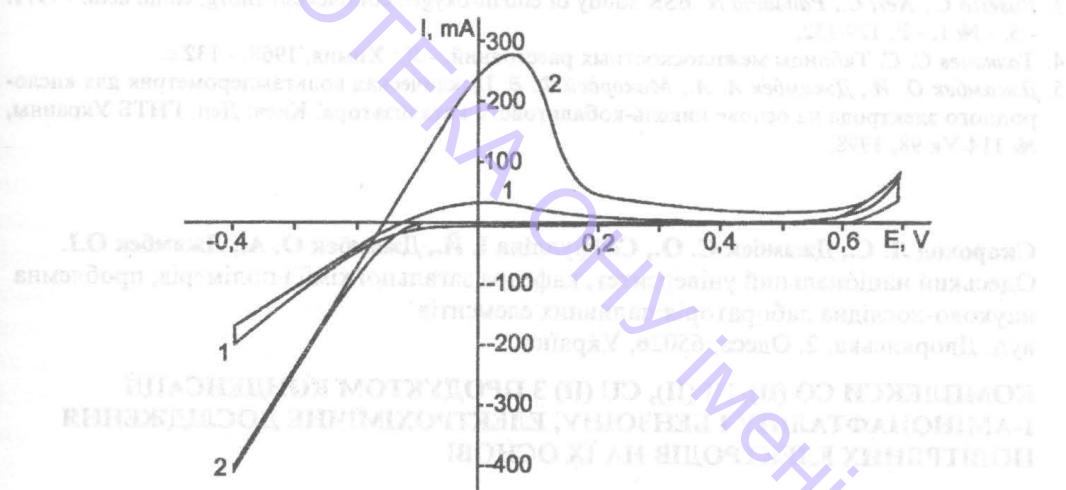


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые для электродов с каталитически активным слоем на основе комплексных соединений I, II: 1 - I; 2 - II

смешение потенциала в отрицательную область, связанное со снижением поверхности трехфазной границы, вызванное затапливанием части пор электрода в процессе циклирования. Для электрода на основе комплекса I, в отличие от комплексного соединения II, наблюдается более высокая скорость поляризации как на первом (1,5 и 0,4 мВ/цикл, соответственно), так и на втором (-18,5 и -1,5 мВ/цикл, соответственно) участках, что обусловлено разным механизмом протекания токообразующей реакции.

Для снижения скорости поляризации в процессе циклирования электродов на основе комплекса I в состав каталитически активного слоя вводили NiCo_2O_4 в соотношении $\text{Cu: NiCo}_2\text{O}_4 = 4: 1$. Сопоставляя данные, полученные в результате испытаний электродов на основе чистых катализаторов и их смеси в условиях

воздействия высокой поляризации и циклической нагрузки, можно отметить, что при практически одинаковой активности (120 – для комплекса I, 138 – для шпинели и 126 мА/см² – для их смеси) значительно возрастает устойчивость электродов (-19,0; -16,0; -0,35 мВ/цикл, соответственно).

Таким образом, изученные комплексные соединения переходных металлов с основаниями Шиффа могут быть использованы в качестве катализаторов при разработке новых электродных материалов для реакции электровосстановления кислорода.

Литература

1. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Минин В. В., Ларин Г. М. Новые комплексы меди (II) с основаниями Шиффа – производными а-гидрокси-а-фенилацетофенона, нафтиламина и его сульфокислот//Ж. неорган. химии. 1998. - 43, - № 12, С. 1953-1957.
2. Floriani C., Calderrazzo F. Oxygen adducts of Schiff's base complexes of cobalt prepared in solution/ / Ibid., - 1969. - № 6. - Р. 946-953.
3. Busetto C., Neri C., Palladino N. ESR study of cobalt-oxygen complexes// Inorg. chim. acta. - 1971. - 5. - № 1. - Р. 129-132.
4. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. - Л.: Химия, 1968. - 132 с.
5. Джамбек О. И., Джамбек А. А., Макордей Ф. В. Циклическая вольтамперометрия для кислородного электрода на основе никель-кобальтового катализатора. Киев: Деп. ГНТБ Украины, № 114-Ук 98, 1998.

Скороход Л. С., Джамбек С. О., Сейфулліна І. Й., Джамбек О. А., Джамбек О.І.
Одеський національний університет, кафедра загальної хімії і полімерів; проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

КОМПЛЕКСИ СО (ІІ), NI (ІІ), CU (ІІ) З ПРОДУКТОМ КОНДЕНСАЦІЇ 1-АМИНОНАФТАЛІНУ І БЕНЗОІНУ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Резюме

Вперше синтезовані комплекси Со (ІІ), Ni (ІІ) з основою Шиффа — продуктом конденсації 1-амінонафталіну і бензоїну. Встановлено їх склад, запропонована схема будови. Досліджено електрохімічні властивості повітряних електродів з активним шаром на основі комплексних сполук Cu (ІІ), Со (ІІ), Ni (ІІ) з даною основою Шиффа, методом циклічної вольтамперометрії в лужному розчині. Для електродів з високою електрохімічною активністю визначена стабільність при діянні циклічного навантаження.

Ключові слова: 1-амінонафталін, бензоїн, основа Шиффа, електрод, каталізатор, циклювання.

Синтез и электрохимическое исследование комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II)

Skorohod L. S., Dzhambek S. A., Seifullina I. I., Dzhambek A. A., Dzhambek O. I.

Odessa national university, department of general chemistry and polymers, problematic research and development lab of fuel cells.
str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

COMPLEXES OF CO (II), NI (II), CU (II) WITH PRODUCT OF CONDENSATION OF 1-AMINONAPHTALENE AND BENZOIN, ELECTROCHEMICAL EXAMINATION OF AIR ELECTRODES ON THEIR BASIS.

Summary

Complexes of Co (II), Ni (II), Cu (II) with Schiff base — condensation product of 1-aminonaphthalene and benzoin are obtained for the first time. Their constitution is determined, the schema of a construction is offered. The electrochemical properties of air electrodes with fissile layer on the basis of complexes of Co (II), Ni (II), Cu (II) with it Schiff base are explored by a method of cyclic voltammetry in alkali solution. The stability for electrodes with high electrochemical activity is determined at action of a cyclic load.

Keywords: 1-aminonaphthalen, benzoin, Schiff base, electrode, electrocatalyst, cycling.

УДК 615.275.4.015.4.

**Б. М. Галкін, І.Є. Барінова, В. Е. Осетров, Т. О. Філіпова, Т. Ю. Степанова,
Л.І. Храпенко, В. В. Боломса**

Одеський Національний університет ім. І.І. Мечникова, ПНДЛ-5,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 270026, Україна, 635761

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕЛЕНОРГАНІЧНИХ І СЕЛЕННЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА МОДЕЛІ НАБРЯКУ ЛЕГЕНІВ

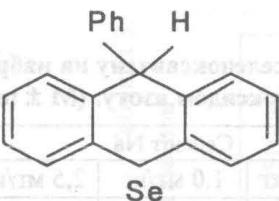
Розглядається проблема застосування селенорганічних і селеннеорганічних сполук як антиоксидантів. Встановлено, що обидві речовини мають антиоксидантні властивості, але селеніт Na менш токсичний.

Ключові слова: антиоксиданти, сполуки, селен.

Проблема створення антиоксидантів синтетичного і природного походження в останні десятиліття успішно вирішується як у нашій країні, так і за кордоном. Проте, знайти універсальний засіб, купуючий оксидантний стрес і не викликаючих побічних ефектів, доки не вдається. Дотепер немає однозначної відповіді що ефективніше, синтетичні чи природні антиокислювачі. Обґрунтування ролі антиоксидантів як захистного, профілактичного чи лікувального засобу при широкому спектрі патологічних станів з різким посиленням вільнорадикального окислювання вперше подано Б. М. Тарусовим [1]. Антиокислювачі біогенного походження не порушують і не гальмують біологічного ферментативного окислювання, що є основою біоенергетики. До них відносяться токоферол, аскорбінова кислота, цистеїн, глутатіон і т. д. До синтетичних антиокислювачів відносять антибіотики, різні модифікації амінокислот та ін. Необхідно відзначити, що синтетичним антиоксидантам наявність побічних ефектів при значно менших дозах, ніж природним. Вибір оптимальних дозувань, при яких не будуть розвиватися конкурентні відносини, дуже трудомістка задача. Метою нашої роботи було вивчення антиокислювальних властивостей сполук селену для з'ясування можливості їхнього використання як препаратів з антиокисним типом дії.

Матеріали і методи

Усі дослідження були проведені на мишиах-самцях лінії СТВА масою 15–18 мг, що містилися в стаціонарних умовах віварію. Для створення моделі окисного стресу використовували камеру проточного типу об'ємом 0,1 м³. Одбір проб для контролю за концентрацією диоксида азоту проводили без розгерметизації камери. Концентрацію NO₂ визначали хімічним методом з використанням реактиву Гріса-Ілосвая [2] по каліброваній кривій і виражали в мг/м³. Вивчені сполуки вводили мишам внутріочеревино, однократно за 20 хв. до обробки NO₂. Для скринінгу були обрані селеніт натрію і селеноксантен (9-феніл-симетричний октагидроселеноксантен) Брутто формула C₁₉H₂₂Se.



Тварини витримувались у камері 60 хв. при концентрації диоксиду азоту 600—800 мг/м³. За даними концентраціями загибель була 60-80% у групі, після чого досліджували первинну антитоксичну активність, для чого проводили підрахунок імовірності загибелі тварин у відсотках, відносини сирої маси легень до маси тіла (ЛК), коефіцієнта гідратації (КГ), сухого залишку, збільшення кровонаповнення (ПКЛ), коефіцієнта інтенсивності летальності (коефіцієнт Капуссинера) [3]. Визначали дозову залежність між концентрацією NO₂ і летальністю експериментальних тварин [4]. Для проведення біохімічних досліджень концентрацію NO₂ у камері підтримували в межах 200-400 мг/м³, що викликало 20-40% загибелі експериментальних тварин. Визначали вміст аскорбата [5], відновленого глутатіону [6], глутатіонредуктази [7], глутатіонпероксидази [8] у легенях. Активність перекисного окислювання ліпідів (ПОЛ) визначали за методом [9]. Статистичну обробку результатів проводили методом середньої арифметичної і її середньої квадратичної помилки за критерієм вірогідності Стьюдента [10].

Результати досліджень

Роль селену у живому організмі дуже значна, він входить до складу ферментів форміатдегидрогенази, гліцинередуктази, глутатіонпероксидази, де розташовується у активному центрі. Завдяки спроможності замінити сірку, він здатний зв'язуватися з вільним цистеїном і включатися в білки. У живих організмах селен присутній у вигляді комплексів з низько- і високомолекулярними білками. У ході роботи було з'ясовано, що попередне введення селеніту натрію в дозах 0,5-2,5 мг/кг маси тіла частково захищає тварин від загибелі (таб.1). Так, при першій дозі речовини ПЛ знижується на 30%, при другий – на 50%. Подальше збільшення дози сполуки (у 5 разів) викликало зворотний ефект – відсоток летальності збільшувався, що, на нашу думку, зв'язано з токсичністю самої речовини. Коефіцієнт Капусінера, в залежності від дози, зростав у 3,2; 3 і 1,5 рази, відповідно. На показники набряку препарат істотного впливу не робив. ЕД₅₀ складав 1,0±0,3 мг/кг маси тіла. Дослідження, проведені на різних концентраціях NO₂ показали, що ЕД₅₀ селеніту натрію зрушує концентрації Cl₁₆, Cl₅₀, Cl₈₄ у 1,5; 1,4 і 1,4 рази відповідно, а коефіцієнт ефективності дорівнює 1,43. Селеноксантен практично не впливав на летальність експериментальних тварин, але зменшував рівень КГ на 23% порівняно з інтактним контролем. Коефіцієнт Капусінера зростав у 1,1-1,7 рази в залежності від дози речовини. Введення цієї сполуки викликало зрушення величин NO₂, що викликають Cl₁₆, Cl₅₀, Cl₈₄, а КЕ при дозі 1,0 мг/кг маси тіла складав 1,19, що вказувало на незначний захисний ефект. В основу вивчення антиоксидантних властивостей запропонованих сполук необхідно покласти вивчення процесів ПОЛ і всі зміни, зв'язані з цим механізмом. Їх можна підрозділити на структурні і функціональні, ферментативні і неферментативні.

Таблиця 1.

Вплив селеніту натрію і селеноксантену на набряк легенів мишей, викликаний диоксидом азоту. ($M \pm m$; $n = 10$)

	Контроль	Селеніт Na			Селеноксантен		
		0,5 мг/кг	1,0 мг/кг	2,5 мг/кг	0,5 мг/кг	2,5 мг/кг	10 мг/кг
% леталь.	-	90	60	40	100	60	70
ЛК	14,8±0,7	17,1±1,1	15,8±1,2	18,5±0,6	17,4±0,7	18,3±1,6	17,8±1,1
КГ	7,1±0,2	6,7±0,5	7,0±0,4	7,4±0,3	6,6±0,3*	7,0±0,4	7,1±0,3
ПКЛ	2,5±0,2	2,1±0,5	2,4±0,4	2,8±0,3	2,0±0,3*	2,4±0,4	2,5±0,5
CL ₁₆ МГ/М ³	350±35	-	531±47*	-	450±54	-	-
CL ₅₀ МГ/М ³	569±62	-	813±94*	-	675±76	-	-
CL ₈₄ МГ/М ³	738±84	-	1025±150	-	850±80	-	-
К эф.	-	-	1,43	-	1,19	-	-
К кап.	0,28	0,89	0,84	0,43	0,96	0,66	0,41

* – вірогідність розходжень при $P \leq 0,05$

У таблиці 2 представлена дані по впливу вивчених речовин на інтенсивність ПОЛ. Встановлено, що NO_2 збільшує рівень спонтаного ПОЛ у 2 рази. Одночасно з цим активізується як аскорбатзалежне, так і НАДФН-залежне ПОЛ, а співвідношення процесів зсувається у бік неферментативних реакцій, що вказує на деструктивний характер NO_2 як прооксиданта. Введення селеноксантену викликало зменшення швидкості спонтаного ПОЛ на 63%, а швидкість неферментативного ПОЛ була блокована у 2 рази в порівнянні з затравочним контролем. Вивчена сполука як у інтактних тварин, так і у оброблених NO_2 , підвищувала числові значення ферментативних процесів, що вказує на роль селеноксантену в активації біогенних регуляторів у легенях, що утворюються з ненасичених жирних кислот за допомогою пероксидаційних процесів. Введення селеніту Na викликало посилення швидкості спонтаного ПОЛ на 26,8%. Подібна тенденція зберігалася і при вивчені змін швидкості аскорбатзалежного ПОЛ (збільшення швидкості на 10,6%) і НАДФН-залежного ПОЛ (збільшення на 26,1%). Як природні антиоксиданти, аскорбінова кислота і відновлений глутатіон відіграють велику роль у патогенезі токсичного набряку легень. Варіювання їхнього змісту

Дослідження антиоксидантних властивостей

Таблиця 2.

Вплив селеномістних сполук на інтенсивність ПОЛ у легенях мишей у нормі та при дії NO_2 ($M+m; n=6-8$)

Варіант	Доза Мг/кг	Спонтанне ПОЛ		Аскорбатзалежне ПОЛ		НАДФН-залежне ПОЛ	
		Нмоль/мг б. хв	Нмоль/мг б. хв	Нмоль/мг б. хв	Нмоль/мг б. хв	Нмоль/мг б. хв	Нмоль/мг б. хв
Контроль	-	1,31 \pm 0,1	2,74 \pm 0,20*	10,6 \pm 0,50	22,8 \pm 1,2*	15,4 \pm 1,4	25,6 \pm 0,9*
Селеноксантен	2,5	1,37 \pm 0,9	1,0 \pm 0,30*	11,2 \pm 1,40	11,3 \pm 1,6*	20,2 \pm 2,7	18,3 \pm 2,5*
Селеніт Na	1,0	1,42 \pm 0,2	1,8 \pm 0,25	12,3 \pm 1,5	13,6 \pm 1,6*	17,6 \pm 3,2	22,2 \pm 4,5

* - вероятність розходження з контролем $P \leq 0,05$

Таблиця 3.

Вміст видновленого глутатіону, аскорбінової кислоти, зміна активності глутатіонпероксидази при окислювальному стресі і введені сполуки селену. ($M+m, n=5-7$)

Варіант	Доза Мг/кг	Аскорбінова к-та Мг/г тканини		Відновленний глутатіон Мі%		Активність GSH-пер. мкМ GSH/хв*мг б.		Активність GSH-пер. мкМ GSSG/хв*мг б.	
		ін tact	NO ₂	ін tact	NO ₂	ін tact	NO ₂	ін tact	NO ₂
Контроль	-	1,93 \pm 0,3	0,83 \pm 0,09*	57,6 \pm 7,3	39,4 \pm 3,00*	68,7 \pm 6,9	35,6 \pm 2,2*	7,8 \pm 0,8	3,4 \pm 0,2
Селено- ксантен	2,5	0,6 \pm 0,05*	0,4 \pm 0,03*	52,4 \pm 7,8	56,7 \pm 3,60*	59,8 \pm 9,8	45,7 \pm 4,2	11,4 \pm 0,9*	8,1 \pm 0,7*
Селеніт Na	1,0	1,2 \pm 0,3	1,1 \pm 0,2	56,5 \pm 6,2	61,3 \pm 7,0	64,6 \pm 7,3	52,1 \pm 4,8*	13,7 \pm 1,0	9,5 \pm 0,9*

* - вероятність розходження з контролем $P \leq 0,05$

може приводити до зміни неферментативного і ферментативного захисту від оксидантного стресу. У ході наших досліджень було встановлено, що попереднє введення селеноксантену та селеніту Na не захищає вітамін С від токсичного впливу NO_2 , але значно збільшує концентрацію GSH, що свідчить про наявність антиоксидантних властивостей (таб. 3). Відома активна участь глутатіонпероксидази в захисті клітин від окисного стресу. Встановлено, що селеноксантен та селеніт Na активують цей фермент при інтоксикації NO_2 . Ці сполуки в 1,46 та 1,44 рази, відповідно, підвищували швидкість пероксидазній реакції, та були індуктором глутатіон-пероксидази.

На підставі вищевикладеного можна ствердити, що неорганічні сполуки селену є більш перспективними для подальших іспитів з метою створення препаратів антирадикального типу дії. Це обумовлено їх більш низькою токсичною. Механізм їхньої дії, на нашу думку, зв'язаний з індукцією Se-залежної глутатіон-пероксидази – одного з основних ферментів другої фази ферментативного антиокисного захисту організму.

Література

1. Журавлев А. И. Биоантиокислители в животном организме /В кн.: Биоантиокислители. М.: Наука. — 1975. — с.15—29
2. Другов Ю. С., Беликов А. П. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия. — 1984. — 364 с.
3. Logan R. The effect of x-irradiation on the uptake of nucleic acids and protein precursors by isolated rabbit livers, appendix and thymus nuclei //Biochem. Biophys. Acta. — 1959. — v.35. — №1. — p.251-253
4. Урютов О. Ю. Скрининг антигипоксических средств на модели гемической гипоксии / Итоги науки и техники. Фармакология. Химиотерапевтические средства. М.: ВИНИТИ. — 1991. — С.145
5. Руководство к практическим занятиям по биохимии /Под ред Березова Т. М.: Медицина. — 1976. 294 с.
6. Методы биохимических исследований. /Под ред. М. И. Прохоровой. Л.: Изво Лен-го ун-та. — 1982. — 272 с
7. Горчакова И. А. Фармакология глутаминовой кислоты и ее соединений //Фармакол. и токсикол. — 1990. — №25. — с.10-17
8. Пахомова В. А., Крюкова Г. Н. Способ определения активности глутатионпероксидазы в биологических тканях /А. с. №922637 СССР, ЛЕКИ д 01 №33/48. Опубл. 23.04.92. — №15. — 2с.
9. Современные методы в биохимии. Под ред. Ореховича В. И. М.: Медицина. — 1977. — с.66-68
10. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика. М.: Высшая школа. — 1985. — 320с.

**Б. Н. Галкин, д. б. н.; И. Е. Баринова, к. б. н.; В. Е. Осетров, к. б. н.;
Т. О. Филиппова, д. б. н.; Т. Ю. Степанова, Л. И. Храпенко, В. В. Боломса
Одеський Національний університет ім. І. І. Мечникова,
Лаб. Синтеза лекарственных препаратов
ул. Дворянская, 2, Одесса, 270026, Украина, 635761**

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИХ И СЕЛЕННЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОДЕЛИ ОТЕКА ЛЕГКИХ

Резюме

Рассматривается проблема применения селенорганических и селеннеорганических соединений в качестве антиоксидантов. Установлено, что оба вещества обладают антиокислительными свойствами, но селенит Na менее токсичен.

Ключевые слова: антиоксиданты, соединения селена.

Galkin B. N., Barinova I. E., Osetrov V. E., Philippova T. O., Stepanova T. Yu.,

Hrapenko L. I., Bolomsa V. V.

Odessa National university by I. I. Mechnikov, <http://www.univ.edu/~mechnikov/>

Dvorianeskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine, 635761

RESEARCH ANTIOXIDANTS OF PROPERTIES SELENORGANICS AND SELENNONORGANICS OF BONDS ON MODEL OF A FLUID EDEMA

Summary

The problem of application selenorganics and selennonorganics of bonds is surveyed as antioxidants. Fixed, that both materials have antioxidative properties, but the selenite Na is less toxic.

Key words: antioxidants, bond of selenium.

УДК 547.979.733

З. І. Жиліна, Л. П. Бардай, В. І. Мельник

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

ВОДОРОЗЧИННІ АЗАКРАУН-ПОРФІРИНИ

Взаємодією мезо-тетра (азакраун) порфірина з етиловим ефіром монохлороцтової кислоти с наступним омиленням лугою в діоксані отримано водорозчинний 5,10,15,20-тетра (2,3-бензо-10-натрийметиленкарбоксилат-4-іл) порфірин.

Ключові слова: порфірин, краун-ефір, азакраун-ефір, краун-порфірин.

Відомо, що природні та синтетичні порфірини накопичуються *in vivo* в неопластичних тканинах, а у металопорфіринів ця властивість в значній мірі знижується або зникає зовсім. Було б цікаво створити супрамолекулярну систему, в якої вільна основа порфірину ковалентно зв'язана з координаційними централами, здатними утворювати комплекси як з радіоактивними, так і звичайними металами. Цей порфірин мав би змогу акумулюватися в пухлинах, що дало би можливість використовувати таку систему для діагностики та лікування деяких онкологічних захворювань.

З другого боку можливо очікувати, що такі молекулярні ансамблі, які містять у собі окрім простетичної групи ще й центр, що розпізнає ті або інші угруповання, будуть привабливими моделями ферментів, а комплекси таких багатоядерних систем могли б становити інтерес у якості електронотранспортних систем [1—3].

Раніше нами були синтезовані азакраун-порфірини, вторинна аміногрупа котрих дозволяє проводити спрямовані модифікації з отриманням сполук, які мають ті або інші властивості.

Взаємодією азакраун-порфірина (І) з етиловим ефіром монохлороцтової кислоти отримано з достатньо високим виходом ефір-порфірин (ІІ). Останній під дією луги в діоксані кількісно омілюється до порфірина тетракіслоти (ІІІ), яка добре розчинюється у воді у вигляді натрієвої солі.

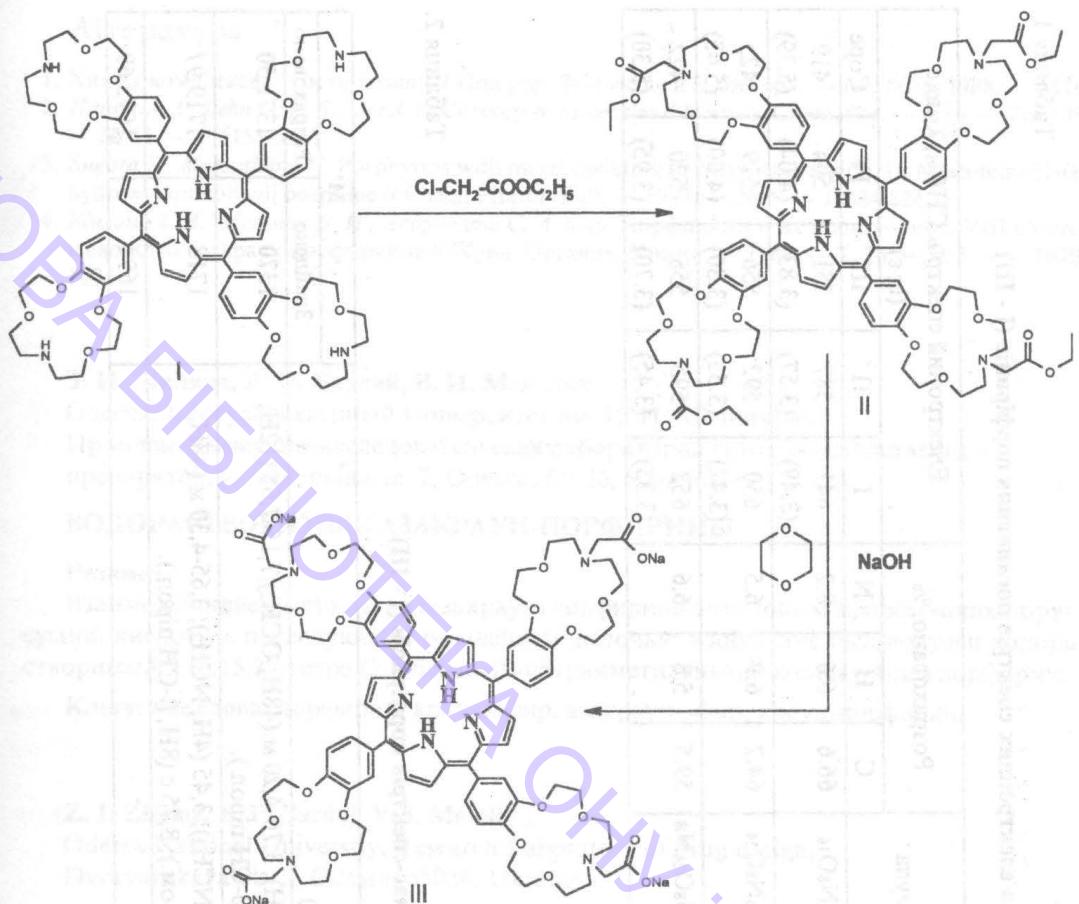
Склад та будова отриманих речовин доведені за допомогою елементного аналізу, ПМР, електроної та мас-спектроскопії. Дані приведені в таблицях 1 та 2.

Експериментальна частина

Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 (з 10^{-6} — 10^{-4} моль/л). Мас-спектри записані на приборі MX-1321 з прямим уведенням зразка. Енергія іонізації 70 еВ, температура джерела іонів 220 °C. Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100 та оксид алюмінію II ступеню активності. [4]. Тетра (2,3-дibenзо-10-аза-1,4,7,13-тетраокса-2-циклопента-децен-4-іл) порфірин (І) був отриманий згідно методиці [4].

5,10,15,20-Тетра (2,3-бензо-10-метиленкарбоксилат-10-аза-1,4,7,13-тетраокса-2-циклопентадецен-4'-іл) порфірин (ІІ). Розчин 1,37 г (0,001 моль) порфірина (І),

Водорозчинні азакраун-порфірини



1,23 г (0,01 моль) етилового ефіраmonoхлороцтвої кислоти та 1 г триетиламіна у 100 мл етанола кип'ятили при перемішуванні протягом 8 годин. Після цього реакційну суміш виливали у воду, осад, який випав, одфільтровували, промивали водою, сушили, потім розчиняли у мінімальному об'ємі хлороформу та хроматографували на колонці, заповненій силікагелем. Елюент — хлороформ. Фракцію елюата, яка містить шуканий продукт, упарюють, залишок кристалізують з суміші розчинників хлороформ-етанол, 1:2. Вихід 1,37 г (80,0%).

5,10,15,20-Тетра (2,3-бензо-10-натрійметиленкарбоксилат-10-аза-1,4,7,13-тетраокса-2-циклопентадецен-4'-іл) порфірин (ІІІ). До розчину 1,72 г (0,001 моль) порфірина (ІІІ) в 250 мл діоксану добавляли 10 мл 2 н водного розчину гідроксіда натрія. Реакційну суміш перемішували 30 хвилин при кімнатній температурі. Осад продукту, який незабаром випадав, відфільтровували, промивали діоксаном та сушили. Вихід 1,52 г (90%).

Таблиця 1.

Виходи, R_f, дані елементного аналізу та електронних спектрів поглинання порфіринів (I - III)

№ п/п	Вихід, %	R _f *	Знайдено, %	Формула	Розраховано, %						Електронний спектр в CHCl ₃ , λ _{макс} (lg ε)			
					C	H	N	C	H	N				
I	97	0.12 _a	66.4	6.8	8.1	C ₇₆ H ₉₀ N ₈ O ₁₆	66.6	6.6	8.2	641 (3.49)	587 (3.57)	551 (3.83)	504 (4.04)	419 (5.39)
II	80	0.25 _b	64.3	7.0	6.5	C ₉₂ H ₁₁₈ N ₈ O ₂₄	64.2	6.9	6.5	650 (3.42)	592 (3.53)	556 (3.80)	519 (4.00)	425 (5.43)
III	90	—	54.4	5.9	6.1	C ₈₄ H ₉₈ N ₈ O ₂₄ Na	59.5	5.8	6.6	652 (3.33)	595 (3.45)	556 (3.70)	520 (3.95)	422 (5.30)

* Система для хроматографії а – гексан-ацетон, 1:1,
б – толуол-ацетон, 4:1.

Таблиця 2.

Дани НМР та мас-спектрів порфіринів (I - III)

№ п/п	δ , м. д. (CDCl ₃)	M ⁺	
		Знайдено	Розраховано
I	-2,80 с (2H,NH); 2,85 τ (16H, NCH ₂); 3,25 (4H, NH); 3,70-4,20 м (48H, OCH ₂); 7,15-7,65 (12H, аром.); 8,80 с (8H, β-CH пропл.).	1370	1371,50
II	-2,76 с (2H,NH); 1,10 τ (12H, CH ₃); 2,95 τ (16H, NCH ₂); 3,45 (4H, NCH ₂); 3,65-4,30 м (48H, OCH ₂) (8H, CH ₂); 7,00-7,65 (12H, аром.); 8,75 с (8H, β-CH пропл.).	1718	1719,97
III		1694	1695,69

Література

- Химия комплексов "гость-хозяин"/ Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. — М.: Мир, 1988. — 511с.
- Hamilton A., Lehn J.-M., Sessler J. L. Coreceptor molecules // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol.108. — № 11. — P.5158-5167.
- Sugata S., Matsushima V. Porphyrins with metal chelating in peripheral region. II. Meso-tetra-[2-(8-hydroxy) quinolinyl] porphine // Chem. Pharm. Bull. — 1987. — № 5. — P.824-824.
- Жилина З. И., Мельник В. И., Асдронати С. А. и др. Порфирины и их производные. VIII Синтез и свойства азакраун-порфиринов // Журн. Органич. Химии. — 1989. — Т. 25. — № 5. — С.1070-1075.

З. И. Жилина, Л. П. Бардай, В. И. Мельник

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Проблемна науково-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных
препаратов, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ВОДОРАСТВОРІМІ АЗАКРАУН-ПОРФІРИНИ

Резюме

Взаимодействием мезо-тетра (азакраун) порфирина с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты с последующим омылением щелочью в диоксане был получен водорастворимый 5,10,15,20-тетра (2,3-бензо-10-натрийметиленкарбоксилат-4-ил) порфирин.

Ключевые слова: порфирин, краун-эфир, азакраун-эфир, краун-порфирин.

Z. I. Zhilina, L. P. Bardaj, V. I. Melnik

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

THE WATER-SOLUBLE AZACROWN-PORPHYRINS

Summary

Interaction of meso-tetra (azacrown) porphyrine with ethyl chloracetate and followed saponification by sodium hydroxide in dioxane lead to water-soluble 5,10,15,20-tetra (2,3-benzo-10-sodiumcarboxylate-4-il) porphyrine in good yield.

Key words: porphyrin, crown-ether, azacrown-ether, crown-porphyrin.

УДК 546.224–325:544.341.2

В.І. Нікітін, Р.Є. Хома, М.І. Гавриленко, О. К. Драгутіна

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,

кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДІАГРАМИ СКЛАДУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ДІОКСИДУ СІРКИ

З експериментальних даних для систем діоксид сірки — вода при 273 та 288 К отримані константи дисоціації сірчистої кислоти з урахуванням переходу гідросульфіт-іону в піросульфіт-іон. Показана можливість застосування розробленої моделі для визначення компонентного складу цих систем при 288 К в області pH ∈ [1,0; 3,0] ∪ [6,0; 9,3] ∪ [11,4; 12,0].

Ключові слова: діоксид сірки, рівновага, дисоціація

Дослідження поведінки водного розчину діоксиду сірки має не лише теоретичний інтерес, але й практичне значення для процесів масообміну та хімічної взаємодії в системах газоочищення викидних газів. Численні реакції між SO₂ та сполуками різноманітних класів перебігають у водних розчинах. У зв'язку з цим для з'ясування продуктів реакцій викликає інтерес вивчення взаємодії діоксиду сірки з водою при досягненні стану рівноваги.

Як відомо [1], компонентний склад водних розчинів SO₂ визначають такі рівноважні реакції:



Ряд дослідників [2-3] наводять значення констант дисоціації сірчистої кислоти за першою та другою ступенями (рівняння 1 та 3), але не враховують процес переходу гідросульфіт-іонів у піросульфіт-іони (рівняння 2). Так, Романенко С. А. [4] встановив компонентний склад гідросульфітних водних розчинів в області pH від 4,5 до 7, а також навів значення рівноважних констант K₁, K₂ та K^{*} при 298 К. Однак він у роботі [4] при побудові діаграм розподілу між компонентами діоксиду сірки у воді не врахував гідрату діоксиду сірки.

З урахуванням сказаного метою даної роботи було визначення констант рівноважних процесів, які відбуваються при взаємодії діоксиду сірки з водою, та побудова на основі експериментальних даних діаграм складу водних розчинів діоксиду сірки залежно від pH при 273 та 288 К.

Матеріали та методи дослідження

Водні розчини SO_2 були підготовлені, насиченням дистильованої деоксидованої води газоподібним діоксидом сірки, очищеним за методикою [5], та розбавленням до потрібної концентрації. До розчину сірчистої кислоти заданої концентрації додавали гідроксид натрію для створення відповідного значення pH суміші. Концентрацію іонів водню контролювали за показниками pH-метра pH-150M зі скляним комбінованим електродом марки ЕСК-10601, відкаліброваним за стандартними буферними розчинами.

Використовуючи експериментальні дані по потенціометричному титруванню водних розчинів діоксиду сірки (рис. 1), нами були визначені константи рівноваг (1) – (3).

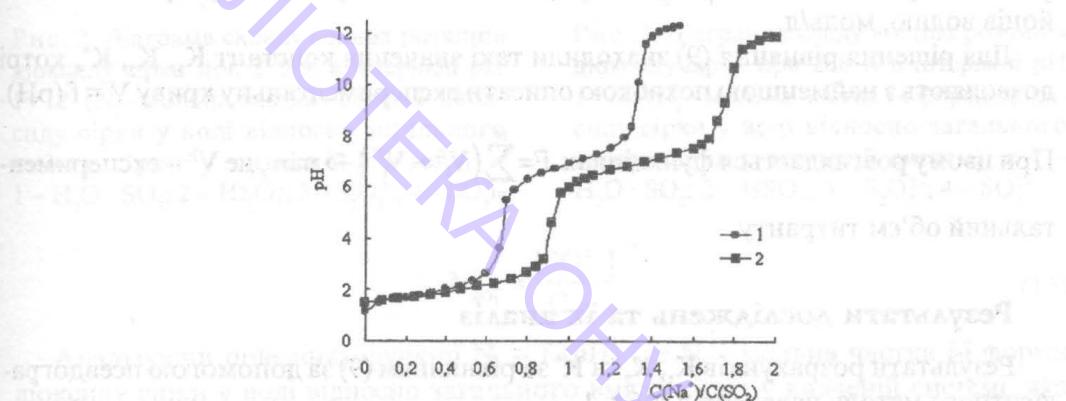


Рис. 1. Криві титрування 0,1 М розчину SO_2 0,2 М розчином NaOH при T (К): 1 – 273; 2 – 288 К

В результаті рішення системи рівнянь, які відображають закон діючих мас (4–6), сумарний баланс по сірці та умову електронейтральності (7, 8) вдалося отримати аналітичне рівняння (9), яке пов’язує об’єм розчину титранту з концентрацією іонів водню та константами рівноваг:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2]} \quad (4)$$

$$K^* = \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \quad (6)$$

$$\text{C}_{\text{SO}_2} = [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (7)$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (8)$$

$$V^P = \frac{V_0 \cdot (K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] + K_1 \cdot t / [\text{H}^+] \cdot (1 + 2 \cdot K_1 \cdot K^* \cdot t / [\text{H}^+] + 2 \cdot K_2))}{[\text{Na}^+] - K_w / [\text{H}^+] + [\text{H}^+] - K_1 \cdot t / [\text{H}^+] \cdot (1 + 2 \cdot K_1 \cdot K^* \cdot t / [\text{H}^+] + 2 \cdot K_2)} \quad (9)$$

$$\text{де } t = \frac{n \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] \cdot (n-1) + K_1 \cdot K_2 \cdot (n-2)}{2 \cdot K_1^2 \cdot K^* \cdot (1-n)}; \quad (10)$$

$$n = \frac{[H^+] + [Na^+] - K_w/[H^+]}{C_{SO_2}}; \quad (11)$$

V^P – розрахований об'єм титранту, мл; V^0 – об'єм титрованої проби кислоти, мл; C_{SO_2} – концентрація діоксиду сірки, моль/л; K_w – іонний добуток води; $[H_2O \cdot SO_2]$ – рівноважна концентрація гідрату діоксиду сірки, моль/л; $[HSO_3^-]$, $[S_2O_5^{2-}]$ та $[SO_3^{2-}]$ – рівноважні концентрації гідросульфіт-, просульфіт- та сульфіт-іонів відповідно, моль/л; $[Na]$ – концентрація титранту, моль/л; $[Na^+]$ – концентрація основи в пробі, моль/л; K_1 , K_2 , K^* – умовні константи рівноваг; $[H^+]$ – активність іонів водню, моль/л.

Для рішення рівняння (9) знаходили такі значення констант K_1 , K_2 , K^* , які дозволяють з найменшою похибкою описати експериментальну криву $V = f(pH)$.

При цьому розглядається функціонал $F = \sum_{i=1}^N (V_i^E - V_i^P) \rightarrow \min$, де V^E – експериментальний об'єм титранту.

Результати досліджень та їх аналіз

Результати розрахунків K_1 , K_2 та K^* за рівнянням (9) за допомогою псевдографічного методу наведено в табл. 1.

Для встановлення компонентного складу 0,1 М (модельного) розчину SO_2 проведено потенціометричне титрування його при 273 та 288 К. Результати математичної обробки експериментальних даних з застосуванням рівняння (9) подані на рис. 2, 3.

Таблиця 1

Значення умовних констант іон-молекулярних рівноваг у водних розчинах діоксиду сірки

T, K	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2 \cdot 10^9$	K^*
273	$1,20 \pm 0,09$	$6,5 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,2$
288	$1,40 \pm 0,07$	60 ± 10	$7,0 \pm 1,0$

$$N_{H_2O \cdot SO_2} = \frac{[H_2O \cdot SO_2]}{C_{SO_2}} \quad (12)$$

$$N_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{C_{SO_2}} \quad (13)$$

$$N_{S_2O_5^{2-}} = \frac{2 \cdot [S_2O_5^{2-}]}{C_{SO_2}} \quad (14)$$

Діаграми складу водних розчинів діоксиду сірки

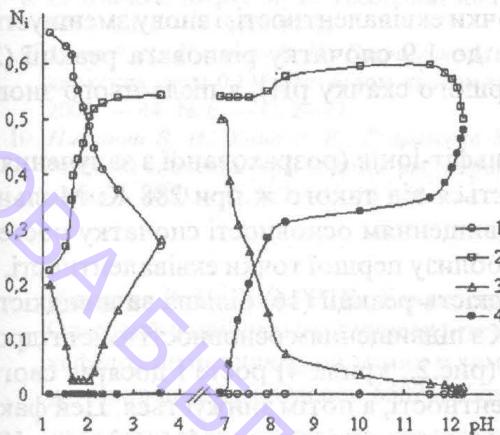


Рис. 2. Діаграма складу водних розчинів діоксиду сірки при 273 К в інтервалі pH 1-12. (N_i – мольна частка i -ї форми діоксиду сірки у воді відносно загального вмісту сірки у вивченій системі) i : 1 – $H_2O \cdot SO_2$; 2 – HSO_3^- ; 3 – $S_2O_5^{2-}$; 4 – SO_3^{2-} .

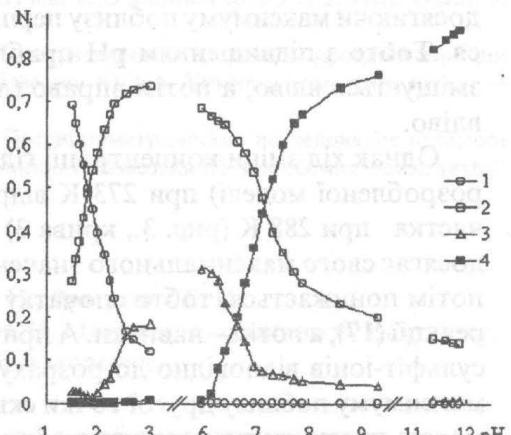


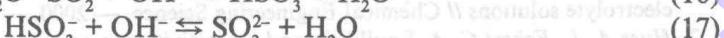
Рис. 3. Діаграма складу водних розчинів діоксиду сірки при 288 К в інтервалі pH 1-12. (N_i – мольна частка i -ї форми діоксиду сірки у воді відносно загального вмісту сірки у вивченій системі) i : 1 – $H_2O \cdot SO_2$; 2 – HSO_3^- ; 3 – $S_2O_5^{2-}$; 4 – SO_3^{2-} .

$$N_{SO_3^{2-}} = \frac{[SO_3^{2-}]}{C_{SO_2}} \quad (15)$$

Аналізуючи поведінку функції $N_i = f(pH)$ (де N_i – мольна частка i -ї форми діоксиду сірки у воді відносно загального вмісту сірки у вивченій системі, яка виражається за допомогою рівнянь (12) – (15)), слід відзначити, що функції $N_i = f(pH)$ мають невизначеність на відрізках $pH \in (3,6; 6,9)$ та $(3,0; 6,0)$ при 273 та 288 К відповідно (рис. 2, 3). Ці області pH відповідають першим точкам еквівалентності на кривих титрування (рис. 1.). Невизначеність цих функцій також має місце в діапазоні $pH \in (9,3-11,4)$ при 288 К, що відповідає другому скачку на кривій титрування (рис. 1, крива 2).

Як видно з рис. 1-3 перший та другий скачки на pH-метричних кривих відповідають практично повній нейтралізації іонів H^+ , що утворилися в результаті реакцій (1) та (3) відповідно.

Очевидно, що в процесі підвищення pH паралельно-послідовно перебігають реакції (16), (17) та (2).



Аналізуючи дані, наведені на рис. 2 та 3, слід відзначити, що з ростом pH вміст $H_2O \cdot SO_2$ знижується, а SO_3^{2-} збільшується. Тобто рівноваги реакцій (16) та (17) зміщуються вправо за рахунок підвищення концентрації гідроксид-іонів. Концентрація ж HSO_3^- при підвищенні основності спочатку росте і досягає свого максимального значення поблизу першої точки еквівалентності, а потім понижується, тобто спочатку швидкість реакції (16) більша за швидкість реакції (17), а потім – навпаки. Концентрація ж піросульфіт-іонів з підвищенням pH падає, досягаючи свого мінімального значення ($pH \approx 1,9$ при 273 та 288 К), а потім збільшується,

досягаючи максимуму поблизу першої точки еквівалентності, і знову зменшується. Тобто з підвищеннням pH приблизно до 1,9 спочатку рівновага реакції (2) зміщується вліво, а потім вправо (до першого скачку pH), а після цього знову вліво.

Однак хід зміни концентрації гідросульфіт-іонів (розрахованої з застосуванням розробленої моделі) при 273 К відрізняється від такого ж при 288 К. Мольна частка при 288 К (рис. 3., крива 3) з підвищеннем основності спочатку росте і досягає свого максимального значення поблизу першої точки еквівалентності, а потім понижується, тобто спочатку швидкість реакції (16) більша за швидкість реакції (17), а потім – навпаки. А при 273 К з підвищеннем основності вміст гідросульфіт-іонів відповідно до розрахунків (рис.2., крива 4) росте і досягає свого максимуму поблизу другої точки еквівалентності, а потім знижується. Цей факт можна пояснити тим, що при побудові моделі ми, як і попередні дослідники [6], знехтували тим, що сірчиста кислота в дуже охолоджених водних розчинах переходить в ортосірчисту кислоту (18) [7, 8], котра дисоціює по чотирьом стадіям (19-22):



Таким чином в дослідженному діапазоні pH при 288 К з підвищеннем основності рівноваги реакцій (16) та (17) зміщаються вправо, а загальний хід реакції визначається процесом, що описується рівнянням (2).

Ймовірно, що така специфічна рівновага зумовлює ефекти, котрі спостерігалися при дослідженні взаємодії водних розчинів карбаміду з діоксидом сірки [9, 10].

Отже, вивчено можливість застосування системи рівнянь (4 — 11) для визначення компонентного складу рівноважних систем SO_2 – вода при 273 та 288 К. Показано, що при дослідженні рівноважних процесів, котрі відбуваються в цих системах, в умовах близьких до 273 К слід враховувати процес переходу сірчистої кислоти в ортосірчисту.

Література

1. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. Vapor-liquid-solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions // Chemical Engineering Science. — 2000. — №55, — P. 2663-2671.
2. Huss A. J., Eckert C. A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. — 1977. — Vol. 81., №24, — P. 2268-2270.
3. Яковлев В. А., Макаренко В. А., Полторацкий Г. М. Константы диссоциации сернистой кислоты при высоких ионных силах // Ж. прикл. химии — 1989. — №6, — С. 1362-1364.
4. Романенко С. А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV) // Автореферат дис... канд. хим. наук. — Ленинград, 1986. — 20 с.
5. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. — М.: “Химия”, 1973. — С. 569.
6. Лабутин А. Н., Батиха М. М., Грошев Г. Л., Коротаевский К. Н. Кинетика процесса растворения сернистого ангидрида в воде // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 1. С. 55-58.
7. Справочник сернокислотчика / Под ред. К. М. Малина. М.: Химия, 1971. — С. 73.

Діаграми складу водних розчинів діоксиду сірки

8. Li Wai-Kee, McKee M. L. Theoretical study of OH and H₂O addition to SO₂ // J. Phys. Chem. A 1997. — 101. — P. 9778-9782.
9. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. pH-метрическое исследование процесса сорбции диоксида серы 0,1М раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2001. — 44. № 6. — С. 24-27.
10. Никитин В. И., Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2000. — 43, №2, — С. 14 — 16.

Никитин В. И., Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Драгутина Е. К.
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, химический факультет,
кафедра неорганической химии и химической экологии.
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ДІАГРАММЫ СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДІОКСИДА СЕРЫ

Резюме

Из экспериментальных данных для систем диоксид серы –вода при 273 и 288 К получены константы диссоциации сернистой кислоты с учетом перехода гидросульфит-иона в пиросульфит-ион. Показана возможность применения разработанной модели для определения компонентного состава этих систем при 288 К в области pH ∈ [1,0; 3,0] ∪ [6,0; 9,3] ∪ [11,4; 12,0].

Ключевые слова: диоксид серы, равновесие, диссоциация

Nikitin V. I., Khoma R. E., Gavrilenko M. I., Dragutina E. K.
Odessa National University, Chemical Faculty, Department of Inorganic Chemistry and
Chemical Ecology.
Dvoryankaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

COMPOSITION DIAGRAMS OF AQUEOUS SULFUR DIOXIDE SOLUTIONS

Summary

On the basis of experimental data obtained for sulfur dioxide-water systems at 273 K and 288 K, dissociation constants of sulfurous acid were determined considering hydrosulfite ion transformation into metabisulfite ion. The model developed has been found to be applicable for the determination of the system composition at 288 K within pH range ∈ [1,0; 3,0] ∪ [6,0; 9,3] ∪ [11,4; 12,0].

Keywords: sulfur dioxide, equilibrium, dissociation

УДК 543:546.711

Н. А. Чивирёва, В. П. Антонович, О. Н. Ласовская, Н. Н. Голик

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Проведён анализ литературных данных о методах определения химических форм марганца в разных степенях его окисления. Показано, что такие задачи лишь частично решены для определения Mn (II, III, IV) в марганцевых рудах. Экспериментально установлены возможности редоксметрического определения Mn (III, IV) в некоторых люминесцентных материалах.

Марганец относится к давно известным (1774 г., К. Шееле), хорошо изученным, достаточно распространенным и широко применяемым элементам. Кроме разнообразного и масштабного использования марганца в металлургии, его соединения эффективно применяют для получения твёрдых электролитов, магнитных материалов, катализаторов [1,2], ферритов [3], люминофоров [4—6].

Существенно, что функциональные свойства перечисленных материалов определяются присутствием разновалентных соединений марганца (II, III, IV, VII).

С помощью различных физико-химических методов (ионселективных электродов, инверсионной вольтамперометрии, ультрафильтрации, диализа, электрофореза, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии) [7], термодинамических расчётов [8] и редоксметрии [9] рассмотрены физико-химические формы марганца в пресных [7] и морских [8] водах, океанических микроконкрециях [9].

Отмечена различная биологическая активность и токсичность марганца в разных степенях окисления [10]. Обстоятельно и разнообразно систематизированы методы определения и стабилизации состояния окисления ионов переходных металлов, в том числе марганца [11-15]. Констатировано, что для неустойчивых форм Mn (III, IV, VI), склонных к диспропорционированию и редокс превращениям, возможно их фиксирование в кристаллических решётках твёрдых тел, расплавах, при комплексообразовании, в аprotонных растворителях [11-13]. Сформулированы общие правила стабилизации высших степеней окисления ионов переходных металлов высокоэлектроотрицательными лигандами (F^- , O^{2-}), образующими преимущественно ионные связи. Для стабилизации низших степеней окисления более пригодны электроннодефицитные лиганды со свободными орбитальми, образующими ковалентные связи [12,13]. Установлено, что в отличие от водных растворов в аprotонных растворителях отсутствует диспропорционирование Mn (III):



Для идентификации ионов марганца в разных степенях окисления эффективны различные магнитные и спектроскопические (электронная, мессбаузеровская, фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ) методы, ЭПР-, ИК- и КР-спектроскопия [14, 15].

Однако, даже в случае кристаллических веществ, трудности однозначного определения валентного состояния иона-примеси обусловлены неопределенностью

Определение марганца в разных степенях окисления

его местоположения в кристаллической решётке [14]. Поэтому для целей даже качественного установления ионов марганца в разных степенях окисления наряду с инструментальными методами целесообразно использовать прямые химические (редоксметрические) подходы [15].

Изложенное свидетельствует об актуальности и важности проблемы определения химических форм марганца в различных объектах. Тем не менее, в монографической [16,17], обзорной [18] и нормативной [19] литературе вопросам определения содержаний марганца в разных степенях окисления уделено мало внимания. Фактически в практике анализа марганцевых руд рекомендовано определение общего марганца (переведением всех форм в MnO_4^- и его титрованием солью Мора) и Mn (IV), основанного на его восстановлении оксалатом или солями Fe (II) [16,19].

При анализе марганцевых руд, используя селективное растворение различных оксидов марганца, разработаны методики титриметрического определения Mn (II, III, IV) [20-23]. Установлено, что извлечение из руд Mn (II) может быть достигнуто обработкой 6M $(NH_4)_2SO_4$ [20], смесь аммиака и NH_4Cl [21], трилон-Б [21], 1M H_2SO_4 при нагревании в течение 24 ч. При использовании $(NH_4)_2SO_4$ полнота извлечения Mn (II) до 95-96% достигается за счёт введения в раствор перед нагреванием медного купороса [23]. Извлечённый Mn (II) переводят в MnO_4^- и титруют солями Fe (II). Из оставшейся части пробы извлекают Mn (III) обработкой смесью HPO_3 в конц. H_2SO_4 при 70-75°C в течение 1 ч [20] или смесью $H_2SO_4 + HF$ [21]. Извлечённый Mn (III) прямо титруют солью Мора [20]. Остаток MnO_2 растворяют в титрованном растворе $Na_2C_2O_4$, избыток которого оттитровывают перманганатом. Утверждение о большей точности визуального титрования по сравнению с потенциометрическим при определении MnO_2 и Mn_2O_3 в товарном пиролюзите для химических источников тока [24] нуждается в проверке. Заслуживает внимания способ переведения в раствор MnO_2 с помощью H_2SO_4 (55,5-60,2%) при температуре 60-70°C [25]. Существенно, что при этом в растворе соли $Mn(SO_4)_2$ отсутствуют соединения марганца в других степенях окисления.

Представляют несомненный интерес работы, посвященные использованию различных инструментальных методов для определения химических форм марганца [26-30].

На зависимости потери массы от содержания отдельных форм марганца основана методика термогравиметрического определения пиролюзита (MnO_2), мanganита ($Mn_2O_3 \cdot xH_2O$), и псиломелана $[BaMn_9O_{16}(OH)_4]$ в марганцевых рудах [26]. Этот же метод, но основанный на измерении площадей пиков окисления соответствующих форм, предложен для определения Mn (II) и Mn (III) в оксидных шпинелях [27].

Измерение амплитуды первой производной спектра ЭПР Mn (II) в порошке селенида кадмия позволяет быстро (без разложения пробы) определять марганец в интервале концентраций 0,1-10⁻⁴% [28].

Показана возможность косвенного определения отношения свободных ионов Mn (II) и связанных в комплекс ионов Mn (III) в водных растворах методом ЯМР-спектроскопии [29]. Заслуживает внимания методика совокупного определения Mn (III) и Mn (IV), основанная на различиях спектров светопоглощения пирофосфатных комплексов этих ионов:

Mn (III): $\epsilon_{398 \text{ нм}} = 4,98$; $\epsilon_{510 \text{ нм}} = 80,6$; Mn (IV): $\epsilon_{398 \text{ нм}} = 390$; $\epsilon_{510 \text{ нм}} = 110$.

При этом возможно определение 1-5% Mn (III) [30].

Обращено внимание на существенное влияние степени окисления марганца при его рентгенофлуоресцентном определении [31].

Анализ литературных данных показывает, что задачи определения химических форм марганца решены лишь частично и преимущественно в части анализа марганцевых руд на содержание Mn (II), Mn (IV) и Mn (III). Вопросы определения марганца в разных степенях окисления в других объектах, в частности, в люминесцентных материалах практически не рассмотрены и ждут своего решения.

Функциональные свойства оксидных и фторидных люминофоров, активированных ионами марганца, существенно зависят от содержания разновалентных форм активатора. Поэтому задачу определения Mn (II, III, IV) в неорганических материалах нужно признать актуальной. В настоящее время в научно-технической и нормативной литературе по контролю качества люминесцентных материалов решения такой задачи не описаны. Нами предпринята попытка разработать методики определения общего марганца и его форм Mn (II, III, IV) в материалах на основе двойных и сложных фторидов кальция и алюминия, активированных марганцем в разных условиях. В зависимости от условий синтеза получали материалы с разной окраской: белой [возможно присутствие Mn (II)], розовой [возможно частичное или полное окисление активатора до Mn (III)], бурой [возможно наличие Mn (IV)]. Стремление использовать для конечного определения простые и прецизионные химические и физико-химические методы анализа обусловило необходимость растворения исследуемых образцов. Для предотвращения изменений степеней окисления форм марганца в пробе при её разложении использовали фосфорную кислоту и другие реагенты, не проявляющие склонности к окислительно-восстановительным реакциям.

Предварительными опытами нами была установлена возможность существования при совместном присутствии Mn (II) и Mn (III) в среде H_3PO_4 - H_2SO_4 . Из литературы известно, что в сернокисло-пиросфирнокислых растворах существуют фосфатные комплексы Mn (III) и Mn (IV).

Нами испытаны два варианта получения растворов комплексов Mn (III) из солей Mn (II) окислением $KMnO_4$ в среде $H_3PO_4 + H_2SO_4$ либо $KBrO_3$ в фосфорнокислой среде. Установлено, что в обоих случаях спектры светопоглощения фосфатных комплексов Mn (III) идентичны и при (507 ± 2) нм имеют молярный коэффициент поглощения, равный $(68,2 \pm 0,7)$. Такие спектрофотометрические характеристики позволяют определять Mn (III) по собственной окраске его комплексов в присутствии больших избытков Mn (II). Минимально определяемое содержание Mn (III) 0,5 мг в 100 cm^3 раствора (при $A=0,050$ и $l=5 \text{ см}$).

Нами предпринята попытка определить спектрофотометрически содержание Mn (III) в исследуемых материалах после их растворения в орто- и конденсированной фосфорной кислотах. Образцы на основе $CaAlF_5$ таким образом растворить не удалось. Образец CaF_2 , активированный Mn (III) (окрашен в розовый цвет), полностью растворялся в конденсированной фосфорной кислоте, но при этом обесцвечивался и присутствие Mn (III) в растворе спектрофотометрически зафиксировать не удалось. Возможно, это связано с низкими содержаниями Mn (III).

Исследуемые образцы не удалось растворить в 0,1 М растворе ЭДТА как в кислой, так и в щелочной среде, а также в растворах AlCl_3 , H_3BO_3 , $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl}$ (для связывания фторид-иона). Это означало невозможность использования спектрофотометрии для определения Mn (III, IV) в материалах на основе фторидов кальция и алюминия. Возможность определения марганца (III, IV) были найдены при обработке образцов смесью ЭДТА и иодид-иона, который в момент высвобождения из кристаллической решётки Mn (III, IV) стехиометрически окисляется до I_2 и последний может быть оттитрован тиосульфатом. Такой ход анализа позволил оценить содержание Mn (IV) в образце CaAlF_5 (коричневого цвета) на уровне 0,07%.

При обработке образца CaF_2 (розового цвета) смесью ЭДТА+КІ окраска образца не изменяется и не фиксируется образование элементного иода, что связано, очевидно, с присутствием оксида Mn (III), который в этой смеси не растворяется. Образец CaF_2 обрабатывали 1%-ым раствором HNO_3 . Розовая окраска образца переходила в коричневую, вероятно, в результате реакции



Дальнейшая обработка этого образца смесью ЭДТА+КІ позволила титрованием выделившегося I_2 установить содержание Mn (III) на уровне 0,03%.

Нами разработана методика фотометрического определения (по окраске MnO_4^-) общего марганца в образцах CaF_2 и CaAlF_5 . Установлено, что при обработке образцов смесью концентрированных H_3PO_4 и HCl (1:1) любые валентные формы марганца переходят в Mn (II), который полностью переходит из образца в раствор и может быть определён стандартным методом по окраске MnO_4^- после окисления Mn (II) периодатом или персульфатом калия.

Найдено содержание общего марганца (% мас.) в CaF_2 - 0,93; CaAlF_5 (белый) - 1,37; CaAlF_5 (коричневый) – 8,69. На основании полученных данных о содержаниях общего марганца и его форм можно констатировать, что лишь незначительная доля активатора в процессе синтеза переходит в степени окисления +3 и +4, а основная его часть находится в форме Mn (II).

Литература

1. Мельников П. П., Феррасин Л. К., Гафт М., Комиссарова Л. Н.// Неорган. матер.- 1998.-Т.34, №10.-С.1204-1207.
2. Зубковская В. Н., Зубковская А. В., Вишняков А. В. и др.// Журн. неорган. химии.-2000.-Т.45, №4.-С.575-580.
3. Марганец содержащие ферриты. Синтез и физико-химические свойства. / Под ред. Спицына В. И. и Пахомовой Н. Л.- М.: Наука, 1986.-135 с.
4. Ефюшина Н. П., Шамшурин О. А., Жихарева Е. А. и др. // Неорган. матер.-1992.-Т.28, №1.- С.137-140.
5. Злотникова Н. Н., Стоянова С. Л., Шамшурин А. В., Ефюшина Н. П. // Неорган. матер.- 1992.- Т.28, №4.-С.935-937.
6. Шамшурин А. В., Жихарева Е. А., Стоянова С. Л., Ефюшина Н. П. // Неорган. матер.- 1994.- Т.30, №12.-С.1563-1566.
7. Chiswell B., Mokhtar M. B. // Talanta.-1986.-V.33, №8.-P. 669-677.
8. Савенко В. С. // Геохимия.-1990.-№6.-С.842-851.
9. Грамм-Осипов Л. М., Петрова В. В., Волкова Т. И., Тищенко П. Я. // Геохимия.- 1987.-№6.- С.862-868.

© С. А. Борзинский, Г. М. Корниенко, С. А. Гончарук. 2001

10. Марганец. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. ВОЗ.- М.: Медицина, 1985.- 119 с.
11. Yamaguchi K. S., Sawyer D. T. // Israel J. Chem.-1985.-V.25, №2.-P.164-176.
12. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. / Избран. гл. неорган. химии.-М.: Изд-во МГУ, 1986.-287 с.
13. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. // Журн. приклад. химии.-1993.-Т.66, №12.-С.2702-2709.
14. Кулагин Н. А., Свиридов Д. Т. Введение в физику активированных кристаллов.- Харьков: Изд-во "Вища школа", 1990.-324 с.
15. Кисилёв Ю. М. // Журн. неорган. химии.-1998.-Т.43, №12.-С.2010-2019.
16. Степин В. В., Силаева Е. В., Плисс А. М. Курбатова В. И., Крючкова Л. М., Поносов В. И. Анализ чёрных металлов, сплавов и марганцевых руд.-М.: Металлургиздат, 1964.-502 с.
17. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца.-М.: Наука, 1974.-220 с.
18. Chiswell. B., Rauchle G., Pascoe M. // Talanta.-1990.-V.3, №2.-P.237-259.
19. ГОСТ 22772.0-22772.7-77. Руды марганцевые и концентраты. Методы химического анализа.
20. Лаврухина А. К. // Журн. анализ. химии.-1949.-Т.4, №1.-С.40-45.
21. Мильнер Р. С. // В сб. "Фазовый химический анализ руд и минералов".- Л.: Изд-во ЛГУ, 1962.- С.138.
22. Рилькова А. С., Черевик В. В., Самборская Л. Е. // Завод. лабор.-1986.-Т.52, №8.-С.15-17.
23. А. с 1442505 СССР / Гриберг Г. П., Зайцева О. А
24. Писный В. М., Куликов Б. А., Хохлова Н. Н. / В сб "Получ. и исслед неорган. соед. йода, брома, марганца и магния".-Крым: НПО "Йодобром". Черкассы, 1991.-С.15-17.
25. Добрышин К. Л., Кириллов В. В., Головкина М. Т. // В сб. "Теорет. и эксперим. исслед. процессов, упр., машин и агрегатов пищев. технол.". -Л., 1986.-С.109-115.
26. Gillot B. // Acad. Sci. Paris.- 1987.-V.304, №18.-P.1103-1106. РЖХ.1987. 24Г182.
27. Черевик В. В., Ляшенко В. С. / В сб. "Хим. комбинир. обогащ. и анализ руд чёрн. метал." М.,1989.- С.49-54.
28. Nagy V. Yu., Grazhulene S. S., Petrukhin O. M. and a. o. // Anal. Chim. Acta.-1986.-V.185.-P.119-126.
29. Kellar K. E., Foster N. // Anal. Chem.-1991.-V. 63, №24.-P. 2919-2924.
30. Zhou Huanchun, Mitamura S. // Anal. Lett..-1992.-V.25, №5.-P.911-918.
31. Kataria S. K. Govil R., Saxena A., Bajpai H. N. // X-Ray Spectrom.-1986.-V.15, №1, P.49-53.

Н. О. Чивірева, В. П. Антонович, О. М. Ласовська, Н. М. Голік

ВИЗНАЧЕННЯ МАРГАНЦЮ У РІЗНИХ СТУПЕНЯХ ОКИСЛЕННЯ

Анотація

Здійснено аналіз літературних даних щодо методів визначення хімічних форм марганцю у різних ступенях його окислення. Показано, що такі задачі лише частково вирішенні для визначення Mn (II, III, IV) в його рудах. Експериментально встановлені можливості редоксметричного визначення Mn (III, IV) у деяких люмінесцентних матеріалах.

N. A. Chivirjova, V. P. Antonovich, O. N. Lasovskaja, N. N. Golik

THE DETERMINATION OF MANGANEUM IN DIFFERENT DEGREE OF THE OXIDATION

Summary

The analysis of literature data has been performed concerning the methods for determination of manganese chemical forms in different degree of its oxidation. It was shown that such tasks are only partly resolved for determination of Mn (II, III, IV) in manganese ores. The possibilities of redoxmetrie determination of Mn (III, IV) in some luminescent materials have been experimentally established.

УДК 547.979.733

С. В. Водзінський, Г. М. Кириченко, О. Л. Гвоздецька

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

ТІОЦІАНУВАННЯ МІДНИХ КОМПЛЕКСІВ МЕЗО-ТETРА(АРИЛ-, ГЕТЕРИЛ) ПОРФІРИНІВ

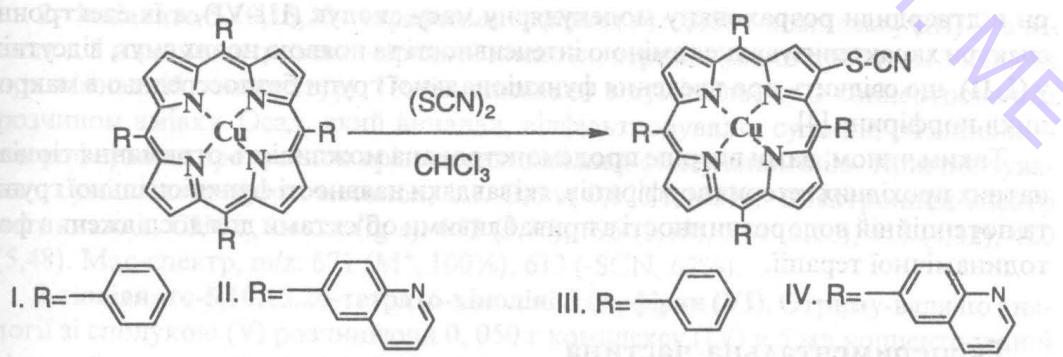
Взаємодією мідних комплексів 5,10,15,20-тетрафенілпорфірина, та 5,10,15,20-тетра (6-хіолініл) порфірина з надлишком диродану $(SCN)_2$ в хлороформі отримані 2-тіоцианатні похідні відповідних порфіринів. Металокомpleksi деметальовані концентрованою сірчаною кислотою з утворенням вільних основ порфіринів.

Ключові слова: порфірин, металокомплекс, диродан, тіо-цианування, радикал.

Сучасний етап розвитку хімії порфіринів характеризується розширенням галузей дослідження та впровадження цих унікальних сполук. Поряд з сухо технічними галузями, порфірини застосовуються і в медицині у якості насамперед фотосенсибілізаторів для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань [1]. Необхідною умовою подальшого розвитку цього напряму є створення низок нових порфіринових сполук з заданими властивостями, головним чином водорозчинних.

Введення SCN-групи у макроцикл синтетичних порфіринів є досить цікавим як з точки зору модифікації фотофізичних властивостей безпосередньо порфірінового макроцикла, так і для подальших хімічних перетворень з участю тіоцианатної групи.

В даній роботі ми спробували ввести SCN-замісники у мідні комплекси мезо-заміщених синтетичних порфіринів — тетрафенілпорфірина (ТФП) (I) та 5,10,15,20-тетра (6-хіолініл) порфірина (II). Порфірин (I) є най-більш доступним та дослідженім з синтетичних порфіринів, а його аналог (II) завдяки наявності гідрофільних хіолінільних замісників є потенційно водорозчинним.



З літератури відомі лише 2 приклади введення тіоцианатної групи у мезо-заміщені порфірини. Вперше це зробив Shine [2], окислюючи цинковий комплекс

ТФП за допомогою $I_2/AgClO_4$ до відносно стійкого перхлората катіон-радикала $[Zn^{II}(TFP\cdot)]^+ClO_4^-$, який реагував з тіоцианат-аніоном з утворенням Zn (2-SCN) ТФП з 30—34% виходом. Трохи пізніше Callot [3] знайшов, що диродан (SCN_2), генеруємий *in situ* при взаємодії роданіду амонію з бромом в отцівій кислоті реагує з мідним комплексом ТФП (І) з утворенням Cu (2-SCN) ТФП з виходом біля 75%.

Остання реакція привернула нашу увагу тим, що напевно, як і більшість реакцій молекулярного диродану здійснюється за радикальним механізмом. Між тим раніше ми довели [4], що радикальне заміщення водню у макроциклах мідних комплексів порфіринів гладко здійснюється не лише у похідних ТФП (тобто, арил-порфіринів), але і в гетерилпорфірінах, подібних сполуці (ІІ). Треба відмітити, що останні завдяки наявності на периферії макроциклу атомів азоту з зайвою електронною щільністю зовсім нездатні до електрофільних реакцій — головного шляху модифікації тетраарилпорфіринів [5].

Розчин диродану в хлороформі ми отримували взаємодією суспензії роданіда свинцю з розчином бруму в хлороформі [6] та використовували його *in situ* в значному надлишку для тіоцианування металокомплексів (І, ІІ).



Реакція з мідним комплексом ТФП (І) йде дуже швидко, причому разом з монозаміщеною сполукою (ІІ) утворюються продукти заміщення SCN-групою більш ніж одного атома водню в макроциклі. Запобігти їх утворенню можливо контролюючи час реакції за допомогою ТШХ. Зовсім інакше йде реакція тіоцианування мідного комплексу мезо-тетра (6-хіолініл) порфірина (ІІ) — відразу випадає зеленуватий осад адукта (ІІ) з електрофільними речовинами, напевно присутніми у розчині диродану і для завершення реакції потрібне кип'ятіння розчину протягом декількох хвилин. На відміну від (І) єдиним продуктом тіоцианування комплексу (ІІ) є монозаміщена сполука (ІV), яка проте утворюється з майже кількісним виходом.

Обидва продукти тіоцианування (ІІ, ІV) деметалюються нетривалою обробкою концентрованою сірчаною кислотою до відповідних вільних основ (V, VI). Будова продуктів реакції (ІІ-ІV) доведена за допомогою фізико-хімічних методів аналізу (мас-спектрометрії та електронної спектроскопії). Так, мас-спектри підтвердили розраховану молекулярну масу сполук (ІІ-ІV), а їх електронні спектри характеризувалися зміною інтенсивності та появою нових смуг, відсутніх у (І, ІІ), що свідчить про введення функціональної групи безпосередньо в макроцикл порфірину [4].

Таким чином, нами вперше продемонстрована можливість отримання тіоцинатних прохідних гетерилпорфіринів, які завдяки наявності функціональної групи та потенційній водорозчинності є привабливими об'єктами для досліджень з фотодинамічної терапії.

Експериментальна частина

Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у $CHCl_3$ (с 10^{-6} — 10^{-4} моль/л). Мас-спектри записані на приборі MX-1321 з пря-

Тіоціанування мідних комплексів мезо-тетра(арил-, гетерил) порфіринів

мим уведенням зразка. Енергія іонізації 70 еВ, температура джерела іонів 220 °С. Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100 та оксид алюмінію II ступеню активності. Диродан (SCN_2) отримували згідно роботи [6], мідні комплекси тетрафенілпорфірину (І) та тетра (6-хінолініл) порфірину (ІІ) синтезували згідно методики [4].

2-тіоціанато-5,10,15,20-тетрафенілпорфінатомід (ІІІ). Розчин 0,300 г мідного комплексу (І) в 100 мл сухого хлороформу змішують з розчином диродану, отриманим при взаємодії 3 г $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ з 0,5 мл брому в 15 мл хлороформу. Червоний колір розчину, характерний для мідних комплексів (І, ІІ) раптово здобуває зеленуватий відтінок. Реакційну суміш перемішують 1-2 хвилини та гасять реакцію додаванням 2 мл водного розчину аміаку. Хлороформний шар промивають водою, відділяють, фільтрують крізь окис алюмінію та упарюють насухо. Залишок розчиняють в мінімальному об'єму толуолу та хроматографують на силікагелі, вимиваючи чистим толуолом. Першим з колонки вимивається незмінний мідний комплекс (І), потім основний продукт (ІІІ). Домішок зелених продуктів політіаціанування залишається в колонці, рухаючись значно повільніше. Фракції елюату, які містять (ІІІ) об'єднують, видаляють розчинник та кристалізують з суміші хлороформ-метанол, 1:1. Вихід — 0,220 г (68%). Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , λ_{\max} ($\lg \epsilon$): 576 (3,66), 546 (4,30), 415 (5,53). Mac-спектр, m/z : 732 (M^+ , 100%), 674 (- SCN , 60%).

2-тіоціанато-5,10,15,20-тетра (6-хінолініл) порфінатомід (ІV). Розчин 0,300 г мідного комплексу (ІІ) в 100 мл сухого хлороформу змішують з розчином диродану, отриманим при взаємодії 3 г $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ з 0,5 мл брому в 15 мл хлороформу. Раптово випадає зеленуватий осад, а розчин стає прозорим. Реакційну суміш кип'ятять з обратним холодильником 20 хвилин, охолоджують та гасять додаванням 2 мл водного розчину аміаку. Осад миттєво розчиняється в хлороформі, який промивають водою, відділяють, фільтрують крізь невеликий шар окису алюмінію та упарюють насухо. Залишок кристалізують з суміші хлороформ-метанол, 1:1. Вихід — 0,303 г (95%). Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , λ_{\max} ($\lg \epsilon$): 580 (3,53), 551 (4,38), 425 (5,42). Mac-спектр, m/z : 936 (M^+ , 100%), 878 (- SCN , 45%).

2-тіоціанато-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (V). 0,050 г комплексу (ІІІ) розчиňали в 5 мл концентрованої сірчаної кислоти, перемішували протягом 3 хвилин при кімнатній температурі. Потім виливали в суміш льоду з концентрованим розчином аміаку. Осад, який випадав, відфільтровували, сушили, розчиняли в хлороформі та пропускали крізь невеликий шар окису алюмінію. Кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 1:1. Вихід 0,020 г (42%). Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , λ_{\max} ($\lg \epsilon$): 652 (3,76), 595 (3,78), 554 (3,66), 519 (4,32), 420 (5,48). Mac-спектр, m/z : 671 (M^+ , 100%), 613 (- SCN , 62%).

2-тіоціанато-5,10,15,20-тетра (6-хінолініл) порфірин (VI). Отримували по аналогії зі сполукою (V) розчиняючи 0,050 г комплексу (ІV) в 5 мл концентрованої сірчаної кислоти. Вихід 0,029 г (66%). Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , λ_{\max} ($\lg \epsilon$): ϵ : 670 (3,66), 610 (3,73), 548 (3,56), 521 (4,24), 428 (5,39). Mac-спектр, m/z : 875 (M^+ , 100%), 817 (- SCN , 54%).

Література

1. Fiel R. J. Porphyrin — Nucleic acid interactions: a Review // Biomol. Struct. Dynamics. — 1989. — Vol. 6. — № 6. — P. 1259-1274.
2. Shine H. J., Padilla A. G., Wu S. — M. Ion radicals. 45. Reactions of zinc tetraphenylporphyrin cation radical perchlorate with nucleophiles // J. Org. Chem. — 1979. — Vol.44. — № 23. — P. 4069-4975.
3. Giraudau A., Callot H. J., Jordan J., Ezhar I., Gross M. Substituent Effect in the Electroreduction of Porphyrins and Metalloporphyrins // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — Vol.101. — № 14. — P.3857-3862.
4. Водзинский С. В., Малиновский В. Л., Ишков Ю. В., Жилина З. И., Кириченко А. М. Порфирины и их производные. XX. Синтез и свойства 2-нитро-5,10,15,20-тетрагетерилпорфиринов// Журн. Органич. Химии. — 1998. — Т. 34. — № 6. — С.933-936.
5. Жилина З. И., Ишков Ю. В., Водзинский С. В. Модификация β-поло-жений мезо-тетра (арил-, гетерил) порфиринов // Укр. хим. журнал. — 1999. — Т. 65. — № 9-10. — С.44-48.
6. Вейганд К. Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. — М., Химия. — 1968. — С.92.

С. В. Водзинский, А. М. Кириченко, О. Л. Гвоздецкая

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова,

Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза

лекарственных препаратов,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ТИОЦИАНИРОВАНИЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ТЕТРА (АРИЛ-, ГЕТЕРИЛ) ПОРФИРИНОВ

Резюме

Взаимодействием медных комплексов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетра (6-хинолинил) порфирина с избытком диродана (SCN)₂ в хлороформе получены 2-тиоцианатные производные соответствующих порфиринов. Металлокомплексы деметаллированы концентрированной серной кислотой с образованием свободных оснований порфиринов.

Ключевые слова: порфирин, металлокомплекс, диродан, тио-цианирование, радикал.

S. V. Vodzinskii, A. M. Kirichenko, O. L. Gvozdetskaya

Odessa National University, Research Laboratory of drug design,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THE THIOCYANATION OF COPPER COMPLEXES MESO-TETRA (ARYL-, HETERYL) PORPHYRINS

Summary

Interaction of copper complexes of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra (6-quinolinyl) porphyrin with (SCN)₂ in CHCl_3 lead to copper complexes corresponding 2-thiocyanatoporphyrins in good yields. Free base of these functional derivatives porphyrins were obtained by treatment of copper complexes by concentrated sulfuric acid

Key words: porphyrin, complex, dirhodan, thiocyanation, radical.

Продукт взаємодії мідного комплексу з перхлоратом піперідину

УДК 547.979.733

Ю. В. Ішков, Н. І. Соловйова

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

**ПРОДУКТ ВЗАЄМОДІЇ МІДНОГО КОМПЛЕКСУ
2-ФОРМІЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНІЛПОРФІРИНА З
ПЕРХЛОРАТОМ ПІПЕРІДИНА**

Взаємодією мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірина з перхлоратом піперідину в хлороформі в присутності води або ацетону отримано один і той же продукт - мідний комплекс 2(2'-ацетилвініл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину.

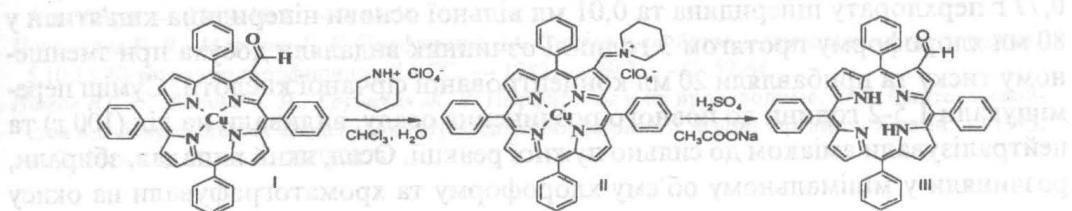
Ключові слова: порфірин, металокомплекс, перхлорат, піперидин

Хімічні перетворення макроциклів та периферійних замісників синтетичних порфіринів є галуззю інтенсивних досліджень протягом багатьох літ. Функціоналізація по β -пірольним положенням становить особливий інтерес для створення додаткових координаційних центрів на периферії порфірина або зв'язку останнього з іншими молекулами, а також для спрямованої зміни властивостей власне порфіринового макроциклу.

2-Форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин та його металокомплекси є універсальним матеріалом для ефективного введення функціональних груп у β -пірольні положення макроциклу, дослідження внутрішньомолекулярних перегрупувань, отримання димерів, полімерів, тощо [1].

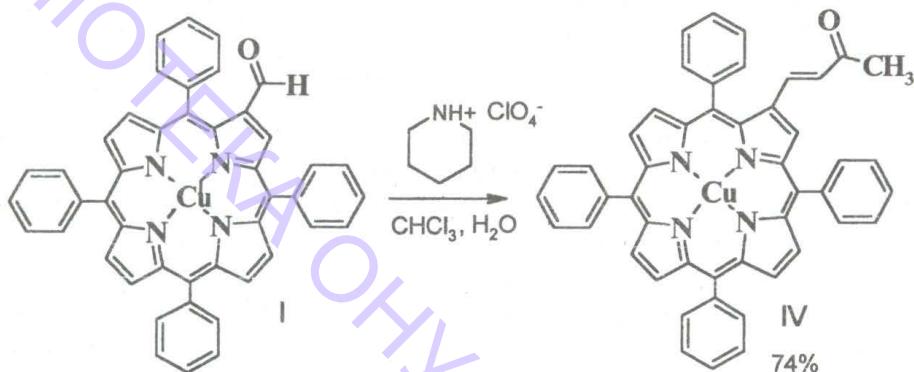
Мідні, кобальтові та залізні комплекси 2-форміл-5,10,15,20-ТФП синтезують по Вільсмайеру [2,3]. Вільну основу 2-форміл-5,10,15,20-ТФП отримують деметаллюванням Fe(III) комплексу [4], або деметаллюванням імінієвої солі Co(II) комплексу [5].

Нами запропоновано спосіб деметаллювання імінієвої солі Cu(II) комплексу [6]. Цей спосіб є більш простим та надійним, він дозволяє отримувати вільну основу 2-форміл-5,10,15,20-ТФП з високим виходом і полягає в наступному: Cu(II) комплекс 2-форміл-5,10,15,20-ТФП (I) в сухому хлороформі кип'ятити 2-3 години з 3-х мольним надлишком перхлорату піперідину в присутності каталітичної кількості вільного піперідину. Імінієва сіль (II), яка утворюється при цьому, після видалення розчинника оброблялася концентрованою сірчаною кислотою даючи вільну основу альдегіду (III) з високим виходом (72-77%).



Вивчаючи цю реакцію ми звернули увагу на те, що перетворення мідного комплексу (І) в мідний комплекс (ІІ) може проходити неоднаково. В присутності невеликої кількості води, як видно з схеми реакції, великого надлишку перхлорату піперидину та нагріванні протягом 2-3 годин утворюється мідний комплекс (ІІ).

Далі ми знайшли, що присутність в реакційній суміші значної кількості води у корені змінює хід реакції. Так, кип'ятіння розчину порфірину (І) в хлороформі, до якого добавлено 3 екв 50% водного розчину перхлорату піперидину та 0,5 екв вільної основи піперидину протягом 9 годин несподівано призводить до утворення мідного комплексу порфірину (ІІІ). Останній був деметальований з виходом 74% та за допомогою фізико-хімічних методів аналізу (мас-спектрометрії, електронної спектроскопії та спектроскопії ПМР) доказана його будова. Далі, зустрічним синтезом в хлороформі з імінієвої солі (ІІ) та ацетону був отриманий продукт, ідентичний порфірину (ІІІ).



Цей продукт легко деметалюється сірчаною кислотою до вільної основи (V). Залишається неясним, яким чином в першому випадку утворюється молекула ацетону для створення сполуки (ІІІ). Можна припустити, що ацетон утворюється з хлороформу за рахунок відновлення вторинними амінами. Заміна піперидина на морфолін призводить до того ж продукту (ІІІ), але з дуже низьким виходом. Цікаво відзначити, що у присутності діетиламіну сполука (ІІІ) не утворюється.

Експериментальна частина

Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 ($c = 10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л). Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100 та оксид алюмінію II ступеню активності. Мідний комплекс 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (І) був отриманий згідно роботи [2]. Перхлорат піперидину очищали кристалізацією з бензолу.

2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (ІІІ). Суміш 1 г мідного комплексу (І), 0,77 г перхлорату піперидина та 0,01 мл вільної основи піперидина кип'ятили у 80 мл хлороформу протягом 3 годин. Розчинник видаляли досуха при зменшенному тиску та прибавляли 20 мл концентрованої сірчаної кислоти. Суміш перемішували 1,5-2 години до повного розчинення осаду, виливали на лід (100 г) та нейтралізували аміаком до сильно лужної реакції. Осад, який випадав, збирали, розчиняли у мінімальному об'єму хлороформу та хроматографували на окису

Продукт взаємодії мідного комплексу з перхлоратом піперідину

алюмінію (4,4 x 30 см), вимиваючи бензолом. Фракції, які містили порфірин, об'єднували, розчинник видаляли, а залишок кристалізували з суміші метанол-хлороформ, 5:1. Вихід - 0,77 г.

2(2'-ацетилвініл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфінатомід (IV).

а) Суміш 1 г мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпор-фірину (I), 0,26 г перхлорату піперидина, 1 мл ацетону, 0,01 мл піперидину та 80 мл хлороформу кип'ятили протягом 2 годин. Далі суміш охолоджували, промивали водою (3 x 100 мл) та після видалення розчиннику поміщали на колонку (2,5 x 40 см) з силікагелем. Сполуку (IV) вимивали з колонки хлороформом без домішок спирту. Після видалення розчинника залишок кристалізували з суміші хлороформ-етанол, 1:3, отримуючи 0,78 г продукту (IV).

б) Суміш 0,92 г мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафеніл-порфірину (I), 1,44 г 50% водного розчину перхлорату піперидина, 0,13 мл піперидину та 75 мл хлороформу кип'ятили протягом 9 годин. Далі суміш охолоджували, промивали водою (3 x 100 мл) та після видалення розчиннику поміщали на колонку (2,5 x 40 см) з силікагелем. Сполуку (IV) вимивали з колонки хлороформом без домішок спирту. Після видалення розчинника залишок кристалізували з суміші хлороформ-етанол, 1:3, отримуючи 0,78 г продукту (IV). Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}} (\lg e)$: 589 (4,19), 550 (4,43), 431 (5,58). Mac-спектр, m/z : 743 (M^+).

2(2'-ацетилвініл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (V). 0,2 г мідного комплекса (IV) та 5 мл концентрованої сірчаної кислоти струшували протягом 3 годин. Потім суміш вили вали у 200 мл льодяної води та нейтралізували надлишком концентрованого водного розчину аміаку. Осад фільтрували, промивали водою, висушували та екстрагували киплячим бензолом (4 x 30 мл). Екстракти поєднували та розчинник видаляли до об'єму 15-20 мл та хроматографували на силікагелі (2,5 x 25 см). Кристалізували з суміші метанол-хлороформ, 5:1. Вихід - 0,136 г. Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}} (\lg e)$: 661 (3,30), 603,5 (3,60), 565 (3,80), 524 (4,67), 434 (5,46). Mac-спектр, m/z : 683 (M^+). ПМР-спектр, (CDCl_3 , TMC), d, м. д.: -2,6 с (2H, NH), 2,1 с (3H, CH_3), 6,82 д, 7,34 д (2H, Jтранс=16,2 Гц), 7,76 м (12H, м-, $\text{p-C}_6\text{H}_5$), 8,2 м (8H, o- C_6H_5), 8,84 м, 8,99 с (7H, b-пірольн).

Література

1. Жилина З. И., Ишков Ю. В., Водзинский С. В. Модификация b-поло-жений мезо-тетра(арил-, гетерил)порфиринов // Укр. хим. журнал. — 1999. — Т. 65. — № 9-10. — С.44-48.
2. Callot H. J. Nouvelles voies d'accès aux vinylporphyrins // Tetrahedron. — 1973. — Vol. 29. — № 6. — P. 899-901.
3. Momenteau M., Look B., Bisagni E., Rougee M. Five-coordinate iron (III) porphyrins derived from meso-a,b,g,d-tetraphenylporphyrins. Synthesis, characterization and coordinating properties // Can. J. Chem. 1979. — Vol. 57. — № 14. - P.1804-1813.
4. Buchler J. W., Dreher C., Herget G. Vilsmeier-Formilierung von metalloporphyrin mit Co^{III} , Ni^{II} , Fe^{II} , Pt^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{II} , Al^{III} , Si^{IV} and Pt^{IV} in Abhaugigkeit Von Zentralmetalle / Liebig's Ann. Chem. — 1988. № 1. — S. 43-54.
5. Пономарев Г. В., Маравин Г. Б. Порфирины. 14. Синтез и свойства 1-замещенных производных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов // ХГС. — 1982. — № 1. — С. 59-64.
6. Ишков Ю. В., Жилина З. И., Грушевая Ж. В. Порфирины и их производные. XVI. Синтез и свойства a,b-непредельных альдегидов тетрафенгилпорфирина // Журн. Органич. Химии. — 1993. — Т. 29. — № 11. — С. 2270-2274.

Ю. В. Ишков, Н. И. Соловьева

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

ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА 2-ФОРМИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ПЕРХЛОРАТОМ ПИПЕРИДИНА

Резюме

Взаимодействием медного комплекса 2-формил-5,10,15,20-тетрафе-нилпорфирина с перхлоратом пиперидина в хлороформе в присутствии воды или ацетона получен один и тот же продукт - медный комплекс 2(2'-ацетилвинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина.

Ключевые слова: порфирин, металлокомплекс, перхлорат, пиперидин

Yu. V. Ishkov, N. I. Solovieva

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

THE PRODUCT OF INTERACTION OF COPPER COMPLEX 2-FORMYL-5,10,15,20-TETRAPHENYLPORPHYRIN WITH PIPERIDINIUM PERCHLORATE

Summary

Interaction of copper complex of 2-formyl-5,10,15,20-tetraphenylpor-phyrin with piperidinium perchlorate in CHCl_3 in presence of water or acetone in both cases lead to copper complex 2(2'-acetylvinyl)5,10,15,20-tetraphenylporphyrin

Key words: porphyrin, complex, iminium salt, piperidinium perchlorate.

УДК 547.831.1.785.5.07

Л. М. Вострова, М. В. Гренадьорова, Л. Г. Кладько

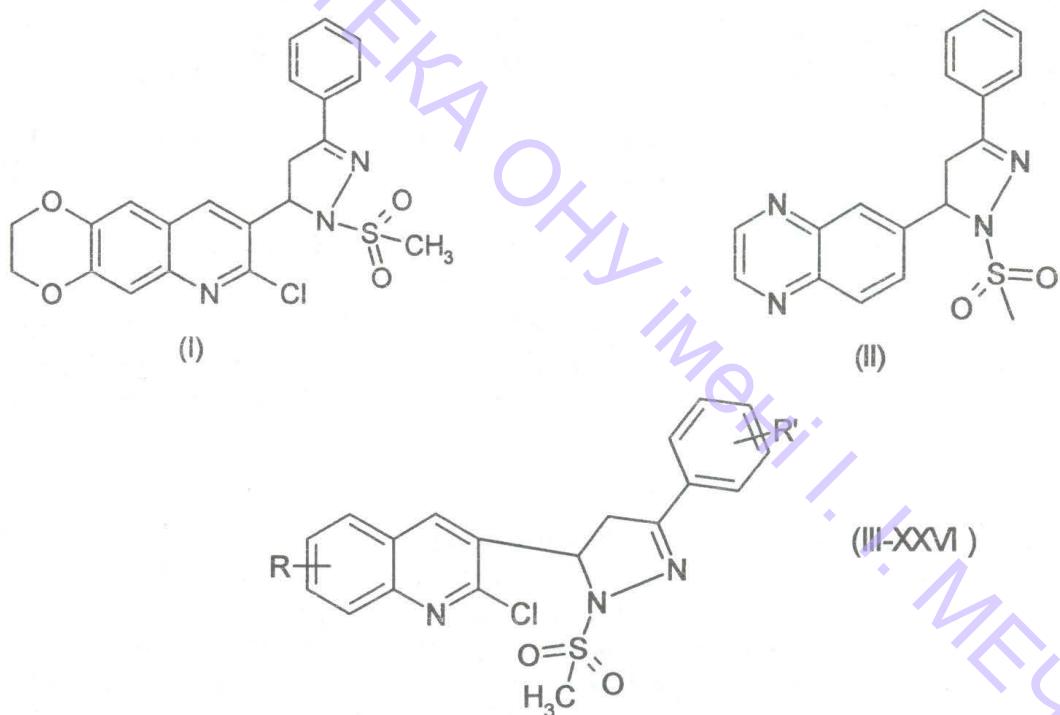
Одеський національний університет, Проблемна науково-дослідна лабораторія
синтезу лікарських препаратів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

СИНТЕЗ МЕТАНСУЛЬФОПОХІДНИХ 5-ГЕТЕРИЛ- Δ^2 -ПІРАЗОЛІНІВ

Взаємодією 5-гетерил- Δ^2 -піразолінів з метансульфохлорідом в піридині
одержані 1-метансульфо-5-гетерил- Δ^2 -піразоліни. Будова отриманих спо-
лук підтверджена методами ІЧ- та спектроскопії ПМР.

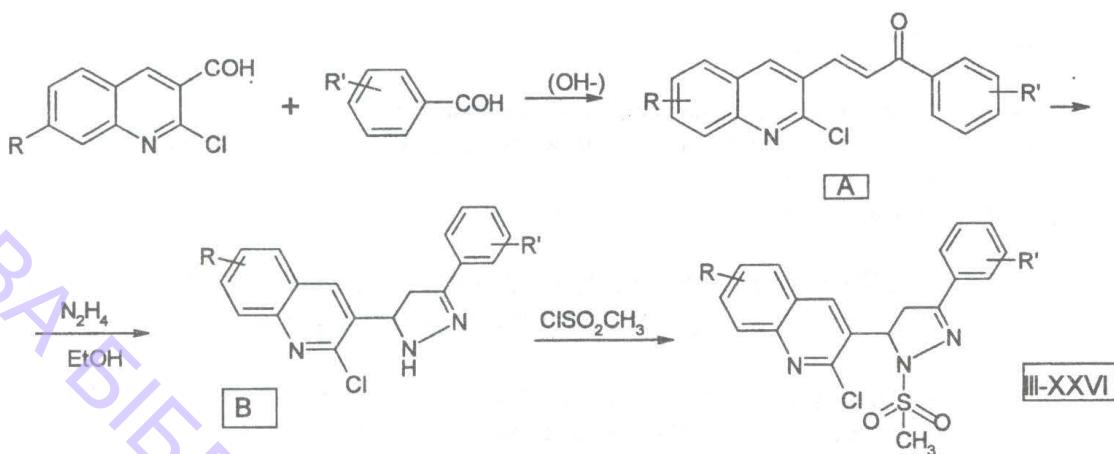
Ключові слова: синтез, будова, хіноліни, піразоліни.

Продовжуючи вивчати методи синтезу потенційно активних сполук, нами
вперше отримані метансульфопохідні 5-гетерил- Δ^2 -піразолінів:



R=H; 6-CH₃; 7-CH₃; 8-CH₃; 6-OMe; 7-OMe; 7-OEt; 6,7-di-OMe;
R'=p-Me; p-OMe; p-Br;

Синтез сполук 1-XXVI здійснювали по слідуючій схемі. В умовах альдольно-
кротонової конденсації заміщених 2-хлорхінолін-3 та хіноксалін-6-карбальдегідів
з ацетофенонами були одержані гетерилкетони (A), при кип'ятінні яких в ета-
нолі з гідразіном гідратом отримували Δ^2 -піразоліни (B). При дії на сполуки В ме-
тансульфохлоріда в піридині при кімнатній температурі з кількісним виходом
були одержані метансульфопохідні 5-гетерил- Δ^2 -піразолінів:



111 R=H; R'=CH₃; 1V R=H; R'=p-OCH₃; V R=H; R'=p-Br; V1 R=8-Me; R'=p-Me; V11 R=8-Me; R'=p-OMe; V111 R=Me; R'=p-Br; 1X R=7-Me; R'= p-Me; X R=Me; R'=p-OMe; X1 R=Me; R'=p-Br; X11 R=6-Me; R'= p-Me; X111 R=6-Me; R'=p-OMe; X1V R=6-Me; R'=p-Br; XV R=7-OMe; R'=p-Me; XV1 R=7-OMe; R'=p-OMe; XV11 R=7-OMe; R'=p-Br; XV111 R=6-OMe; R'=p-Me; X1X R=6-OMe; R'=p-OMe; XX R=6-OMe; R'=p-Br; XX1R=7-OEt; R'=p-Me; XX11 R=7-OEt; R'=p-OMe; XX111 R=7-OEt; R'=p-Br; XX1VR=di-OMe; R'= p-Me; XXV R=6,7-di-OMe; R'=p-OMe; XXVI R=6,7-di-OMe; R'=p-Br.

Фізико-хімічні властивості одержаних сполук 1-XXVI приведені у таблиці 1. Будова, елементний склад сполук підтверджені за допомогою ІЧ- та ПМР-спектрів.

ПМР-спектри сполук містять сигнали протонів метиленової та метинової груп піразолінового кільця при $\delta = 3.9\text{--}4.1$ та $\delta = 5.8\text{--}6.0$ м. д., сигнали протонів метоксигрупи при 3.2-3.4 м. д.(H), також сигнал метільної групи сульфогрупи при 3.2-3.4 м. д. В ПМР спектрі сполуки 11 присутній синглет бензодіоксанового кільця при 4.3-4-4 м. д.(4H).

Експериментальна частина

Контроль за ходом реакцій та чистотою отриманих сполук здійснювали методом тонко-шарової хроматографії на пластинах "Silufol-UV-254" у системі – ацетон: гексан=1:2 з проявленням їх парами йоду, розчином KMnO₄ та УФ-опромінюванням. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі "Perkin-Elmer 577" у таблетках КВг. Спектри ПМР знімали на спектрометрі "Bruker WP-200" з робочою частотою 200МГц у розчині ДМСО з внутрішнім стандартом ТМС. Знайдені величини елементних аналізів відповідають розрахованим. Заміщені 2-хлорхінолін-3-альдегіди одержували згідно [1] і їх константи відповідають літературним даним.

3-(2-Хлор-6-метілхінолініл)-халкон.

Суміш 2.0 г (0.01 моля) 6-метіл-2-хлорхінолін-3-карбальдегіду, 1.3 г (0.01 моля) п-метілацетофенону, 3 мл 15%-ного водного розчину NaOH в 30 мл етилового

Синтез метансульфопохідних 5-гетерил-Δ²-піразолінів

Таблиця 1
Фізико-хімічні характеристики заміщених Δ²-піразолінів (I-XX V)

№ п/п	Вихід, %	Т.пл., °C (розчинник – ацетон)	Знайдено, %			Брутто-формула	Розраховано, %			Молекулярна маса
			C	H	N		C	H	N	
I	68	249-251	54,3	4,3	10,1	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄ S	54,2	4,2	10,0	419,5
II	72	215-217	60,7	4,3	15,2	C ₁₈ H ₁₅ N ₄ O ₂ S	60,6	4,2	15,3	356,5
III	75	198-200	60,0	4,6	10,6	C ₂₀ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ S	60,0	4,5	10,5	399,5
IV	80	200-202	57,7	4,2	11,4	C ₂₀ H ₁₈ ClN ₃ O ₃ S	57,6	4,3	11,5	415,5
V	73	210-212	50,6	3,2	6,1	C ₁₉ H ₁₅ BrClN ₂ O ₂ S	50,5	3,3	6,2	450,5
VI	75	218-220	60,7	4,7	10,0	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ S	60,8	4,8	10,1	413,5
VII	70	220-222	58,5	4,5	9,8	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ S	58,6	4,6	9,7	429,5
VIII	78	224-226	51,7	3,5	6,1	C ₂₀ H ₁₇ BrClN ₂ O ₂ S	51,6	3,6	6,0	464,5
IX	81	222-224	60,7	4,7	10,0	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ S	60,8	4,8	10,1	413,5
X	71	228-230	58,5	4,5	9,8	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ S	58,6	4,6	9,7	429,5
XI	76	228-230	51,1	3,7	6,1	C ₂₀ H ₁₇ BrClN ₂ O ₂ S	51,6	3,6	6,0	464,5
XII	77	216-218	60,7	4,7	10,0	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₃ O ₂ S	60,8	4,8	10,1	413,5
XIII	80	206-208	58,5	4,5	9,8	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ S	58,6	4,6	9,7	429,5
XIV	69	222-224	51,5	3,7	6,1	C ₂₀ H ₁₇ BrClN ₂ O ₂ S	51,6	3,9	6,0	464,5
XV	65	168-170	58,5	4,5	9,8	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ S	58,6	4,6	9,7	429,5
XVI	68	175-177	56,4	4,5	9,3	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₄ S	56,5	4,4	9,4	445,5
XVII	79	187-189	49,9	3,4	5,7	C ₂₀ H ₁₇ ClBrN ₂ O ₃ S	49,8	3,5	5,8	480,5
XVIII	65	195-197	58,5	4,5	9,8	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ S	58,6	4,6	9,7	429,5
XIX	64	200-202	56,4	4,5	9,3	C ₂₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₄ S	56,5	4,4	9,4	445,5
XX	72	212-214	49,9	3,4	5,7	C ₂₀ H ₁₇ BrClN ₃ O ₃ S	49,8	3,5	5,8	480,5
XXI	75	197-199	59,5	4,9	9,5	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ S	59,4	4,9	9,4	443,5
XXII	78	202-204	57,4	4,8	9,0	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₄ S	57,3	4,7	9,1	459,5
XXIII	77	205-208	50,5	4,1	8,1	C ₂₂ H ₂₁ BrClN ₃ O ₃ S	50,4	4,0	8,0	522,5
XXIV	66	230-232	61,7	5,0	9,7	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₂ S	61,6	5,1	9,8	427,5
XXV	70	226-228	59,5	4,9	9,5	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ S	59,4	4,9	9,4	443,5
XXVI	72	235-237	51,0	3,9	8,4	C ₂₁ H ₁₉ BrClN ₃ O ₂ S	51,1	3,8	8,5	492,5

спирту перемішували при кімнатній температурі 1 годину, добавляли 3 мл оцтової кислоти, 50мл води, перемішували розчин 10 хвилин, осадок відфільтровували, промивали декілька разів водою, висушували, кристалізували із ацетону. Вихід 2,5 г (70%).

Аналогічно отримували інші халкони і їх константи відповідають літературним даним.

3-(Метоксіфеніл)-5-(2-хлор-6-метілхінолініл-3-)- Δ^2 -піразолін.

Суміш 3.2 г (0.01 моля) халкона, 30 мл етилового спирту, 3 мл 80% гідразину гідрату кип'ятили 3 години, охолоджували, осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою, спиртом, висушували, кристалізували із суміші етиловий спирт: ДМФА=3:1.

1-(Метилсульфо-)-(п-метилфеніл)-5-(2-хлор-6-метілхінолініл-3-)- Δ^2 -піразолін (Х11. табл.1).

3.4 (0.01 моля) Δ^2 -піразоліна змішували з 5 мл діетилового ефіру, 5 мл піридину, добавляли 1.5 мл (0.02 моля) метансульфохлориду, перемішували при кімнатній температурі 1 годину, добавляли 100 мл води, осад відфільтровували, промивали декілька разів водою, висушували, кристалізували із ацетону. Вихід Х11 3.6 г (77%).

Література

1. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B. –J. C. S. Perkin, №10, p.1520-1530
2. Fathy N. M., Aly A. S., F. AbDel-Motts, J. of the Chinese Chemical Soc., 1988, 35, p. 365-372.

Вострова Л. Н., Гренадёрова М. В., Кладько Л. Г.

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

СИНТЕЗ МЕТАНСУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ 5-ГЕТЕРИЛ- Δ^2 -ПИРАЗОЛИНОВ.

Резюме

Взаимодействием 5-гетерил- Δ^2 -пиразолинов с моносульфохлоридом в пиридине получены 1- метансульфо-5-гетерил- Δ^2 -пиразолины. Строение полученных соединений подтверждено методами ИК-, ПМР- спектроскопии.

Ключевые слова: синтез, строение, хинолины, пиразолины.

Vostrova L. N., Grenadyorova M. V., Kladko L. G.

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

SYNTHESIS METANSULFOCHLORIDE 5-HETERYL- Δ^2 -PYRAZOLINES.

Summary

Interaction of 5-hetaryl- Δ^2 -pyrazolines with metansulfochloride in pyridine lead to 1-metansulfo-5-hetaryl- Δ^2 -pyrazolines. The structure of the obtained compounds has been confirmed by the methods of IR and NMR spectroscopy.

Key words: synthesis, structure, quinoline, pyrazoline.

УДК 621. 5. 013. 4: 546. 224 — 31: 66. 023. 23

І. Є. Малєєв, М. І. Гавриленко, В. І. Нікітін, В. В. Буданов
Одеський національний університет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ ПОТОКУ СИСТЕМИ “ГАЗ — РІДИНА” В ЕРЛІФТНОМУ АПАРАТІ

Розглянуті засоби визначення діаметру газових бульбашок, розподілу газових бульбашок за розмірами в низхідній секції ерліфтного апарату, приведені величини утримуючої здатності за газом.

Ключові слова: ерліфтний апарат, діаметр бульбашки, газовміст.

Ерліфтні колони широко застосовуються для проведення процесів абсорбції, ректифікації та реакторних процесів. Їхніми перевагами, важливими для промисловості, є відсутність рухомих частин, великі міжфазові поверхні та високі коефіцієнти тепло- та масопередачі, а за наявністю сильного зворотного перемішування рідкої фази – високі коефіцієнти масопередачі. Ерліфтні колонні реактори – це апарати, в яких дискретна газова фаза барботує вигляді газових бульбашок через суцільну фазу, якою може бути рідина або гомогенна суспензія твердого в рідині.

Продуктивність будь якого газо-рідинного апарату оцінюється на основі перемішування рідини та значень коефіцієнту масопередачі. Швидкість масопередачі, що визначається об'ємним коефіцієнтом масопередачі, може регулюватися зміною міжфазової поверхні, a . Для розрахунку міжфазової поверхні необхідно визначити діаметр газових бульбашок, тому що вони визначають поверхню розділу фаз газ – рідина і коефіцієнти масопередачі. Питома міжфазова поверхня в системі “газ – рідина” a зв’язана з утримуючою здатністю апарату по газовій фазі (газовмістом) ε та середнім діаметром бульбашки по Заутеру, d_{vs} . Поверхня розділу між рідиною та газом залежить від геометрії апарату, режимних умов і фізико-хімічних властивостей рідини. Питома міжфазова поверхня залежить від газовмісту ε і діаметру бульбашки d_{vs} (об’єм бульбашки до її поверхні) відповідно до рівняння:

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_{vs}} \quad (1)$$

Одним з найбільш важливих процесів, що проходять в апараті, є утворення газових бульбашок в газорозподілювачі. Чим бульбашки менші, тим більша поверхня масопередачі між газовою і рідкою фазами. Однак діаметр бульбашок в газорозподілювачі не обов’язково такий, що і в самій колоні, де вони можуть піддаватися коалесценції або диспергуванню. Ці явища повністю визначаються турбулентними процесами в колоні.

Метою роботи є продовження раніше розпочатих досліджень [1–2] по вивченю гідродинамічних і масообмінних характеристик плоского ерліфтного апарату з внутрішнім контуром циркуляції та порівняння отриманих експеримен-

тальних даних з результатами, отриманими іншими авторами, які опубліковані в вітчизняній та зарубіжній науковій літературі.

Матеріали та методи дослідження

Ерліфтний апарат представляє собою колону, яка виконана вигляді трьох каналів прямокутного перерізу. Середній канал – барботажний канал, відповідає секції висхідного потоку абсорбенту, (СВП), а крайні канали – каналні зони – секції низхідного потоку, (СНП). В нижній частині перегородок, що розділяють секції низхідного та висхідного потоків, є ряд отворів, сумарна площа яких дорівнює площині поперечного перетину каналу СВН. Основні розміри ерліфтного апарату: висота СВН (h) – 450 та 650 мм; ширина каналу СВП – 10 мм; ширина каналів СНП – 7,5 мм; загальна ширина каналів секцій – 90 мм. Диспергатор газу виконаний вигляді 10 отворів діаметром 1 мм. Рідкою фазою в дослідах був 5% розчин гексаметилентетраміну, в подальшому абсорбент. Висота шару абсорбенту в апараті (h_0 , мм) визначалася відстанню від газорозподільного пристрою і до поверхні шару рідини. Так при мінімальному об'ємі абсорбенту 1000 мл висота шару рідкої фази дорівнювала 210 мм, а при максимальному об'ємі абсорбенту 2000 мл висота шару рідкої фази дорівнювала 480 мм.

Експериментальна установка працює таким чином: апарат заповнюється абсорбентом, повітря подається компресором в змішувач, потім в газорозподілювач. В змішувач також може подаватися газ, абсорбція якого буде досліджуватися. В нашому випадку в змішувач подавався SO_2 , причому концентрація оксиду сірки (IV) в газо-повітряній суміші (ГПС) на вході в апарат складала, приблизно, 1 ПДК. Витрата газо-повітряної суміші регулюється байпасним краном, фіксується витрата за допомогою реометра. Після змішувача газо-повітряна суміш подається в ерліфтний апарат, де вона барботується через шар рідини. Принципова схема експериментальної установки зображена на рис. 1.

Методика визначення газовмісту. Важливим параметром, який характеризує роботу ерліфтного апарату є газовміст, який, в основному, залежить від лінійної швидкості газу і чутливий до зміни фізико-хімічних властивостей рідини. Середній газовміст (ϵ) в апаратах розраховувався нами через статичну висоту дисперсії H_L і висоту аерованої дисперсії H_F , які визначалися шляхом візуальних спостережень.

$$\epsilon = (H_F - H_L) / H_F \quad (2)$$

При проведенні експерименту використовувалися послідовні комбінації висот перегородок: дві короткі перегородки (к_к) висотою 450 мм; коротка та довга перегородки (к_д) висотою 450 та 650 мм; дві довгі перегородки (д_д) висотою 650 мм. При розрахунку поверхневої швидкості (м/сек) газу швидкість рециркуляції не враховувалась.

Методика визначення розміру бульбашок. Для визначення розмірів бульбашок існує багато експериментальних методів. За свою простоту найбільш широкого використання здобув метод фотографування. Необхідно відзначити, що хоч розподіли бульбашок за розміром, знайдені за допомогою різних методів, помітно відрізняються один від одного, середні діаметри бульбашок визначені відношен-

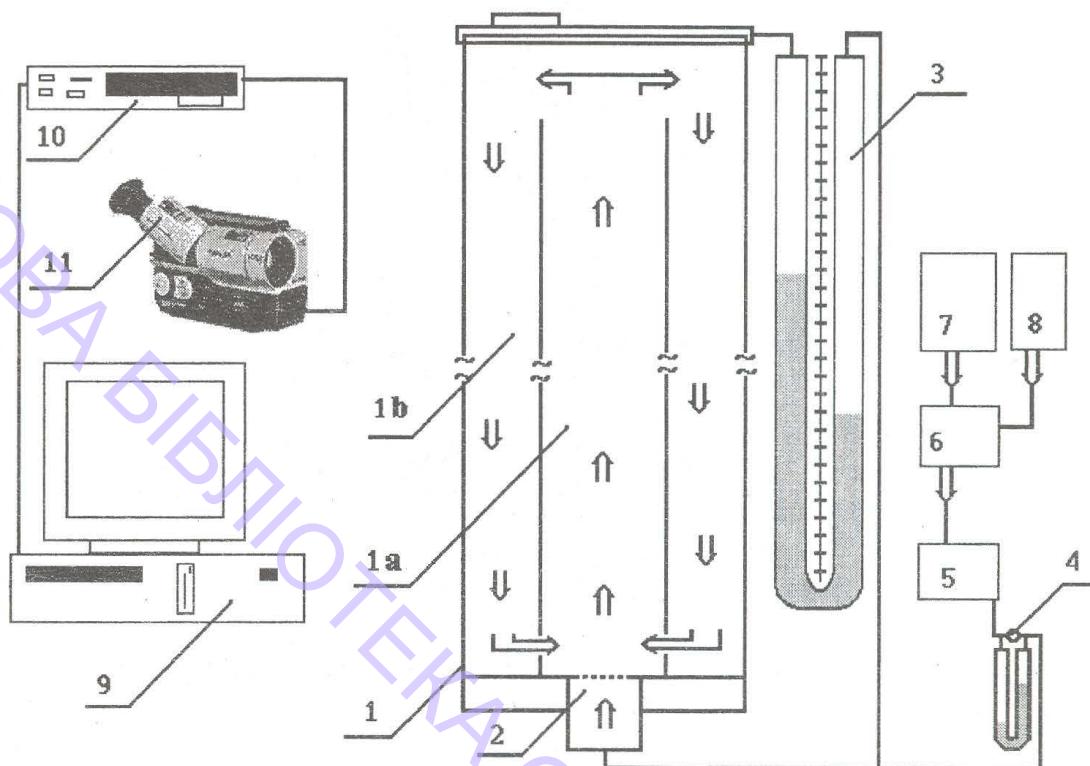


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки: 1 – ерліфтний апарат; 1а – секція висхідного потоку; 1б – секція низхідного потоку; 2 – газорозподільний пристрій; 3 – манометр визначення гідравлічного опору; 4 – реометр витрати газоповітряної суміші; 5 – газорозподілювач; 6 – змішувач; 7 – компресор; 8 – балон з SO_2 ; 9 – персональний комп’ютер з можливістю відео-захвату; 10 – відеомагнітофон; 11 – відеокамера.

відрізняються один від одного незначно. Для експериментального визначення розмірів та середніх діаметрів бульбашок, за допомогою цифрової відеокамери JVC JR – SXM26, нами проводилась відеозйомка газо-рідинного потоку в секціях апарату при різних режимах роботи. Далі з відеоплівки за допомогою комп’ютера, оснащеного відеокартою ASUS AGP – V3400 TNT / TV / 16MB (PAL / NTSC) та ліцензійного програмного забезпечення (ASUS LIVE – 3400 Utility) був виконаний захват необхідних відеокадрів, перевід їх в графічні файли і подальша комп’ютерна обробка зображення. Таким чином, були отримані дані по структурі газо-рідинного потоку і розподілу бульбашок за розміром в секціях низхідного потоку, складена покадрова діаграма утворення одиничної бульбашки з отвору газорозподілювача.

Систематизувавши результати по визначеню діаметра бульбашки, отримані іншими дослідниками [3, 4, 5, 6, 7], нами були використані емпіричні рівняння, наведені нижче, для теоретичного розрахунку діаметра бульбашки, стосовно до досліджуваного апарату:

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{6d_o \sigma}{g(\rho_\infty - \rho_g)}} \quad [3] \quad (3)$$

$$d_n = \left[\frac{72 \cdot \rho_{\infty} \cdot V^2}{\pi^2 g (\rho_{\infty} - \rho_s)} \right]^{1/5} \quad [4] \quad (4)$$

$$d_n = 1.3 (V_o^2 / g)^{0.2} \quad [5] \quad (5)$$

$$d_n = 0.019 V_o^{0.19} \quad [5] \quad (6)$$

$$d_n = 4.76 \left[\frac{\mu_r}{\rho_r} \right]^{0.41} \frac{\omega_{n.lam.}^{0.78}}{g^{0.59}} \quad [6] \quad (7)$$

$$d_n = 4.76 \left[\frac{\mu_r}{\rho_r} \right]^{0.41} \frac{\omega_{n.turb.}^{0.78}}{g^{0.59}} \quad [6] \quad (8)$$

$$d = \left(\frac{236 \cdot p_c}{\pi^2 \cdot g \cdot \Delta \rho} \right)^{0.2} Q^{0.4} \cdot 0.24 \quad [7] \quad (9)$$

де ω_n – швидкість підйому бульбашок, яку розраховують за такими формулами: для ламінарного режиму:

$$\omega_{n.lam.} = d_{n.lam.}^2 (\rho_{\infty} - \rho_r) g / (18 \mu_{\infty}) \quad (10a)$$

для турбулентного режиму:

$$\omega_{n.turb.} = 0.7 \sqrt{d_{n.turb.} (\rho_{\infty} - \rho_r) g / \rho_{\infty}} \quad (10b)$$

При барботажі діаметр бульбашки розраховують за послідовними формулами: для ламінарного руху:

$$d_{n.lam.} = \sqrt[4]{108 \mu_{\infty} Q / [\pi g (\rho_{\infty} - \rho_r)]} \quad (11a)$$

для турбулентного руху:

$$d_{n.turb.} = \sqrt[5]{72 \rho_{\infty} Q^2 / \pi^2 g (\rho_{\infty} - \rho_r)} \quad (11b)$$

де: d_0 – діаметр сопла газорозподільника, м; σ – поверхневий натяг, Н/м; ρ_{∞} – густина рідини, кг/м³; ρ_r – густина газу, кг/м³; V – витрата газоповітряної суміші, м³/сек; g – прискорення сили тяжіння, м/сек²; Re – критерій Рейнольдса; $Re = \omega d \rho / \mu$; ω – швидкість ГВС, розрахована на повний зріз СВП, м/сек; ρ – густина рідини, кг/м³; μ – динамічна в'язкість повітря, Н · сек/м².

Результати дослідження та їх аналіз

В табл. 1-3. приведені величини утримуючої здатності за газом, як функції поверхневої швидкості газу для секцій висхідного та низхідного потоку, для апарату в цілому, при варіюванні висот секцій та висоти газо-рідинової фази в апараті. Значення газовмісту в таблицях наведені вигляді апроксимованих критеріальних рівнянь ($\epsilon = A \cdot Q^n$). Як і слід було очікувати, на початку процесу газовміст різко зростає, потім при подальшому збільшенні швидкості газоповітряної суміші зрості уповільнюється. Це зумовлено зміною режиму потоку в секції

Таблиця 1

Залежність газовмісту від витрати ГПС при різних висотах шару абсорбенту
в ерліфтному апараті та при різних висотах внутрішніх перегородок.

Секція висхідного потоку

h _o , мм	Секція висхідного потоку (к_к)	Секція висхідного потоку (к_д)	Секція висхідного потоку (д_д)
210	$\varepsilon = 0,2616 \cdot Q^{0,2243}$	—	—
240	$\varepsilon = 0,2399 \cdot Q^{0,2433}$	—	—
270	$\varepsilon = 0,2513 \cdot Q^{0,1762}$	$\varepsilon = 0,2970 \cdot Q^{0,1335}$	—
290	$\varepsilon = 0,2141 \cdot Q^{0,2179}$	$\varepsilon = 0,2639 \cdot Q^{0,1398}$	—
320	$\varepsilon = 0,1656 \cdot Q^{0,2804}$	$\varepsilon = 0,1767 \cdot Q^{0,2639}$	—
350	$\varepsilon = 0,1428 \cdot Q^{0,2599}$	$\varepsilon = 0,1475 \cdot Q^{0,3125}$	$\varepsilon = 0,2811 \cdot Q^{0,1712}$
370	$\varepsilon = 0,0919 \cdot Q^{0,3771}$	$\varepsilon = 0,1094 \cdot Q^{0,3968}$	$\varepsilon = 0,2606 \cdot Q^{0,1448}$
400	$\varepsilon = 0,0619 \cdot Q^{0,4997}$	$\varepsilon = 0,0962 \cdot Q^{0,4187}$	$\varepsilon = 0,2375 \cdot Q^{0,1551}$
430	$\varepsilon = 0,0463 \cdot Q^{0,5494}$	$\varepsilon = 0,0778 \cdot Q^{0,4704}$	$\varepsilon = 0,2168 \cdot Q^{0,1528}$
450	—	—	$\varepsilon = 0,1668 \cdot Q^{0,1995}$
480	—	—	$\varepsilon = 0,1320 \cdot Q^{0,223}$

Таблиця 2

Залежність газовмісту від витрати ГПС при різних висотах шару абсорбенту
в ерліфтному апараті та при різних висотах внутрішніх перегородок.

Секція низхідного потоку

h _o , мм	Секція низхідного потоку (к_к)	Секція низхідного потоку (к_д)	Секція низхідного потоку (д_д)
270	—	$\varepsilon = 0,3715 \cdot Q^{0,1025}$	—
290	—	$\varepsilon = 0,3600 \cdot Q^{0,0886}$	—
320	—	$\varepsilon = 0,3177 \cdot Q^{0,124}$	—
350	$\varepsilon = 0,3792 \cdot Q^{0,1521}$	$\varepsilon = 0,2507 \cdot Q^{0,1901}$	
370	$\varepsilon = 0,2475 \cdot Q^{0,3041}$	$\varepsilon = 0,2175 \cdot Q^{0,2063}$	—
400	$\varepsilon = 0,1573 \cdot Q^{0,4589}$	$\varepsilon = 0,1782 \cdot Q^{0,2498}$	$\varepsilon = 0,104 \cdot Q^{0,6382}$
430	$\varepsilon = 0,0855 \cdot Q^{0,6494}$	$\varepsilon = 0,1507 \cdot Q^{0,2911}$	$\varepsilon = 0,0006 \cdot Q^{2,5678}$
450	—	—	$\varepsilon = 0,0007 \cdot Q^{2,3682}$
480	—	—	$\varepsilon = 0,00006 \cdot Q^{4,7446}$

Таблиця 3

**Залежність газовмісту від витрати ГПС при різних висотах шару абсорбенту
в ерліфтному апараті та при різних висотах внутрішніх перегородок.**

Ерліфтний апарат

h_0 , мм	К_К	К_Д	Д_Д
270	—	$\varepsilon = 0,6018 \cdot Q^{0,0369}$	—
290	—	$\varepsilon = 0,6062 \cdot Q^{0,0249}$	—
320	—	$\varepsilon = 0,5877 \cdot Q^{0,0334}$	—
350	$\varepsilon = 0,4182 \cdot Q^{0,1916}$	$\varepsilon = 0,5613 \cdot Q^{0,0442}$	—
370	$\varepsilon = 0,3875 \cdot Q^{0,207}$	$\varepsilon = 0,5516 \cdot Q^{0,0414}$	—
400	$\varepsilon = 0,3416 \cdot Q^{0,2404}$	$\varepsilon = 0,5366 \cdot Q^{0,0444}$	$\varepsilon = 0,4956 \cdot Q^{0,1339}$
430	$\varepsilon = 0,2939 \cdot Q^{0,2657}$	$\varepsilon = 0,5207 \cdot Q^{0,0474}$	$\varepsilon = 0,4635 \cdot Q^{0,144}$
450	—	—	$\varepsilon = 0,4202 \cdot Q^{0,1647}$
480	—	—	$\varepsilon = 0,3620 \cdot Q^{0,1909}$

низхідного потоку, тобто переходом його від бульбашкового до хвильового і прямолінійного руху потоку. Схема газо-рідинного потоку була представлена нами в попередній роботі [8]. Виходячи з представлених даних можна зробити висновок, що абсолютні значення газовмісту зростають з збільшенням витрати газо-повітряної суміші і зменшуються з збільшенням висоти абсорбенту в апараті. На рис.2. зображена структура газо-рідинного потоку в секції низхідного потоку вигляді кадрів відео-захватів. Добре видно стадію утворення бульбашкового фронту і поступове опускання фронту по секції з збільшенням витрати ГПС (зона А). Розподіл бульбашок за розмірами від висоти, вказує на залежність даної величини від того, чи переважає хвильовий рух потоку (зона Б) чи прямолінійний (зона В), а, як наслідок, на залежність розміру бульбашки від витрати ГПС. На рис.3. показаний кадр відео-захвату секції висхідного потоку. На відміну від секції низхідного потоку, на даному рисунку видно різномірність потоку, нема чіткого розподілу газових бульбашок за розмірами. Ці зміни можуть бути зумовлені тим, що в секції висхідного потоку можливе утворення, так званих, застійних зон і завихрення газо-рідинного потоку, зумовлено здатністю бульбашок коалесціювати і більш високою швидкістю підйому бульбашок. Наявність застійних зон і завихрень пояснюється тим, що більш крупні бульбашки залишають за собою по ходу підйому більший кільватерний слід, який ще більше сприяє перемішуванню потоку.

На рис.4. показана динаміка утворення одиничної газової бульбашки з отвору газорозподільного пристрою. На перших стадіях утворення визначення її діаметра не становило практичної складності. На рис. 4. а. значення діаметрів представлені в підрисункових підписах. В послідуючих стадіях утворення бульбашок визначення їх розмірів ускладнено зміною форми бульбашки та утворенням кільватерного шлейфу, в зв'язку з чим значення діаметру усереднювались (рис. 4. б.).

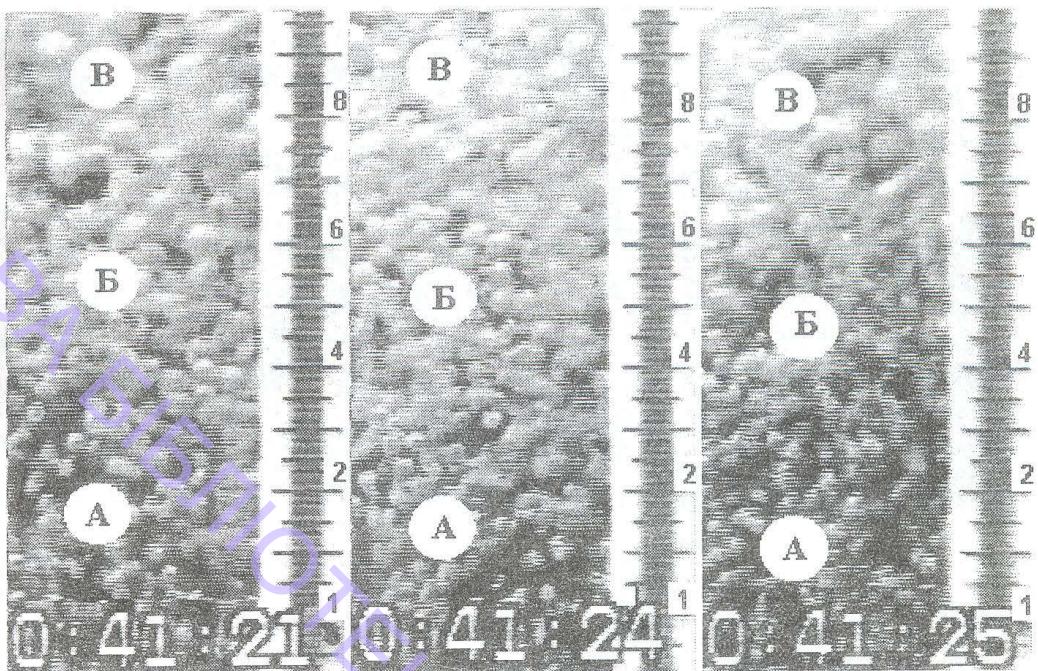


Рис. 2. Структура газо-рідинного потоку в секції низхідного потоку ерліфтного апарату: зона А – утворення бульбашкового фронту; зона Б – формування хвильового руху потоку; зона В – формування прямолінійного руху потоку.

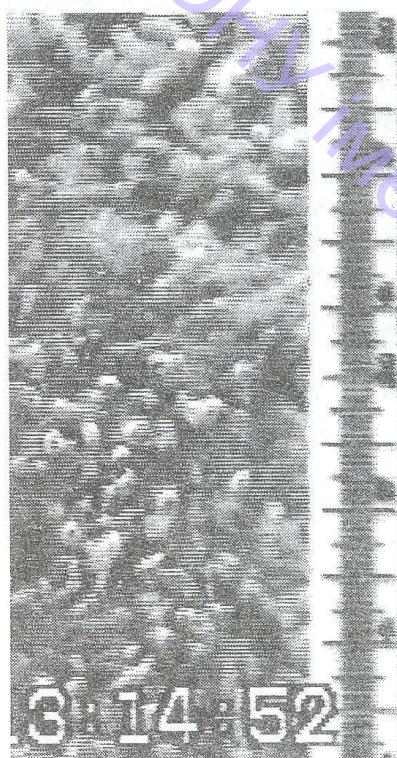


Рис. 3. Структура газо-рідинного потоку в секції висхідного потоку ерліфтного апарату.

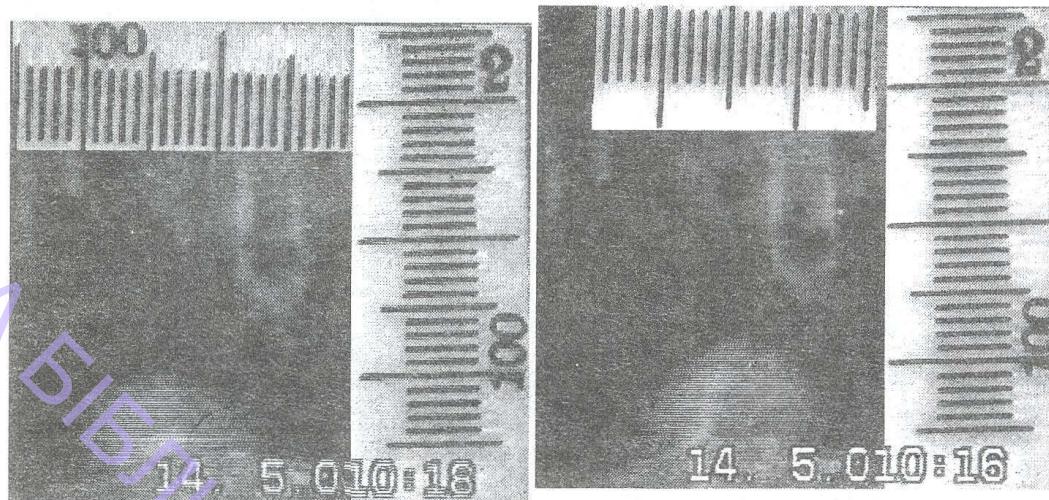


Рис. 4. а. Стадії утворення одиничної бульбашки з отвору газорозподільного пристрою (кадр 14.5.010:18 – висота бульбашки \approx 3 мм, діаметр бульбашки \approx 5,5 мм; кадр 14.5.010:16 – висота бульбашки \approx 3,5 мм, діаметр бульбашки \approx 5,5 мм)

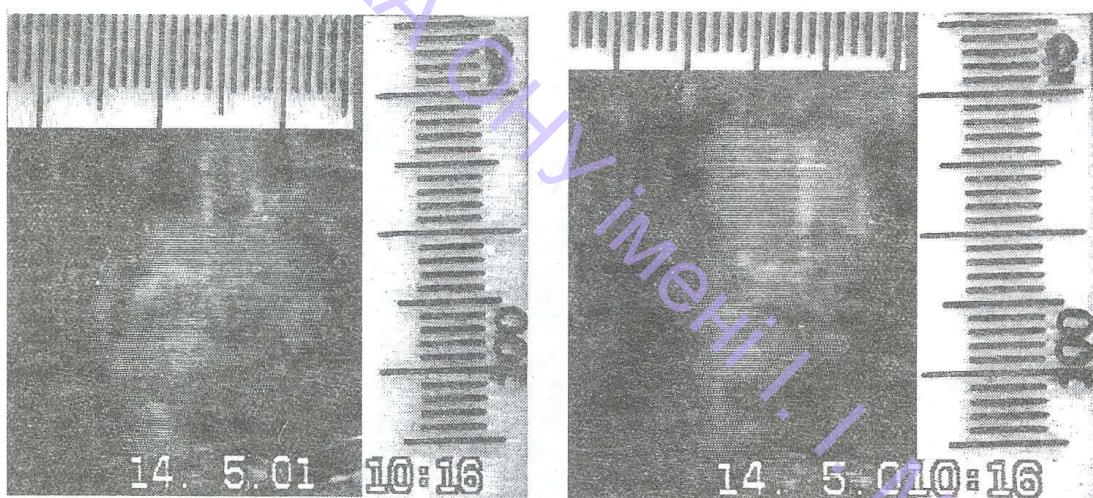


Рис. 4. б. Стадії утворення одиничної бульбашки з отвору газорозподільного пристрою (кадр 14.5.01 10:16 – висота бульбашки \approx 8 мм, діаметр бульбашки \approx 8 мм; кадр 14.5.010:16 – висота бульбашки \approx 12 мм, діаметр бульбашки \approx 5 мм)

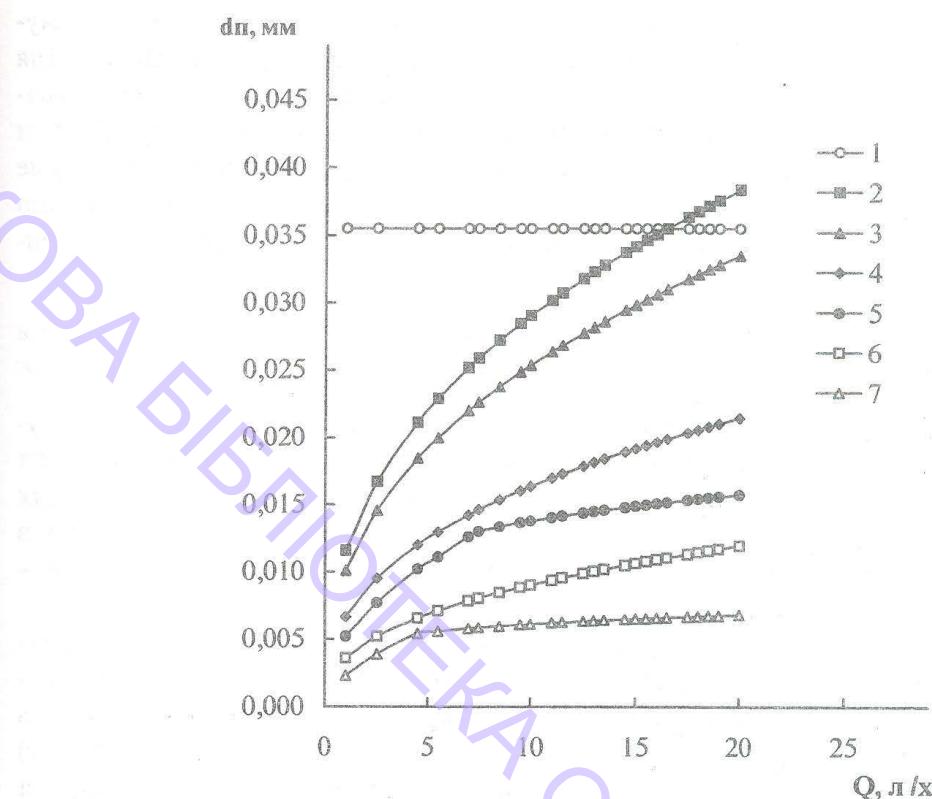


Рис. 5. Залежність діаметра бульбашки від витрати газоповітряної суміші. Діаметр бульбашки визначається: 1 – за формулою (3); 2 – за формулою (4); 3 – за формулою (5); 4 – за формулою (6); 5 – за формулою (7); 6 – за формулою (8); 7 – за формулою (9).

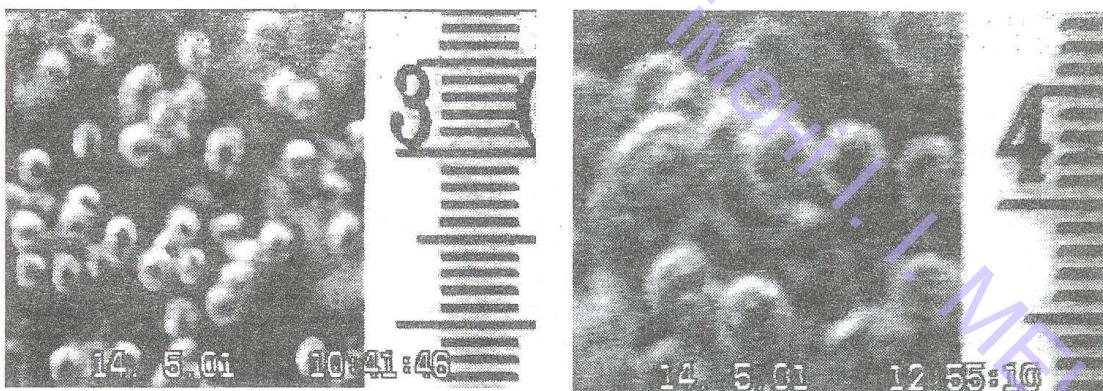


Рис. 6. Залежність структури потоку в секції низхідного потоку. Висота розташування кадру відео-захвату – 175 мм (метка 3) від рівня газорозподільного пристрою (діаметр бульбашки $\approx 1 - 1,5$ мм). Висота розташування кадру відео-захвату – 230 мм (метка 4) від рівня газорозподільного пристрою (діаметр бульбашки $\approx 2 - 2,5$ мм).

На рис. 5. показана залежність розмірів газових бульбашок від витрати ГПС. Розміри бульбашок розраховувалися за наведеними вище формулами (3) – (10). На рис. 6. приведені кадри відео-захвату газових бульбашок. З результатів дослідження видно, що для теоретичних розрахунків діаметра бульбашки в даному апараті і при даних умовах його роботи найбільш застосовне використання фор-

мул (3) – (5), так як значення діаметра бульбашки, розраховані за цими формулами найбільше узгоджуються з даними, отриманими експериментально. Для секції низхідного потоку розрахунок діаметра бульбашки необхідно виконувати за формулами (6) – (7). При застосуванні для визначення діаметра бульбашки формул (3) – (11), зміна густини та поверхневого натягу розчинів практично не впливає на величину діаметра. З експериментально отриманих даних видно, що зміна властивостей рідкої фази може викликати збільшення діаметра бульбашки, і вона може досягти 30%.

Висновки

В результаті проведених досліджень експериментально встановлена структура газорідинного потоку в ерліфтному апараті, показані режими руху газових бульбашок. Представлені результати по визначеню газовмісту в різних секціях ерліфтного апарату. Відзначено, що зі збільшенням висоти шару абсорбенту в апараті газовміст зменшується, а з збільшенням витрати газоповітряної суміші – збільшується.

Використання відеозйомки, з послідуванням комп’ютерною обробкою зображення підтвердило наше припущення про можливість використання даного методу для визначення діаметра бульбашки при проведенні процесу абсорбції в ерліфтному апараті. Показано, що використання емпіричних формул (3) – (9) для розрахунку діаметра бульбашки можливе тільки при визначеннях умовах, а похибка отриманих даних може досягати до 30% від практично отриманих результатів.

Отримані значення газовмісту та діаметрів бульбашок необхідні для розрахунків питомої міжфазової поверхні та визначення об’ємного коефіцієнта масопередачі, які будуть виконуватись в ході подальшої роботи.

Література

1. Нікітін В. І., Малєєв І. Е., Гавриленко М. І. Изучение процесса поглощения оксида серы (IV) растворами азотсодержащих оснований в аппаратах эрлифтного типа // Вісник Одеського державного університету (природничі науки). – 1998. – № 2, С.12 – 15.
2. Малєєв І. Е., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Хемосорбционная очистка воздуха от оксида серы (IV) в аппарате эрлифтного типа с внутренним контуром циркуляции, его гидродинамические и массообменные характеристики // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43, вып. № 2, С. 41 – 43.
3. Goral J. S., Sharma M. M. Hydrodynamic and mass transfer characteristics of bubble, and packed bubble columns with downcomer // Can. J. Chem. Eng. – 1982. – v. 60, № 3. – P. 353 – 362.
4. Рамм В. М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 655с.
5. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: “Химия”, 1971. – 784с.
6. Sideman S., Hortacsu O., Fulton J. W. Mass transfer in gas-liquid contacting systems // Industr. And Engng Chem. – 1966. – v. 58, № 7. – P. 32 – 47.
7. Основные процессы и аппараты химической технологии / Борисов Г. С., Браков В. П., Дытнерский Ю. И. / Под ред. Ю. И. Дытнерского. – М.: Химия, 1991. – 496 с.
8. Малєєв І. Е., Гавриленко М. І., Нікітін В. І. Гідродинамічні особливості поглинання оксиду сірки (IV) в ерліфтному апараті // Вісник Одеського національного університету. – 2000. – т.5, вип.2 (Хімія), С. 9 – 14.

І. Е. Малеев, М. И. Гавриленко, В. И. Никитин, В. В. Буданов

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

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКА СИСТЕМЫ “ГАЗ – ЖИДКОСТЬ”
В ЭРЛИФТНОМ АППАРАТЕ**

Резюме

Рассмотрены способы определения диаметра газовых пузырей, распределение газовых пузырей по размеру в секции нисходящего потока, приведены величины газосодержания

Ключевые слова: эрлифтный аппарат, диаметр пузырька, газосодержание.

I. E. Maleev, M. I. Gavrilenko, V. I. Nikitin, V. V. Budanov

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

**STRUCTURE DETERMINATION OF A FLOW OF SYSTEM “GAS – LIQUID”
IN THE AIRLIFT REACTOR**

Summary

Are reviewed the expedients of definition of a diameter of gaseous bubbles, allocation of gaseous bubbles from the size in a downcomer of flow, reduced values the magnitudes of hold-up

Keywords: airlift reactor, diameter of a bubble, hold-up.

УДК 54-386:547.556.8

Т. В. Кокшарова, І. С. Химич

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛІВ З ДИФЕНІЛТІОКАРБАЗИДОМ

Вивчено взаємодію солей хрому (ІІІ), марганцю (ІІ), заліза (ІІ, ІІІ), кобальту (ІІ), нікелю (ІІ) та міді(ІІ) з дифенілтіокарбазидом. Встановлено, що при більших концентраціях з розчинів виділяються координаційні сполуки відповідних металів з депротонованим дифенілтіокарбазидом, а при менших концентраціях — дифенілтіокарбазид та дегідродитизон.

Ключові слова: дифенілтіокарбазид, солі 3d-металів, продукти взаємодії

Координаційні сполуки дифенілтіокарбазиду (H_2L) з деякими d-металами у розчинах було запропоновано для використання, зокрема, в аналітичній хімії для виготовлення мембраних електродів, селективних щодо іонів Cu^{2+} та Hg^{2+} [1]. Проте даних про виділення твердих продуктів взаємодії солей 3d-металів з цим лігандом ми у літературі не знайшли.

Метою цієї роботи було виділення твердих продуктів взаємодії хрому (ІІІ), марганцю (ІІ), заліза (ІІ, ІІІ), кобальту (ІІ), нікелю (ІІ) та міді(ІІ) з дифенілтіокарбазидом.

Матеріали і методи дослідження

Як вихідні речовини для дослідження використовували хлориди хрому (ІІІ), марганцю (ІІ), заліза (ІІ), заліза (ІІІ), кобальту (ІІ), нікелю (ІІ) та міді(ІІ), а також дифенілтіокарбазид.

Для вивчення продуктів взаємодії було застосовано таку методику. 1.29 г H_2L (0.005 моль) розчиняли при нагріванні у 50 мл етанолу. До гарячого розчину при перемішуванні додавали 0.005 моль хлориду відповідного металу. Осади, що виділялися або відразу, або після самовільного видалення частини розчинника, відокремлювали, промивали малою кількістю етанолу та сушили на повітрі до сталої маси.

Для марганцю (ІІ) та заліза (ІІІ) цю методику повторяли при концентраціях у 10 разів менших.

У виділених сполуках вміст металів визначали методом комплексонометрії [2], сірки — за методом Шенігера із зважуванням у вигляді сульфату барію [3], азоту — за методом Дюма [3].

ІЧ спектри знімали на приладі ІКС-29, зразки готовували у вигляді таблеток з КBr. Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі СФ-18, стандарт MgO , $\beta_{MgO} = 100\%$.

Вимірювання магнітної сприйнятливості проводили методом Гуї [4].

Електропровідність розчинів комплексів у ДМФА вимірювали за допомогою мосту змінного струму Р5010 при температурі 20°C. Концентрації комплексів дорівнювали $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Термічну стійкість комплексів вивчали на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердея на повітрі при температурах 20-500°C, швидкість нагріву 10 град/хв.

Для твердих продуктів, виділених з менш концентрованих розчинів, було проведено дослідження методом рентгеноструктурного аналізу.

Результати дослідження та їх аналіз

Результати хімічного аналізу продуктів, виділених з більш концентрованих розчинів, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу, значення ефективних магнітних моментів ($T=291$ К) та молярної електропровідності комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

Комплекс	Вміст (знайдено / обчислено)			μ_{eff} , М. Б.	Λ_m , $\Omega^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$
	M	N	S		
[Cr (HL) ₃]	6.1/6.3	20.1/20.4	11.6/11.7	2.79	47
[Mn (HL) ₂]	9.9/9.7	19.6/19.7	11.1/11.2	5.90	78
[Fe (HL) ₃]	6.5/6.8	20.1/20.3	11.3/11.6	5.83	68
[CoL (H ₂ O) ₂]	16.4/16.8	16.4/16.0	9.0/9.1	4.29	47
[NiL (H ₂ O) ₂]	16.5/16.8	16.1/16.0	9.0/9.1	3.25	121
[CuL (H ₂ O) ₂]	18.3/18.0	15.6/15.7	9.1/9.0	1.26	29

Дані хімічного аналізу свідчать про те, що з більш концентрованих розчинів виділяються координаційні сполуки відповідних 3d-металів з депротонованим дифенілтіокарбазидом. При цьому для кобальту (II), нікелю (II) та міді(II) реалізуються комплекси складу 1:1, для марганцю (II) — 1:2, для хрому (III) та заліза (незалежно від ступеня його окислення у вихідній солі) — 1:3. Якісні реакції показують, що хлорид-іон до складу комплексів не входить. Крім того, на прикладі Cu (II) встановлено, що при заміні хлориду на нітрат, сульфат, ацетат, бутират, а також при заміні етанолу на ацетон або ДМФА продукти взаємодії ідентичні. Звідси можна зробити висновок, що H₂L входить до складу комплексів з Co (II), Ni (II) та Cu (II) у двічі депротонованому вигляді, тобто у вигляді аніону L²⁻, а до складу решти комплексів — у монодепротонованому, тобто у вигляді HL⁻. Звертає на себе увагу той факт, що ліганд депротонується двічі при комплексоутворенні з іонами тих металів, які, як відомо [5], утворюють міцніші зв'язки з сіркою. Отже, можна думати, що збільшення міцності зв'язку метал — сірка сприяє більш глибокому депротонуванню дифенілтіокарбазиду. Результати хімічного аналізу дають змогу думати, що комплекси складу метал: ліганд 1: 2 містять по дві молекули води. Наявність води у цьому випадку підтверджують також і дані ІЧ спектроскопічного та термогравіметричного досліджень.

Таблиця 2

Коливальні частоти (см^{-1}) тіоамідної групи в ІЧ спектрах дифенілтіокарбазиду та його комплексів з 3d-металами

Сполука	Тіоамідні смуги			
	I	II	III	IV
Тіокарбазид [6]	1530	1285	930	750
H_2L	1500	1295	903	760
$[\text{Cr}(\text{HL})_3]$	1500	1320	900	755
$[\text{Mn}(\text{HL})_2]$	1490	1310	900	750
$[\text{Fe}(\text{HL})_3]$	1490	1305	905	750
$[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1500	1330	902	740
$[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1500	1330	900	743
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1495	1325	905	750

Аналіз ІЧ спектрів дифенілтіокарбазиду та його комплексів (табл. 2) показує, що для всіх комплексів спостерігається високочастотне зміщення смуги поглинання “тіоамід II” без зміни інтенсивності. Смуга “тіоамід III” залишається практично незмінною по частоті, проте істотно зменшує свою інтенсивність. Смуга “тіоамід IV” зсувається в область нижчих частот. Смуга “тіоамід I” істотно не змінюється. Відомо [6], що подібний характер зміни тіоамідних смуг відповідає координації ліганда за участю атомів сірки та азоту.

В ІЧ спектрах комплексів складу $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_2]$ спостерігаються смуги, характерні для води. Їх немає у спектрах решти комплексів. Це цілком відповідає тим складам комплексів, які було встановлено за результатами хімічного аналізу. Широкі смуги валентних коливань води виявляються в області $3600\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$. Велика ширина смуги $\nu(\text{OH})$, очевидно, свідчить про утворення водневого зв’язку. Смуги маятниковых коливань координованих молекул води лежать близько 780, 800 та 790 см^{-1} у спектрах комплексів $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Cu}(\text{II})$ відповідно.

За значеннями μ_{eff} координаційних сполук (табл. 1) можна припустити тетраедричну будову координаційного вузла для комплексів марганцю (ІІ), кобальту (ІІ) та нікелю (ІІ) і октаедричну для комплексу заліза (ІІІ). Слід відзначити, що величини магнітних моментів корелюють з кількістю неспарених електронів в іоні металу-комплексоутворювача, за винятком комплексу хрому (ІІІ), магнітний момент якого занижений порівняно з характерним для комплексів октаедричного хрому (ІІІ). Так само заниженим є і μ_{eff} комплексу міді(ІІ). Це свідчить про наявність обмінної взаємодії між атомами металів у комплексах $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$ та $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ та про можливу димерну будову останніх. Мабуть, у цих випадках ліганд виявляє себе як містковий. Непрямим підтвердженням димерної будови вказаних комплексів є нижча розчинність їх порівняно з іншими комплексами. Комpleкси $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Cr}(\text{III})$ випадають в осад відразу по додаванні солі до розчину ліганду, а решта комплексів лише по видаленні частини розчинника. Для димерних комплексів міді(ІІ) є характерними величини μ_{eff} в інтервали

Взаємодія солей 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

1.15-1.30 М. Б., при цьому у спектрі дифузного відбиття спостерігаються дві смуги близько 16600 та 25000 cm^{-1} [7].

Для синтезованого нами комплексу міді(ІІ) з дифенілтіокарбазидом у спектрі дифузного відбиття також спостерігаються дві смуги у досить близькій області: 17200 та 24200 cm^{-1} (табл. 3). Смуги у спектрах дифузного відбиття решти комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом також можуть свідчити на користь зроблених раніше припущень про геометрію координаційних вузлів [8].

Таблиця 3

Положення та віднесення смуг у спектрах дифузного відбиття комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

Сп.лука	ν, cm^{-1}	Віднесення
[Cr (HL) ₃]	23900	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$
	19400	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$
[Mn (HL) ₂]	23800	$^6A_{1g} \rightarrow ^4T_2(G)$
[Fe (HL) ₃]	24200	$^6A_1 \rightarrow ^4E_g$
[CoL (H ₂ O) ₂]	14700	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$
[NiL (H ₂ O) ₂]	23900	$^3T_1 \rightarrow ^1T_2$
	19500	$^3T_1 \rightarrow ^3T_1(P)$
[CuL (H ₂ O) ₂]	24200	
	17200	

За величинами молярної електропровідності, зважаючи на літературні дані [9], можна зробити висновок, що комплекси Cu (ІІ), Co (ІІ), Cr (ІІІ) являють собою неелектроліти, а комплекси Ni (ІІ), Mn (ІІ), Fe (ІІІ) сольватуються ДМФА з частковим витисненням дифенілтіокарбазиду з внутрішньої сфери комплексу.

Аналіз даних термогравіметрії (табл. 4) показує, що на термогравіграмах комплексів, що містять воду, не спостерігається окремих ендоефектів, які відповідають її відщепленню. Це свідчить на користь того, що молекули H₂O входять до внутрішньої сфери комплексів. Для сполук міді (ІІ) та хрому (ІІІ) температури початку розкладення дещо нижчі, ніж для решти комплексів. Звідси можна зробити висновок, що димерні комплекси термічно менш стійкі, ніж мономерні.

Продукти, виділені з менш концентрованих розчинів при взаємодії Mn²⁺ з дифенілтіокарбазидом, були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу. Було встановлено, що вони являють собою дифенілтіокарбазид C₁₃H₁₄N₄S та дегідродитизон C₁₃H₁₀N₄S. Це можна пояснити тим, що у цьому разі комплекс Mn²⁺ відіграє роль катализатора реакції окислення дифенілтіокарбазиду киснем повітря.

Таблиця 4

Результати термічного аналізу комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

Сполука	Екзоекти		Загальне зменшення маси, %
	t, °C	Δm, %	
[Cr (HL) ₃]	70-215(200)	25.0	83.8
	270-380(350)	11.3	
	380-500(480)	37.5	
[Mn (HL) ₂]	100-215(190)	21.0	50.0
	335-380(360)	3.0	
	380-480(415)	11.0	
[Fe (HL) ₃]	110-200(180)	13.8	53.8
	360-420(405)	5.0	
	420-500(470)	20.0	
[CoL (H ₂ O) ₂]	110-130(ендо)	2.5	41.3
	130-205(190)	13.8	
	345-360(ендо)	2.5	
	360-440(410)	8.8	
[NiL (H ₂ O) ₂]	100-200(180)	15.0	44.0
	200-255(235)	7.0	
	430-500(480)	8.0	
[CuL (H ₂ O) ₂]	60-210(175)	16.7	38.3
	250-375(345)	9.2	
	375-460(435)	5.8	

Література

1. Cosofret V. V. Obtinerea si valorificarea analitica a unor noi tipuri de electrozi ion-selectivi pentru Cu²⁺ si Hg²⁺// Rev. chim. (RSR). — 1976. — Vol. 27, №3. — P. 240-244.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 255 с.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
4. Калинников В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. — М.: Наука, 1980. — 302 с.
5. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. — М.: Химия. — 1968. — с. 305.
6. Singh B., Singh R., Chaudhary R. V., Thakur K. P. Thioamide bands and nature of bonding in transition metal complexes of ligands having a thioamide group// Indian J. Chem. — 1973. — Vol. 11, №2. — P. 174-177.
7. Patel M. R., Patel M. M., Patel R. P. Copper (II) complexes of α -oximinoacetoacetyl amide semicarbazones// Indian J. Chem. — 1979. — Vol. A17, №4. — P. 415-416.
8. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир. — 1987. В 2-х тт. Т. 2. — 445 с.
9. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds// Coord. Chem. Revs. — 1971. — Vol. 7. — P. 81-122.

Взаємодія солей 3d-металів з дифенілтиокарбазидом

Кокшарова Т. В., Химич И. С.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ДИФЕНИЛТИОКАРБАЗИДОМ

Резюме

Изучено взаимодействие солей хрома (III), марганца (II), железа (II, III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с дифенилтиокарбазидом. Установлено, что при больших концентрациях из растворов выделяются координационные соединения соответствующих металлов с депротонированным дифенилтиокарбазидом, а при меньших концентрациях — дифенилтиокарбазид и дегидродитизон.

Ключевые слова: дифенилтиокарбазид, соли 3d-металлов, продукты взаимодействия

Koksharova T. V., Khimich I. S.

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

STUDIES ON THE PRODUCTS OF THE INTERACTION OF 3d-METALS SALTS WITH DIPHENYLTHIOCARBAZIDE

Summary

The interaction of chromium (III), manganese (II), iron (II, III), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) salts with diphenylthiocarbazide has been studied. It was found that the coordination compounds of corresponding metals with deprotonated diphenylthiocarbazide were separated from more concentrated solutions whereas diphenylthiocarbazide and dehydrotithizone were separated from less concentrated solutions.

Keywords: Diphenylthiocarbazide, 3d-metals salts, Products of interaction

УДК 621.391:66.069.82[546.224—547.288.15]

Н. В. Літвіненко, М. І. Гавриленко, Г. П. Сохраненко

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
м. Одеса, вул. Дворянська, 2

ВЗАЄМОДІЯ В ТРЬОХКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 0 °С

Методом ізотермічної розчинності вивчена система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при температурі 0 °С. В якості твердої фази системи реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$.

Ключові слова: трьохкомпонентна система, діоксид сірки, гексаметилентетрамін

Питання санітарного очищення повітря від шкідливих домішок, особливо від діоксиду сірки, остается одним з актуальних питань сьогодення. Одним з основних джерел забруднення навколошнього середовища діоксидом сірки є теплові електростанції, підприємства хімічної промисловості та кольорової металургії. Концентрація діоксиду сірки в димових газах коливається в межах 0,5-0,6 об. %, що, з урахуванням загального валового викиду, ускладнює пошук ефективних та рентабельних методів очищення [1].

Серед великої кількості сорбентів для очищення газів від діоксиду сірки використовувались ароматичні та аліфатичні аміни, такі як моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, гексаметилентетрамін, ксілідин, диметиланілін, ортополуїдин та інші. Проводились систематичні дослідження по розробці методів синтезу та хіміко-фізичного дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) із азотовмісними основами [2,3]. Дані дослідження проводились препаративно та із використанням методів фізико-хімічного аналізу, в особливості метода ізотермічної розчинності із встановленням складу твердих фаз по Скрейнемакерсу. Даний метод дозволяє, на відміну від препаративного методу, вивчати взаємодію між речовинами у всьому інтервалі концентрацій всіх компонентів.

На наш погляд, одним з високоефективних хемосорбентів діоксиду сірки є водні розчини гексаметилентетраміну (ГМТА), які мають високу поглинальну здатність, не токсичні і, крім того, легко регенеруються [4].

Продовжуючи дослідження по теоретичному обґрунтуванню вибору сорбентів кислів газів та їх регенерації було вивчено комплексоутворення оксиду сірки (IV) з гексаметилентетраміном при температурі 0 °С та порівняння одержаних результатів з раніш отриманими даними при 20 °С.

В якості вихідних речовин використовували газоподібний SO_2 , попередньо очищений, гексаметилентетрамін (ГМТА) марки "х. ч.". Склад точок системи встановлювали по вмісту SO_2 та ГМТА.

Визначення складу рідинних фаз, "залишків" і виділених твердих фаз проводили по слідуючим методикам: азот визначали по методу Дюма, сірку — по методу Шенігера. [5]

Склад твердих фаз визначають по методу Скрейнемакерса і підтверджують хімічним аналізом.

Час встановлення рівноваги в системі – 3 години.

Розчинність SO_2 у воді складає при 20°C 11,25 мас. %, а при 0°C – 22,80 мас. % [6].

Розчинність ГМТА у воді складає при 20°C 46,71 мас. %, а при 0°C – 47,30 мас. % [4].

Отримані дані для системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при температурі 0°C та при 20°C представлені на рис. 1 та 2 з врахуванням аналітичної екстраполяції променів Скрейнемакерса в табл. 1 та 2 відповідно.

Як видно з рис. 1 ізотерма розчинності системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C складається з двох гілок кристалізації. На першій гілці ізотерми в області низь-

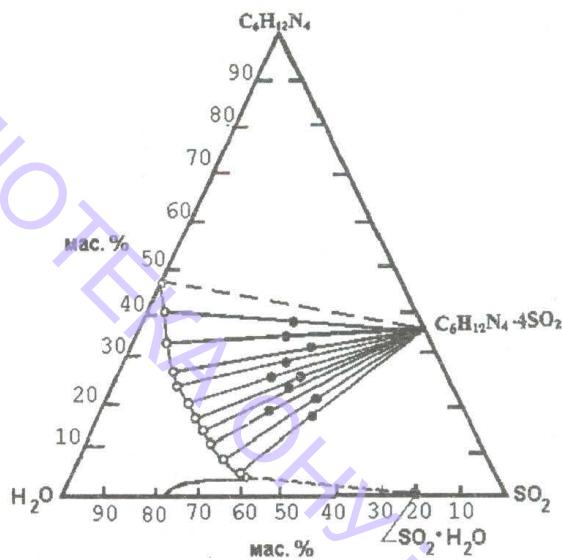


Рис. 1. Фазова діаграма системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (0°C)

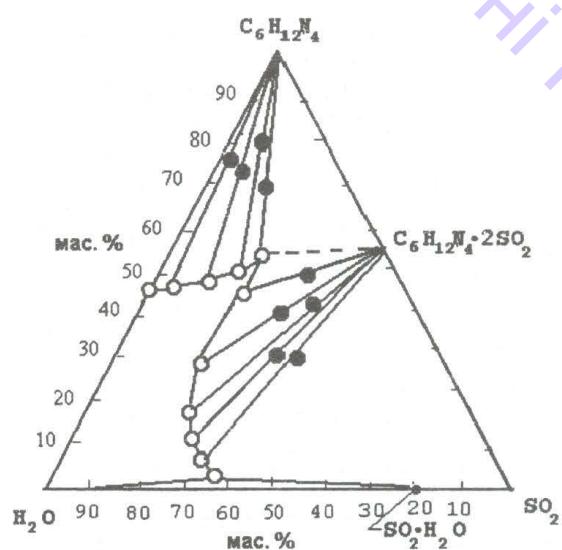


Рис. 2. Фазова діаграма системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

Таблиця 1

Система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (0°C)

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ мас. %	SO_2	Склад “залишку”, мас. %		Склад твердої фази за даними аналітичної екстраполяції променів		Склад твердої фази
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	середнє	
5.81	36.04	19.66	50.74	34.50	65.50	
7.23	32.77	20.93	48.51	34.35	65.65	
10.79	27.25	16.50	36.59	35.99	64.01	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$
				<u>35.02</u>	<u>65.98</u>	
				<u>35.35*</u>	<u>64.65*</u>	
13.84	23.72	22.19	40.09	35.15	64.85	
16.03	20.11	23.30	36.27	34.50	65.50	
20.19	19.36	25.27	36.93	33.86	66.14	
24.15	15.23	29.73	39.23	34.52	65.48	
30.91	12.28	33.35	42.78	35.29	64.71	
33.11	11.31	35.16	45.64	36.12	63.88	
40.02	5.18	38.05	33.21	35.87		

* Обчислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$

Взаємодія в трьохкомпонентній системі

Таблиця 2

Система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (20°C)

Склад рідкої фази mas. %	Склад "залишки", mas. %			Склад твердої фази за даними аналітичої екстраполяції променів Скрайнемакерса		Склад твердої фази			
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	середнє	SO_2	середнє	
6,54	39,42	20,98	44,31	51,85	47,02				
7,96	14,34	28,34	29,10	53,02	46,98				
10,43	19,07	25,49	35,81	52,08	47,12				
17,71	27,19	34,17	37,87	52,04	47,40	47,05	47,76*		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$
				51,68 52,23*					
21,44	22,43	38,39	40,41	51,90	46,84				
32,18	24,72	42,83	38,45	51,74	46,95				
37,81	17,67	46,53	34,52	52,99	47,01				
40,29	26,18	44,43	39,35	50,91	47,04				
40,02	16,98	71,97	8,25	99,19	0,81				
39,71	13,82	76,82	5,73	99,14	0,86				
39,90	10,01	68,91	5,82	98,27	98,94 100,00**	1,73	1,06 0,00**		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
39,98	7,33	73,92	3,74	98,90		1,10			
40,50	5,31	58,08	4,05	98,87		1,13			
41,72	3,14	64,08	2,21	99,25		0,75			

* Обчислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$

** Обчислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

ких концентрацій гексаметилентетраміну в системі в розчині утворюється гідрат $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В області концентрації ГМТА від 5,81% до 40,02% в якості твердої фази реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$ у співвідношенні 1:4. Склад виділеної сполуки підтверджен даними хімічного аналізу:

Знайдено, %:	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - 35,02; \text{SO}_2 - 64,98$
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 : \text{SO}_2 = 4,06 : 1,00$
Для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$ обчислено, %:	$\text{SO}_2 - 64,65; \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - 35,35$
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 : \text{SO}_2 = 4,00 : 1,00$

При 20°C в системі $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ утворюються три сполуки (рис.2). На першій гільці ізотерми в області низьких концентрацій ГМТА в системі в розчині утворюється сполука складу $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На другій гільці ізотерми в якості твердої фази реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ і на третій гільці ізотерми реалізується вихідний ГМТА.

Як відомо з літературних даних [4], на склад утворюваних сполук та спосіб координації в них лігандів має вплив асоціація ГМТА з розчинником, яка залежить від концентрації ГМТА та температури розчину, тобто ГМТА має властивість при низьких температурах утворювати асоціати, що має рішучу роль при комплексоутворенні. При температурах вище 15°C в молекулі ГМТА здатні до взаємодії тільки два атоми азоту, тому реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$.

Наявність в молекулі ГМТА чотирьох рівнозначних в енергетичному співвідношенні атомів азоту створюють значні перешкоди при встановленні місця та характеру зв'язку з комплексоутворювачем. При температурі 0°C в системі реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$. Якщо врахувати, що при зменшенні температури розчинність SO_2 збільшується, це цілком віправдано.

Отриманні данні свідчать про те, що спосіб координації ГМТА в комплексах та їх склад залежать від багатьох факторів: методу синтезу, природи розчинника, температурі розчину, концентрації реагуючих компонентів.

Можна відзначити, що зміна температури при котрій відбувається хемосорбція SO_2 розчинами ГМТА, суттєво впливає не тільки на розчинність гексаметилентетраміну і SO_2 у воді [4, 6], але і на характер хімічної взаємодії ГМТА і SO_2 .

Таким чином водні розчини ГМТА, як відносно дешеві та легко регенеруємі хемосорбенти, можна рекомендувати для санітарного очищення повітря від діоксиду сірки, особливо при низьких температурах.

Література

- Семенова Т. А., Лейтес Н. Л. Очистка промышленных газов. – М.: Химия, 1979. – 115с.
- Гавриленко М. И., Сохраненко Г. П., Литвиненко Н. В. Взаимодействие в трехкомпонентной системе $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 5°C// Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2001. – вып №4. – С. 115-117.
- Сохраненко Г. П., Никитин В. И., Карпинчик В. А. Исследование процессов взаимодействия оксида серы с органическими аминами// Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1994.– 37, — №2., С. 147-151.
- Иманулов Б. И., Лукіна Л. И. Взаимодействие ГМТА с неорганическими солями и свойства твердых фаз. – Фрунзе: Илим, 1984. — 103 с.
- Клімова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
- Справочник хімика. – М, Л.: Химія, т.3, 1964, С. 316.

Н. В. Литвиненко, М. И. Гавриленко, Г. П. Сохраненко

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

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

SO₂ - C₆H₁₂N₄ - H₂O ПРИ 0°C

Резюме

Методом изотермической растворимости с установлением твердых фаз по Скрайнемакерсу изучена система SO₂ - C₆H₁₂N₄ - H₂O при 0°C. В виде твердых фаз реализуется соединение состава C₆H₁₂N₄ · 4SO₂.

Ключевые слова: трёхкомпонентная система, диоксид серы, гексаметиленететрамин

N. V. Litvinenko, M. I. Gavrilenko, G. P. Sokhranenko.

Odessa National University,

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

INTERACTION IN TRIPLE-COMPONENT SYSTEM SO₂ - C₆H₁₂N₄ - H₂O AT 0°C

Summary

The SO₂ - C₆H₁₂N₄ - H₂O system has been studied by the isothermal solubility method at 0°C with determination of solid phases according to Schrenemakex. The compound of the C₆H₁₂N₄ · 4SO₂, C₆H₁₂N₄ · 2SO₂ type have been formed as solid phase.

Keywords: triple-component system, sulfur dioxide, hexamethylenetetramine

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитська, А. С. Підмазко, С. І. Паскалова
Одеський національний університет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська 2, м. Одеса, 65026, Україна

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ РОЗКЛАД МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ ОЗОНУ НАНЕСЕНИМ НА СІЛІКАГЕЛЬ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕРАМІНОМ

Вивчено вплив макрокінетичних та фізико-хімічних факторів на час захисної дії зразків силікагелю КСМГ, імпрегнованих водними розчинами гексаметилентетраміну, в реакції низькотемпературного розкладу озону при його концентрації m 1,5мг/м³.

Ключові слова: озон, низькотемпературний розклад, гексаметилентетрамін.

Озон – високотоксична газоподібна речовина, для якої гранично-допустима концентрація (ГДК) складає 0,1мг/м³ [1]. Джерела попадання озону в атмосферу – різноманітні, наприклад, синтези багатьох органічних сполук, для окиснення яких використовують озон, очистка стічних та промислових вод за озоновою технологією, зварювальні роботи в атмосфері інертного газу тощо. Для очистки повітря від озону головним чином застосовують термічні, реагентні та каталітичні способи. Останні два визначаються високим редокс-потенціалом озону як в кислому ($\phi_{O_3/O} = 2,07$ В) так і в нейтральному ($\phi_{O_3/OH^-} = 1,24$ В) середовищах [2], а також електронною будовою молекули озону, яка має неподілену електронну пару на центральному атомі кисню та вільну π^* -орбіталь [3,4], що обумовлює залежно від природи реагента (або каталізатора) переважно σ -донорну або π -акцепторну взаємодію, або обидві одночасно. Найбільш розповсюджені каталітичні методи очистки повітря від озону [5,6]. Реагентні методи базуються на використанні таких відновників як I⁻, S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻-йони, гідразин, гідроксиламін [7]. Ці методи не знайшли широкого впровадження у виробництво, тому що вони малоефективні і потребують великих витрат на реагенти. Але у випадках, коли треба очищувати обмежені об'єми повітря, наприклад, в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), реагентні методи можуть бути перспективними. Аналіз літературних даних показав, що озон ефективно окиснює аміни [8], але відсутня інформація про взаємодію третичного аміну – гексаметилентетраміну (ГМТА) з озоном. Інтерес до ГМТА визначається його властивостями: нетоксичний амін, який добре розчиняється у воді; однокислотна основа, яка взаємодіє з такими речовинами як HF, SiF₄, SO₂ [9,10] та відновник (окиснення ГМТА пероксидом водню прискорюється каталізаторами) [11]. Саме відновні властивості ГМТА мало вивчені. Практичний інтерес представляють дослідження, пов'язані з низькотемпературним окисненням ГМТА мікроконцентраціями озону, але не більше 15 ГДК, що обмежується вимогами до ЗІЗОД від токсичних газів.

Мета роботи – виявити вплив температури сушіння зразків, макрокінетич-

них факторів (лінійна швидкість та час контакту озоноповітряної суміші із зразком), концентрації ГМТА та OH-йонів на процес низькотемпературного розкладу мікроконцентрацій озону ($1,5 \text{ мг}/\text{м}^3$).

Матеріали і методи дослідження

Приготування зразків. Носій SiO_2 (КСМГ) фракції 0,5—1,0 мм сушили при температурі 100°C до сталої маси; наважку носія 10г просочували 6мл водного розчину ГМТА. Цей об'єм розчину містив $4 \cdot 10^{-3}$ моль ГМТА для всіх зразків, крім тих, які використовували в серії дослідів щодо впливу вмісту ГМТА на процес розкладу озону. Для цієї серії дослідів наважку носія 10г просочували 6 мл розчину, який містив відповідно $1 \cdot 10^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{-3}$ (2), $4 \cdot 10^{-3}$ (3), $6 \cdot 10^{-3}$ (4), $15 \cdot 10^{-3}$ (5) моль ГМТА. Зразки сушили при 90°C в атмосфері повітря. Умови сушіння зразків підібрані з урахуванням фізико-хімічних властивостей ГМТА та експериментальних даних, щодо впливу температури сушіння зразків на процес розкладу озону (див. рис. 1).

Дослідження зразків здійснювали у проточному за газом реакторі, в якому підтримували сталу температуру 20°C. Озоноповітряну суміш (ОПС) одержували в озонаторі. Початкову $C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$ і $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ кінцеву концентрації озону аналізували за допомогою хелюмінісцентного газоаналізатора, модель 3.02 П1 (мінімально вимірювана концентрація озону 0,02 $\text{мг}/\text{м}^3$).

За показник активності зразків ГМТА- SiO_2 в реакції розкладу мікроконцентрацій озону обрано час захисної дії $\tau_{\text{гдк}}$, тобто час, за який вихідна концентрація озону досягає гранично-допустиму. Вихідні криві представляли в координатах $C_{\text{O}_3}^{\text{k}} - \tau$.

Умови, за якими досліджували зразки:

лінійна швидкість ОПС, см/с	3,2; 6,2; 10,1
вологість ОПС, %	63 ± 1
температура, °C	$20 \pm 0,1$
початкова концентрація озону, $\text{мг}/\text{м}^3$	1,5.

Результати дослідження та їх аналіз

Вплив температури сушіння. Умови сушіння зразків з нанесеними сполуками (кatalізатори, реагенти) для розкладу озону істотно впливають на їхню активність. Температура сушіння підбирається таким чином, щоб забезпечити видалення фізично адсорбованої і координаційно-зв'язаної з носієм (SiO_2) води, уникаючи при цьому розкладу нанесених компонентів. Відомо, що SiO_2 втрачає адсорбовану воду при температурі 90-140°C [12], а термічний розклад ГМТА починається при 200°C [13]. Однак необхідно прийняти до уваги, що зі збільшенням температури прискорюється гідролітичний розклад ГМТА. Наприклад, в солянокислому середовищі відбувається така реакція:



Оскільки поверхня силікагелю характеризується кислотними властивостями (рН водної суспензії складає 4,5), то варто очікувати посилення гідролізу ГМТА при нанесенні його на носій та збільшенні температури сушіння.

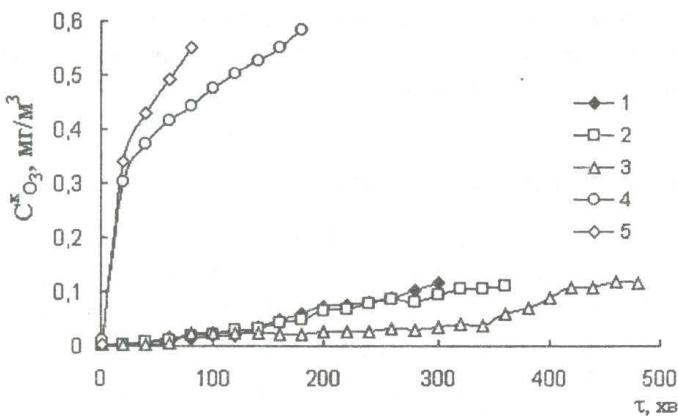


Рис. 1. Зміна $C_{O_3}^K$ в часі при розкладі озону в системі ГМТА – SiO_2 при різній температурі сушіння T , $^{\circ}C$: 1 – 90; 2 – 120; 3 – 135; 4 – 150; 5 – 200 ($C_{O_3}^P = 1,5$ мг/м 3 ; $U = 3,2$ см/с; $C_{GMTA} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $m = 3$ г)

З рисунка 1 видно, що при температурі сушіння 90° і $120^{\circ}C$ кінетичні криві розкладу озону практично збігаються (відмінність у значенні τ_{GDK} складає всього 40 хвилин), а при температурі $135^{\circ}C$ збігаються між собою тільки початкові ділянки кривих (1-3), а далі відбувається більш плавне наростання концентрації озону на виході з реактора; ГДК досягається через 420 хв., що на 100-120 хв. більше, ніж у двох попередніх випадках. Отриманий ефект ми зв'язуємо з впливом адсорбованої води на кінетику розкладу озону. За результатами попередніх досліджень по розкладу озону в системі ГМТА- SiO_2 було показано, що активність системи знижується при адсорбції парів води. З іншого боку відомо, що в інтервалі температур $90\text{--}140^{\circ}C$ силікагель, як правило, втрачає фізично адсорбовану воду, тому при температурі сушіння $90\text{--}120^{\circ}C$ залишається частина води, що блокує доступ озону до молекул ГМТА; при $T=135^{\circ}C$ пори носія “розкриваються” і транспорт молекул озону до реакційних центрів полегшений, що приводить до більш повної взаємодії з ГМТА і до зростання τ_{GDK} . При температурі сушіння 150 і $200^{\circ}C$ система ГМТА- SiO_2 втрачає активність (криві 4 і 5), що вказує на розклад значної частини уротропіну. Надалі всі зразки сушили при $T=90^{\circ}C$ (найкраща відтворюваність результатів).

Вплив маси. Щоб визначити вплив ефективного часу контакту (τ') ОПС зі зразком на кінетику розкладу озону і час захисної дії змінювали наважку зразків від 3 до 8 г при постійній лінійній швидкості ОПС ($U = 3,2$ см/с). Дані про зміну τ' і τ_{GDK} представлені в табл. 1. Із збільшенням маси (збільшується τ') зростають три-вальість досліду і τ_{GDK} . Так при $m = 5$ і 8 г навіть через 60 годин кінцева концентрація озону не перевищувала 0,02 мг/м 3 (тобто в 5 разів менше ГДК). Наступні досліди проводили з наважкою 3 г.

Вплив лінійної швидкості. На рис. 2 показана зміна $C_{O_3}^K$ при різній лінійній швидкості ОПС, яку варіювали за рахунок зміни площини поперечного переріза реактору, залишаючи масу зразка постійною. Це забезпечувало приблизно одинаковий час контакту ($\tau' = 0,24$ с) ОПС зі зразками. З даних рис. 2 видно, що зі збільшенням лінійної швидкості τ_{GDK} зменшується пропорційно при переході від 3,2 до 6,2 см/с і мало залежить при збільшенні до 10,1 см/с. Представлені дані узгоджуються з раніше отриманими для аналогічних систем.

Таблиця 1

Вплив маси зразка ГМТА – SiO_2 на час захисної дії в реакції розкладу озону

$$C_{\text{ГМТА}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 1,5 \text{ мг/м}^3; U = 3,2 \text{ см/с}$$

Маса зразка, m, г	Висота шару, h, мм	Ефективний час контакту, τ' , с	Час захисної дії, тгдк, хв
3,0	8	0,25	600
4,0	10	0,31	2340
5,0	13	0,40	3720
8,0	18	0,56	дослід зупинили через 3600

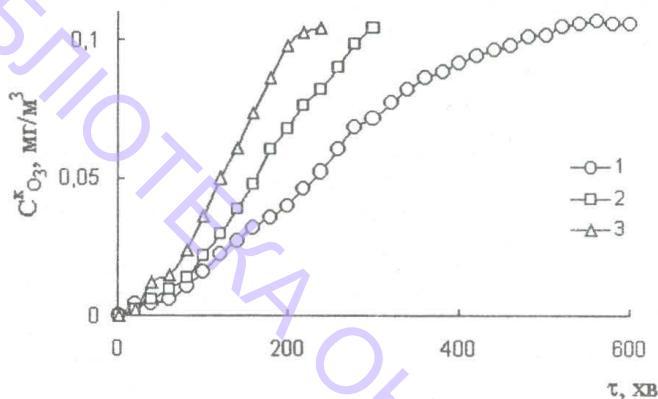


Рис. 2. Зміна $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$ в часі при розкладі озону в системі ГМТА – SiO_2 при різній лінійній швидкості ОПС, U , см/с: 1 — 3,2; 2 — 6,2; 3 — 10,1; ($C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 1,5 \text{ мг/м}^3$; $\tau' = 0,24 \text{ с}$; $C_{\text{ГМТА}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $m = 3 \text{ г}$)

Вплив $C_{\text{ГМТА}}$. Вміст ГМТА у зразках варіювали від $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Спостерігаються такі особливості (рис. 3). При $C_{\text{ГМТА}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/г навіть на першій хвилині досліду $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$ перевищує ГДК. При $C_{\text{ГМТА}} \geq 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г вид кривих змінюється, фіксуються вихідні концентрації озону значно нижче ГДК. При $C_{\text{ГМТА}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/г дослід зупинили через 23 години при $C_{\text{O}_3}^{\text{K}} = 0,024 \text{ мг/м}^3$.

Вплив OH^- -іонів. В табл. 2 представлені дані про зміну $\tau_{\text{ГДК}}$ для систем:

(I) $\text{NaOH}-\text{SiO}_2$ (зразки 1,2), (II) ГМТА- SiO_2 (зразок 3) і (III) ГМТА- $\text{NaOH}-\text{SiO}_2$ (зразки 4,5,6). Можна відзначити такі особливості: у системі (I) при $C_{\text{NaOH}} = 6 \cdot 10^{-5}$ і $6 \cdot 10^{-4}$ моль/г $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$ швидко нарощує в часі і $\tau_{\text{ГДК}}$ складає всього 5 і 12 хв. відповідно; у другій системі при $C_{\text{ГМТА}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/г час захисної дії складає 300 хв. У спільних системах (III) спочатку вивчили вплив способу нанесення компонентів ГМТА і NaOH на силікагель. Зразок 4 приготували шляхом двоступінчастого нанесення: $\text{SiO}_2 + \text{NaOH}$ - сушіння + ГМТА - сушіння. Зразки 5 і 6 приготовано в одну стадію: силікагель просочували розчином NaOH і ГМТА, потім сушили. При порівнянні отриманих даних видно, що властивості спільної системи залежать від способу приготування зразків (4 і 5) і вмісту NaOH у зразку.

Вимір pH розчинів, які наносили на носій, показав, що у системі (I) залежно від C_{OH^-} pH 12,8 і 13,4; у системі (II) – pH 7,93, а в спільних системах (III) утворюється буферний розчин з pH 13-13,4.

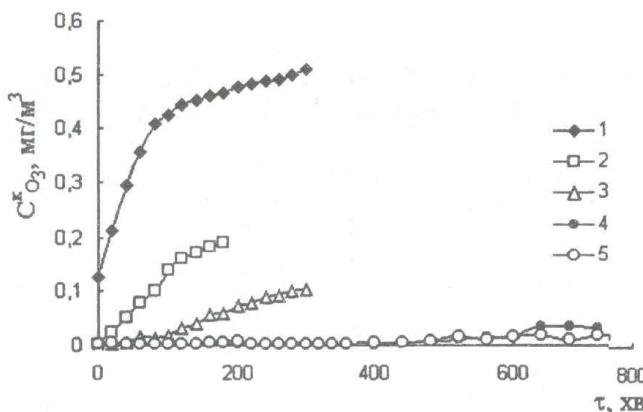


Рис. 3. Зміна $C_k^{\text{O}_3}$ в часі при розкладі озону в системі ГМТА — SiO_2 при різній концентрації ГМТА, $C_{\text{GMTA}} \cdot 10^4$ моль/г: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 15 ($C_{\text{O}_3}^{\text{P}} = 1,5 \text{ mg/m}^3$; $U = 6,2 \text{ cm/s}$; $m = 3 \text{ г}$.)

Таблиця 2

Вплив співвідношення ГМТА і NaOH на час захисної дії при розкладі озону в системі
ГМТА — NaOH — SiO_2
 $C_{\text{O}_3}^{\text{P}} = 1,5 \text{ mg/m}^3$; $m = 3 \text{ г}$; $U = 6,2 \text{ cm/s}$; $\tau' = 0,25 \text{ с}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $\Phi_{\text{опс}} = 63\%$

Зразки	$C_{\text{GMTA}} \cdot 10^4$, моль/г	$C_{\text{NaOH}} \cdot 10^4$, моль/г	pH розчину, що наносять	Час захисної дії, тгдк, хв.
1	0	0,6	12,8	5
2	0	6,0	13,4	12
3	4,0	0	7,93	300
4*	4,0	0,6	13,0	380
5**	4,0	0,6	13,0	520
6**	4,0	6,0	13,34	2100

* Зразок приготовлений у дві стадії

** Зразок приготовлений в одну стадію

Розглянемо отримані результати з точки зору кислотно-основних взаємодій, які відбуваються в складній системі ГМТА — NaOH — H_2O та на поверхні силікагелю.

ГМТА як третичний амін (R_3N) відноситься до основ середньої сили. По теорії Бренстеда основні властивості такого аміну виявляються завдяки реакції з молекулою води (кислота):



Рівновага визначається концентраціями аміну, OH^- -йонів і зміщується вправо зі збільшенням концентрації аміну. Зі збільшенням C_{OH^-} рівновага (1) зміщується вліво. Згідно даним [13,14] константа дисоціації супряжененої кислоти



у випадку ГМТА складає $1,4 \cdot 10^{-9}$, по іншим даним $8,5 \cdot 10^{-10}$, тоді значення константи основності K_B знаходять по рівнянню:

$$K_B = \frac{K_w}{K_a}, \quad (3)$$

Низькотемпературний розклад озону гексаметилентетраміном

де $K_w = 10^{-14}$ -константа дисоціації води; відповідно до розрахунку $K_B = 7,1 \cdot 10^{-6}$ і $K_B = 1,2 \cdot 10^{-5}$. Для того, щоб охарактеризувати кислотно-основну рівновагу в системі ГМТА- SiO_2 і визначити роль OH^- -йонів розрахуємо діаграму розподілу з урахуванням середнього значення $K_B = 1 \cdot 10^{-5}$. Для зручності позначимо рівноважні концентрації молекулярної і протонованої форм ГМТА через $[am]$ і $[am\text{H}^+]$, відповідно.

Тоді кислотно-основна рівновага запишеться у виді:



Сумарна концентрація аміну дорівнює рівноважним концентраціям молекулярної і протонованої форм

$$C_{am} = [am] + [am\text{H}^+].$$

Визначимо $[am\text{H}^+]$ виходячи з рівняння (4):

$$[am\text{H}^+] = \frac{K_B [am]}{[\text{OH}^-]}$$

Тоді

$$C_{am} = [am] + \frac{K_B [am]}{[\text{OH}^-]}$$

$$[am] = \frac{C_{am} [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_B} \quad (5)$$

Частку молекулярної форми (χ_0) ГМТА розрахуємо по формулі (6)

$$\chi_0 = \frac{[am]}{C_{am}} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_B} \quad (6)$$

Частку протонованої форми (χ_1) ГМТА знаходимо по різниці

$$\chi_1 = 1 - \chi_0.$$

Таким чином, співвідношення між молекулярною і протонованою формами аміну визначається константою рівноваги K_B і концентрацією OH^- -йонів. На рис. 4 показана діаграма розподілу молекулярної і протонованої форм ГМТА. Як видно, при pH 7 ГМТА знаходить переважно в протонованій формі (0,98); рівні частки форм при pH 9, а молекулярна форма ГМТА переважає при pH 11.

Зі збільшенням $C_{\text{ГМТА}}$ pH водного розчину змінюється від 7,37 до 8,04 і відповідно до діаграми (рис. 4) ГМТА знаходить переважно в протонованій формі. Як випливає з кінетичних вимірювань (табл. 2) система ГМТА – SiO_2 досить ефективно розкладає озон, однак виходячи з будови молекули озону і загальних відомостей про реакції розкладу озону у водних розчинах [6,15] можна стверджувати, що протонована форма аміну менш реакційна. Введення OH^- -йонів змінює співвідношення між молекулярною і протонованою формами ГМТА. Цим можна пояснити результати, представлені в табл. 2. Оскільки силікагель характеризується кислотними властивостями поверхні (pH водної суспензії 4,5), після передньої обробки розчином NaOH поверхня силікагелю нейтралізується, тому при нанесенні ГМТА на таку поверхню спостерігається поліпшення властивос-

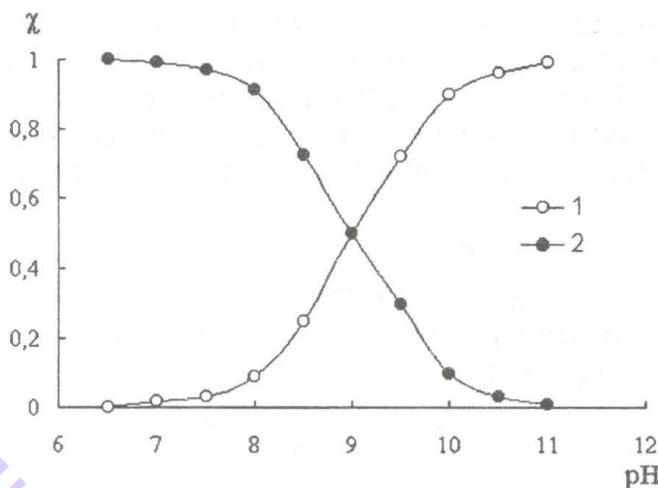


Рис. 4. Діаграма розподілу часток (χ) молекулярної (1) та протонованої (2) форм ГМТА залежно від pH.

тей системи ГМТА- NaOH-SiO₂ (збільшується $\tau_{\text{ГДК}}$). При змішуванні розчинів ГМТА і NaOH утворюється буферний розчин pH = 13-13,4 (табл. 2), у якому ГМТА знаходить тільки в молекулярній формі, тому при нанесенні такого розчину на силікатель досягається кращий ефект (зразки 5 і 6).

На основі кінетичних досліджень реакції розкладу мікроконцентрацій озону системою ГМТА-SiO₂ виявлено, що гідролітичні процеси, які відбуваються під час сушіння зразків суттєві в температурному інтервалі 150-200 °C. Вплив OH⁻ іонів на активність системи ГМТА-SiO₂ пов'язано з гальмуванням гідролізу ГМТА та знаходженням його при pH ≥ 11 тільки в молекулярній формі, яка найбільш реакційна по відношенню до озону.

Література

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. издан. / А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, Т. Д. Грекова и др. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
2. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Ч.2. — М.: Мир, 1969. – 205 с.
3. Tanaka Y., Inn E. C. Y., Watanabe K. A. Absorption coefficient of gases in the vacuum ultraviolet. Part IV. Ozone // J. Chem. Phys. – 1953. — V.21, № 10. – P.1651-1653.
4. R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus, G. Gordy The molecular structure, dipole moment and g factor of ozone and its microwave spectrum // J. Chem. Phys. – 1953. – V.11, № 3. – P.393-401.
5. Dhandapani B., Oyama S. T. Gas phase ozone decomposition catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. – 1997. – V.11. – P.129-166.
6. Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко. Каталитическое разложение озона на металлокомплексными соединениями // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42, вып.4, С.3-18.
7. А. Н. Никоноров. Источники и методы очистки газовых выбросов от озона. – М.: ЦИНТИ ХИМНЕФТЕМАШ, 1985. – 25с.
8. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). – М.: Наука, 1974. – 322с.
9. А. А. Эннан, Л. А. Гаврилова, Т. С. Борисенко. Аддукт тетрафторида кремния с гексаметилен-тетрамином // Ж. неорг. химии. – 1976. – Т.21, вып.4, С.983-986.

11. Agrawal G. L., Bhattacharya A. K. Kinetics and mechanism of sodium tungstate-catalyzed oxidation of hexamethylenetetramine by hydrogen peroxide // Indian J. Chem. – 1978 – V.16A, № 10. – P.900–902.
12. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, 1980. – 362с.
13. Дж. Ф. Уокер. Формальдегид. – М.: Госхимиздат, 1957.
14. Б. И. Имманулов, Л. И. Лукина. Взаимодействие гексаметилентетрамина с неорганическими солями и свойства твердых фаз. – Фрунзе: Илим, 1984. – 103с.
15. Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, В. Я. Паина, А. Ю. Бандурко. Гетерогенезированный Cu (II) – SiO₂-катализатор разложения озона // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42, вып. 1. – С.46 — 49.

Т. Л. Ракитская, А. С. Подмазко, С. И. Паскалова

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

НИЗКОТЕМПЕРУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Резюме

Изучено влияние макрокинетических и физико-химических факторов на время защитного действия образцов силикагеля КСМГ, импрегнированных водными растворами гексаметилентетрамина в реакции низкотемпературного разложения озона при его концентрации $\leq 1,5 \text{ mg/m}^3$.

Ключевые слова: озон, низкотемпературное разложение, гексаметилентетрамин

T. L. Rakitskaya, A. S. Podmazko, S. I. Paskalova

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

LOW-TEMPERATURE DECOMPOSITION OF OZONE MICROCONCENTRATIONS BY SILICA-SUPPORTED HEXAMETHYLENETETRAMINE

Summary

The effect of macrokinetic and physicochemical factors on the time of protective action of KSMG type silica samples impregnated with aqueous hexamethylenetetramine solutions has been studied in the low-temperature ozone decomposition (initial concentrations $\leq 1.5 \text{ mg/m}^3$).

Keywords: Ozone, Low-temperature decomposition; Hexamethylenetetram.

УДК.621.355

Ф. В. Макордей, М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Н. М. Щадних

Одеський національний університет,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів
вул. Дворянська, 2, 650026, Одеса, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ЯК КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Досліджена можливість використання складних оксидів, що містять 4-х валентне залізо, як катодів цинк-повітряних хімічних джерел струму. Синтез фератів La та Ba проводили із суміші нітратів з подальшим розкладом та термообробкою при 400—1000 °C. Оптимальний склад суміші та умови термообробки визначались за величиною електропровідності зразків. Фазовий склад речовин визначався рентгеноструктурним аналізом. Електрохімічна активність визначалась в напівелементах та елементах.

Ключові слова: ферати, відновлення кисню, катоди, хімічні джерела струму.

Проблема безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну займає особливе місце серед перспективних проблем енергетики. Одним із найважливіших завдань при розв'язанні питання широкого використання хімічних джерел струму (ХДС) є створення дешевих, високоефективних електродів без дефіцитних та дорогих каталізаторів. Матеріали, що використовуються як каталізатори процесу електровідновлення кисню, повинні перш за все мати високу корозійну стійкість та проводимість, бо в протилежному випадку не вдається одержати скількисі значний струм від електрода. Без сумніву, в електрокatalізі велике значення мають і інші фактори, перш за все, властивості поверхні: енергія зв'язку кисню при хемосорбції, кількість та структура поверхневих центрів адсорбції, тобто фактори, важливі у гетерогенному каталізі окислювально-відновних реакцій. Відоме використання оксидів переходних металів типу шпінелей (NiCo_2O_4 , Co_3O_4), сполук типу перовскітів для процесу електровідновлення кисню [1-4]. Проте широке використання оксидних каталізаторів на основі нікелю та кобальту обмежене зв'язку з високою вартістю кобальту. Тому певний інтерес являє собою вивчення та розробка каталізаторів на основі твердих розчинів та перовскітних сполук заліза вищої валентності [5, 6].

Найпростішим та розповсюдженім засобом одержання фератів 4-х валентного заліза є термічне окислення механічної суміші двох твердих фаз з таким атомним співвідношенням Me-Fe, яке відповідає вмісту цих елементів у фераті. При синтезі фератів (Fe^{4+}) в суміші можна використовувати комбінації оксиду, закису, гідроксиду, нітрату заліза з оксидом, гідроксидом, нітратом і деякими іншими сполуками лужного або лужноземельного металу. Досліди з синтезу фератів повітряним оксиленням суміші двох твердих фаз при температурах 400-1000 °C свідчать про те, що в одержаних зразках міститься не більше, ніж 90% Fe^{4+} . В ре-

зультаті неповного окислення Fe^{3+} в Fe^{4+} утворюється сполука нестехіометричного складу з вмістом в кристалічній гратці кисневих вакансій. В процесі роботи були синтезовані складні оксиди переходних металів з лужними та лужноземельними елементами, досліджені їх електрофізичні та електрохімічні властивості.

1. Оксидна система LaFeO_3

Суміш оксидів La та Fe отримували з нітратів солей з послідуваною її термообробкою в інтервалі температур 600-1000 °C. Співвідношення лантану та заліза в суміші оксидів змінювали від 10 до 50 ат.%. Оптимальну температуру відплавлення оксидів визначали по максимуму електропровідності суміші оксидів, що утримувала 30 ат.% La та 70 ат.% Fe. Опір оксидних зразків вимірювали у інтервалі температур 25-250 °C. Рентгенографічний аналіз свідчить, що вже при температурі 800 °C поряд з простими оксидами утворюється фаза LaFeO_3 . Каталітичну активність зразків вимірювали по модельній реакції розкладу пероксиду водню. Дані по електрофізичним властивостям системи оксидів LaFeO_3 наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Електрофізичні та каталітичні властивості системи оксидів LaFeO_3 ,
які містять різну кількість лантану

Вихідний вміст La ат.%	Електропровідність при 25°C, См	Енергія активації електропровідності, еВ	Швидкість розкладу H_2O_2 , моль/м ² . сек
10	$5,60 \cdot 10^{-3}$	0,25	$5,3 \cdot 10^{-2}$
20	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,10	$1,7 \cdot 10^{-2}$
30	$3,50 \cdot 10^{-2}$	0,07	$3,5 \cdot 10^{-1}$
40	$2,32 \cdot 10^{-2}$	0,08	$4,8 \cdot 10^{-2}$
50	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0,09	$6,2 \cdot 10^{-2}$

2. Оксидна система BaFeO_3

Оксидні сполуки BaFeO_3 були одержані з нітратів барію та заліза. Для дослідження були синтезовані системи оксидів з вмістом різної кількості барію по відношенню до заліза, як от 20, 40, 50, 60, 80 ат.%. Нітрати барію та заліза перемішували, нагрівали при температурі 80-100 °C на протязі 5 годин. Після випарювання суміші солей піддавали термообробці. Оптимальна температура відплавлення визначалась в інтервалі 600-1200 °C на зразках системи оксидів барію та заліза з співвідношенням елементів 1:1. Рентгенографічний аналіз проводили на установці УРС-50ИМ. Отримані результати свідчать про те, що при температурі вище 700 °C поряд з простими оксидами Ba та Fe утворюється сполука BaFeO_3 . Максимальну кількість фази BaFeO_3 одержано після термообробки при 1000 °C. Параметр кристалічної гратки ферату барію дорівнює 3,583 Å і вона являє собою щільну упаковку іонів барію та кисню, а іони Fe^{4+} займають вільний простір в центрі октаедру, утвореного іонами кисню. Електропровідність по-

рошкових зразків визначали за допомогою моста сталого струму (УПІП-60М) в спеціальній пресформі, виготовленій з діелектричного матеріалу. В таблиці 2 показані результати вимірювань електропровідності оксидних сполук BaFeO_3 .

Таблиця 2

Залежність електропровідності катализатору BaFeO_3 від вмісту вихідних компонентів і температури синтезу

Співвідношення Ba: Fe, ат. %	Температура відпалу, °C	Питома електропровідність, См
5:5	600	$2,0 \cdot 10^{-4}$
5:5	800	$2,8 \cdot 10^{-4}$
5:5	1000	$5,8 \cdot 10^{-3}$
5:5	1200	$3,4 \cdot 10^{-4}$
2:8	1000	$2,5 \cdot 10^{-6}$
4:6	1000	$7,2 \cdot 10^{-3}$
6:4	1000	$5,0 \cdot 10^{-5}$
8:2	1000	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Таким чином, максимальну проводимість мають зразки BaFeO_3 , які містять 40-50 ат.% барію, термооброблені при 1000 °C. Одержані оксидні сполуки (фера-ти) досліджувалися як катодні матеріали в первинних лужних джерелах струму в парі з Zn-анодом.

Елемент складався з сталевого нікельованого корпусу Ø11,5 мм, в який запресовували катодну масу (BaFeO_3). Від'ємним електродом були цинкові ошурки з загущеним електролітом, вміщені в фасонну кришку елементу. Між позитивним та негативним електродами було розміщено електролітну мембрани (целофанову плівку С-100), ізоляція негативного електрода від корпусу здійснювалася за допомогою ізоляційного кільця, виготовленого з діелектричного матеріалу (поліетилену високого тиску).

Розрядні випробування заливно-цинкових хімічних джерел струму проводили як із вільним електролітом, так і в герметичних елементах капсульного типу із загущеним цинкатним електролітом. Як анод використовувалися цинкові ошурки. Розрядні випробування проводили при сталому навантаженні. Ємність лужних джерел струму з вмістом різних катодних мас наведена в таблиці 3. Для порівняння використовували класичну марганцево-цинкову систему з лужним електролітом.

В усіх розрядних випробуваннях кількість катодної маси складала 0,5 г. Як електроліт використовували 40% КОН. З наведених результатів видно, що максимальну електрохімічну ємність мають катодні маси класичної системи з електрохімічного двоокису марганцю. При розряді струмом 150 мА ємність марганцево-цинкового елементу дискової конструкції складає 75 мА·год, а зростом розрядного струму до 250 мА ємність елементу складає 61 мА·год. Ємність заливо-цинкових ХДС з катодними масами на основі BaFeO_3 складає 42 мА·год.

Таблиця 3

Ємність лужних джерел струму дискової конструкції Ø 11,5 мм та висотою 5 мм з різними катодними масами

Електрохімічна система	Співвідношення Ba : Fe, ат.%	Температура обробки, °C	Струм розряду, мкА	Розрядна-ємність, мА·год	Примітки
MnO ₂ -Zn	-	-	150	75	Завод. ЕДМ MnO ₂
MnO ₂ -Zn	-	-	250	61	- " -
BaFeO ₃ -Zn	2:8	1000	150	10	BaFeO ₃ -синтезован.
- " -	4:6	1000	150	42	- " -
- " -	5:5	1000	150	26	- " -
- " -	6:4	1000	150	18	- " -
- " -	8:2	1000	150	12	- " -

Література

1. A. C. 458324 СССР, МКИ ВО1 11/50. Способ получения катализатора для воздушного электрода / М. В. Уминский, А. М. Трунов, А. И. Коцеруба, В. А. Преснов. Опубликовано 07.10.75. Бюл.№4.
2. Коцеруба А. И., Уминский М. В., Макордей Ф. В./Влияние условий синтеза на физико-химические свойства никель-кобальтовой шпинели // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. — 1984. — т.27, №8. — с.908-911.
3. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Ткаченко Н. М., Макордей Р. И./Электрофизические свойства оксидов кобальта и меди // Укр. химический журнал. — 1996. — т.62, №10. — с.83-85.
4. Уминский М. В., Макордей Ф. В., Ленков С. В., Иванова Г. И. / Каталитическая активность катодов для алюминий-воздушных источников тока с нейтральным электролитом // Укр. химический журнал. — 1997. — т.63, №6. — с.118- 122.
5. King W. J./ Electrochim. Acta.. — 1985. — 30, №11. — p.1555.
6. Патент ФРГ № PS 2150976, НО1М, 4/9 / Электрохимический элемент.

Макордей Ф. В., Уминский М. В., Колесникова И. П., Щадных Н. М.

Одесский национальный университет,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Резюме

С целью получения стабильных и недорогих катодов для химических источников тока были синтезированы и исследованы ферраты лантана и бария. Оптимальный состав и условия синтеза определялись по результатам измерения электропроводности системы. Фазовый состав определялся рентгенофазовым анализом. Найдено, что при оптимальных условиях синтеза образуются фазы LaFeO₃ и BaFeO₃. Полученные соединения использованы в качестве катодов Zn-воздушных элементов. Емкость таких элементов составляет 40-50 мА·ч.

Ключевые слова: ферраты, восстановление кислорода, катоды, химические источники тока.

Makordey F. V., Uminskiy M. V., Kolesnikova I. P., Schadnuh N. M.

Odessa National University,
Reseach Laboratory of Voltage Supplies
Dvoryanskay St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

RESEACH OF THE OXIDE CATALYSTS AS CATHODIC MATERIAL FOR CHEMICAL CURRENT SOURCES.

Summary

The ferrate Ba and La were synthesized for use these system as cathods in Zn-air chemical current sources. Optimum chemical composition and synthesis conditions were determined by quantity of electroconductivity. The phase composition was determined by X-ray difractometry. Phase LaFeO_3 and BaFeO_3 are formed in optimal condition. Elements Zn-air with cathods from LaFeO_3 and BaFeO_3 were studied in alkaline electrolyte. Capacity of this elements is 40-50 mA·h.

Key words: ferrates, reduction of oxygen, chemical current sources.

УДК 541.127:542.968

С. Н. Савин, Ю. Н. Анисимов

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

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНО-АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Изучена кинетика процессов низкотемпературного отверждения композитов на основе эпоксидной и ненасыщенных олигоэфир-акрилатных смол двумя независимыми методами. Определены основные прочностные характеристики отверждённых композитов. Предложены оптимальные составы и условия формирования ударопрочных композиционных материалов.

Ключевые слова: композит, отвержение, кинетика, олигомерный.

Сополимерные материалы на основе ненасыщенных олигоэфирных смол находят широкое применение и обладают высокими прочностными характеристиками [1]. Изучение свойств и пространственной структуры полимерных композиционных материалов, полученных путём совместного отверждения термодинамически несовместимых в отверждённом состоянии олигомер-олигомерных систем, предполагает наличие взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) различных типов. [2,3]. Создание определённых условий совместного отверждения обеспечивает наличие ВПС в системе как отдельной термодинамической фазы, что позволяет получать композиционные материалы с прочностными характеристиками значительно выше чем у индивидуально отверждённых исходных компонентов [4]. На основании ранее изученных кинетики формирования, прочностных характеристик и пространственной структуры ВПС, полученных путём совместного отверждения модифицированных эпоксидных смол с олигоэфиракрилатами с ненасыщенными олигоэфирными смолами, показано, что кинетика процессов формирования пространственно-сшитых полимеров зависит от диффузионных ограничений и реологических свойств систем в процессах отверждения [5—6].

Задачей данной работы явилось изучение кинетики процессов совместного отверждения эпоксидной смолы с ненасыщенными олигоэфирными смолами методами ИК-спектроскопии и реологии, а также изменения физических параметров систем в процессе отверждения и прочностных характеристик отверждённых композитов в зависимости от состава исходной смеси олигомеров.

В качестве эпоксидной составляющей использовался диглицедиловый эфир дифенилолпропана (ЭД-20), ГОСТ 10587-84, с содержанием эпоксидных групп 20 мас.%, отверждаемый полиэтиленполиамином (ПЭПА) ТУ 6-02-594-85 в количестве 12 мас.%, что соответствует стехиометрическому соотношению эпоксидных и аминных групп. Вторым основным компонентом являлся полиэтилен-

гликольма-леинатфталат (ПГМФ) ГОСТ 27952-88 с 30 мас.% содержанием триэтилен-гликольдиметакрилата (ТГМ-3). В качестве инициирующих систем использовались пероксид бензоила (ПБ) 1 мас.% с диацетилацетонатом кобальта (II) (ДАК) 1 мас.%. Отверждение проводилось при 25°C. Для определения расхода функциональных групп каждого компонента в процессе отверждения использовался двухлучевой спектрофотометр SPECORD 75-IR. Изменение оптической плотности измеряли при 930 см⁻¹ и 1640 см⁻¹, что соответствует поглощению, соответственно, эпоксидных групп и двойных связей. Вязкость системы измеряли на ротационном вискозиметре с использованием измерительного устройства "конус-плита" при фиксированной скорости сдвига 10 с⁻¹ по методике, описанной в работах [7-8]. Отверждённые композиты выдерживались 10-15 сут, после чего определялось разрушающее напряжение при сжатии $\delta_{\text{сж}}$. ГОСТ 4861-82 на цилиндрических образцах и ударная вязкость $a_{\text{уд}}$ ГОСТ 3458-88.

Анализ кинетических параметров по данным ИК-спектроскопии (Таб.1.) показывает значительно более высокую скорость формирования сетки сополимеров ненасыщенных олигоэфирных смол (W_2) по сравнению с эпоксидной составляющей (W_1). При увеличении содержания эпоксидной составляющей скорость W_2 возрастает, что объясняется ускорением инициирования сополимеризации олигоэфиракрилатов вследствие влияния ПЭПА как эффективного восстановителя на окислительно-восстановительный процесс разложения пероксида ацетилацетонатом.

Изменение вязкости (η) изученных систем во времени (Рис.) имеет сложный ступенчатый характер. Функциональная зависимость $\ln \eta(t)$ аппроксимируется прямой линией, что даёт возможность использования модифицированного экспоненциального уравнения, предложенного в работе [8]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(W_{\text{эф}} \cdot t), \quad (1)$$

где η — вязкость отверждающейся системы, η_0 — вязкость системы в момент смешения компонентов, $W_{\text{эф}}$ — реокинетическая скорость процесса отверждения, t — время отверждения. По данным, представленным на рис. 1, в соответствии с уравнением (1) расчитаны $W_{\text{эф}}$ (Таб.). Реокинетическая скорость отверждения изу-

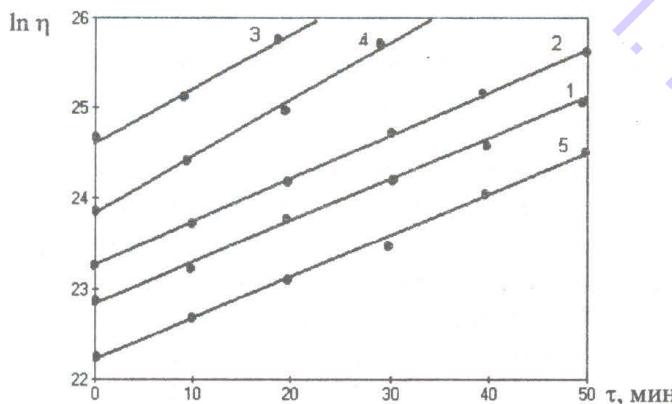


Рис. Зависимость логарифма вязкости системы $\ln \eta$ (Па·с) от времени отверждения t (мин). Содержание компонента (ЭД-20 + ПЭПА) мас. доли: 1 — 0,10; 2 — 0,30; 3 — 0,50; 4 — 0,60; 5 — 1,0.

Температура отверждения: $T = 25^{\circ}\text{C}$.

ченных систем также как скорость конверсии функциональных групп возрастает при увеличении содержания эпоксидной составляющей и достигает максимума при 0,5–0,6 мас. доли содержания ЭД-20. Таким образом, установлена антибатная зависимость реокинетической скорости отверждения и времени гелеобразования в исследуемых системах (Таб.), что позволяет прогнозировать изменение параметров системы во в процессе отверждения.

Таблица

Кинетика процессов отверждения и прочностные характеристики композитов на основе смолы ЭД-20 и сополимеров ПГМФ с ТГМ-3. Инициирующая система: ПБ + ДАК, отвердитель: ПЭПА, Т = 25 °С.

№	содерж. ЭД-20 + ПЭПА мас. доли	W·10 ⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ W ₁ W ₂	W _{эф} ·10 ⁴ , моль·л ⁻¹ с ⁻¹	Время гелеобр., мин	γ·10 ⁴ , моль·см ⁻³	σ _{сж} , Мпа	a _{уд} , кДж·м ⁻²
1	0		7,6	-	63	6,8	80
2	0,1	6,9	7,2	8,3	55	7,2	78
3	0,3	6,6	6,9	8,6	36	7,8	76
4	0,5	6,2	8,1	10,4	20	10,4	90
5	0,6	6,0	8,5	12,5	18	8,1	82
6	0,9	5,8	9,1	-	15	7,6	80
7	1,0	5,6	-	8,5	45	15,0	76
							12

Изучение физико-механических свойств систем в отверженном состоянии показало существование максимума разрушающего предела напряжения при сжатии ($\sigma_{сж}$) и ударной вязкости ($a_{уд}$) при содержании эпоксидной составляющей 0,5–0,6 мас. доли (Таб.). Пространственная структура изученных композитов может быть охарактеризована таким параметром как содержание узлов химической сетки (γ), рассчитанное по известным значениям молекулярных масс компонентов [3-4]. Установлена прямая корреляция (Таб.): увеличение параметра γ приводит к возрастанию как $\sigma_{сж}$, так и $a_{уд}$, что соответствует ранее установленным закономерностям систем, содержащих ВПС [4]. Оценка плотности химических сеток и прочностных характеристик изученных систем позволяет установить оптимальные составы для получения ударопрочных композиционных материалов с высокими показателями ударной вязкости.

Литература

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королёв Г. В., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М: Химия, 1983. — 232 с.
2. Л. Сперлинг. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. // М. Мир: 1984. — 328 с.
3. Липатов Ю. С. Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки //Киев, Наукова Думка, 1979. 160 с.
4. Армированные стеклопластики// под редакцией Г. С. Головкина, В. И. Семенова — М.: Изд-во МАИ, 1997. — 404 с.
5. Анисимов Ю. Н., Савин С. Н. Кинетика формирования и прочностные характеристики полу-

- взаимопроникающих полимерных сеток на основе эпоксидных смол и олигоэфиракрилатов. Укр. хим. журн. — 2000. т.66, №4. с. 48-52
6. *Анисимов Ю. Н., Савин С. Н.* Формирование, пространственная структура и прочностные свойства взаимопроникающих полимерных сеток на основе олигомер-олигомерных систем низкотемпературного отверждения. // Ж. прикл. химии. — 2001. — Т.74, №4. — с.633-636.
7. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
8. *Закордонский В. П., Складанюк Р. В.* Реология и кинетика реакций эпоксид-амин при формировании эпоксидного полимера. Высокомолекулярные соединения, серия А, 1998, том 40, №7, с.1104 — 1109.

С. Н. Савін, Ю. Н. Анісимов

Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

КІНЕТИКА ТВЕРДНЕННЯ ТА МІЦНОСТІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛІГОМЕР-ОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Резюме

Вивчена кінетика низькотемпературного відтерднення композитів на основі епоксидної смоли і співполімерів олігоефіракрилатної смоли двома незалежними методами, визначені основні характеристики відтерднених композитів. Запропоновані оптимальні умови формування та склади удароміцких матеріалів.

Ключові слова: композит, відтерднення, кінетика, олігомерний.

Savin S. N., Anisimov Y. N.

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanska St.2, Odessa, 65026, Ukraine

KINETIC OF DURING AND STRENGHT CHARACTERISTICS OF OLYGOMER-OLYGMER COMPOSITE MATERIALS

Summary

The kinetic of low-temperature during of composites on base epoxy resin and olygoester copolymers with two independent methods have been studied, the principal strength characteristics of dured composites were determined. The optimal conditions for formation and compositions of the impact strenght composites was proposed.

Key words: composites, during, kinetic, olygomers.

УДК 541.183: 622. 765

Л. О. Сінькова

Одеський національний університет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська 2, м. Одеса, 65026, Україна

ВПЛИВ ЧАСУ СТАРІННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ МІЛ ЦИНКУ НА ДЕЯКІ ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Нефелометрично вивчена кінетика процесу старіння колоїдних розчинів ундеканату, лаурату та тридеканату цинку. Встановлено, що в процесі старіння істотно змінюється pH розчинів. При вихідних значеннях pH колоїдних розчинів від 3 до 7 збільшення часу старіння супроводжується збільшенням pH, в той час як при pH вихідних розчинів 8 та вище – зменшенням. Максимальна зміна величини pH в процесі старіння спостерігається при pH 5. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу жирної кислоти, яка утворює мило цинку, величина pH зменшується в меншій мірі. Явища, які спостерігались, були зв'язані з ефективністю процесу флотаційного виділення із водних розчинів йонів цинку за допомогою калієвих солей насичених жирних кислот.

Ключові слова: мила цинку, старіння, флотація.

При очищенні стічних вод промислових підприємств, які мають значні об'єми стоків з незначним вмістом токсичних або цінних домішок, часто доводиться зустрічатися з утворенням стійких колоїдних розчинів, що утворюються при зв'язуванні компонентів, що виділяються, в важкорозчинні сполуки, та з розділенням фаз [1,2]. Це відноситься як до класичного методу очищення стічних вод – осадження [1], так і до відносно нового – методу іонної флотації [3], оскільки, як показано в роботах деяких дослідників [4–6], процес флотації протікає найбільш ефективно в тих випадках, коли виділяємі йони зв'язуються в важкорозчинні сполуки та коли збирач, який додається до розчину, являється одночасно й осаджувачем йонів.

Утворення стійких колоїдних розчинів при додаванні в стічні води осаджувачів створює додаткові труднощі для роботи очисних споруд, причому ефективність процесу очищення визначається колоїдно-хімічними властивостями дисперсної фази систем, що утворюється, та зокрема, її старінням.

Дана робота присвячена вивченю часу старіння колоїдних розчинів міл цинку на деякі їх властивості.

Об'єктами дослідження були $(0,2 - 1,0) \cdot 10^{-4}$ М водні розчини ундеканату, лаурату та тридеканату цинку, які отримували введенням в розчини хлориду цинку осаджувачів – калієвих солей жирних кислот. Вибір в якості об'єктів дослідження сполук цинку був обумовлений високою токсичністю вказаних йонів [7] та необхідністю їх виділення із стічних вод.

Осаджувачі у вигляді 0,08 – 0,7%-них водних розчинів отримували за методикою [8] та додавали до розчинів хлориду цинку дробними порціями в кількості, яка стехіометрично необхідна для утворення середніх солей $Zn(RCOO)_2$, де $RCOO^-$ – аніон відповідної жирної кислоти.

Взаємодія між іонами цинку та осаджувачами, які додавали до розчинів, протікала швидко і супроводжувалась утворенням колоїдних міл цинку. Необхідні значення pH розчинів встановлювали після додавання до них осаджувачів з допомогою розчинів соляної кислоти та гідроксиду калію. Вимірювання значення pH розчинів здійснювали на універсальному іономері ЕВ-74 зі скляним електродом.

Флотаційну обробку розчинів здійснювали на установці з диспергуванням повітря пористою перегородкою за методикою [9]. Мутність колоїдних розчинів вимірювали за допомогою нефелометру НФМ [10].

Досліди показали, що зі збільшенням часу витримування колоїдних розчинів міл цинку до флотації ступінь виділення з них дисперсної фази збільшується (рис. 1). Як правило, це пов'язують зі старінням дисперсної фази, яке супроводжується ущільненням та дегідратацією її частинок [6,11]. Для підтвердження сказаного було проведене нефелометричне дослідження процесу старіння колоїдних розчинів міл цинку.

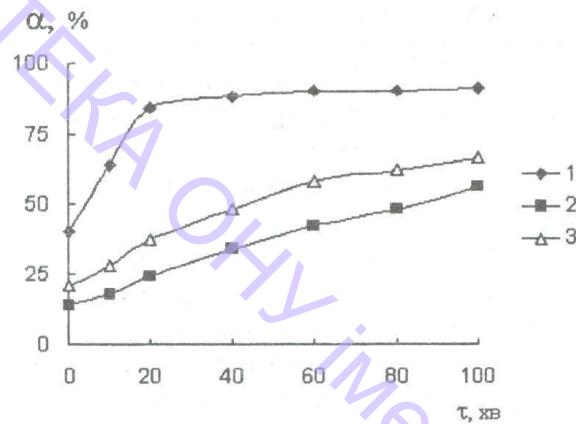


Рис. 1 Вплив часу старіння розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку на ефективність (α) флотаційного виділення з них дисперсної фази

Досліди показали, що нефелометричні криві, які відображають процес старіння дисперсної фази колоїдних розчинів міл цинку, складаються з трьох ділянок (рис. 2), які відображають, на наш погляд, різні стадії процесу коагуляції.

Гілки кривих, які піdnімаються, описують першу стадію коагуляції, яка може бути пояснена процесами переконденсації, що мають місце у дисперсіях вивчених міл через рідку фазу. Завдяки явищу переконденсації мутність суспензій збільшується з часом до певного значення (рис. 2). В ході першої стадії процесу утворюються первинні агрегати, поверхня яких покрита насиченим шаром стабілізатора. Для подальшого злипання таких агрегатів необхідно прорвати адсорбційно-насичений та в значній мірі гідратований шар, тобто подолати потенціальний бар’єр, який має поряд з електростатичною і неелектростатичною природу. Висота цього потенціального бар’єру виявляється в уповільненні коагуляції та наявності певного індукційного періоду на кривих. Швидкість процесу різко зменшується, розмір частинок при цьому практично не змінюється.

Гілки кривих, що опускаються, відображають наступну стадію коагуляції, в ході якої мутність суспензій зменшується внаслідок утворення з первинних агрегатів крупних частинок та їх подальшої седиментації. Зі збільшенням довжини

вуглеводневого радикалу жирної кислоти, яка входить до складу мила, тривалість індукційного періоду збільшується (рис. 2).

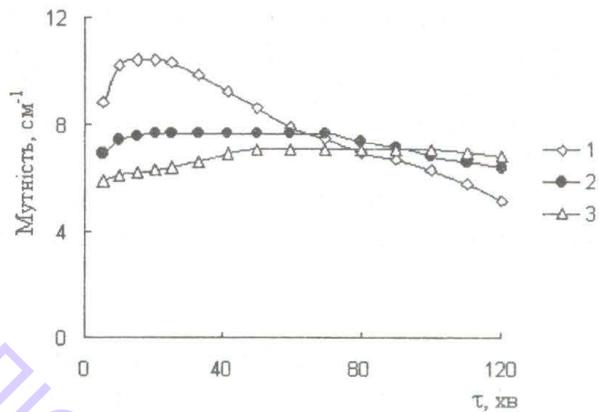


Рис. 2. Вплив часу старіння колоїдних розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку на їх мутність.

Цікавим є той факт, що, як показали проведені дослідження, в процесі старіння колоїдних мил цинку істотно змінюються значення pH їх розчинів (рис. 3 а, б), причому при значеннях pH вихідних розчинів мил цинку від 3 до 7 (включно) збільшення часу старіння розчинів супроводжується збільшенням значення pH (рис 3 а), в той час як при значеннях pH розчинів мил цинку 8 та більше – зменшенням (рис. 3 б).

Максимальна зміна величини pH в процесі старіння колоїдних розчинів мил

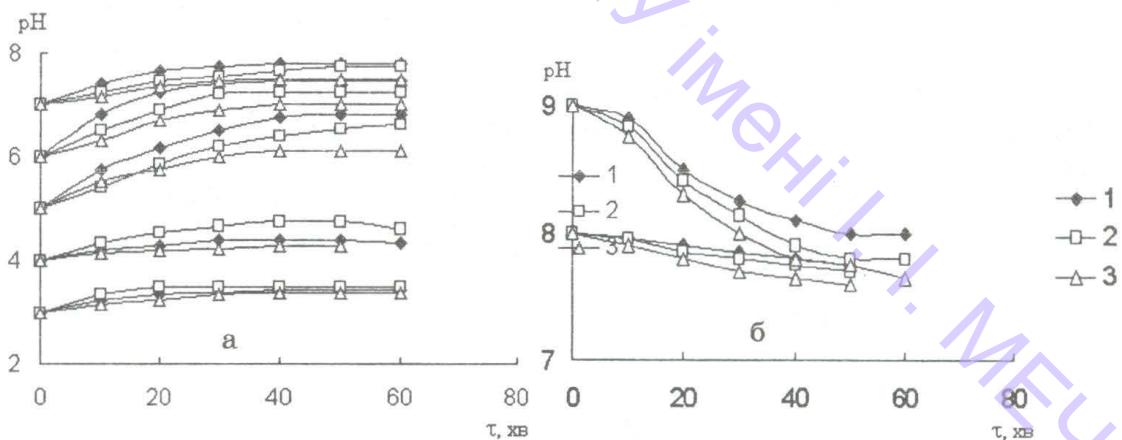


Рис. 3 Вплив часу старіння колоїдних розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку на значення їх pH (а — слабокисле та нейтральне середовище; б — слаболужне). Цинку спостерігається при вихідному значенні pH, яке дорівнює 5. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу жирної кислоти, що утворює мило, величина pH змінюється в меншій мірі.

Зміна значення pH в процесі старіння колоїдних розчинів мил цинку можна, в першому наближенні, зв'язати з утворенням в системі “кислих” та “основних” мил [12]. “Кислі” милі утворюються за умов малого за величиною гідролітичного розкладу солі полівалентного металу; їх склад зі зменшенням значення pH змінюється від мил повного стехіометричного заміщення до їх молекулярного

розпаду через мила з різним за величиною проникненням йонів H^+ в їх міцели. “Основні” мила легко утворюють основні солі, які отримуються гідролітично; їх склад зі збільшенням значення pH змінюється від хімічно неповних за заміщенням жирною кислотною мил до хемосорбційних сполук лужного мила з гідроксидом металу та з різною за величиною адсорбцією йонів OH^- .

Нами був визначений вміст різних типів мил в колоїдних розчинах мил цинку по методиці [12]. Експеримент показав, що вміст “кислих” мил в системі збільшується до pH 7, після чого зменшується (табл. 1). Дані по вмісту вказаних мил корегують з даними по зміні pH розчинів з різним значенням pH в процесі старіння (рис. 3).

Таблиця 1

Вплив значення pH на вміст “кислих” мил, які утворюються при введенні в розчині хлориду цинку ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) калію

Значення pH	Вміст “кислих” мил, %		
	1	2	3
4	27	31	34
5	42	36	35
6	46	42	40
7	48	44	43
8	32	36	40
9	23	31	38
10	22	30	37

Зміна значень pH спостерігається і в процесі флотаційної обробки розчинів (табл. 2). Наприклад, при флотаційному виділенні йонів цинку за допомогою калієвих мил різних жирних кислот максимальна зміна pH спостерігається при pH вихідних розчинів, які дорівнюють п’яти, тобто при такому ж значенні pH, яке є характерним для процесу старіння (рис. 4 та табл. 2).

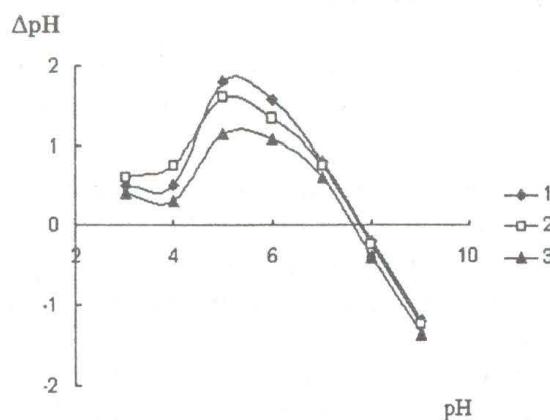


Рис. 4. Залежність зміни значення pH (ΔpH) в процесі старіння від значення pH вихідних розчинів ундеканату (1), лаурату (2) та тридеканату (3) цинку.

Таблиця 2

Залежність зміни значення рН ($\Delta\text{рH}$) в процесі флотації від значення рН вихідних колоїдних розчинів ундеканату (1) та лаурату (2) цинку.

Значення рН	$\Delta\text{рH}$	
	1	2
3	0	0
4	0,3	0,4
5	0,6	0,7
6	0,7	0,8
7	-0,1	0,2
8	-0,8	-0,8
9	-1,8	-1,5
10	-2,3	-2,0
11	-1,5	-1,2
12	-0,3	-0,1

Література

1. Баймаханов М. Т., Лебедев К. Б., Антонов В. Н. и др. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1983. — 192с.
2. Коган Б. И. Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. — М.: Министерство цветной металлургии СССР, 1975. — 38с.
3. Кузькин С. Ф., Гольман А. М. Флотация ионов и молекул. — М.: Металлургия, 1972. — 165с.
4. Скрылев Л. Д., Синькова Л. А. Калиевые соли жирных кислот как осадители ионов щелочноземельных металлов. // Ж. прикл. химии. 1977. — Т.50, № 5, С. 1008—1011.
5. Скрылев Л. Д., Лопатенко Л. М., Синькова Л. А. Растворимость сублатов, образующихся при взаимодействии ионов свинца с калиевыми солями насыщенных жирных кислот. // Изв ВУЗ “Химия и химическая технология”. — 1986. — Т.29, № 7, С. 75-77.
6. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — Киев, УМК ВО, 1992. — 216с.
7. Грушко Я. М. Вредные неорганические вещества в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1979. — 160с.
8. Маркина З. Н., Цикурина Н. Н., Костова Н. З., Ребиндер П. А. Определение ККМ водных растворов мыл кондуктометрическим методом. // Коллоидный журнал. — 1964. — Т.26, № 1, С. 76-84.
9. Скрылев Л. Д., Осоков В. К. Флотация как метод очистки нефтесодержащих сточных вод. // Химия и технология воды. — 1981. — Т.3, № 2, С. 122-128.
10. Практикум по коллоидной химии. / Под ред. И. С. Лаврова. — М.: Высш. шк., 1983. — 216с.
11. Скрылев Л. Д., Дащук Л. А. Флотационная активность коллоидно-растворенных мыл щелочноzemельных металлов. // Изв. ВУЗ “Горный журнал”. — 1976. — № 12, С. 130-133.
12. Алейников Н. А., Макарова А. М. Образование и свойства металлических мыл в разбавленных водных растворах. // Докл. АН СССР. — 1959. — Т.124, № 4.

Л. А. Синькова

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

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЫЛ ЦИНКА НА НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА

Резюме

Нефелометрически изучена кинетика процесса старения коллоидных растворов ун-деканата, лаурата и тридеканата цинка. Установлено, что старение существенно изменяется pH растворов. При исходных значениях pH коллоидных растворов от 3 до 7 увеличение времени старения сопровождается увеличением pH, в то время как при pH исходных растворов 8 и выше – уменьшением. Максимальное изменение величины pH в процессе старения наблюдается при pH 5. С увеличением длины углеводородного радикала жирной кислоты, образующей мыло цинка, величина pH изменяется в меньшей степени. Наблюдаемые явления связаны с эффективностью процесса флотационного извлечения из водных растворов ионов цинка, собранных с помощью калиевых солей насыщенных жирных кислот.

L. A. Sinkova

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

AGEING TIME INFLUENCE OF ZINC SOAP COLLOID SOLUTION ON SOME OF THEIR PROPERTIES

Summary

Ageing processes kinetics of colloid solution of zinc undecanate, laureate and tridecanate has been studied nephelometrically. It has been found that pH of solutions essentially changes during the ageing process. At the initial colloid solutions pH values from 3 to 7 the increase of ageing time is accompanied by the pH increase while at pH of initial solutions equal to 8 or more we have the decrease of pH.

The highest possible changes of pH values during the ageing process are observed at pH 5. With the length increase of the fat acid hydrocarbon radical, which forms zinc soap, pH value changes to a less degree.

The observed phenomena are related to the process efficiency of flotation extraction of zinc ions collected with the help of saturated fat acid potassium salts from aqueous solutions.

УДК 615.355:577.152.344.036.8.07

И. А. Кравченко

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

ГИДРОФИЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ РАН И ОЖОГОВ

В статье рассмотрена возможность получения гидрофильного атравматичного покрытия для лечения ожогов и гнойных ран. Данное покрытие помимо протеолитических ферментов микробного происхождения содержит антимикробные и местноанестезирующие препараты. Предложен состав данного покрытия, содержащий протеолитический фермент — проназу Е в сочетании со стрептоцидом и новокаином.

Ключевые слова: протеолитические ферменты, антимикробные препараты, лечение ран и ожогов

Протеолитические ферменты, включенные в гидрофильные полимеры, используя для сокращения сроков лечения ран и ожогов [1]. Разработка и изучение терапевтических многокомпонентных систем, имеющих в своём составе, помимо протеолитических ферментов, противомикробные и местноанестезирующие препараты, имеет большое значение для науки и медицины. Вместе с этим, немаловажное значение имеет также выбор носителя для включения фермента. Выбор его зависит от фазы раневого процесса и влияния на организм.

Учитывая специфику течения раневого процесса целесообразно на первой стадии раневого процесса применять матрицы, состоящие из поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленоксида-400 (ПЭО), поскольку ПЭО-400 обладает осмотическими свойствами, что усиливает эффективность быстрого очищения раны. В этом периоде, когда происходит образование гнойного экссудата, под действием полиэтиленоксида происходит постоянное очищение раны. На этой стадии раневого процесса ПЭО-400 оказывает одновременно ранозаживляющее, противовоспалительное и противоотечное действие [2]. В последующих стадиях рекомендуется применять терапевтические покрытия, содержащие 1,2-пропиленгликоль (ПГ), который оказывает положительное влияние на течение раневого процесса. Полученные матрицы обладают атравматическими свойствами, что делает их удобными в применении для “мягкого” удаления нежизнеспособных тканей при ожогах и гнойных ранах.

Учитывая необходимость комплексного лечения больных с ожогами и гнойными ранами, целесообразно получение препаратов, обладающих, помимо очищающего, местноанестезирующими и антимикробными свойствами.

Поэтому целью данной работы было изучение возможности получения плёночного покрытия на раны и ожоги, содержащего протеолитические ферменты совместно с антимикробными и местноанестезирующими средствами.

Материалы и методы

В работе использовались протеолитические ферменты: проназа Е производства "Merk", Германия, трипсин, производства "Sigma", протеаза С, производства Ладыжинского завода ферментных препаратов, поливиниловый спирт и ПЭГ-400, производства "Sigma". Все использованные реагенты квалификацию чда.

Обсуждение результатов

Определение протеолитической активности полученных ферментных препаратов определяли модифицированным методом Ансона по гидролизу 1% казеина [3].

В качестве носителей для включения протеолитических ферментов при создании гидрофильных покрытий нами были рассмотрены поливиниловый спирт, полиэтиленоксид-400, 1,2-пропиленгликоль.

Были изучены гидрофильные покрытия двух видов:

- содержащие 30% поливинилового спирта и 70% полиэтиленоксида;
- содержащие 30% поливинилового спирта и 70% 1,2-пропиленгликоля.

Включение протеолитических ферментов в гидрофильное покрытие осуществляли путем слияния раствора протеолитического фермента и соответствующего лекарственного препарата в растворе поливинилового спирта с полиэтиленоксидом или 1,2-пропиленгликолем. Полученный раствор заливали в форму и высушивали на воздухе до постоянного веса.

Нами были рассмотрены ферменты животного и микробиологического происхождения – трипсин (из поджелудочной железы крупного рогатого скота), проназа Е (из *Streptomyces griseum*) и протеаза С (из *Bacillus subtilis*) в сочетании с местноанестезирующим препаратом — новокаином и антимикробным – стрептоцидом.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, увеличение количества новокаина и стрептоцида при совместной инкубации приводит к снижению активности ферментов, поэтому оптимальным является соотношение фермент: препарат — 1:1, которое мы использовали в дальнейших исследованиях.

В процессе получения лечебных покрытий необходимо учитывать взаимное влияние компонентов этой системы друг на друга.

В связи с этим определенный интерес представляло изучение влияния матрицы, содержащей в качестве пластификаторов ПЭО-400 и 1,2-пропиленгликоль на активность протеолитических ферментов.

Из данных, представленных в табл. 2 следует, что после включения ферменты сохраняют порядка 50–60% активности. Добавление новокаина и стрептоцида не оказывает существенного воздействия на активность фермента.

Исходя из приведенных результатов, наиболее активным препаратом является проназа Е, включенная в матрицу, в состав которой входит ПВС, как в сочетании с ПЭО-400, так и в сочетании с 1,2-пропиленгликолем. Для этого препарата сохраняется от 58 до 64% исходной активности (табл.3).

Гидрофильное покрытие для лечения ран и ожогов

Таблица 1

Влияние антимикробных и местноанестезирующих препаратов на активность протеолитических ферментов

Препарат (Соотношение)	Протеаза С		Проназа Е		Трипсин	
	A, ПЕ/г	% сохр.	A, ПЕ/г	% сохр.	A, ПЕ/г	% сохр.
Нативный фермент	7,5±0,1	100±1	10,19±0,1	100±2	2,03±0,1	100±1
Стрептоцид 1:1	7,1±0,1	94,7±1	9,2±0,2	90,5±1	1,3±0,2	64,0±2
1:2	6,5±0,2	86,7±2	8,0±0,2	78,8±2	1,4±0,3	69,0±3
1:3	7,0±0,1	92,7±1	7,8±0,4	76,8±1	1,3±0,2	64,0±1
1:4	4,6±0,2	61,0±2	7,3±0,5	71,9±3	1,3±0,1	64,0±2
1:5	5,4±0,3	72,0±2	7,2±0,3	70,9±1	1,2±0,4	62,9±3
Новокаин 1:1	7,5±0,2	100±1	10,19±0,2	100±2	1,9±0,2	93,6±2
1:2	6,0±0,1	80,0±2	7,3±0,3	71,9±1	1,5±0,3	73,9±2
1:3	5,8±0,3	77,0±1	6,3±0,1	62,0±2	1,4±0,1	69,0±1
1:4	5,4±0,2	72,0±1	5,3±0,2	52,2±2	1,4±0,2	69,0±3
1:5	5,7±0,1	76,0±3	8,5±0,1	83,7±3	1,4±0,2	69,0±2

Таблица 2

Включение протеолитических ферментов в гидрофильное терапевтические покрытие, содержащее 1,2-пропиленгликоль и ПЭО-400.

Препарат	Протеаза С		Проназа Е		Трипсин	
	A, ПЕ/г	% сохр	A, ПЕ/г	% сохр	A, ПЕ/г	% сохр
ПВС+ПГ	19,5±0,1	49,0±3	18,9±0,2	51,0±1	21,8±0,2	60,0±3
ПВС+ПЭО	14,9±0,2	49,8±2	12,9±0,3	41,8±2	22,0±0,3	61,2±2

Таблица 3

Иммобилизация протеолитических ферментов, совместно с новокаином и стрептоцидом в покрытие, содержащем ПВС, ПЭО-400 и 1,2-пропиленгликоль

Препарат	Протеаза С		Проназа Е		Трипсин	
	A, ПЕ/г	% сохр	A, ПЕ/г	% сохр	A, ПЕ/г	% сохр
ПВС+ПЭО+Новокаин	17,6±0,1	54,0±1	19,0±0,2	58,0±3	19,0±0,2	65,0±1
ПВС+ПЭО+Стрептоцид	16,4±0,2	55,0±2	23,8±0,1	61,0±4	15,4±0,3	49,7±4
ПВС+ПГ+Новокаин	9,3±0,1	28,0±1	22,0±0,2	60,0±2	17,0±0,2	52,0±2
ПВС+ПГ+Стрептоцид	13,5±0,2	28,0±1	25,0±0,1	64,0±2	18,2±0,3	60,0±1

Изучение свойств полученного препарата показало, что при включении проназы Е в гидрофильную матрицу наблюдается расширение рН-оптимума.

Так, активность включенного фермента в диапазоне рН от 6,0 до 8,0 составляет около 70%, в отличие от нативного фермента, имеющего более узкий диапазон действия.

Включенный фермент сохраняет максимальную возможность к гидролизу субстрата в более широком диапазоне pH, по сравнению с нативным ферментом, что свидетельствует о благоприятном воздействии микроокружения полимера на молекулу фермента.

Учитывая, что раневое содержимое и поверхность кожи обычно имеет pH=5,5, нами была проверена устойчивость полученных препаратов при данном pH.

Было показано, что включение фермента в полимерную основу приводит к тому, что фермент приобретает большую устойчивость к воздействию кислого содержимого. Так, при инкубации в течение 5 часов при pH=5.5 иммобилизованная проназа Е сохраняла около 50% своей первоначальной активности, по сравнению с нативным ферментом, активность которого при инкубации в тех же условиях составляла порядка 20%.

Таким образом, в результате проведенного исследования была изучена возможность создания терапевтического покрытия, представляющего собой гидрофильную матрицу (поливиниловый спирт в сочетании с 1.2-пропиленгликолем и ПЭО-400). В состав этого покрытия в качестве основного компонента входит протеолитический фермент — проназа Е, в качестве местного анестетика — новокаин, а в качестве antimикробного препарата — стрептоцид.

Література

1. Кравченко И. А., Давиденко Т. И. // Фармаком. – 1993. — № 10-11. – С. 46-52.
2. Перцев И. М., Даценко В. М., Гунько В. Г. // Фармация. – 1990. — № 3. – С.73-74.
3. Петрова И. С., Винцогонайте М. М. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1996. – т.2., №3. – С. 322-327.

Кравченко І. А.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

ГІДРОФІЛЬНЕ ПОКРИТТЯ, ЯКЕ МІСТИТЬ ПРОТЕОЛІТИЧНІ ФЕРМЕНТИ

Резюме

У статті розглянута можливість одержання гідрофільного атравматичного покриття для лікування опіків та гнійних ран. Це покриття, крім протеолітичних ферментів мікробного походження, містить антимікробні та місцевоанестизуючі препарати. Запропонован оптимальний склад даного покриття, яке містить протеолітичний фермент — проназу Е разом із стрептоцидом та новокаїном.

Kravchenko I. A.

Odessa State University

HYDROPHILIC COVERING CONTAINING PROTEOLYTIC ENZYMES

Summary

The possibility of reception of hydrophilic atraumatic for treatment of burns and purulent wounds is presented in this article. This covering contents proteolytic enzymes of microbial origin and antimicrobial drugs and local anesthetic.

The optimum combination of covering containing proteolytic enzymes — pronase E in combination with sulfanilamide and novocaine is proposed.

УДК 628.16:677.047.4/5

Л. М. Солдаткіна

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

ФЛОТАЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ АЛКІЛКАРБОКСИЛАТІВ МАГНІЮ

Вперше показано, що можна використовувати алкілкарбоксилати (додецил-, тетрадецил- і гексадецилкарбоксилат) магнію, як флотаційні носії основних барвників. Вивчені основні закономірності процесу флотації (вплив природи і витрати носіїв, pH середовища, часу флотації, концентрації барвників).

Ключові слова: барвник, флотація, алкілкарбоксилати магнію.

Стічні води підприємств легкої промисловості після процесів фарбування і обробки продукції містять синтетичні барвники, що належать до біохімічно важкоокиснюваним і високотоксичним речовинам [1]. Границя допустима концентрація (ГДК) барвників у водоймищах рибогосподарчого призначення становить 0,05 — 0,1 мг/дм³ [2].

Вилучення барвників із стічних вод являє собою складну технічну задачу, для вирішення якої традиційні методи очищення (осадження, коагуляція, біохімічне окислення) неефективні. Барвники, попадаючи у водоймища, негативно впливають на екологічний стан поверхневих і підземних джерел.

У останні роки інтенсивно розвиваються дослідження, присвячені розробці ефективних фізико-хімічних методів очищення стічних вод, що виключають попадання барвників в довкілля. У цьому напрямі одним з перспективних фізико-хімічних методів очищення є флотація [3—5].

У даній роботі вперше показана можливість флотаційного вилучення деяких основних барвників з носієм. Суть процесу є адсорбція речовин частинками носія, і наступне флотаційне вилучення частинок носія. Флотація з носієм широко поширена в практиці концентрування неорганічних йонів і ПАР [6], але для вилучення барвників досі не застосувалася.

Об'єктами дослідження були водорозчинні основні барвники: основний жовтий і метиленовий блакитний. Розчини, що досліджувалися, містили $(0,7\text{--}7,3)\cdot10^{-4}$ моль/дм³ барвників.

Колоїдні розчини алкілкарбоксилатів магнію отримували по методиці, яка описана в роботі [7]. Відповідні алкілкарбонові кислоти нейтралізували гідроксидом натрію при нагріванні до 70°C. Підлуговування охолодженого розчину проводили до pH 11 (для запобігання гідролізу алкілкарбоксилатів натрію). Потім змішували при інтенсивному перемішуванні розчини алкілкарбоксилатів натрію і хлориду магнію. Взаємодія алкілкарбоксилатів натрію з хлоридом магнію супроводжувалась утворенням суспензій важкорозчинних мил типу Mg [CH₃(CH₂)_nO]₂Cl.

$\text{COO}]_n$, де n — кількість груп $-\text{CH}_2-$ в молекулі солі, що використовувалась як флотаційний носій.

Для приготування розчинів барвників і суспензій алкілкарбоксилатів магнію застосовували реагенти х. ч. і свіжоперегнану дистильовану воду.

Флотаційну обробку розчинів барвників здійснювали на установці, основним елементом якої була скляна термостатована колонка висотою 0,09 м і діаметром 0,035 м. Газовою фазою було повітря, яке подавали в колонку знизу крізь пористу пластинку (фільтр Шотта № 4). Об'єм розчину в колонці дорівнював 25 см³, швидкість продування повітря крізь пористу пластинку — 25 см³/(см² · хв). Тривалість флотації 10 хв, pH розчинів 7 (крім окремо зазначених дослідів).

Аналіз барвників здійснювали фотоколориметрично (для водних розчинів основного жовтого $\lambda = 440$ нм, метиленового блакитного $\lambda = 540$ нм).

Значення pH водних розчинів барвників і суспензій алкілкарбоксилатів магнію визначали за допомогою йономера універсального ЭВ-74 зі скляним електродом.

Проведені дослідження показали (рис. 1, 2), що ефективність флотаційного вилучення основних барвників в присутності алкілкарбоксилатів магнію залежить і від витрати і від природи флотаційного носія. Найбільше вилучення основних барвників з водних розчинів спостерігається при витраті алкілкарбоксилатів магнію 0,8-1,0 моль на 1,0 моль барвника. Максимальна ефективність вилучення (92-94%) барвників в присутності алкілкарбоксилатів магнію виявлена для додецилкарбоксилату магнію. При витраті алкілкарбоксилатів магнію менше, ніж 0,8 моль на 1 моль барвника, ступінь флотаційного вилучення основного жовтого вищий, ніж метиленового блакитного. Наприклад, при витраті 0,08 моль додецилкарбоксилату магнію на 1 моль барвника ступінь флотаційного вилучення основного жовтого становить 82%, а метиленового блакитного 30%.

При адсорбції основних барвників поверхнею флотаційного носія відбувається конкуренція між двома процесами: гідратацією іонів барвника і взаємодією іонів барвника з поверхнею носія. Різниця енергії цих процесів дорівнює енергії, з якою барвник утримується поверхнею адсорбенту.

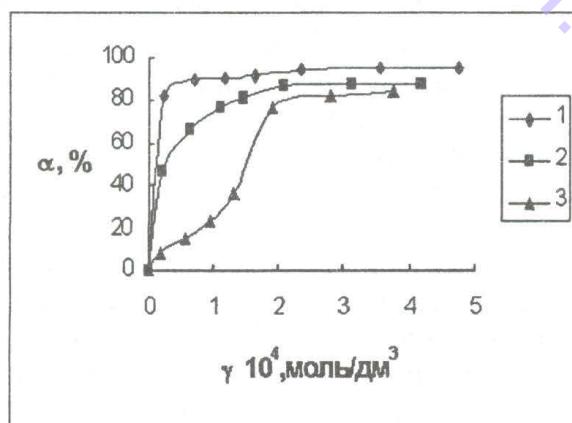


Рис. 1. Вплив витрати (γ) алкілкарбоксилатів магнію на ступінь (α) флотаційного вилучення основного жовтого із розчинів з концентрацією $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1 — додецил-; 2 — тетрадецил-; 3 — гексадецилкарбоксилат магнію.

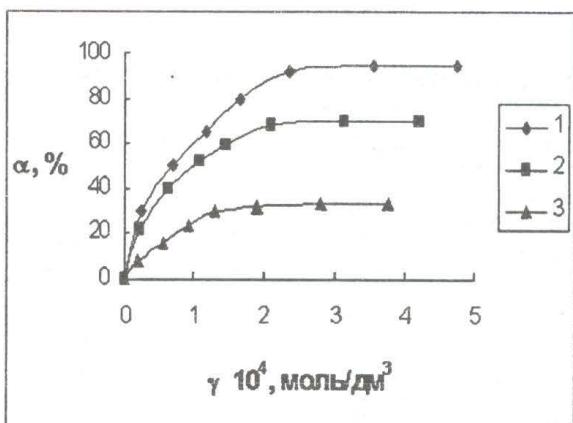


Рис. 2. Вплив витрати (γ) алкілкарбоксилатів магнію на ступінь (α) флотаційного вилучення метиленового блакитного із розчинів з концентрацією $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1 — додецил-; 2 — тетрадецил-; 3 — гексадецилкарбоксилат магнію.

Механізм адсорбції основних барвників алкілкарбоксилатами магнію можна уявити так. Органічні катіони основних барвників, що утворюються у водних розчинах при розчиненні, електростатично взаємодіють з негативно [8] зарядженою поверхнею алкілкарбоксилатів магнію. При розчиненні основних барвників у водних розчинах алкілкарбоксилатів магнію може відбуватися зміна не тільки величини, але і знаку електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок. У останньому випадку складні органічні катіони основних барвників адсорбуються надеквіалентно (в кількості, що перевищує число зарядів на поверхні частинок алкілкарбоксилатів магнію), накопичуючись в адсорбційному шарі. Внаслідок перезарядження подвійний електричний шар має трислойну структуру. Роль внутрішньої обкладки подвійного електричного шару частинок алкілкарбоксилатів магнію виконує шар адсорбованих катіонів основних барвників.

Після перезарядження міцелі алкілкарбоксилатів магнію, мабуть, мають наступну будову:



де sKp^+ — число йонів барвників в адсорбційному шарі, які є потенціалвизначаючими; $(s-x-n) Cl^-$ — кількість нових протийонів в адсорбційному шарі; xCl^- — кількість нових протийонів в дифузному шарі.

При збільшенні довжини вуглеводневого радикалу алкілкарбоксилатів магнію від додецил- до гексадецилкарбоксилату спостерігається зменшення ефективності флотаційного вилучення основних барвників, що зумовлено зміною колайдно-хімічних властивостей частинок флотаційного носія, зокрема, величини їх електрокінетичного потенціалу, розмірів і форми [8].

Серед багатьох чинників, що значно впливають на процес флотації і часто використовуються для його регулювання, особливе місце належить концентрації йонів водню. Встановлено (табл.), що в нейтральному і лужному середовищі створюються оптимальні умови для флотаційного вилучення основних барвників (ступінь вилучення 92-94%) в присутності додецилкарбоксилату магнію. При цьому ступінь переходу розчину в піну не перевищує 1-2%, тобто процес передбігає в режимі піночної флотації. У кислій області ефективність флотаційного

Таблиця

Вплив pH на ступінь (α) флотаційного вилучення основних барвників у присутності алкілкарбоксилатів магнію

Витрата алкілкарбоксилатів магнію 0,8 моль на 1 моль барвнику

Барвник	Алкіл-карбоксилат магнію	α , %				
		pH=2,0	pH=4,0	pH=7,0	pH=10,0	pH=11,5
основний жовтий	додецил-	26	68	94	98	99
	тетрадецил-	24	51	87	91	97
	гексадецил-	23	42	77	85	96
метиленовий блакитний	додецил-	30	50	92	92	92
	тетрадецил-	26	40	70	80	80
	гексадецил-	9	17	32	70	70

вилучення основних барвників в присутності додецилкарбоксилату магнію зменшується. При значенні pH=2 ступінь вилучення основних барвників в присутності додецилкарбоксилату магнію становить лише 26-30%.

Флотаційне вилучення основних барвників в присутності флотаційного носія додецилкарбоксилата магнію в оптимально визначених умовах досить ефективний метод, оскільки дозволяє протягом невеликого часу (5-10 хв) досягнути високого ступеня вилучення (рис. 3).

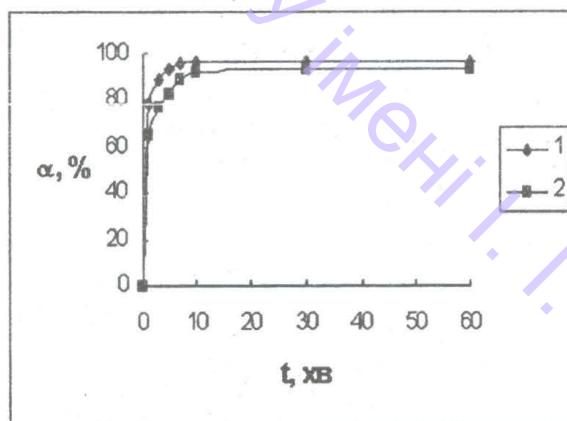


Рис. 3. Кінетика флотаційного вилучення основних барвників у присутності $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ додецилкарбоксилату магнію: 1 — основний жовтий; 2 — метиленовий блакитний.

За допомогою флотації з носієм можна вилучити 90-95% основних барвників із водних розчинів з концентрацією $(0,6-3,6) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 4). При подальшому збільшенні концентрації розчинів основних барвників, ефективність процесу знижується. Встановлено, що при великих концентраціях у разі розчинів метиленового блакитного ступінь флотаційного вилучення барвника знижується більш різко, ніж у разі розчинів основного жовтого. Зменшення ефективності процесу при великих концентраціях барвників, можливо, пов'язано з агрегацією барвників в водних розчинах [9].

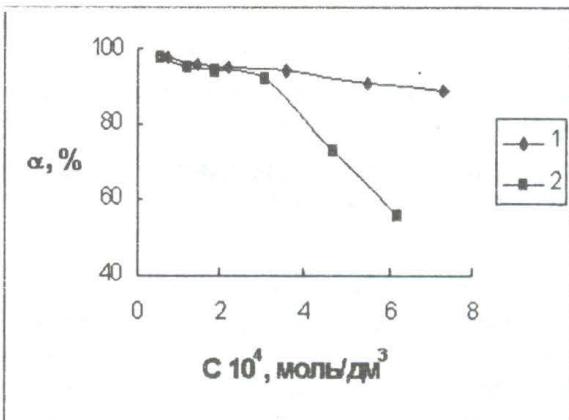


Рис. 4. Вплив концентрації (С) основних барвників на ступінь (α) їх флотаційного вилучення у присутності $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ додецилкарбоксилату магнію: 1 — основний жовтий; 2 — метиленовий блакитний.

У результаті проведеного дослідження вперше показано, що флотація основного жовтого і метиленового блакитного в присутності таких носіїв, як алкілкарбоксилати натрію, при оптимально визначених умовах є ефективний метод вилучення барвників.

Література

1. Краснобородко И. Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. — Л. — : Химия, 1988. — 193 с.
2. Попова В. И., Нefедова Е. Б. Охрана окружающей среды и проблемы токсикологии в химической технологии текстильных материалов// Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1981. — 26, №4. — с.88-93.
3. Тимофеева С. С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод красильно-отделочных производств// Химия и технология воды. — 1991. — Т.13, №6. — С.555-570.
4. Козуб Г. А., Тарасевич Ю. И., Дорошенко В. Е. Применение двухступенчатой пенной флотации в технологии очистки сточных вод текстильных предприятий // Химия и технология воды. — 1996. — Т.18, №3. — С.313-322.
5. Солдаткина Л. М., Менчук В. В. Выделение основных красителей из водных растворов флотационным методом// Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов (Сб. научных статей). — Одесса, ОЦНТЭИ. — 2001. — с.334-338.
6. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. — Одеса: Астропrint, 1997. — 140 с.
7. Скрылев Л. Д., Синькова Л. А. Калиевые соли жирных кислот как осадители ионов щелочноземельных металлов// Ж. прикладной химии. — 1977. — 40, № 5. — с.1008-1011.
8. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — Киев: УМК ВО, 1992. — 216 с.
9. Петерс Р. Х. Текстильная химия (физическая химия крашения). — М.: Легпромбытиздат, 1989. — т.2. — 384 с.

Солдаткина Л. М.

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

**ФЛОТАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ
АЛКИЛКАРБОКСИЛАТОВ МАГНИЯ**

Резюме

Впервые показана возможность флотационного выделения основного желтого и мелинового голубого с помощью носителей (додецил-, тетрадецил- или гексадецилкарбоксилата магния). Установлено, флотационное выделение красителей в присутствии алкилкарбоксилатов магния зависит от природы и дозы носителя. Показано, что процесс эффективен при расходе 0,8-1,0 моль додецилкарбоксилата магния на 1 моль красителя в нейтральной и щелочной среде при продолжительности флотации 5-10 мин.

Ключевые слова: краситель, флотация, алкилкарбоксилаты магния.

Soldatkina L. M.

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

**FLOTATION REMOVAL OF BASIC DYES WITH MAGNESIUM
ALKYLCARBOXYLATES**

Summary

The possibility flotation removal of basic yellow and methylene blue with carriers (magnesium dodecyl-, tetradecyl-, hexadecylcarboxylate) was for the first time shown. Established, flotation removal of basic dyes in presence magnesium alkylcarboxylates depends on nature and carrier dose. The flotation with carrier is effective process during 5-10 min if to use 0,8-1,0 mole magnesium dodecylcarboxylate on 1 mole dye in neutral or alkaline solution of dye.

Key words: dye, flotation, magnesium alkylcarboxylates.

УДК 541.183

Е. А. Стрельцова, Е. А. Хромышева

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ПАВ

Рассмотрены закономерности процесса пенного фракционирования технических ПАВ катионного (ГИПХ-За, цетазол, пеназолин) и анионного (додецилсульфат натрия (ДДСН), сульфонол НП-3) типов. Показано, что выделение ГИПХ-За, цетазола и пеназолина целесообразно проводить в области концентраций 5-30 мг/л, а ДДСН и сульфонола НП-3 в области концентраций 5-150 мг/л. Скорость процесса пенного фракционирования исследуемых технических ПАВ зависит от их природы и химического строения. Наиболее эффективно процесс пенного фракционирования технических ПАВ протекает в кислой и щелочной средах.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, пенное фракционирование, флотация, кинетика

Увеличение содержания поверхностно-активных веществ (ПАВ) в бытовых и промышленных сточных водах, наблюдающееся в последнее время, усиливает опасность загрязнения ими поверхностных водоёмов. В связи с этим крайне остро стоит проблема очистки сточных вод, загрязнённых ПАВ [1,2].

Преимущества применения пенного фракционирования, описание различных способов его проведения для выделения многих ПАВ из сточных вод обсуждены в [3-5]. Вместе с тем некоторые закономерности пенного фракционирования ПАВ остаются нераскрытыми до конца, что в значительной степени затрудняет выбор оптимальных условий проведения процесса.

Ниже изложены результаты опытов, направленных на выяснение закономерностей процесса пенного фракционирования катионных и анионных ПАВ, применяемых в промышленности.

Объектами исследования служили технические ПАВ катионного типа: ГИПХ-За, содержащий 80% основного вещества (смесь хлоридовmonoалкиламмония с длиной углеводородного радикала от C_{16} до C_{18}); цетазол, содержащий 75% основного вещества (смесь бромидов N-алкилпиридиния с длиной углеводородного радикала от C_{16} до C_{20}); пеназолин – смесь алкилиминидазолинов с длиной углеводородного радикала от C_7 до C_9 и анионного типа: додецилсульфат натрия (ДДСН), содержащий 98,8% основного вещества; сульфонол НП-3, содержащий 30% додецилбензолсульфоната натрия.

Флотационную обработку растворов осуществляли на установке подробно описанной в работе [6]. Расход воздуха равнялся $0,1 \cdot 10^{-5}$ - $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$, объём раствора, заливаемого в колонку — $3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, время флотации, кроме специально оговоренных случаев, составляло 1200 с.

Об эффективности флотационного выделения ПАВ судили по степени выделения их из раствора α и степени перехода раствора в пену β

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100 \%, \quad (1) \quad \beta = \frac{V_p^0 - V_p}{V_p^0} \cdot 100 \ %, \quad (2)$$

где C_p^0 и C_p — концентрация ПАВ в растворе, V_p^0 и V_p — объём раствора в колонке соответственно до и после флотации.

Значения pH растворов ПАВ, подаваемых на флотационную обработку, измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74. Для регулирования значения pH использовали 1 М растворы HCl или NaOH. В процессе флотации растворы периодически анализировали на содержание в них ПАВ. Анализ проводили по стандартным методикам [7].

Проведенные исследования, результаты части которых представлены на рис. 1,2 и в таблице, показали, что технические ПАВ катионного типа целесообразно выделять из растворов методом пенного фракционирования в области концентраций 5-30 мг/л, а технические ПАВ анионного типа — в области концентраций 5-150 мг/л (рис. 1). При более высоких концентрациях исследуемых технических ПАВ в растворе наблюдается резкое увеличение объёма раствора, переходящего в пену, что делает использование пенного фракционирования нецелесообразным.

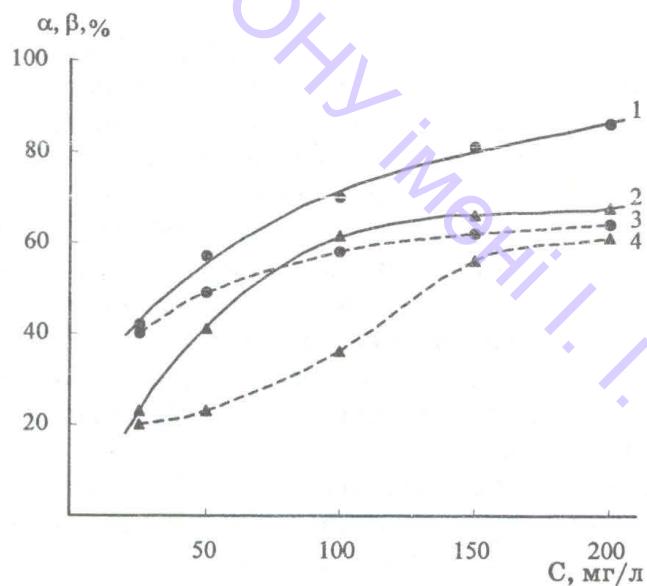


Рис. 1. Влияние концентрации растворов ДДСН (1), сульфонола НП-3 (2) на степень их флотационного выделения (α) и степень перехода раствора в пену (β) ДДСН (3), сульфонола НП-3 (4).

При выборе оптимальных технологических параметров проведения пенного фракционирования необходимо учитывать кинетику процесса.

Кинетика процесса пенного фракционирования исследуемых технических ПАВ описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка

Таблица

Влияние электролитов на степень флотационного выделения (α) и степень перехода раствора в пену (β) ДДСН и сульфонола НП-3 из модельных растворов (продолжительность флотации 20 мин)

NaCl: Na ₂ SO ₄ (1:1) C, мг/л	ДДСН		Сульфонол НП-3	
	α , %	β , %	α , %	β , %
0	70	40	60	20
50	73	38	70	15
100	75	35	72	15
150	78	33	75	15
200	80	30	78	14
500	82	23	80	14
1000	88	15	85	14

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

где x – количество ПАВ, флотируемое за время t ; a – максимальное (при данных условиях опытов) количество ПАВ, которое переходит в пену; K – константа скорости процесса.

Константы скорости процесса пенного фракционирования технических ПАВ достаточно велики (константа скорости процесса пенного фракционирования ГИПХ-За равна $4,7 \cdot 10^{-1}$, цетазола — $4,1 \cdot 10^{-1}$, пеназолина — $1,7 \cdot 10^{-1}$, ДДСН — $1,25 \cdot 10^{-1}$ и сульфонола НП-3 — $1,17 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹). Скорость выделения технических ПАВ катионного типа больше скорости выделения технических ПАВ анионного типа. Различия существуют и в скоростях пенного фракционирования технических ПАВ одного типа (как катионного, так и анионного), которые зависят от их химического строения. Так, например, ГИПХ-За, представляющий собой смесь хлоридовmonoалкиламмония с неразветвленными углеводородными радикалами, выделяется методом пенного фракционирования более полно и с большей скоростью, чем пеназолин, в состав которого входят 2-алкилимидазолины.

Время флотационной обработки, необходимое для практически полного выделения ГИПХ-За (97%) и цетазола (87,0%) составляет 10 мин, пеназолина (92%) – 15 мин, ДДСН (87,0%) – 35 мин, сульфонола НП-3 (60%) – 40 мин при скорости подачи воздуха $1,0 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

Область значений pH, оптимальных для пенного фракционирования исследуемых технических ПАВ (обеспечивающих их максимальное выделение), совпадает с областью наибольшей поверхностной активности ПАВ. По этой причине наиболее эффективно они выделяются из растворов в кислых и щелочных средах [8-10].

Результаты опытов, проведенных для выяснения влияния температуры на эффективность процесса пенного фракционирования технических ПАВ показали (рис. 2), что увеличение температуры от 20 до 50°C повышает степень выделе-

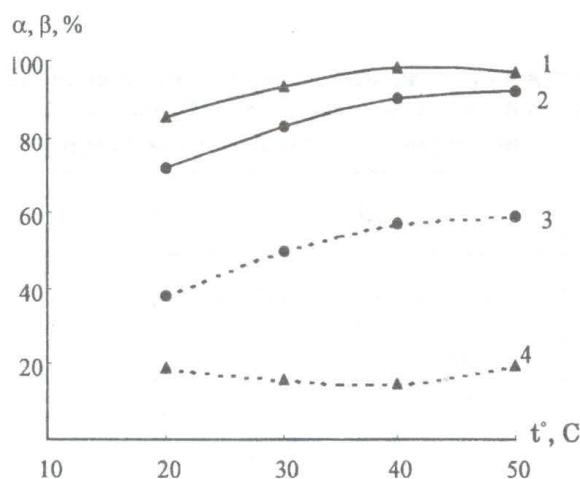


Рис. 2. Влияние температуры растворов пеназолина (1), ДДСН (2) на степень их флотационного выделения (α) и степень перехода раствора в пену (β) ДДСН (3), пеназолина (4).

вещества (с ростом температуры поверхностное натяжение растворов ПАВ уменьшается, подвижность частиц ПАВ возрастает, их адсорбция на поверхности пузырьков воздуха увеличивается и эффективность выделения повышается).

Установленные закономерности были использованы при проведении опытов по выделению технических ПАВ анионного типа из модельных растворов, содержащих NaCl и Na_2SO_4 с концентрацией 50-1000 мг/л. Выбор концентрационного предела электролитов NaCl и Na_2SO_4 максимально приближен к их содержанию в реальных сточных водах промышленных предприятий (текстильных, кожевенных) [11]. По данным, представленным в таблице, видно, что из хлоридно-сульфатных растворов можно выделять до 88% ДДСН и до 85% сульфонола НП-3. Продолжительность флотационной обработки сокращается и составляет 20 мин, а образующаяся пена содержит небольшое количество жидкости.

Таким образом, используя полученные результаты исследований, можно обеспечить оптимальное выделение исследуемых технических ПАВ из сточных вод промышленных предприятий методом пенного фракционирования.

Литература

1. Державні санітарні правила і норми "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного постачання. №333 від 23.12.96.
2. ДСТУ 3812-98. Охорона довкілля та раціональне поводження з ресурсами. Контроль оперативних стічних вод очисних споруд міст і промислових підприємств: Загальні положення. – Введ. 1999.07.01. – Офіц. вид. — К.: Держстандарт України, 1999. — IV, 6 с, V 6 с.
3. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – Киев: Наук. думка, 1978. — 176 с.
4. Стрельцова О. О. Физико-химичні основи флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. — Одеса: Астропrint, 1997. — 140 с.
5. Пушкирев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
6. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Тымчук А. Ф. Интенсификация процесса флотационного выделения анионных ПАВ с помощью тонкоэмульгированных аполярных реагентов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1993. – Т. 36, № 7. – С. 41-46.

Закономерности пенного фракционирования некоторых технических ПАВ

6. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.
8. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационное выделение катионных ПАВ // Химия и технология воды. — 2000. — Т. 22, № 3. — С. 259-267.
9. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационное выделение пеназолина из водных растворов и сточных вод // Вопросы химии и хим. технологии. — 2000. — № 1. — С. 233–235.
10. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Флотационное выделение анионных ПАВ / Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин. Збірник наук. праць: Матеріали міжнародної конференції “Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин”. — Одеса: Астро-принт. — 2001. — Т. 2. — С. 222–225.
11. Яковлев С. В., Кондратовичус В. И. Исследования по очистке сточных вод кожевенных заводов // Водоснабжение и санитарная техника. — 1969. — № 8. — С. 11-14.

О.О. Стрельцова, О.А. Хромышева

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

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПІННОГО ФРАКЦІОNUВАННЯ ДЕЯКИХ ТЕХНІЧНИХ ПАР

Резюме

Розглянуті закономірності процесу пінного фракціонування технічних ПАР катіонного (ГІРХ-3а, цетазол, піназолін) і аніонного (додецилсульфат натрію (ДДСН), сульфонол НП-3) типів. Показано, що виділення ГІРХ-3а, цетазолу та піназоліну доцільно проводити в межах концентрацій 5-30 мг/л, а ДДСН і сульфонолу НП-3 в межах концентрацій 5-150 мг/л. Швидкість процесу пінного фракціонування досліджуваних технічних ПАР залежить від їх природи та хімічної будови. Найбільш ефективно процес пінного фракціонування технічних ПАР перебігає в кислому та лужному середовищах.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, пінне фракціонування, флотація, кінетика

E.A. Streletsova, E.A. Khromisheva

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

THE REGULARITIES OF FOAM FRACTIONATING PROCESS OF TECHNICAL SURFACTANS

Summary

The regularities of foam fractionating process of technical cationic (GIPCh-3a, tsetasol, penasolinium) and anionic (sodium dodecylsulfate and sulfanole NP-3) surfactants have been considered. It was shown that the isolation of GIPCh-3a, tsetasol and penasolinium most effective in the range of concentrations 5-30 mg/l, sodium dodecylsulfate and sulfanole NP-3 in the range of concentrations 5-150 mg/l. The rate of foam fractionating process of investigated technical surfactants depends on their nature and chemical structure. The foam fractionating process of technical surfactants is most effective in acid and alkaline media.

Keywords: surfactant, foam fractionating, flotation, kinetic.

УДК 543.423:546.273'161:547.333.02/06

А. I. Стайков, О. М. Чеботарьов, О. В. Ісса

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

МОЛЕКУЛЯРНО-ЕМІСІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРУ В ТЕТРАФТОРОБОРАТАХ АЗОТОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ

Запропонований непрямий метод визначення фтору в тетрафтороборатах азотовмісних основ, який заснован на депресуючому ефекті на молекулярну емісію бору в воднево-повітряному полум'ї. Досягнуте 40%-ове послаблення емісії при випаровуванні зразків з водно-метанольних розчинів (10% H_2O та 90% CH_3OH) використовується для обчислення вмісту фтору в тетрафтороборатах.

Ключові слова: молекулярний, емісія, бор, фтор, непрямий.

Тетрафтороборна кислота та її солі знайшли широке практичне застосування. В останній час ведуться дослідження з синтезу, вивчення фізико-хімічних властивостей і використання тетрафтороборатів азотовмісних органічних основ, наприклад, при одержанні флюсів. Деякі з них описані в [1, 2] і макросклад сполук коливається в відомих границях відповідно до умов їх синтезу. Бор визначають в формі HBO_3 молекулярно-емісійним методом [3], заснованим на випаровуванні водних розчинів і випромінюванні радикалів BO , в дифузійному воднево-повітряному полум'ї. Однак аналітичний сигнал зменшується при доданні в розчин метанолу. Ефект впливу фтору в цих умовах на основну емісію може бути використаний для розробки непрямого методу визначення фтору в тетрафтороборатах амінів.

Особливості молекулярного випромінювання бору в полум'ї з водних та водно-метанольних розчинів тетрафтороборатів амінів використані для визначення макрокомпонентів, які формують це випромінювання. Синтез тетрафтороборатів був здійснений змішуванням тетрафтороборної кислоти та відповідного аміну або його розчину в органічному розчиннику в визначених молярних співвідношеннях. Виділені осади фільтруванням промивали і доводили до постійної маси. Вибір азотовмісних органічних основ (анілін, піридин, піперидин, мормолін, бензиламін, бензтриазол, о-фенілендіамін, гексаметilentетрамін) обумовлений різницею в їх природі та будові.

Для розроблення методу визначення фтору треба було з'ясувати можливість впливу фтору на емісію BO_2 . Емісія формувалась з водних розчинів тетрафтороборатів в слідуючих умовах, які використані для визначення бору:

- джерело випаровування — дифузійне полум'я від газової суміші водню (2,7 л/мін) і повітря (2,1 л/мін);
- пальник — металічний з насадкою на 75 отворів діаметром 0,5 мм в формі правильного шестикутника з неперфорованою середньою частиною;
- стрижні — графітові з порожниною (діаметр і глибина по 4 мм);

Молекулярно-емісійне визначення фтору

- об'єкти дослідження – водні розчини тетрафтороборатів амінів;
- дозування розчинених зразків – за допомогою мікропіпетки ПЛ-01-20;
- спосіб внесення стрижнів у полум'я – за допомогою спеціального пристосування [4];
- висота порожнини над пальником – 20 мм;
- спектральний прилад – атомно-абсорбційний спектрофотометр С-302 з потенціометром КСП-4 в такому робочому стані: ширина щілини монохроматора – 0,4 мм; постійна часу – 10 с; напруга на ФЕП – 900 В;
- довжина аналітичної лінії – 518 нм.

Крім того, виконували хімічний аналіз на бор методом, заснованим на дії CaCl_2 на досліджувані зразки і подальшому потенціометричному титруванні хлороводневої кислоти, яка виділилась. Відтворюваність результатів оцінювали значеннями відносного стандартного відхилення (s_r).

Результати визначення бору в водних розчинах вказаними методами, як видно з табл. 1, свідчать про відсутність значимих розбіжностей при порівнянні з розрахованим вмістом. Крім того, дані МЕС – досить надійні, що підтверджується значеннями s_r . Проведене роздільне вивчення впливу макрокомпонентів – фтору, амінів і сумісно вказує на стабільність головного аналітичного сигналу в усіх випадках (табл. 2).

Таблиця 1

Результати визначення бору в тетрафтороборатах амінів різними методами*
(n=5, p=0,95)

Тетрафтороборат	Розраховано, %	Знайдено МЕС, %	Знайдено ПТ, %	S_r
Анілін·HBF ₄	5,98	5,90	6,15	0,072
Піридин·HBF ₄	6,49	6,49	6,64	0,097
Піперидин·HBF ₄	6,27	6,12	5,91	0,092
Морфолін·HBF ₄	6,19	6,14	6,33	0,088
Бензиламін·HBF ₄	5,60	5,85	5,86	0,082
Бензотриазол·HBF ₄	5,22	5,30	5,20	0,089
o-Фенілендіамін·HBF ₄	5,52	5,55	5,55	0,080
Гексаметилентетрамін·HBF ₄	4,75	4,80	4,70	0,073

* МЕС – молекулярно-емісійна спектроскопія;

ПТ – потенціометричне титрування.

Відомо [3], що чутливість методу МЕС збільшується у разі переводу бору в більш летку форму – метилборат. Однак додання метанолу до водних розчинів тетрафтороборатів приводить до зменшення інтенсивності випромінювання бору, причиною якого є депресуючий вплив фториду. Цей вплив починається при концентрації метанолу 30% і досягає максимального значення для розчинів, які містять 90% CH_3OH (рис. 1). Кількісні значення ефекту установлені для концентрацій 0,1 мг В/мл і 0,7 мг F/мл, які відповідають кількостям і співвідношенням бору і фтору в тетрафтороборатах. Рис. 1 відноситься до розчинів борної і фто-

Таблиця 2

Значення інтенсивності (I) випромінювання бору із водних розчинів
(1 - 0,05; 2 - 0,1; 3 - 0,15 мг В/мл) в присутності макрокомпонентів
(0,2-0,8 мг/мл HF або 0,5-1,0 мг/мл амінів та разом)

Зразок	I , мВ			
	1	2	3	Відносне середнє
HBO_3	0,15	0,32	0,48	1,0
$\text{HBO}_3 + \text{HF}$	0,16	0,31	0,50	1,03
$\text{HBO}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,15	0,34	0,49	1,03
$\text{HBO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,17	0,30	0,46	1,01
$\text{HBO}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NH}$	0,17	0,31	0,49	1,04
$\text{HBO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,14	0,30	0,51	0,97
$\text{HBO}_3 + \text{HF} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,13	0,33	0,50	0,98
$\text{HBO}_3 + \text{HF} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,15	0,31	0,48	0,99
$\text{HBO}_3 + \text{HF} + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NH}$	0,14	0,34	0,46	0,98
$\text{HBO}_3 + \text{HF} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,16	0,30	0,52	1,02

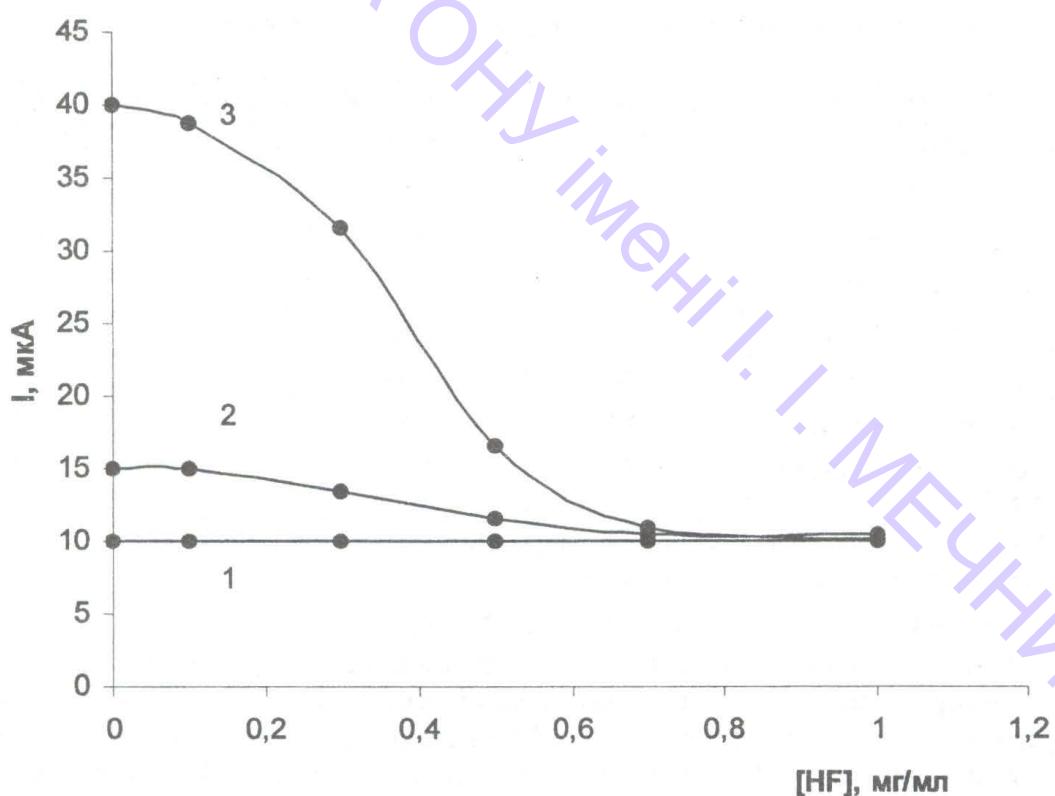


Рис. 1. Залежність інтенсивності випромінювання бору (0,1 мг/мл) при різних кількостях метанолу і фторид-іону в розчині: 1 — CH_3OH у відсутності; 2 — 40 % $\text{H}_2\text{O} + 60 \% \text{CH}_3\text{OH}$; 3 — 10 % $\text{H}_2\text{O} + 90 \% \text{CH}_3\text{OH}$.

Молекулярно-емісійне визначення фтору

роводневої кислот. При доданні аміну (0,5—1,0 мг/мл) трикомпонентна система дає у водному розчині такий же аналітичний сигнал, як і у відсутності аміну, або аміну і фтору (табл. 2). Одержані результати для розчинених систем з метанолом підлягають коректуванню при роботі з тетрафтороборатами.

Депресуючий ефект фтору при аналізі тетрафтороборатів розраховано з результатів визначення бору в водних і водно-метанольних (90% CH_3OH) розчинах. Видно (табл. 3), що масова частка бору в присутності метанолу зменшується відповідно послабленню інтенсивності випромінювання. Оцінка значення цього зменшення (40%) зроблена за допомогою градуйованих графіків (рис. 2) з урахуванням зсуву і кута похилу прямих 1 і 2.

Таблиця 3

Результати визначення бору в тетрафтороборатах (ТФБ) амінів при аналізі їх водних (І) і водно-метанольних (ІІ) розчинів ($n=5$; $p=0,95$)

ТФБ	Константа основності	Знайдено, %		Відносне зменшення вмісту бору, %
		I	II	
Анілін· HBF_4	$4,2 \cdot 10^{-10}$	5,90	4,07	41
Піридин· HBF_4	$1,7 \cdot 10^{-9}$	6,49	4,68	39
Піперидин· HBF_4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,12	4,35	40
Морфолін· HBF_4	$2,1 \cdot 10^{-6}$	6,14	4,30	41
Бензиламін· HBF_4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	5,85	4,10	40
Бензотриазол· HBF_4	$6,3 \cdot 10^{-9}$	5,30	3,71	41
o-Феніллендіамін· HBF_4	$2,9 \cdot 10^{-10}$	5,55	4,00	39
Гексаметилентетрамін· HBF_4	$1,4 \cdot 10^{-9}$	4,80	3,40	40

Кількісне значення депресуючого ефекту фтору використано для непрямого визначення його за умови, що синтезовані зразки не гідролізують і молярне співвідношення В: F дорівнює 1:4.

Вміст фтору розраховували за формулою $\omega(F) = \omega(B)(1+0,4) \cdot K$, де: $\omega(B)$ – масова частка бору в зразку при розчиненні в водно-метанольній суміші;

0,4 (або 40%) – кількісне значення депресуючого ефекту фтору; $K = \frac{4A_r(F)}{A_r(B)} = 7,03$

– коефіцієнт, в якому $A_r(F)$ і $A_r(B)$ – відносні атомні маси елементів.

Відповідні значення $\omega(F)$ наведені в табл. 4. Результати МЕС в непрямому варіанті досить надійні, оскільки підтверджуються методом потенціометричного титрування і теоретичними даними.

Кількісний вихід з депресуючого ефекту фтору і розробка непрямого метода аналізу базуються на відсутності впливу амінів на емісію BO_2 . У зв'язку з цим доцільно було урахувати вплив pH розчинів тетрафтороборатів. В табл. 3 вміщені константи основності амінів, які мають пряме відношення до pH розчинів. Якщо фіксувати pH (~ 5,0), то вище означений депресуючий ефект утворюється тільки під дією фтору. Стабілізація середовища здійснюється оцтовим буфером.

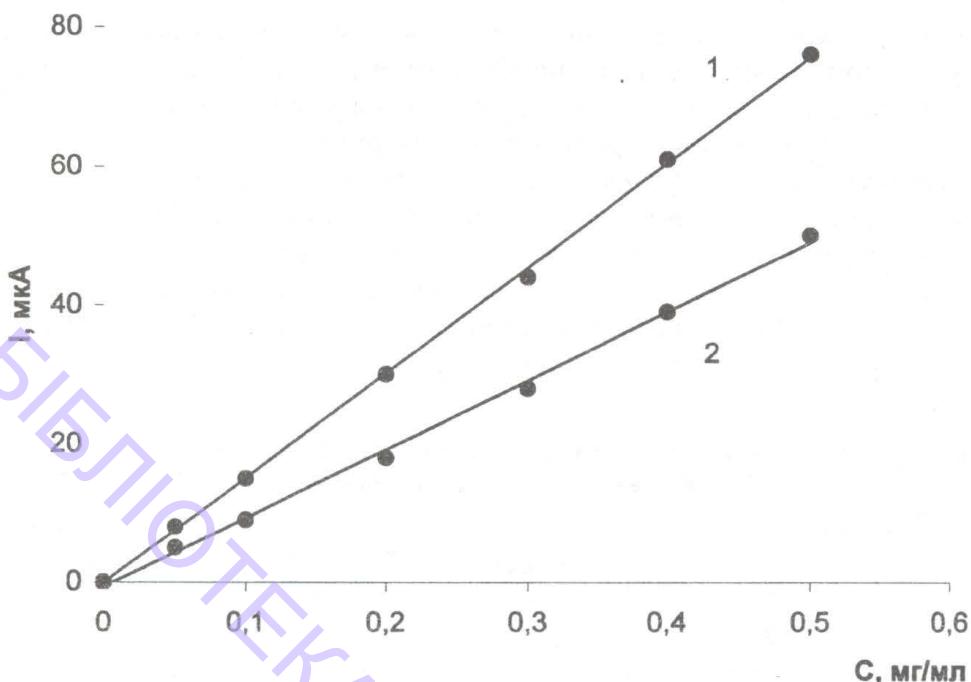


Рис. 2. Градуйований графік для визначення бору в формі HBO_3 при випаровуванні тетрафтороборатів із водних розчинів (1 — у відсутності CH_3OH ; 2 — 90% CH_3OH).

Таблиця 4
Результати визначення фтору (%) в тетрафтороборатах ($n=5$; $p=0,95$)

ТФБ	Розраховано з даних МЕС	Знайдено ПТ	Теоретичний вміст
Анілін·HBF ₄	40,63	42,00	42,03
Піридин·HBF ₄	45,73	45,57	45,56
Піперидин·HBF ₄	42,81	37,10	43,98
Морфолін·HBF ₄	42,92	43,35	43,48
Бензиламін·HBF ₄	40,92	36,78	39,01
Бензотриазол·HBF ₄	37,03	35,30	36,75
о-Фенілендіамін·HBF ₄	39,08	38,20	38,81
Гексаметильтетрамін·HBF ₄	33,70	33,15	33,36

Відмітимо, що при аналізі тетрафтороборатів в присутності метанолу В—О зв'язки у метилборатів поступово заміщаються на В—F зв'язки, енергія яких більше [5]. Це обумовлює зменшення емісійної інтенсивності бору в розчинах з 90% вмістом CH_3OH . Процес утворення летких метилборатів в максимальній кількості (90% CH_3OH) таким чином руйнується (депресується) в присутності фтору.

Розглянутий депресуючий ефект дав можливість запропонувати новий метод визначення фтору в тетрафтороборатах азотовмісних основ і виконати надійний аналіз синтезованих зразків ($s_r 0,1$).

Література

1. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Самойленко В. Г. и др. Тетрафторбораты азотсодержащих органических оснований. // Ж. неорган. химии. – 1989. – 34, № 5. – С. 1116-1120.
2. Чеботарев А. Н., Новак И. В., Хорунов В. Ф. и др. ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследование тетрафторборатов некоторых азотсодержащих органических оснований. // Там же. – 1991. – 36, № 8. – С. 2148-2152.
3. Стайков А. И., Исса Е. В., Чеботарев А. Н. Молекулярно-эмиссионное определение бора в виде борной кислоты, метилборатов и экстрактов. // Укр. хим. ж. – 1997. – 63, № 9-10. – С. 21-26.
4. Оленович Н. Л., Барон С. Н., Стайков А. И. Способ для внесения анализируемых образцов в пламя. // Завод. лаб. – 1984. – 50, № 2. – С. 41-42.
5. Гейдон А. Энергии и спектры двухатомных молекул. – М.: ИЛ, 1949. – 293 с.

А.И. Стайков, А.Н. Чеботарев, Е.В. Исса

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

МОЛЕКУЛЯРНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ТЕТРАФТОРОБОРАТАХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ.

Резюме

Молекулярно-эмиссионное определение фтора в тетрафтороборатах азотсодержащих органических оснований. Стайков А. И., Чеботарев А. Н., Исса Е. В.

Предложен косвенный метод определения фтора в тетрафтороборатах азотсодержащих органических оснований, учитывающий депрессирующий эффект фтора на молекулярную эмиссию бора при испарении образцов из водно-метанольных растворов (10% H_2O и 90% CH_3OH). 40%-ное ослабление аналитического сигнала бора позволяет расчитывать (косвенно определять) содержание фтора в тетрафтороборатах аминов.

Ключевые слова: молекулярный, эмиссия, бор, фтор, косвенный.

F.I. Staykov, A.N. Chebotaryov, E.V. Issa

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

THE MOLECULAR-EMISSION DETERMINATION OF FLUORINE IN TETRAFLUOROBORATES OF NITROGENCONTAINING ORGANIC BASES.

Summary

The molecular-emission determination of fluorine in tetrafluorineborates of nitrogencontaining organic bases. Staykov A.I., Chebotaryov A. N., Issa E. V.

The non-direct method for fluorine determination in tetrafluorineborates of nitrogencontaining organic bases with using the fluorine depression effect on boron molecular emission when samples are vaporized from water-methanol solutions (10% H_2O and 90% CH_3OH) is suggested. 40%-reduction of boron analytical signal permit to compute (non-directly determine) concentration of fluorine in tetrafluorineborates of amines.

Key words: molecular, emission, boron, fluorine, indirect.

УДК 621.354

О. Ф. Ракитянська, Ф. В. Макордей, Р. М. Ступіченко, Л. В. Трухтанова

Одеський національний університет.

Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів.

МАЛОГАБАРИТНИЙ ДИСКОВИЙ Ni–Cd АКУМУЛЯТОР НОВОГО ТИПУ

У розробленому акумуляторі використано новий електродний матеріал, що містить у своєму складі нікель-кобальтову шпінель. Акумулятор із цим матеріалом характеризується високими експлуатаційними характеристиками порівняно з відомими аналогами. Питому енергію збільшено на 30%. Питому матеріаломісткість акумулятора знижено на 25 – 30%. Матеріал може бути запропонованим для створення нових модифікацій різного типу лужних акумуляторів, у яких позитивний електрод сформовано на основі гідрату закису нікеля.

Ключові слова: акумулятор, електрод, шпінель, ємність, деформація.

Зростання випуску портативної радіоелектронної апаратури, різних електротехнічних виробів, приладів побутового призначення потребує створення джерел струму з підвищеними характеристиками, що знаходяться на рівні мірових стандартів. До таких приладів, зокрема, відносяться малогабаритні джерела струму багаторазової дії — акумулятори. Їх виробництвом та удосконаленням зайняті відомі фірми в США, Японії, Німеччині. Серед характеристик, до яких повинна бути звернена увага, слід відзначити їх строк служби та забезпечення тривалості та надійності експлуатації в широкому інтервалі робочих температур. Надійність експлуатації акумуляторів забезпечується в першу чергу властивостями тих матеріалів, що входять до складу електродів. Зокрема, зниження при підвищенні температурі строку служби джерел струму, що виробляються за рубежем, пов'язано з ефектом карбонізації електроліту за рахунок наявності в позитивному електроді графіта як електропровідного додатку. Графіт окислюється в процесі роботи акумулятора із значним полярізаційним набряканням маси, що викликає передчасну втрату ним розрядної ємності. В зв'язку з цим розроблення вітчизняних імпортозамінних джерел струму повинно бути пов'язано із створенням нових перспективних матеріалів та компонентів, що входять до складу активних мас. Їх розробці та дослідженню присвячено рекомендоване повідомлення.

Раніше нами [1] було розроблено новий позитивний електродний матеріал, до складу якого входить 80% масових долей гідрата закису нікеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, фракції 450 — 60 мкм, 10% масових долей графіта фракції 130 — 40 мкм, 10% масових долей нікель-кобальтової шпінелі $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{НКШ}$ / фракції 130 — 60 мкм. Нікель-кобальтова шпінель вводилася до складу позитивного електродного матеріалу як електропровідний додаток. Її наявність в масі дала змогу значно скоротити в ньому кількість графіту, окислення якого приводить до зниження ресурсу роботи джерела струму [2]. Як зв'язуючий додаток використовували фторопласт Ф-

Малогабаритний дисковий Ni–Cd акумулятор нового типу

4Д (1%). Нікель-кобальтову шпінель було виготовлено згідно нової технології, що дає можливість забезпечити екологічну чистоту технологічного процесу та підвищити електропровідність цього каталізатора до 10 См. см^{-1} [3]. Розроблений матеріал дозволив сформувати позитивний електрод з високими електрохімічними характеристиками та стабільною роботою в процесі циклювання [1, 4, 5]. Цей активний матеріал було рекомендовано для використання у хімічному джерелі струму — Ni — Cd акумуляторі.

Було виготовлено опитну партію дискових Ni — Cd герметичних акумуляторів згідно технологічної та технічної документації щодо акумулятора типу Д — 0,26 Д. Конструктивна оснастка акумулятора, кількість активних мас, склад та тип електроліта були аналогічними серйно виробляємим зразкам (наприклад, фірми “Кузбаселемент”, Росія). Акумулятори пройшли випробування у режимах: струм заряда — 26 мА, струм розряду — 26 мА. Час заряда на форміровочному циклі складав 24 години, на інших — 15 годин. Розряд проводили до напруги на акумуляторі, рівної 1 В.

Хід зарядної та розрядної кривих акумулятора зображене на рис. 1. Зарядна крива виходить до насичення практично через 2 години заряда. Кінцева напруга складає 1,48 — 1,49 В. В таблиці 1 зведені дані випробувань акумуляторів із

Таблиця 1
Розрядна ємність розроблених акумуляторів (один із варіантів)

Номер акумулятора	Маса позитивного електрода, г	Розрядна ємність С, А. год
1	2,490	0,350
2	2,514	0,355
3	2,502	0,352
4	2,512	0,350
5	2,514	0,350
6	2,517	0,350
7	2,501	0,350
8	2,514	0,350
9	2,496	0,350
10	2,505	0,350
11	2,503	0,261
стандарт		

рекомендованою масою та стандартною ($80\% \text{ Ni(OH)}_2 + 20\% \text{ графіта}$) на 28 заряд-розрядному циклі.

Із одержаних результатів випливає, що розрядна ємність акумуляторів знаходиться в межах $0,35 \text{ А. год.}$, що значно перевищує номінальну ємність аналогів ($0,26 \text{ А. год.}$). У таблиці 2 наведено дані по деформації акумулятора в процесі випробувань. Зіставлення результатів досліджень на розроблених та стандартних зразках свідчить про значне зниження деформації акумулятора з НКШ. Зміна

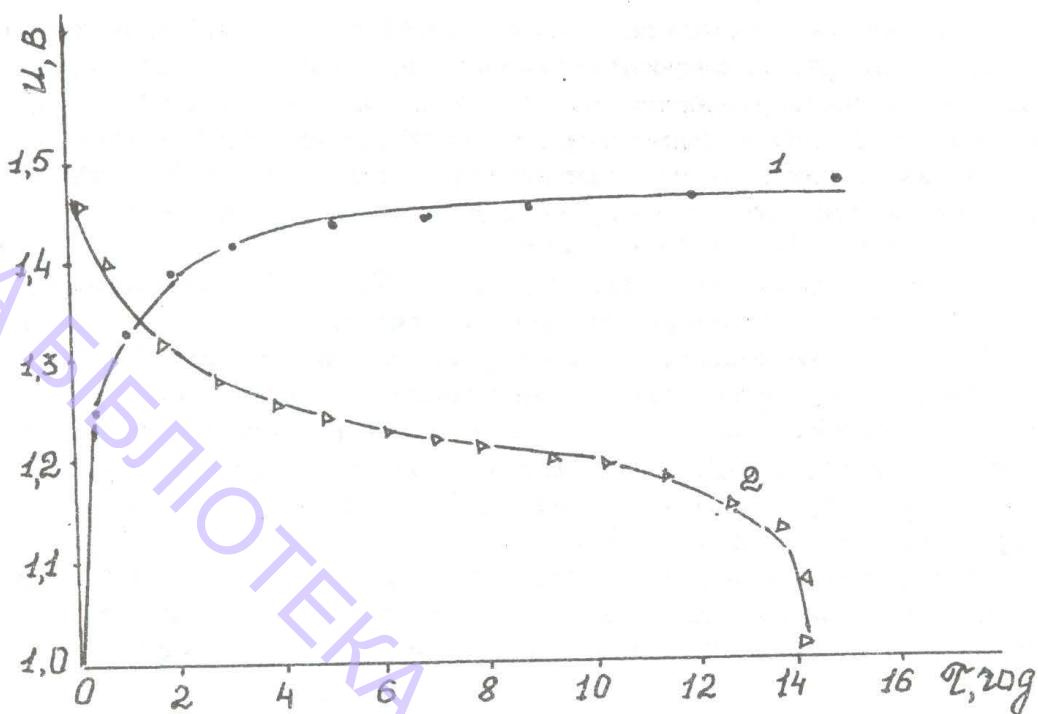


Рис. 1. Зарядно-роздядні криві розобралого акумулятора (28 цикл): 1 — зарядна; 2 — роздядна

Таблиця 2

Деформація акумулятора при його тривалому циклюванні

Кількість циклів	Деформація $\Delta, \%$	
	Маса розобралого складу	Маса стандартна
25	0	0
45	0	0,1
85	0,10	2,3
135	0,35	4,8
400	1,00	8,0

його висоти при тривалому циклюванні знаходиться у межах 1%, у стандартного акумулятора вона дорівнює 8%.

Випробування акумуляторів, у масі яких є нікель-кобальтова шпінель, на са-морозряд, дало можливість зробити висновок, що втрата ємності від фактичної при зберіганні досліджуваних акумуляторів у заряженному стані складає 15 — 20%. Згідно технічних нормативів ця величина не повинна перевищувати 25% від номінальної ємності. Тобто, одержаний результат знаходиться в межах допущення.

Випробування акумуляторів з НКШ на перезаряд проводили протягом 28 доби струмом 0,02 Сн (Сн — номінальна ємність) при 20 °C. Стабілізація напруги спостерігається на 2 — 3 добу. Максимальна напруга на акумуляторах — 1,48 В. Де-

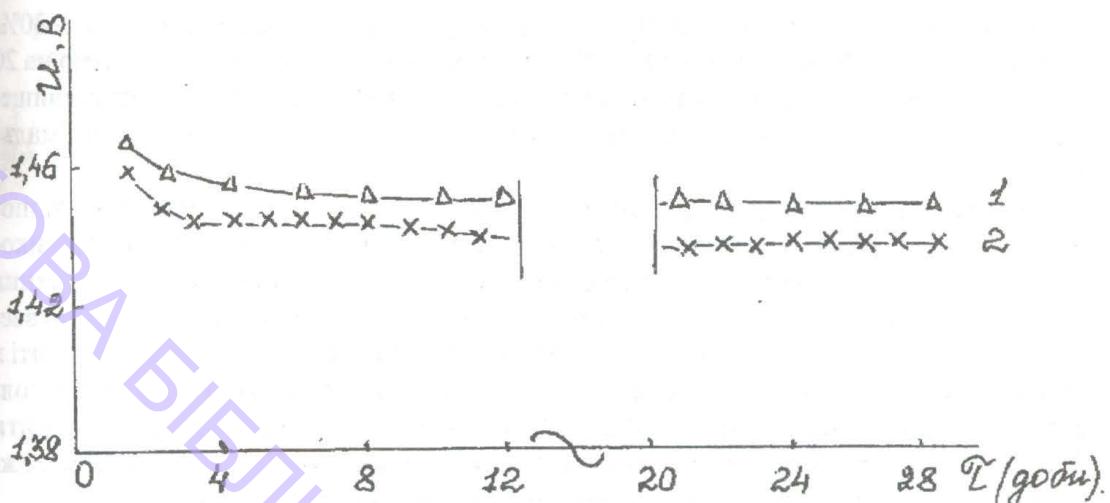


Рис. 2. Залежність напруги від часу перезаряду акумулятора струмом 5,2 мА: 1 — маса з НКШ; 2 — стандартна маса

формація по висоті при перезаряді складає 0,1%, у аналога (серійного акумулятора без НКШ) вона дорівнює 1,8%. Порушення герметичності при перезаряді

Таблиця 3

Порівняні характеристики акумуляторів

Характеристики	Розроблений варіант, Україна, ОНУ	Росія, "Кузбаселемент"	Німеччина, "Varta"
Ємність, А · год.	0,310	0,260	0,225
Напруга, В	1,2	1,2	1,2
Інтервал робочих температур, °С	-20 — +50	-30 — +40	-20 — +40
Габаритні розміри, мм	25,2 x 9,3	25,2 x 9,3	25,1 x 8,8
Маса, кг	0,0123	0,0123	0,0118
Питома енергія, Вт · год/кг	30,2	25,4	22,9
Вт · год/дм ³	80,2	67,4	62,1
Питома матеріалоємність, г/Вт · год.	33,1	39,5	43,6

не виявлено. Типова крива змінювання напруги під час перезаряду показана на рис. 2.

В таблиці 3 наведено характеристики акумуляторів: розробленого в ОНУ та аналогів. Взято середню номінальну ємність рекомендованого акумулятора, рівною 0,310 А · год.

Зіставлення характеристик різних акумуляторів свідчить про значну перева-

гу розробленого зразка. Розрядну ємність джерел струму збільшено на 25 — 30%, питому енергію збільшено на 20 — 30%, питому матеріалоємність знижено на 20 — 30%. Строк служби акумулятора значно (у 5 разів) зростає в області підвищених (до $+45 \pm 5$ °C) температур. Деформація при цьому залишається мінімальною.

Таким чином, проведені дослідження та випробування акумуляторів у відповідних режимах дають можливість зробити висновок про перспективність використання нікель-кобальтової шпінелі в електродних матеріалах для хімічних джерел струму. Зниження в позитивній масі кількості углерода (за рахунок введення до неї NiCo_2O_4), що приводить до накопичення карбонатів в електроліті в процесі роботи акумулятора та скороченню строку його служби, дозволяє поліпшити експлуатаційні характеристики акумулятора, в тому числі розширити його робочий температурний діапазон та знизити деформацію. Тим самим можна забезпечити збільшення ресурсу роботи цієї модифікації джерел струму.

Слід зауважити, що розроблений електродний матеріал, що містить в своєму складі нікель-кобальтову шпінель, може бути використованим при розробці будь-якого типу хімічних джерел струму, в яких позитивний електрод сформовано на базі гідрата закису нікеля.

Література

1. Ракитянская О. Ф., Ступищенко Р. Н., Трухтанова Л. В. Свойства электродного материала, содержащего никель-кобальтовую шпинель // Укр. хим. журн. — 1999. — Т. 65, № 7, С. 40 — 45.
2. Шибаева И. Ю., Новаковский А. М., Усков А. А. Об источниках накопления карбонатов в дисковых аккумуляторах в условиях повышенных температур // Сб. Работ по ХИТ. — Ленинград. — 1981, С. 19 — 22.
3. Ракитянская О. Ф., Ступищенко Р. Н., Трухтанова Л. В., Гаркун В. К. Обеспечение экологической чистоты технологического процесса при синтезе никель-кобальтовой шпинели // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1999. — № 2, С. 43 — 46.
4. Ракитянська О. Ф., Ступищенко Р. Н., Трухтанова Л. В. Вплив підвищеної температури на характеристики електродного матеріалу з NiCo_2O_4 // Вопросы химии и химической технологии. — 1999 — № 1, С. 279 — 280.
5. Ракитянская О. Ф., Ступищенко Р. Н., Трухтанова Л. В. Зависимость электропроводности электродного материала с NiCo_2O_4 от её дисперсности. // Тезисы докладов 19 конференции стран СНГ “Дисперсные системы” — Одесса, — 2000. — С. 155 — 156.

О. Ф. Ракитянская, Ф. В. Макордей, Р. Н. Ступищенко, Л. В. Трухтанова

Одесский национальный университет, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов.

МАЛОГАБАРИТНЫЙ ДИСКОВЫЙ Ni-Cd АККУМУЛЯТОР НОВОГО ТИПА

Резюме

В разработанном аккумуляторе использован новый электродный материал, содержащий никель-кобальтовую шпинель. Аккумулятор с этим материалом характеризуется высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с известными аналогами. Удельная энергия увеличена на 30%. Удельная материалоемкость аккумулятора снижена на 25—30%. Материал может быть предложен для создания новых модификаций

Малогабаритний дисковий Ni-Cd акумулятор нового типу

разного типа щелочных аккумуляторов, в которых положительный электрод сформирован на основе гидрата закиси никеля.

Ключевые слова: аккумулятор, электрод, шпинель, емкость, деформация.

O. F. Rakityanskaja, F. V. Makordey, R. M. Stupichenko, L. V. Truchtanova
Odessa national university, Research Laboratory of Voltage Supplies.

SMALL SIZE DISK NICKEL-CADMIUM ACCUMULATOR OF NEW TYPE

Summary

In accumulator new electrode material containing Ni/Co spinel is used. This accumulator with this electrode material shows high specification in comparison with known analogizes. Specific energy of accumulator is increased 30% specific consumption of material is reduced 25-30%. Developed electrode material may be used for new modification of any alcaline type accumulators, where positive electrode is formed on the base of hydrate nickel oxide.

Key words: accumulator, electrode, spinel, capasity, deformation.

УДК 665.58.002.33(088.8)

Т. И. Давиденко

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра фармацевтической химии

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ 2,4,4'-ТРИХЛОР-2'- ОКСИДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА (ТРИКЛОЗАНА)

Предложен модифицированный способ синтеза триклозана путем диазотирования и последующего гидролиза 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифенилового эфира с использованием хлорорганических растворителей, в частности, хлороформа. С выходом 57—58%, чистотой 95-97% получена укрупненная партия триклозана для проверки антимикробной активности в составе отечественных шампуней на основе молочной сыворотки. Показано соответствие шампуней с триклозаном требованиям ГФ XI.

Ключевые слова: Триклозан, антимикробная активность, стабильность, отечественные шампуни.

Триклозан (2,4,4'-трихлор-2'-оксидифениловый эфир) является активным антимикробным препаратом, у которого не обнаружено токсичных, мутагенных и канцерогенных свойств [1,2]. В связи с этим, за рубежом он широко используется в составе моющих и косметических средств (например, мыло "Сейфгард", дезодоранты, шампуни, лекарственное средство Ауробин), для обработки поверхности полимерных материалов (стойкость к плесени), для придания антисептических свойств волокнам, отдельным элементам одежды, медицинским материалам [3].

По прогнозам зарубежных публикаций его производство может увеличиться в 2000-2005 г. вдвое, что стимулирует продолжение исследований триклозана в составе новых рецептур антимикробного, противовоспалительного и антималярийного назначения.

Подтвержденная потребность в триклозане на Украине составляет 5-6 т в год. Поэтому организация производства триклозана позволила бы повысить качество и конкурентоспособность отечественного производства, увеличить гарантированный срок хранения косметических изделий, расширить ассортимент выпускаемой продукции, эффективно проводить дезинфекцию.

В связи с этим, целью данной работы явилась разработка модифицированного способа синтеза триклозана и проверка его в составе отечественных шампуней.

Материалы и методы исследования

Синтез 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифенилового эфира проводили следующим образом: к 500 г азотной кислоты ($d = 1,5$) добавляли в течение 15 мин 100 г п-дихлорбензола. Массу перемешивали 15 мин, выливали в воду и прибавляли к смеси 88 г 2,4-дихлорфенола, 37 г едкого кали и 1-2 см³ воды. Массу нагревали

Синтез, изучение стабильности и антимикробной активности триклозана

2 часа при 160-170°, охлаждали, встряхивали с разбавленным раствором щелочи и выделяли соответствующее нитросоединение, которое восстанавливали железными стружками в смеси воды и уксусной кислоты при 200° и получали 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифениловый эфир, выход 90%.

Методика синтеза 2,4,4'-трихлор-2'-оксидифенилового эфира состояла в следующем: смесь 200 г 100%-ной нитрозилсерной кислоты и 1560 г концентрированной серной кислоты прибавляли за 2 часа при 40-45° к 381 г 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифенилового эфира. Массу перемешивали 3 часа при 20°, прибавляли при охлаждении 450 см³ воды (при этом температура поднималась до 70°) и затем 800 см³ о-дихлорбензола. Массу кипятили при 165° и выделяли 2,4,4'-трихлор-2'-оксидифениловый эфир (триклозан). Для этого смесь 540 г 98%-ной серной кислоты и 636 г нитрозилсерной кислоты нагревали до 55° и медленно добавляли 577 г 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифенилового эфира. Реакционную массу выдерживали на холода 17 часов, при перемешивании добавляли 250 см³ воды и нагревали до 55-60°, затем всю массу в течение 3 часов добавляли к смеси 272 г серной кислоты и 80 см³ воды, нагретой до 150-160°. Продолжали нагревать при 60° до получения отрицательной пробы на диазосоединение. Затем при температуре 50-60° к массе добавляли 0,6-0,7 дм³ хлороформа, охлаждали и смесь перемешивали. Фазы разделяли, получали водный и органический слой. К органической фазе добавляли 2 дм³ воды и 135 г 50% водного раствора едкого натра, перемешивали, фильтровали и отделяли 120 г 2,4,8-трихлордibenзофурана. pH водного слоя доводили до 9,5 едким натром, получали 549 г технического продукта, из которого после перегонки выделили 359 г (62% выход) триклозана с содержанием основного вещества 98% (т. пл. 60-61°). Найдено, %: С 49,6; Н 2,3; О 11,0; Cl 36,7. Вычислено, %: С 49,7; Н 2,4; О 11,0; Cl 36,8

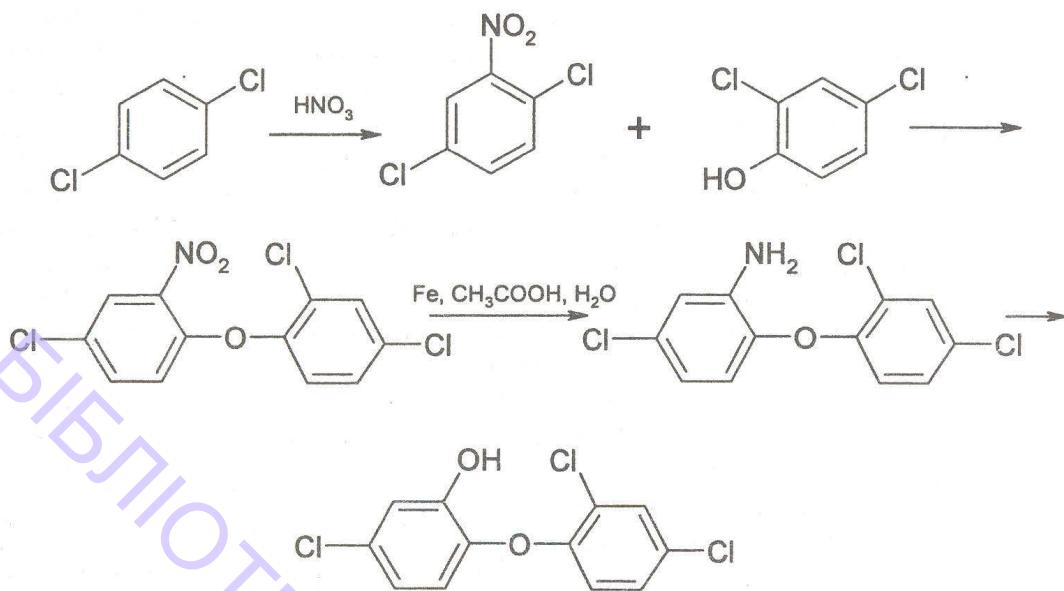
При изучении микробиологической чистоты для каждого косметического средства приготовили пять пробирок с разведением 1:10, используя указанные в [4] среды. В каждую пробирку вносили по 1 см³ взвеси тест-штамма, разведенного 1:1000 стерильным 0,9% раствором хлорида натрия. После инкубации в термостате определяли наличие остаточного антимикробного действия. Микробиологическую чистоту анализировали двуслойным агаровым методом. При этом определяли общее число бактерий и грибов в 1 г препарата и устанавливали отсутствие бактерий семейства Enterobacteriaceae, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus. Определение времени полуразложения триклозана проводили анализируя количество самого триклозана при хранения косметических средств с его использованием при различных температурах.

Результаты и их обсуждение

Известен способ синтеза триклозана, включающий образование 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифенилового эфира с последующим диазотированием его с использованием нитрозилсерной кислоты и гидролизом [5].

Однако, образующийся технический триклозан содержит значительное количество (24-28%) 2,4,8-трихлордibenзофурана, а также 2,4-дихлорфенол, 4-хлорфенол, 2,8-дихлордibenзофуран.

Для получения триклозана, не содержащего указанных примесей, мы предло-



жили использовать хлорсодержащие растворители. Проверили использование в качестве хлорорганических соединений различных растворителей: дихлорбензола, хлористого метиlena, дихлорэтана, четыреххлористого углерода и хлороформа.

Как следует из данных, представленных в таблице 1, большие выходы и чистота целевого продукта наблюдались в случае использования хлороформа.

Таблица 1

Использование хлорорганических растворителей при выделении триклозана

Хлорорганический растворитель	Выход триклозана, %	Чистота триклозана, %
Дихлорбензол	35	83
Хлористый метилен	43	95
Дихлорэтан	40	91
Четыреххлористый углерод	40	90
Хлороформ	62	98

Проверка количества используемого хлороформа (таблица 2) свидетельствовала о целесообразности добавления 0,6-0,7 дм³ хлороформа, т. к. при большем его количестве чистота продукта не увеличивалась, а при меньшем (0,5 дм³) падала до 85%.

Предложенная модифицированная методика diazotирования 2,4,4'-трихлор-2'-аминодифенилового эфира с использованием хлорорганических растворителей, в частности, хлороформа при выделении 2,4,4'-трихлор-2'-оксидифенилового эфира позволяла получить целевой продукт с выходом 60-62% и 96-98% чистотой. По этой методике была проведена укрупненная наработка триклозана, которая полностью подтвердила предложенную методику, получен целевой

Синтез, изучение стабильности и антимикробной активности триклозана

Таблица 2

Использование хлороформа для выделения триклозана

Количество использованного хлороформа, дм ³	Выход триклозана, %	Чистота триклозана, %
0,5	56	85
0,6	60	96
0,7	62	98
0,8	62	98
1,0	62	98

продукт с выходом 57-58% и 95-97% чистотой. В ходе укрупненной наработки были подтверждены все стадии синтеза триклозана.

Ассортимент выпускаемых косметических средств постоянно совершенствуется и обновляется благодаря разработке и промышленному освоению новых видов косметического сырья (катионные, анионные, неионогенные поверхности-активные вещества, природные и синтетические загустители, геле- и структурообразователи, консерванты, отдушки, экстракты пряно-ароматического и лекарственного сырья, незаменимые жирные кислоты, антиоксиданты, биологически активное сырье животного происхождения). В последние годы на Украине намечается стойкая тенденция к использованию в косметологии продукции с высоким содержанием водной фазы (кремы увлажняющие, косметическое молочко, сливки, бальзамы, гели, слабоалкогольные тоники и др.), равно как развивается производство лечебных и лечебно-профилактических средств. Но такие косметические средства являются благоприятной средой для развития микроорганизмов, которые помимо гнойничковых заболеваний кожи и слизистых оболочек вызывают порчу готовой продукции. Используемые в связи с этим консерванты должны иметь широкий спектр антимикробного действия, быть достаточно эффективными при токсикологически безопасных концентрациях и не оказывать влияния на качество препаратов, они не должны инактивироваться другими компонентами рецептуры и материалами упаковки, быть стабильными в течение гарантированного срока хранения. Кроме того, представляет интерес использование таких антимикробных препаратов, которые бы обладали и лечебно-профилактическими свойствами.

Поскольку в каждом конкретном случае выбор консерванта должен быть основан на основе результатов оценки его способности обеспечить сохранность косметических средств в течение гарантийного срока, а в составе отечественных косметических средств триклозан еще не применялся мы рассмотрели антимикробную активность и стабильность триклозана в составе шампуней на основе молочной сыворотки (разработанных и выпускаемых НИИ Химпроект). Кроме триклозана проверяли антимикробную активность бензойной кислоты, нипагина (метилового эфира параоксибензойной кислоты), нипазола (пропилового эфира параоксибензойной кислоты) и бронопола. При проверке стабильности контролировалось содержание триклозана. Полагали возможным ароматическое гидроксилирование триклозана в составе косметических средств и расщеп-

ление эфирной связи, в результате которого возможно образование 2,4-дихлорфенола и 4-хлоркатехина. Микробиологическую чистоту контролировали согласно [4] через 2 и 6 месяцев после приготовления косметических средств.

Проверка времени полуразложения триклозана в составе шампуней показала стабильность консерванта в течение 6 месяцев при температуре 40°C для всех проверенных концентраций. При температуре 20-30 °C все образцы были стабильны в течение года (таблица 3) Хранение же указанных косметических средств в течение 2-х лет при температуре 5-6°C приводило лишь к 10% разложению триклозана с образованием гидроксилированных производных и 2,4-дихлорфенола, что было подтверждено методом газо-жидкостной хроматографии с использованием стандартных образцов указанных соединений.

Таблица 3

Время полуразложения триклозана в составе шампуней на основе молочной сыворотки

Температура, °C	0,01% триклозана	0,05% триклозана	0,1% триклозана
20-25	>1 года	>1 года	>1 года
30	>1 года	>1 года	>1 года
40	>7 мес.	>7 мес.	>1 года

Полученные экспериментальные данные по проверке антимикробной активности триклозана в составе шампуней на основе молочной сыворотки, свидетельствуют, что во всех образцах в течение 2 и 6 месяцев отсутствуют бактерии для всех рассмотренных концентраций триклозана (0,01-0,1%), что обеспечивает более низкий уровень микробной обсемененности по сравнению как с бензойной кислотой, так и смесью нипагина и нипазола и даже бронополом в течение всего срока наблюдения. Следует также отметить, что используемые концентрации триклозана существенно ниже, чем для всех рассмотренных в аналогичных условиях консервантов. Полученные результаты подтвердили данные о широком спектре антибактериальной активности триклозана, механизм действия которого заключается в нарушении в его присутствии деятельности цитоплазматической оболочки и утечки клеточных компонентов низкомолекулярной массы. Благодаря неспецифичности этого механизма адаптации к триклозану не наблюдается.

Сравнение полученных данных с нормами, рекомендованными ассоциацией косметических и парфюмерных средств США (не больше 1000 микроорганизмов в 1 г образца), свидетельствует о том, что все рассмотренные образцы шампуней, в которые были добавлены триклозан, соответствуют этим требованиям. Сравнение же с нормами микробиологической чистоты для нестерильных лекарственных средств, рекомендованными ГФ XI (не больше 100 микроорганизмов в 1 г препарата), свидетельствует о том, что этим требованиям также соответствует триклозан, причем в концентрации 0,01% и даже 0,001% [4].

В роли тест-штаммов использовали *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* ATCC 885-653.

Литература

1. Heath R. J., Yu Y. T., Shapiro M. A., Olson E., Rock C. O. Broad spectrum antimicrobial biocides target the FabI component of fatty acid synthesis// *J. Biol. Chem.* — 1998. — V.273, №46. — P.30316-30320.
2. Heath R. J., Rubin J. R., Holland D. R., Zhang E., Snow M. E., Rock C. O. Mechanism of triclosan inhibition of bacterial fatty acid synthesis// *J. Biol. Chem.* — 1999. — V.274, №16. — P.11110-11114.
3. Ayliffe G. A. Surgical scrub and skin disinfection // *Infect Control.* — 1984. — V.5, № 1. — P.23-27.
4. Государственная фармакопея СРСР. — XI изд., доп. — М.: Медицина, 1987. — 193 с.
5. Пат. 3629477 США, кл. 424-340.
6. Halogenated diphenyether-containing compositions and control of pests therewith. Model Ernst, Bindler Jakob. Заявл. 3.04.67. Опубл. 21.12.71.

Т. І. Давиденко

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра фармацевтичної хімії

СИНТЕЗ, ВИВЧЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ТА АНТИМІКРОБНОЇ АКТИВНОСТІ 2,4,4'-ТРИХЛОР-2'-ОКСИФЕНОВОГО ЕФІРУ (ТРИКЛОЗАНА).

Резюме

Запропоновано модифікований метод отримання препарату триклозан шляхом діазотування та наступного гідролізу 2,4,4'-трихлор-2'-амінодифенілового ефіру з використанням хлорорганічних розчинників, а саме, хлороформу. З виходом 57-58 % і чистотою 95-98 % отримана укрупнена партія триклозану для перевірки антимікробної активності у складі вітчизняних шампунем молочної сироватки. Показані відповідність шампунем з триклозаном до вимог ГФ XI.

Ключові слова: Триклозан, антимікробна активність, стабільність, вітчизняні шампуні

T.I. Davidenko

Odessa national university of I.I. Mechnikov (Department of the pharmaceutical chemistry)

THE SYNTHESIS AND STUDY OF STABILITY AND THE ANTIMICROBIAL ACTIVITYTY OF 2,4,4'-TRICHLORO-2'-HYDROXYPHENYL ETHER (TRICLOSAN)

Summary

The modified method of triclosan preparation obtaining by the diazotation and the further hydrolysis of 2,4,4r-trichloro-2r-amino-diphenyl ester with usage of chloroorganic solvents, especially, chloroform, is proposed. The pilot scaled lot of preparation with a yайд of 57-58 % and purity was obtained for its account in microbial activity, being as a component of home-made shampoos, based on the milk rerum. The accordance of shampoo, containing triclosan to the requirement of SF XI is shown.

Key words: Triclosan, the antimicrobial activityty, the stability, home-made shampoos

УДК 615.218.3

И. И. Романовская, Т. И. Давиденко

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра фармацевтической химии

ИММОБИЛИЗАЦИЯ АЛЛЕРГЕНОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Рассмотрено включение аллергенов белка куриного яйца и домашней пыли в растворы гидрофильных полимеров и гранулы поливинилкапролактама, получены включенные в пленки поливинилового спирта аллергены с высоким связыванием белка и фенола (до 98,2% и 80,9%, соответственно). Показана перспективность использования полимерных пленок с включенным аллергеном для специфической иммунотерапии аллергического ринита.

Ключевые слова: иммобилизация, аллергены, полимерные носители.

Увеличение частоты аллергических заболеваний вызывает необходимость не только расширения номенклатуры лечебных и диагностических форм аллергенов, но и разработку их новых форм и способов введения, поскольку применяемые на практике водно-солевые растворы аллергенов нестабильны и требуют постановки больными большого числа инъекций.

К настоящему времени для стабилизации и пролонгирования неинфекционных аллергенов, имеющих по последним данным гликопротеидную природу, рассмотрены различные методы иммобилизации, включая сорбцию на гидроксида алюминия и фосфате кальция [1,2], кусочках сахара-рафинада [2], 1-тиrozине [3], ковалентное связывание с полимерными носителями (полиэтиленгликолем, поливиниловым спиртом, поливинилпирролидоном), обработанными глутаровым альдегидом и хлористым циануром [1, 4, 5].

Поскольку в ряде случаев не удалось достичь существенной стабилизации препаратов, а применяемые методы зачастую достаточно сложны и дорогостоящи, целью настоящей работы явилось изучение иммобилизации пищевых и пылевых аллергенов включением в растворы, пленки, гранулы синтетических полимеров.

Материалы и методы исследования

В работе использовали представленные Винницким МП “Иммунолог” коммерческие препараты пищевого аллергена — аллергена белка куриного яйца (АБКЯ) и бытового аллергена — аллергена домашней пыли (АДП) в жидкой форме, стандартизованные по белковому азоту (PNU /см³) с добавлением ~ 0,4% фенола в качестве стабилизатора.

Содержание белка в препаратах аллергенов определяли по методу Брадфорда [6]. К пробам аллергенов в объеме 1 см³ прибавляли 4 см³ основного реагента, взбалтывали и через 10 мин фотометрировали при 595 нм. Основной реагент готовили следующим образом: 50 мг Кумасси G-250 растворяли в 62,5 см³ этано-

ла, вводили 125 см³ H₃PO₄ и разбавляли дистиллированной водой до 1 дм³. Для построения калибровочной кривой в качестве стандарта использовали бычий сывороточный альбумин.

Фенол определяли согласно [7], для чего к пробе (1 см³), содержащей 1,69—28 мг фенола, прибавляли 1 см³ раствора NH₄OH и 0,3 см³ 0,2%-ного раствора 4-аминоантипирина, перемешивали и непосредственно перед фотометрированием прибавляли 1 см³ 0,2%-ного раствора красной кровяной соли K₃[Fe CN]₆, перемешивали и фотометрировали при 510 нм.

Иммобилизацию АБКЯ и АДП осуществляли включением в 10%-ные растворы гидрофильных полимеров: поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленоксида-400 (ПЭО-400), полиэтиленгликолей с молекулярными массами 13000-15000, 40000, (ПЭГ- 13000-15000, ПЭГ-40000), поливинилпирролидона (ПВП).

На основе 10% и 20% ПВС согласно разработанной методике получили пленки с включенными аллергенами.

При включении аллергенов в поливинилкапролактам к 1 см³ аллергена медленно по каплям при встряхивании прибавляли 1 см³ 10%-ного раствора ПВК при температуре 40°C, затем 10 мин инкубировали, отфильтровывали и быстро промывали образовавшиеся гранулы раствором 0,01 М Na-фосфатного буфера, pH 7,2. Связывание белка и фенола определяли по разности его содержания в исходном препарате и надосадочной жидкости (НОЖ) после включения его в ПВК.

Результаты и их обсуждение

Применение гидрофильных полимеров: поливинилового спирта, полиэтиленоксида, полиэтиленгликолей, поливинилпирролидона для иммобилизации аллергенов обусловлено их стабилизирующим эффектом [8], низкой токсичностью, невысокой стоимостью.

При включении АБКЯ в растворы полимеров отмечено высокое связывание белка практически во всех исследуемых полимерах (81,7% — 100%), в растворе ПЭГ оно составило 50,1% от исходного (табл.1).

Таблица 1

Включение аллергена белка куриного яйца в растворы гидрофильных полимеров*

Полимер, 10%-ный раствор	Содержание белка		Содержание фенола	
	Мкг/см ³ , M ± m	% от исходного	Мг/см ³ , M ± m	% от исходного
ПВС	45,70 ± 2,71	81,7	2,92 ± 0,05	97,6
ПЭО	51,10 ± 3,00	91,4	2,87 ± 0,01	95,0
ПЭГ 13000-15000	55,38 ± 0,92	100,0	2,86 ± 0,15	94,7
ПЭГ 40000	28,00 ± 1,33	50,1	2,80 ± 0,13	92,7
ПВП	48,03 ± 2,45	85,9	2,88 ± 0,11	95,4

* Исходное содержание белка составляло 55,90 ± 3,35 мкг/см³,

Исходное содержание фенола составляло 3,02 ± 0,10 мг/см³,

P < 0,001

Содержание фенола в препаратах аллергена в полимерах практически не отличалось от исходного (92,7% — 96,7%).

Через полгода содержание белка в растворе ПЭО составило 77,8%, ПЭГ (13000-15000)- 80,3%, ПВП — 62,5%, ПВС — 59,1%, ПЭГ (40000) — 15,1% от максимального, соответственно, содержание фенола в препаратах на протяжении 3-х месячного хранения практически не отличалось от исходного (табл. 2).

Включение АБКЯ и АДП в пленки 10%-ного и 20%-ного растворов ПВС привело к высокому связыванию как белка (95,6%, 68,5% и 98,2%, 70,6%, соответственно), так и фенола: соответственно 81,5%, 52,1% и 56,3%, 50,8% (таблица 3).

Через полгода хранения в обоих препаратах аллергенов отметили снижение содержание белка и фенола на ~10% и ~15%, соответственно.

При включении АБКЯ, в гранулы ПВК связывание как белка, так и фенола было достаточно высоким, составляя в обоих случаях ~88% (табл.4).

Включение АБКЯ в гранулы ПВК

№ п/п	Содержание белка, мкг/см ³			Содержание фенола, мг/см ³		
	Исходное	В НОЖ после включения	% связывания	Исходное	В НОЖ после включения	% связывания
1.	487,2	57,2	88,2	3,43	0,42	87,5
2.	487,2	68,4	85,9	3,43	0,35	86,9
3.	487,2	65,6	86,6	3,43	0,40	88,3

Определение белка в самом препарате не удалось даже при 18-часовой инкубации его в буфере. Для растворения гранул добавляли 0,2 М раствор NaOH, однако после добавления реагтива Брадфорда образовывались хлопья голубого, быстро темнеющего осадка, затрудняющего определение белка.

Учитывая преимущества пленки с включенным аллергеном при эндоназальном способе введения: возможность регулирования концентрации вводимого аллергена, пролонгированность действия, стабильность, в Одесском и Винницком медицинских университетах осуществлена их проверка на добровольцах-больных аллергическим ринитом.

При изучении времени выхода АДП из полимерной пленки нами показано его максимальное высвобождение через 30 мин.

При проведении эндоназальной провокационной аллергической пробы у больных круглогодичным аллергическим ринитом с использованием пленки поливинилового спирта с включенным аллергеном домашней пыли, клинические проявления аллергического ринита появлялись к 5—15 мин, достигая максимального проявления к 20-30 мин.

На 40 больных изучена эффективность специфической иммунотерапии аллергического ринита эндоназальным введением пленок с включенным аллергеном [9]. Показано, что терапия пленочными формами аллергенов привела к исчезновению симптомов аллергического ринита у 29 больных, выраженность основных симптомов уменьшилась у 8-ми пациентов, у 3-х пациентов отметили незначительное улучшение состояния.

Иммобилизация аллергенов на полимерных носителях

Таблица 2

Сохранение белка и фенола в АБКЯ, включенном в растворы гидрофильных полимеров

Полимер	БЕЛОК			ФЕНОЛ		
	0 сут, МКГ/см ³ *	1 мес, % от исходного	3 мес, % от исходного	0 сут, МГ/см ³ *	1 мес, % от исходного	3 мес, % от исходного
ПВС	45,7 ± 2,7	95,7	76,0	59,1	2,92 ± 0,05	100,7
ПЭО-400	51,1 ± 3,0	100,0	100,0	77,8	2,87 ± 0,01	100,0
ПЭГ-13000 - 15000	55,4 ± 0,9	100,0	88,4	80,3	2,86 ± 0,15	98,3
ПЭГ-40000	28,0 ± 1,3	43,4	30,0	15,1	2,80 ± 0,13	97,1
ПВП	48,0 ± 2,5	100,0	95,4	62,5	2,88 ± 0,09	98,5

* М ± м, Р < 0,001

Таблица 3

Включение аллергенов в пленки поливинилового спирта

Аллерген	[ПВС] %	Содержание белка			Содержание фенола		
		Исходное мкг/г* носителя	В иммобилизованном препарате мкг/г* носителя	Исходное мг/г* носителя	В иммобилизованном препарате мг/г*	% от исходн. носителя	Через 6 мес., % от исходн.
АБКЯ	10	1618 ± 36	1546 ± 100	95,6	75,7	10,3 ± 0,1	8,4 ± 0,3
	20	1135 ± 88	776 ± 20	68,5	57,1	6,7 ± 0,1	3,5 ± 0,2
АДП	10	1609 ± 75	1580 ± 69	98,2	78,0	10,3 ± 0,2	5,9 ± 0,1
	20	1020 ± 95	720 ± 59	70,6	60,3	6,6 ± 0,3	3,4 ± 0,1

P < 0,001

Таким образом, рассмотрено включение аллергенов белка куриного яйца и домашней пыли в растворы гидрофильных полимеров, в гранулы поливинил-капролактама, получены включенные в пленки поливинилового спирта АБКЯ и АДП с высоким связыванием белка и фенола, показана перспективность эндо-назального введения пленок с включенным аллергеном для специфической иммунотерапии аллергического ринита.

Литература

1. Фрадкин В. А. Диагностические и лечебные аллергены. — М: Медицина, 1990. — 260 с.
2. Передкова Е. В., Медуницин Н. В., Порошина Ю. А. и др. Пероральный метод специфической иммунотерапии // Иммунология. — 1986. — № 6. — С. 49-51.
3. Blainey A. D., Phillips M. J., Olivier S. et al. Hypersensitisation with a tyrosine adsorbed extract of Dermatophagoides pteronissimus in adults with perennial rhinitis // Allergy. — 1984. — V.39, № 7. — P. 521-528.
4. Гущин И. С., Войтенко В. Г., Свиридов Б. Д. и др. Полифункциональная молекула: конъюгат синтетического полииона — иммуностимулятора с аллергеном и ингибитором аллергической активации тучных клеток // Иммунология. — 1988. — № 6. — С. 53-57.
5. Хаитов Р. М., Федосеева В. Н., Некрасов А. В. и др. О снижениях анафилактогенных свойствах аллергена, конъюгированного с синтетическим полимером // Иммунология. — 1996. — № 6. — С. 40- 42.
6. Якубке Х. Д. Аминокислоты, пептиды, белки. — М.: Наука, 1985. — С. 335-356.
7. Коренман И. М. Фотометрический анализ — методы определения органических соединений. — М.: Наука, 1983. — 358 с.
8. Давиденко Т. И., Романовская И. И., Чуманова М. А. и др. Литическая активность иммобилизованной стерилазы (литического ферментного комплекса Streptomyces recifensis var. lyticus) // Хим. — фарм. журн. — 2001. — Т.35, №10. — с.14-17.
9. Заболотний Д. І., Пухлик Б. М., Нестерчук В. І. Стан та перспективи розробки та впровадження нових препаратів для спеціфічної діагностики і лікування алергічних захворювань // Тези доповідей II Національного з'їзду фармакологів України. — Дніпропетровськ, 2001. — с. 88-89.

Романовська І. І., Давиденко Т. І.

Одеській національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра фармацевтичної хімії

ІММОБІЛІЗАЦІЯ АЛЕРГЕНІВ НА ПОЛІМЕРНИХ НОСІЯХ

Резюме

Розглянуто включення алергенів білка курячого яйця та домашнього пилу у розчини гідрофільних полімерів та гранули полівінілкапролактаму; отримані включені у плівки полівінілового спирту алергени з високим зв'язуванням білка та фенолу: до 98,2% та 80,0%, відповідно.

Показана перспективність використання плівок із включеним алергеном для спеціфічної іммунотерапії алергійного рініту.

Ключові слова: іммобілізація, алергени, полімерні носії.

Иммобилизация аллергенов на полимерных носителях

Romanovskaya I. I., Davidenko T. I.

IMMOBILIZATION OF THE ALLERGENS ON THE POLYMER CARRIERS.

Summary

The entrapment of eggs-white and domestic dust-allergenes in solutions of hydrophilic polymers and also in granules of polyvinyl caprolactame was studied; there were obtained polyvinyl-alcohol films with a high level of protein yield: up to 98,2% and 80,9%, respectively.

The prospect films, containing the entrapped allergenes application, for the specific immunotherapy of the allergic rinitis is shown.

Key words: immobilization, allergen, polymer carrier

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА ОНУ імені І. І. МЕЧНИКОВА

УДК 541.64:547.538.141

I. M. Кириченко, П. О. Іванченко, В. С. Головачов, Ю. К. Епімахов

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(кафедра загальної хімії та полімерів)

ДОСЛІЖЕННЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МАРГАНЦЮ (ІІ) ТА КОБАЛЬТУ (ІІІ) ЯК ІНІЦІАТОРІВ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ

Проведено вивчення кінетичних закономірностей перебігу полімеризації метилметакрилату та стиролу в емульсіях, стабілізованих катіонним (етонієм) та аніонним (додецилсульфатом натрію) ПАР. В якості ініціатора були використані ацетилацетонати кобальту (ІІІ) та марганцю (ІІ). Визначено характер впливу концентрації емульгатора, ініціатора та температури на швидкість процесу. Встановлено, що у системі “етоній – ацетилацетонат марганцю (ІІ)” може перебігати з досить високою швидкістю полімеризація стиролу.

Ключові слова: ацетилацетонати, полімеризація, емульсія, ініціатор.

Відомо, що триацетилацетонат марганцю (ІІ) може виступати як ефективний ініціатор полімеризації стиролу та метилметакрилату в емульсіях, стабілізованих аніонними [1], неіонними [2] та катіонними [3] ПАР. Вивчення особливостей полімеризації в цих системах показало, що природа емульгатора, яка визначає топохімію процеса, значною мірою впливає на кінетику перебігу полімеризації.

Отримані результати дозволили дійти висновку, що процес зародження та зростання полімерних молекул зосереджений у зоні адсорбційних шарів.

Видавалось перспективним розширити коло ацетилацетонатів переходів металів, які б могли бути використані як ініціатори процесу емульсійної полімеризації стиролу та метилметакрилату.

Експериментальна частина.

Матеріали і методи дослідження

Очищення стиролу і метилметакрилату (далі — MMA) проводилось згідно з стандартними методиками [4]. Діацетилацетонат марганцю (ІІ) (далі — ДАК) було отримано зневоджуванням $Mn(C_5H_8O_2)_2$ марки “Ч” у роторному випарнику при 343 К та подальшою перекристалізацією з метанольного розчину. У проведених дослідженнях були використані катіонний ПАР – етоній та аніонний – додецилсульфат натрію (ДСН). Співвідношення фаз мономер: вода у всіх експериментах дорівнювало 1: 9. Вивчення кінетики полімеризації проводилось дилатометричним методом. Розрахунок швидкості полімерізаційного процесу здійснювався на підставі кінетичних кривих $S = f(t)$ [3], а визначення порядку реакції полімерізації за емульгатором та ініціатором проводилось на підставі побудови логарифмічних анаморфоз $\ln V = f(\ln C)$.

Аналіз результатів дослідження

Отримані експериментальні дані показують, що полімеризація ММА в емульсіях, стабілізованих використаними ПАР, дозволяє досягати високих ступенів перетворення мономеру в полімер в присутності як ДАК, так і триацетилацетонату кобальта (ІІІ) (далі – ТАК). Як свідчать дані, наведені в табл. 1, швидкість полімеризації, ініційованої цими атетилацетонатами, досягає величин, близьких до швидкості емульсійної полімеризації MMA, що перебігає в присутності триацетилацетонату марганцю (ІІІ) [3]. Відзначимо також, що полімеризація характеризується більшою швидкістю в присутності ДАМ незалежно від природи використаного емульгатора. В той же час, при застосуванні того ж самого ініціатора в однакових умовах полімеризація перебігає з більшою швидкістю в емульсіях, стабілізованих етонієм (Табл. 1).

Таблиця 1

Швидкість полімеризації MMA в присутності ТАК і ДАМ
($T = 333\text{ K}$, $C_{\text{ем.}} = 0,01\text{ моль/л}$)

Емульгатор	Ініціатор	$C_{\text{ин.}}$, моль/л	$V_n * 10^3$ моль/л \cdot хв
ДСН	ТАК	0,01	3,2
		0,02	4,2
		0,05	6,4
Етоній	ТАК	0,01	4,7
		0,02	6,3
		0,05	16,0
ДСН	ДАМ	0,01	5,3
		0,02	8,1
		0,05	12,0
Етоній	ДАМ	0,01	6,4
		0,02	10,0
		0,05	19,1

Дослідження впливу концентрації емульгатора на швидкість полімеризації MMA проводилось при сталій концентрації ініціатора в системі, що дорівнювала 0,01 моль/л, та при температурі 333 К. Отримані дані наведені в табл. 2. Вони свідчать про те, що зростання концентрації емульгатора в інтервалі 0,0025 – 0,01 моль/л супроводжується зростанням швидкості процесу для всіх використаних ініціаторів та емульгаторів (табл. 2).

Дослідження впливу температури перебігу полімеризаційного процесу на його швидкість проводилось при еквімолекулярних концентраціях ініціатора та емульгатора, що дорівнювали 0,01 моль/л. Таблиця 3 містить результати цього дослідження (табл. 3.). Наведені дані підтверджують зроблений нами раніше висновок про те, що при однаковій температурі швидкість полімеризації, що перебігає в емульсіях, стабілізованих етонієм, завжди вище. В той же час, з цих даних випливає, що при однакових умовах реалізації полімеризаційного процесу його

Таблиця 2

Вплив концентрації емульгатора на швидкість емульсійної полімеризації MMA

Ініціатор	Емульгатор	Сем., моль/л	$V_n * 10^3$ моль/л* хв
ТАК	ДСН	0,0025	1,4
		0,005	1,7
		0,01	3,2
	Етоній	0,0025	2,5
		0,005	3,6
		0,01	4,7
ДАМ	ДСН	0,0025	1,4
		0,005	2,0
		0,01	5,3
	Етоній	0,0025	2,9
		0,005	4,6
		0,01	6,4

Таблиця 3

Вплив температури на швидкість емульсійної полімеризації MMA

Емульгатор	Ініціатор	T, К	$V_n * 10^3$ моль/л* хв
ДСН	ТАК	313	1,0
		323	1,2
		333	3,2
	ДАМ	313	2,5
		323	4,6
		333	6,8
Етоній	ТАК	313	2,8
		323	5,4
		333	7,3
	ДАМ	313	3,6
		323	12,0
		333	21,0

швидкість вище в разі використання ацетилацетоната марганцю (ІІ) порівняно з використанням ацетилацетонату кобальта (ІІІ).

Експериментальні дані, наведені в табл. 1 та 2, дозволили визначити порядок реакції полімеризації за емульгатором та ініціатором, що були використані. В залежності від природи системи “емульгатор — ініціатор” порядок за ініціатором знаходився в межах 0,45 – 0,60, тоді як порядок за емульгатором у всіх випадках дорівнював 0,8. Це свідчить про перебіг полімеризації в зоні адсорбційних шарів та про можливість участі емульгатора у процесі ініціювання.

Полімеризація в емульсії

Спроба використати досліджені ацетилацетонати для полімеризації стиролу виявила можливість проведення процесу лише в присутності ДАМ та етонію, а наведені в табл. 4 результати свідчать про його перебіг з досить великою швидкістю при температурах 20 – 60 °C (табл. 4).

Таблиця 4

**Вплив температури на швидкість полімеризації стиролу в емульсії, стабілізованої
етонієм, в присутності ДАМ
($C_{ДАМ} = 0,05$ моль/л, $C_{ет.} = 0,01$ моль/л)**

T, K	293	303	313	323	333
$V_p * 10^3$, моль/л [*] хв	0,8	2,2	3,2	4,9	6,1

Висновки

Таким чином, проведенні дослідження показали можливість використання ацетилацетонатів кобальта (ІІ) та марганцю (ІІ) в якості ефективних ініціаторів полімерізації метилметакрилату в емульсіях, стабілізованих катіонними або аніонними ПАР.

Визначено, що система “етоній – ДАМ” може бути використана для проведення емульсійної полімеризації стиролу при відносно низькій температурі пе-ребігу процесу.

Література

1. Al“sadik Al“musrati, I. N. Kirichenko, and P. A. Ivanchenko, Polymerization of Methyl Metacrylate Initiated by Manganese tris (3-acetylacetone) in Emulsions Stabilized with Anionic Surfactants // Polymer Science. – 1994. Ser. B. – Vol. 36, №8, P. 1158 – 1160.
2. Al“sadik Al“musrati, I. N. Kirichenko, and P. A. Ivanchenko, Styrene and Methyl Metacrylate Polymerization Initiated by Manganese (ІІІ) tris (acetylacetone) in Tween – Stabilized Emulsions / / Polymer Science. – Ser. B. – Vol. 37, №5, P. 213 – 216.
3. Кириченко I. M., Іванченко П. О., Епімахов Ю. К. Особливості полімеризації метилметакрилату в емульсіях, стабілізованих катіонними ПАР, в присутності триацетилацетонату марганцю // Вісник Одеського Державного університету. – 1998. — № 2, С. 27 – 30.
4. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико – химические методы исследования — К., 1987. – 159 с.

И. Н. Кириченко, П. А. Иванченко, В. С. Головачев, Ю. К. Эпимахов
Кафедра общей химии и полимеров

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МАРГАНЦА (ІІ) И КОБАЛЬТА (ІІІ) КАК ИНИЦИАТОРОВ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Резюме

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированная ацетилацетонатом марганца (ІІ) и кобальта (ІІІ) в эмульсиях, стабилизованных ПАВ различной природы в интервале температур 313—333 К. Сделан вывод относительно возможности проведения эмульсионной полимеризации стирола в системе “этоний –ацетилацетонат марганца (ІІ)” и изучены кинетические особенности этого процесса.

**I. N. Kirichenko, P. A. Ivanchenko, B. C. Golovachov, and U. K. Epimahov
STUDY OF MANGANESE (II) AND COBALTE (III) ACETYLACETONATES
AS INITIATORS OF POLYMERIZATION OF UNSATURATED
HYDROCARBONS IN EMULSIONS**

Summary

The kinetics of methyl metacrylate polymerization initiated by manganese (II) and cobalte (III) acetylacetones in emulsions stabilized by sodium dodecylsulfate or etonyl was studied in the range of 293 – 333 K.

Conclusions were made concerning the topochemical characterizations of emulsion polymerization.

Possibility of the polymerization of styrene initiated by manganese (II) – acetylacetone in emulsions was shown.

Key words: acetylacetones, polymerization, emulsion, initiator

УДК 615.1.015.154

Кравченко И. А., Овчаренко Н. В., Кириченко И. Н., Ларионов В. Б.,
Александрова А. И.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
(Кафедра фармацевтической химии)

ВЛИЯНИЕ ЛИПОФИЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗДИАЗЕПИНА НА ИХ ФАРМАКОДИНАМИКУ ПРИ ТРАНСДЕРМАЛЬНОМ ВВЕДЕНИИ

В работе исследовано влияние липофильности производных 1,4-бенздиазепина на скорость и величину оказываемого ими противосудорожного действия (по антагонизму с коразолом) при трансдермальном введении. Показано, что величина липофильности исследуемого препарата предопределяет основные пути его проникновения через кожу; установлено, что 3-оксифеназепам, обладая оптимальным значением липофильности, проникает через кожу быстрее, чем феназепам и клоназепам.

Ключевые слова: производные 1,4-бенздиазепина, липофильность, противосудорожное действие, феназепам, клоназепам.

Центральной проблемой медицинской химии является связь между структурой и активностью молекулы лекарственного вещества. В основе количественного описания связи структура-активность лежит использовании таких характерных физических констант веществ, как значение липофильности ($\log P$), стерические константы Тафта, константы Гамметта, величины молекулярной рефракции и др. На этой основе можно конструировать модели биологически активных веществ и предсказывать их фармакологический эффект. Использование количественной связи структура-активность позволяет с достаточно большой степенью вероятности предсказать наличие или отсутствие физиологической активности в ряду исследуемых препаратов [1-3].

Одним из доступных в экспериментальном отношении методов является определение липофильности исследуемых препаратов.

Липофильность является фундаментальным свойством биологической молекулы. С ростом липофильности биологически активных веществ происходит их накопление в жировых тканях организма, уменьшается растворимость в воде, увеличивается скорость проникновения вещества через кожу и увеличивается степень связывания их с белками плазмы [4 - 8].

Задачей нашего исследования было изучение связи между липофильностью производных 1,4-бенздиазепина и динамикой их противосудорожного действия при трансдермальном введении.

Экспериментальная часть. Материалы и методы

Животные

Беспородные мыши-самцы (20-25 г) были получены из вивария Одесского ме-

дицинского университета. Животные содержались при $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ при 12 часовом световом режиме и имели свободный доступ к стандартной пище и воде.

Реактивы

Феназепам был синтезирован по стандартной методике [9, 10] в отделе биологически активных веществ Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины.

Поливиниловый спирт ($M = 70000-100000$) производства "Sigma".

1,2-пропиленгликоль и Тритон X-100 производства Merk KGaA (Германия).

Определение коэффициента распределения октанол-вода

Раствор исследуемого вещества в буферном растворе ($\text{pH} = 7,4$), насыщенном н-октанолом (10 мл) и 0,5 мл н-октанола, насыщенного фосфатным буфером, помещают в емкость объемом 25 мл с тщательно пришлифованной пробкой и интенсивно перемешивают на аппарате для встряхивания в течении 2 часов при температуре $18 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Стабилизация температуры с указанной точностью достигалась в воздушном термостате. Затем содержимое емкости тщательно центрифугировали в течении 10 мин при 8000 об/мин, предварительно удалив основное количество органического слоя (предварительное удаление органического слоя обеспечивает лучшее разделение фаз). Отделив водный слой, определяют его оптическую плотность в области 200-300 нм, соответствующей максимуму поглощения препаратов бенздиазепинового ряда. Коэффициент распределения (отношение концентраций вещества в двух фазах) определяли по формуле:

$$P = \lg K = \lg (D_6 - D_{\text{бұф}}) V_{\text{бұф}} / D_{\text{бұф}} V_{\text{окт}}$$

где D_6 – оптическая плотность раствора до распределения;

$D_{\text{бұф}}$ – оптическая плотность раствора после распределения;

$V_{\text{окт}}$ – объем октанола, используемый для экстракции, мл;

K – константа распределения вещества в системе октанол-фосфатный буфер.

Определение минимальных доз судорожного агента, вызывающих развитие клонических судорог (ДКТС) и тонической экстензии (ДТЭ) у контрольных и опытных животных.

Противосудорожный эффект препарата определяли по антагонизму с противосудорожным агентом конкурентного действия – коразолом (1,2 - пентилен-тетразолом). Белым беспородным мышам-самцам апплицировали гидрогелевую трансдермальную систему, содержащую производные 1,4-бенздиазепина на выбранные участки спины между лопатками. Животных помещали в условия свободного доступа к пище и воде, и исключающие груминг. Через определенные промежутки времени (0,25-48 часов) внутривенно в хвостовую вену вводили 1% раствор коразола. Определяли минимальную дозу судорожного агента, вызывающего развитие клонических судорог (ДКТС) и тонической экстензии (ДТЭ) у контрольных и опытных животных.

Обсуждение результатов

Классической системой для определения липофильности является система октанол-вода. Для получения наиболее точных данных, которые можно было бы экстраполировать на живые организмы, определение липофильности следует проводить в условиях, приближенным к физиологическим. Одним из наиболее легко контролируемых и важным в физиологическом отношении является величина рН.

Коэффициент распределения определяли экстракцией водных растворов веществ октанолом [1].

Одним из показателей фармакологической активности транквилизаторов – производных 1,4-бенздиазепина является их способность устранять проявления судорожного действия коразола - блокатора ГАМК-ergicических рецепторов [8].

Скорость наступления противосудорожного эффекта коррелирует со скоростью проникновения транквилизатора через кожный покров и поступления в системный кровоток. Динамику противосудорожного действия изучали для препаратов, для которых предварительно была определена липофильность ($\log P$). Это феназепам, 3-гидроксифеназепам и клоназепам. Значения липофильности изменялись от 3,037 у феназепама до 1,71 у клоназепама.

Препараты в зависимости от степени липофильности расположились в следующем порядке:

Феназепам (3,04) > 3-гидроксифеназепам (2,071) > клоназепам (1,71).

Изучение противосудорожного действия этих препаратов в составе ТТС показало, что значение липофильности оказывает существенное влияние на скорость достижения противосудорожного эффекта. Так, для феназепама достовер-

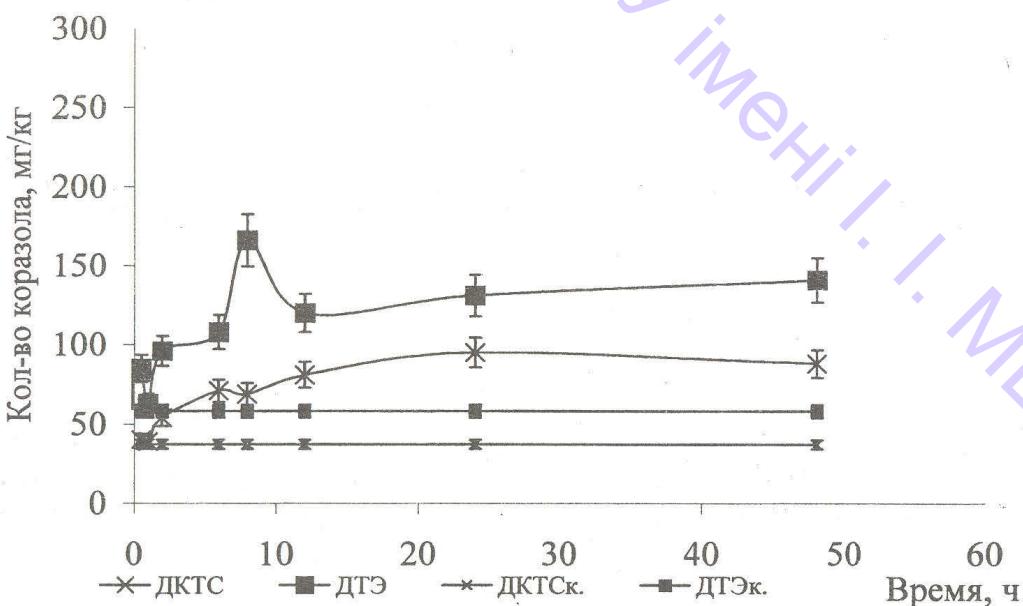


Рисунок 1. Противосудорожный эффект феназепама (по антагонизму с коразолом) при его трансдермальном введении ($0,4 \text{ мг}/\text{см}^2$).

ный противосудорожный эффект отмечался только через 3 часа после аппликации (рис.1). Достаточно длительное время достижения эффекта, возможно, объясняется тем, что преимущественным путем проникновения препарата в первые часы являются сальные железы. С уменьшением липофильности препараты приобретают способность проникать помимо сальных желез, также через потовые железы и трансцеллюлярным путем.

Достижение максимума эффекта при использовании феназепама наблюдается около 8 часов после аппликации, после чего противосудорожный эффект, обусловливаемый проникшим феназепамом, достигает максимального (стационарного) уровня, наблюдавшегося в течение 72 часов.

С течением времени регистрируемый противосудорожный эффект феназепама оставался на стационарном уровне, что связано, по видимому, с постоянным выделением лекарственного вещества из кожного депо, пополняемое из матрицы ТТС.

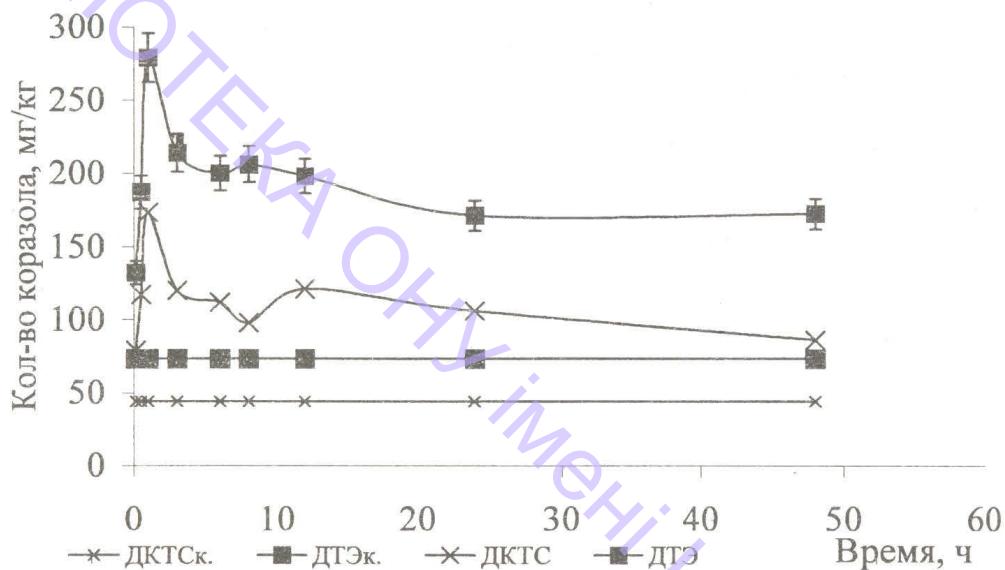


Рисунок 2. Противосудорожный эффект 3-гидроксифеназепама (по антагонизму с коразолом) при его трансдермальном введении ($0,4 \text{ мг}/\text{см}^2$).

Обладая высоким значением липофильности, феназепам также медленно выводится из организма, благодаря накоплению в жировой ткани.

Рис. 2 отражает динамику противосудорожного действия 3-гидроксифеназепама в составе трансдермальной системы. Его значение липофильности значительно ниже, чем у феназепама (2,071). Эта величина коэффициента распределения является наиболее оптимальной для проникновения через кожу [8]. Из представленных данных видно, что проникновение препарата через кожный барьер происходит уже в первые часы после аппликации. В течение 48 часов определяемый противосудорожный эффект 3-гидроксифеназепама оставался на стационарном уровне, что связано с постоянной скоростью поступления его в организм. Обладая оптимальным соотношением липофильности, 3-гидроксифеназе-

Влияние липофильности лекарств на их фармакодинамику

пам обеспечивает стабильный противосудорожный эффект, достаточно легко проникая через роговой слой эпидермиса и используя для своего проникновения все возможные пути введения.

Быстрое достижение противосудорожного эффекта и продолжительность его действия, возможно, объясняется более низким значением липофильности (по сравнению с феназепамом), благодаря чему происходит достаточно быстрое проникновение препарата через кожный покров.

Клоназепам (рис.3), обладая наиболее низким значением липофильности ($\log P = 1.71$) из изученных соединений, преимущественно проникает через протоки потовых желёз и волосяных фолликул. Это является причиной относительно низкой (по сравнению с 3-гидроксифеназепамом) скорости его поступления в

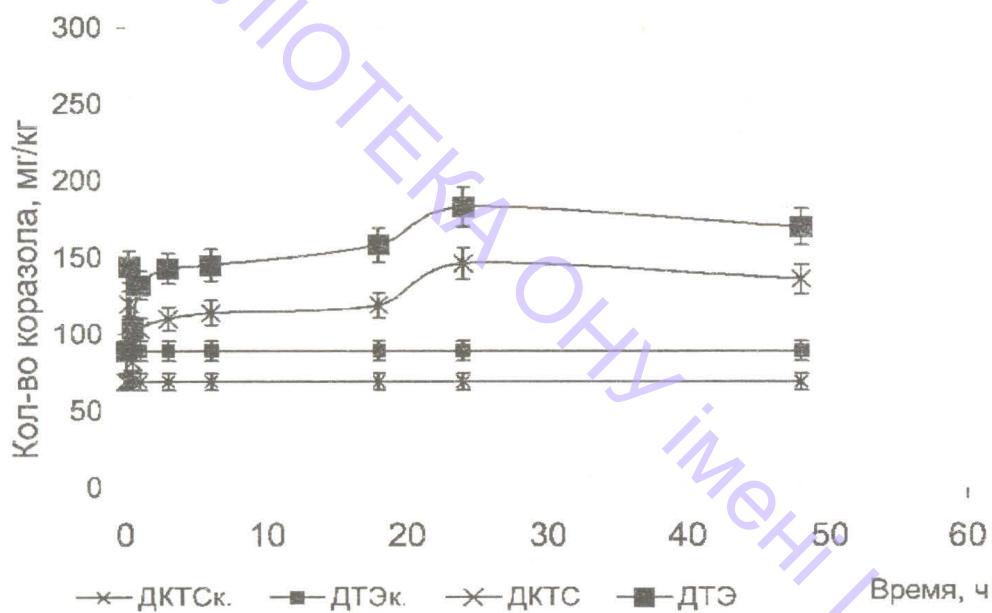


Рисунок 3. Противосудорожный эффект клоназепама (по антагонизму с коразолом) при его трансдермальном введении ($0,4 \text{ мг}/\text{см}^2$).

организм при трансдермальном введении, и, как следствие, уменьшением развития регистрируемого противосудорожного эффекта.

Таким образом, изучение фармакологического действия некоторых производных 1,4-бенздиазепина в составе трансдермальной формы показало, что значение липофильности исследуемых препаратов является одним из факторов, влияющим на величину регистрируемого противосудорожного эффекта (по антагонизму с коразолом) и длительность действия исследуемых препаратов (при их трансдермальном применении).

Литература

1. Arup K., Ghose, Gordon M. Crippen. Atomic physicochemical parameters for three-dimensional – structure – directed quantitative structure – activity relationships. – 2 Modeling dispersive and hydrophobic interactions. // J. Inf. Comp. Sci. — 1987 — v. 27 № 21. P. 130-135.
2. Смульский С.П. Исследование возможностей прогнозирования фармакологической активности транквилизаторов производных 1,4 – бенздиазепин-2-она. // Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. — /Одесса, 1981. 230 с.
3. Vollmer U., Muler B. W., Wilfert B., Peters T. An improved model for studies on transdermal absorption in-vivo in rats. //J. Pharm. Pharmacol. 1993. — v. 45, № 4. — P. 242 – 245.
4. Kitagawa S., Li H., Sato S. Skin permeation of parabens in excised guinea pig dorsal skin, its modification by penetration enhancer and their relationship with n-octanol/water partition coefficients. // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). — 1997. — v. 45, № 8. — P. 1354-1357.
5. Hatch C., Dunn W. J. Linear relationship between lipophilic character and biological activity of drugs. // J. Pharm. Sci. — 1978. — v. 61, № 1. — P. 1-19.
6. Canty A. S., Moors P. W., Deacon G. B. Octanol – water partition coefficients as a model system for assessing antidotes for methylmercury poisoning, and for studying mercurials with medicinal applications. // J. Inorg Biochem. — 1984. — v. 22, № 1. — P. 394-404.
7. Gui R. H., J. Hadgraft. Percutaneous penetration enhancement: physicochemical considerations and implication for prodrug design. //Chem. Pharm. Bull (Tokyo). — 1998. — v. 34, № 6. — P. 1354 – 1357.
8. Potts R.O., Guy R.H., Mechanisms of transdermal drug delivery. // J. Pharm. Sci. 1997, — № 7, P. 263-270.
9. С.А. Андронати, Г.Я. Авруцкий, А.В. Богатский и др. — Феназепам: Наук. Думка, – 1982. — 288 с.
10. Зиньковский В.Г. Биокинетика и структура новых психотропных препаратов, их предшественников и метаболитов. // Диссертация на соискание учёной степени доктора биологических наук. Одесса, 1994. 560 с.

I.A. Кравченко, Н.В. Овчаренко, І.М. Кіріченко, В.Б. Ларіонов, О.І. Александрова
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова (Кафедра фармацевтичної хімії)

ВПЛИВ ЛІПОФІЛЬНОСТИ ПОХІДНИХ 1,4-БЕНЗДІАЗЕПІНУ НА ЇХ ФАРМАКОДІНАМИКУ ПРИ ТРАНСДЕРМАЛЬНОМУ ВВЕДЕННІ.

Резюме.

Робота присвячена вивченю впливу ліпофільноти похідних 1,4-бенздіазепіну (феназепаму, 3-гідроксіфеназепаму та клоназепаму) на швидкість їх проникнення (яка визначається по фармакологічній (протисудомній) дії) через шкіру мишей при трансдермальному введенні. Встановлено, що 3-гідроксіфеназепам, маючи оптимальне значення ліпофільноті, проникає через шкіру швидше, ніж феназепам та клоназепам, застосовуючи для свого проникнення усі чрезшкірні шляхи проникнення.

Ключові слова: похідні 1,4-бенздіазепіну, ліпофільність, протисудомна дія, феназепам, клоназепам.

Влияние липофильности лекарств на их фармакодинамику

I.A. Kravchenko, N.V. Ovcharenko, I.N. Kirichenko, V.B. Larionov, A.I. Aleksandrova

Odessa national university of I.I. Mechnikov (Department of the pharmaceutical chemistry)

THE INFLUENCE OF THE LIPOPHILICITY OF THE 1,4-BENZDIAZEPINE DERIVATIVES ON THEIR PHARMACODYNAMICS AFTER TRANSDERMAL ADMINISTRATION.

Summary

This work studies the influence of the lipophilicity of the 1,4-benzdiazepine derivatives (phenazepam, 3-hydroxyphenazepam and clonazepam) on their permeability rate (determined on the base of the pharmacological effect – anticonvulsant action) through the mice skin when used transdermally. It is found that 3-hydroxyphenazepam, possessing the optimal lipophilicity value, permeates through the skin faster than phenazepam and clonazepam, using all transdermal routers for its penetration.

Key words: 1,4-benzdiazepine derivatives, lipophilicity, anticonvulsive action, phenazepam, clonazepam

УДК 546.224-31:547.23

С. В. Курандо, В.І. Нікітін

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

СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З БЕНЗИЛАМИНАМИ

Взаємодією сірчистого ангідриду з бензиламінами в середовищі бензолу, синтезовані і виділені в індивідуальному стані дрібнокристалічні адукти, склад і властивості яких вивчені методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії.

Ключові слова: діоксид сірки, бензиламін, адукти, термоліз, комплексоутворення.

Раніше [1] нами було встановлено, що при перепусканні сірчистих газів через бензольні розчини деяких амінів утворюються кристалічні адукти. Продовженням даних досліджень, з'явилося вивчення комплексоутворення SO_2 з бензил-, дібензил- і трибензиламінами, з метою дослідження впливу заступника C_6H_5 на склад і властивості сполук, що утворюються, і можливості застосування даних алкіламінів, як сорбентів для уловлювання SO_2 .

Експериментальна частина

Синтез продуктів взаємодії та гідросульфітів, синтезованих для порівняння і підтвердження відсутності утворення продуктів гідролізу, проводили згідно методики [1]. Бензол був абсолютнований по [2]. Вихідні аміни двічі перекристалізовували з бензольних розчинів і сушили за постійною температурою, а зміст вологи контролювали по методу Фішера [3].

Склад синтезованих сполук ідентифікували на вміст азоту і сірки [3]. ІЧ-спектри поглинання амінів і адуктів знімали на спектрофотометрі фірми “Перкін-Ельмер-577” в діапазоні 200-4000 cm^{-1} (методики приготування препаратів з використанням в якості іммерсійного середовища вазелінового масла і пресуванням таблеток з бромідом калію). З метою нівелювання впливу міжмолекулярної асоціації амінів за допомогою водневих зв’язків, на положення і характер полос валентних коливань NH_2 -групи, для реєстрації спектрів зразків амінів використовували розбавлені розчини їх в CCl_4 . Термогравіграми знімали на деріватографі Q-1000 в інтервалі температур 20-500°C. Еталоном був оксид алюмінію, чутливість ДТА 1/10 і ДТГ-1/10 максимальної чутливості.

Результати та їх обговорення

Проведене дослідження показало, що при взаємодії оксида сірки (IV) з бензиламіном, дібензиламіном і трибензиламіном в бензольних розчинах при моляр-

Взаємодія SO_2 з бензиламінами

ному співвідношенні SO_2 : амін = 1:6, утворюються дрібнокристалічні осадки, складу SO_2 : амін = 1:1, що підтверджується даними хімічного аналізу (табл. 1). Причому, збільшення часу пропускання діоксиду сірки в насыщений розчин аміну в розчиннику, значно підвищує вихід кінцевого продукту. Експериментально знайдено вміст елементів в сульфітах азотовмісних основ, склад яких описується формулою $(AmH)_2SO_3$, добре узгодяється з теоретично розрахованими, що вик-

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Знайдено, %			Обчислено, %		
	C	N	S	C	N	S
$SO_2 \cdot NH_2CH_2C_6H_5$	49,00	8,26	18,59	49,11	8,18	18,73
$SO_2 \cdot NH(CH_2C_6H_5)_2$	64,50	5,45	12,41	64,34	5,36	12,27
$SO_2 \cdot N(CH_2C_6H_5)_3$	71,88	3,76	9,21	71,77	3,99	9,12
$[C_6H_5CH_2NH_3]_2SO_3^*$	56,87	9,59	16,01	56,72	9,45	16,19

*Дана сполука приведена в якості прикладу.

лючає гідроліз адуктів і підтверджує індивідуальність отриманих сполук, які не описані раніше.

Зв'язок між хімічними і спектральними характеристиками речовин дозволяє отримувати важливі відомості про реакційну здатність сполук без застосування громіздкого експерименту. У цьому плані було проведено дослідження ІЧ спектрів адуктів оксиду сірки (ІУ) з бензиламінами. Спектри адуктів (табл.2) різко відрізняються від спектрів вихідних реагентів. Так, при розгляді спектрів вільних первинних бензиламінів і області спектрів продуктів взаємодії, що відноситься до коливань ліганду, спостерігається послідовна закономірність: поглинання валентних коливань аміногрупи в спектрі бензиламіна ідентифікується у вигляді двох полос при 3395 і 3330 cm^{-1} , які відносяться до асиметричних і симетричних валентних коливань групи NH_2 . Комплексоутворення приводить до зниження частот аміногрупи, збурених координаційною взаємодією $v_s(NH_2)$ на 70 cm^{-1} і $v_{as}(NH_2)$ на 95 cm^{-1} , так як зміщується електронна густина на атомі азоту. Таким чином, результуючим впливом донорно-акцепторної взаємодії на зв'язок між атомами азоту і водню є її послаблення. Нарівні з послабленням зв'язку $N-H$,

Таблиця 2

Характеристичні частоти (cm^{-1}) і силові постійні $N-H$ зв'язку ($K \cdot 10^{-5}$, дін/см) для бензиламіну і його комплексу з діоксидом сірки

Сполука	$v_{as}(NH_2)$	Δv_{as}	$v_s(NH_2)$	Δv_s	$\delta(NH)$	K_{N-H}	ΔK_{N-H}
$C_6H_5CH_2NH_2$	3395	-	3330	-	1590	6,26	-
$SO_2 \cdot C_6H_5CH_2NH_2$	3330	95	3260	70	1620	5,96	0,30

*Розрахунок силових постійних (K) зв'язку $N-H$ для амінів і адуктів було проведено за методом Ліннета, з використанням розрахункової формулі [4]:

$$K_{N-H} \cdot 10^{-5} = 2.769 \cdot 10^{-2} (v_{as}^2 + v_s^2), \text{ дін/см.}$$

донорно-акцепторна взаємодія спричиняє за собою зменшення валентного кута $\theta(\text{H}-\text{N}-\text{H})$ і, як наслідок, зменшення різниці частот ($v_{as} - v_s$) NH_2 .

Переходячи до координаційних сполук оксиду сірки з дібензиламіном, можна зазначити, що низькочастотне зміщення $v(\text{NH})$, яке пов'язане із зменшенням електронної густини на атомі азоту при координації аміну, становить 70–90 cm^{-1} , тобто трохи нижче, ніж для первинного аміну. Причиною цього факту, очевидно, можна вважати зниження нуклеофільноти вторинного аміну, внаслідок накопичення бензильних радикалів, які володіють негативним індуктивним ефектом. Одним з критеріїв оцінки перерозподілу електронної густини на атомі азоту і міцності комплексу — є низькочастотне зміщення полос валентних коливань зв'язку C-N, послабленого координацією. У спектрах вихідних амінів ідентифіковані полоси поглинання в області 1095 cm^{-1} для первинного, 1120 cm^{-1} для вторинного і 1245 cm^{-1} для третинного амінів, як полоси валентних коливань C-N зв'язку (табл.3). Комплексоутворення, супроводжується найбільшою величиною зрушенні $v(\text{CN})$ на 46 cm^{-1} у спектрах адуктів первинного аміну і найменшу 30 cm^{-1} для третинного, що пов'язано з одночасним впливом стеричних і індукційних ефектів. Аналіз частот валентних коливань N-H зв'язку в ІЧ спектрах солей показав, що кислотно-основна взаємодія завершується перенесенням протонів сірчистої кислоти до атома азоту аміну. Також, в спектрах синтезованих сульфітів в

Таблиця 3
Деякі характеристичні частоти (cm^{-1}) в ІЧ спектрах вторинного і третинного амінів та їх комплексів з оксидом сірки (IV)

Сполука	$v(\text{NH})$	$v(\text{CN})$
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3350	1120
$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3250	1086
$\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-	1245
$\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-	1212
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3]_2\text{SO}_3^*$	3260, 3210	1090

*Дана сполука приведена в якості прикладу.

області 980 cm^{-1} , 920 cm^{-1} , 635 cm^{-1} і 470 cm^{-1} з'являються полоси середньої інтенсивності з чітко вираженими максимумами, що відносяться до валентних і деформаційних коливань сульфіту-іона.

Про характер взаємодії партнерів в системі оксид сірки амін можна судити по зміні частот валентних коливань зв'язку S-O.

ІЧ спектр оксиду сірки (IV) в бензолі містить полоси поглинання при 1145 і 1337 cm^{-1} [5], які відносяться до симетричного (v_s) і асиметричного (v_{as}) коливань молекули SO_2 . Низькочастотне зміщення даних полос при комплексоутворенні дозволяє кваліфікувати участь оксиду сірки (IV) в міжмолекулярній взаємодії, як електронноакцептора. Частоти деформаційних коливань молекули SO_2 збільшуються при цьому на 17—27 cm^{-1} . Зважаючи на порівняно невеликі величини зміщення частот v_s , v_{as} , $\delta(\text{SO}_2)$ можна укласти, що утворення координаційного зв'язку між атомом сірки в SO_2 і донорним атомом азоту в аміні практично не впливає на зміну геометрії оксиду сірки (IV). Зіставлення змін значень $v_{as}(\text{SO}_2)$

Взаємодія SO_2 з бензиламінами

зі зміщенням частот валентних коливань $\nu_{as}(NH_2)$ і $\nu_s(NH_2)$, а також зі зменшеннями силових постійних зв'язку N-H показує закономірний характер їх залежності.

Проведене термогравіметричне дослідження (табл. 4) показало, що термічне розкладання діоксиду сірки з бензиламінами характеризується двома ендоефектами. Перший відповідає розкладу адукту із виділенням SO_2 у газову фазу, та

Таблиця 4

**Результати термогравіметричного дослідження вихідних амінів
і їх адуктів з діоксидом сірки**

Сполука	1 ендоефект t_o-t_m , °C	Зменшення маси, %	2 ендоефект t_o-t_m , °C	Зменшення маси, %
$NH_2CH_2C_6H_5$	180-190	98	-	-
$SO_2 \cdot NH_2CH_2C_6H_5$	80-100	34	170-195	95
$NH(CH_2C_6H_5)_2$	270-280	96	-	-
$SO_2 \cdot NH(CH_2C_6H_5)_2$	70-100	23	260-285	99
$N(CH_2C_6H_5)_3$	85-100	плавл.	365-385	-
$SO_2 \cdot N(CH_2C_6H_5)_3$	55-95	18	350-380	99

утворенням рідкого аміну, а другий супроводжується повною втратою маси і відповідає кипінню бензиламінів.

Висновки

1. Виділені та ідентифіковані адукти оксида сірки (IV) з бензиламінами, які не описані раніше. Склад та індивідуальність цих сполук встановлено методом елементного аналізу. Показано, що дослідженні аміни незалежно від співвідношення вихідних реагентів утворюють з діоксидом сірки адукти складу $SO_2 \cdot$: амін = 1:1.
2. Методом ІЧ спектроскопії доведено утворення донорно-акцепторного зв'язку сірка-азот в отриманих сполуках, на підставі чого останні віднесені до комплексів молекулярного типу.
3. За даними термогравіметричного аналізу встановлені схеми термолізу синтезованих сполук.

Література

1. Эннан А. А., Курандо С. В. Аддукты оксида серы (VI) с анилином и его производными. // Ж. неорган. хим. 1994. – Т. 39. — № 4. С. 579—581.
2. Вайсбергер А., Проскауер Э., Руддик Дж. и др. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. — М.: Изд. иностр. лит. 1958. 390 с.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия. 1975. 224 с.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ. 1963. 590с.
5. Гурьянова Е. Н., Исаева Е. С., Шифрина Р. Р. и др. Координационные свойства диоксида серы. //Общ. химия. 1981. — Т.51. — № 7. С. 1639.

С. В. Курандо, В. И. Никитин

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

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ
ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С БЕНЗИЛАМИНАМИ.**

Резюме

Взаимодействием сернистого ангидрида с бензиламинами в среде абсолютированного бензола, синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии мелкокристаллические аддукты, состав и свойства, которых изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Ключевые слова: диоксид серы, бензиламин, аддукты, термолиз, комплексообразование

S. V. Kurando, V. I. Nikitin

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

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON THE PRODUCTS
OF THE INTERACTION OF SULFUR DIOXIDE WITH BENZYLAMINES**

Summary

Fine crystalline adducts have been synthesized and isolated in individual state by interaction of sulfur dioxide with benzylamines in absolute benzene medium. Their composition and properties have been studied by means of elemental analysis, IR spectra and thermogravimetical analysis.

Keywords: sulfur dioxide, benzylamine, adduct, complex formation, thermolysis

УДК 543.8

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

НАУКОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ ПУБЛІКАЦІЙ З МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ АМІНІВ

Приведені результати наукометричного аналізу електронного банку даних, який містить понад 1000 рефератів і окремих статей, надрукованих за останні 25 років. Вивчена динаміка розвитку методів визначення амінів в об'єктах навколошнього середовища та життєдіяльності людини. Наведені рекомендації щодо ефективного пошуку та використання методів у залежності від об'єкту аналізу та природи амінів.

Ключові слова: аміни, методи, публікації, визначення, наукометрія.

Аміни – поширений клас органічних сполук, які використовують в медицині, у різних галузях промисловості, містяться в продуктах харчування, а також присутні в середовищі де мешкає людина [1,2]. Аміни відносяться до приоритетних забруднювачів навколошнього середовища тому їх своєчасне виявлення є однією з болючих проблем охорони природних ресурсів. Враховуючи канцерогенні властивості деяких сполук цього класу, завдання охорони здоров'я людини є суттєвим [3].

Різноманіття об'єктів аналізу, постійне змінювання їх якісного та кількісного складу, обумовлює необхідність розробки нових методів щодо визначення амінів. Крім того, арсенал існуючих методів настільки великий, що пошук найбільш ефективних з них для вирішення конкретних завдань є трудомістким процесом.

Навести відносний лад у даній проблемі, а також виявити деякі закономірності в застосуванні тих чи інших методів визначення амінів неможливо без ретельного дослідження наукової інформації за тривалий проміжок часу. Надійним інструментом для цього може послужити наукометричний аналіз [4,5]. Ретельний аналіз публікацій дозволяє, за допомогою статистичних методів наукометрії (зокрема методу підрахунку кількості публікацій [6,7]), порівняти такі дані як, наприклад, основні параметри аналітичних методик (вміст визначаємого компоненту, швидкість та похибка визначення), оцінити ступінь розвитку методів аналізу, а також динаміку та ефективність їх застосування.

Дана робота присвячена наукометричному дослідженняю публікацій щодо методів визначення амінів різної природи в об'єктах навколошнього середовища та життєдіяльності людини.

Результати та їх обговорення

На основі інформації з Реферативного журналу "Хімія" та профільних періодичних видань за період з 1974 по 1999 роки було створено банк даних з методів визначення амінів різної природи в об'єктах навколошнього середовища

та життєдіяльності людини. Загалом знайдено понад 3,5 тис. рефератів, з яких, після ретельного вивчення їх вмісту, було відібрано біля 1 тис. публікацій та утворено картотеку. В бібліографічних картках було позначено відомості про природу визначених амінів (аліфатичні або ароматичні; первинні, вторинні або третинні; моно-, ди- або поліаміни, біоаміни), про методи визначення (назва методу, пряме або непряме визначення, тощо), про межу виявлення, про тип публікації (стаття, тези, патент або авторське свідоцтво), про мову оригіналу, а також вихідні дані про публікацію (рік, том, номер випуску, код реферату). Ці відомості з'явилися основою для відтворювання електронного банку, дані з якого обробляли із застосуванням можливостей стандартної програми "Microsoft Access". За структурою цей банк даних складається з трьох розділів: таблиці (1), запити (2) та форми (3).

1. Таблиці містять усі позначені нами відомості відповідно конкретної публікації.

2. Запити було сформульовано з застосуванням наукометричного методу підрахунку кількості публікацій (КП) – вимірювачем є число публікацій наукових робіт.

3. Форми – це графікі, гістограми та діаграми, за допомогою яких користувач бажає показати результати аналізу бази даних на основі таблиць або відповідного запиту.

Загальну кількість публікацій за всіма методами визначення амінів наведено на рис. 1. Як бачимо, максимум публікацій припадає на період з 1980 по 1991 рр., у якому середнє значення знаходиться в межах 40–50 публікацій на рік. В окремі роки спостерігається зрост до 60–65 публікацій. Зростання КП після 1980 року можливо пояснити актуальністю визначення амінів у вивчених об'єктах аналізу, а також посиленням ролі хроматографічних методів. Зниження КП після

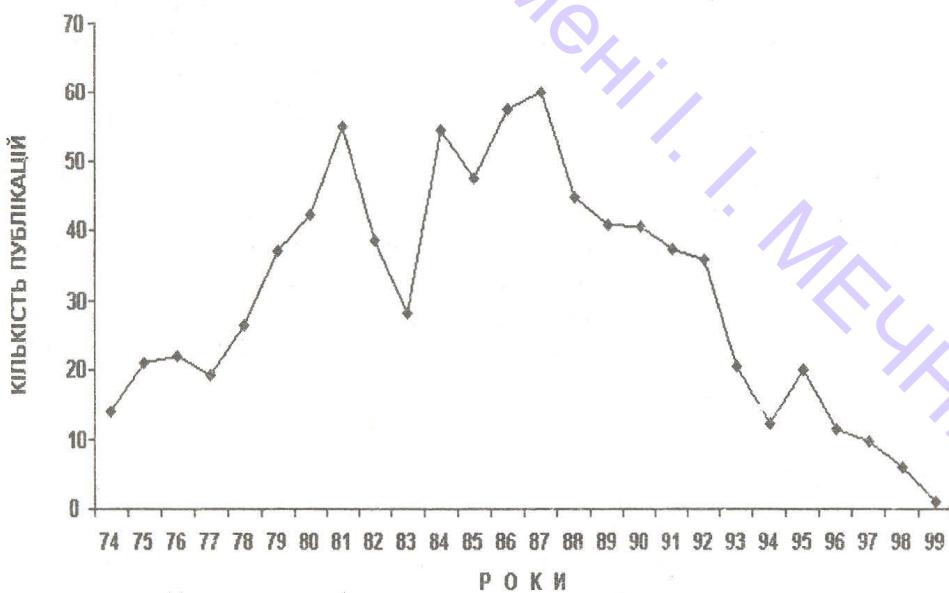


Рис. 1. Зміна КП з методів визначення амінів за період з 1974 по 1999 роки

1991 року імовірно пов'язано з рішенням на цей час основних проблем визначення амінів та відсутністю нових ідей та розробок.

З кривої, яка наведена на рис. 2 видно, що в початковий період накопичення даних подвоєння КП відбувалося за 2-3 роки, але кількість публікацій залишалась невеликою, що притаманно для початкового етапу вирішення проблеми. Потім КП зросло, але період подвоєння зрос до 5-7 років, що є класичним варіантом для стадії розгорнутих досліджень з визначеної проблеми. В подальшому зрост КП з асимптою перетворюється в логістичну криву, яка переходить в плато, починаючи з 1992-94 рр.

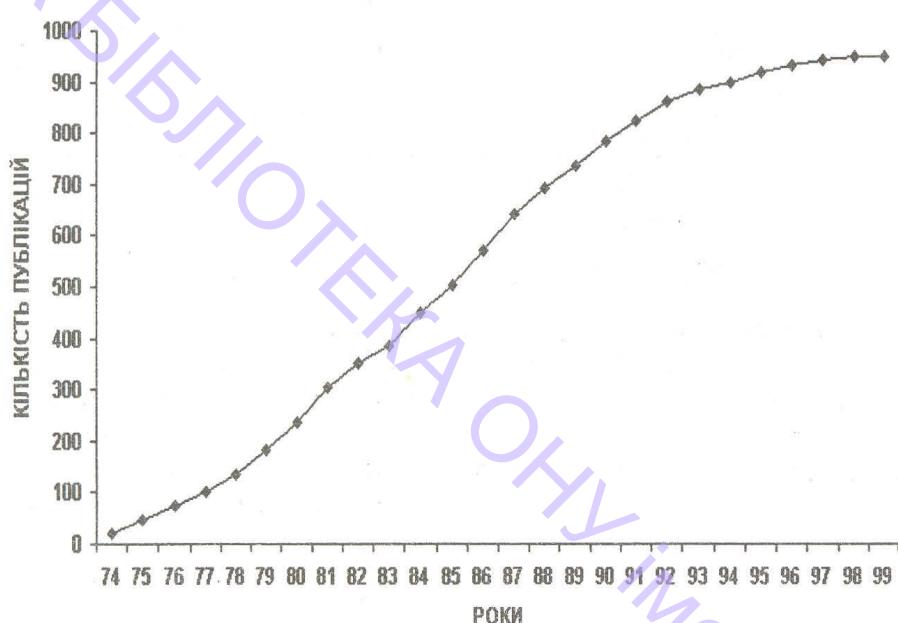


Рис. 2. Накопичення КП з методів визначення амінів за період з 1974 по 1999 роки

За природою амінів КП розподіляється наступним чином: 30% публікацій припадає на визначення тільки ароматичних амінів, 35% — тільки аліфатичних, та ще в 5% публікацій повідомляється про визначення їх сумішей; 21% публікацій припадає на первинні, 15% на вторинні та 13% на третинні аміні. Біля 45% публікацій містять інформацію про визначення полі-, 10% — ді- та 20% — моноамінів. В 17% публікацій повідомляється про визначення біогенних амінів, але в 5% відомості про природу визначаемих амінів відсутні. Таким чином даний аналіз підтверджує значну зацікавленість дослідників до цієї проблеми.

Дані про розподілення КП з визначення амінів у різних об'єктах (всього 26), які об'єднані нами в 6 груп, наведено в табл.1.

Добре видно, що основними об'єктами аналізу є продукти харчування, біоматеріали, води різної природи (понад половину публікацій відноситься до аналізу стічних вод) і повітря. Необхідно відзначити низьку КП щодо об'єктів на вколишнього середовища, які містять публікації з аналізу ґрунтів, гірських порід

і мулів. Наведені об'єкти аналізу є складними за хімічним вмістом. Невипадково, що понад половини загальної КП присвячено вирішенню питань розділення суміші амінів або відокремлення амінів від основи. Приблизно 20% і 13% розглянутих публікацій містять інформацію про одночасне кількісне визначення та ідентифікацію амінів після їх попереднього розділення, відповідно. Таким чином, отримані дані свідчать про те, що дослідники переважно займаються аналізом тих об'єктів, які важливі для вирішення проблем життєдіяльності людини.

Таблиця 1

Розподілення КП з методів визначення амінів в різних об'єктах

№ п/п	ОБ'ЄКТИ	КП, %
1.	Повітря (повітря промислової зони)	15 (5)
2.	Води (стічні води)	17 (9)
3.	Продукти харчування	21
4.	Біоматеріали	17
5.	Лікарські препарати	7
6.	Навколишнє середовище	6

Для визначення амінів використовували різні методи; дані про деякі з них наведені в табл.2 і 3. Приблизно 70% публікацій присвячено 11 варіантам хроматографічного методу, серед яких необхідно відокремлювати методи високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), газорідинної (ГРХ), газової (ГХ) і тонкошарової (ТШХ) хроматографії. Також треба відзначити застосування гібридних методів: хроматомассспектрометрії, газової та газорідинної хроматографії в поєднуванні з масспектрометрією.

Таблиця 2

Розподіл КП за методами аналізу

МЕТОД	КП	КП, %
Високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)	280	33
Спектрофотометрія (СФМ)	129	15
Газорідинна хроматографія (ГРХ)	102	12
Газова хроматографія (ГХ)	94	11
Тонкошарова хроматографія (ТШХ)	84	10
Потенціометрія (Пот)	32	4
Іонообмінна хроматографія (ІОХ)	28	3
Полярографія (Пол)	21	2,5
Флуориметрія (Флу)	21	2,5
Титриметрія (Тит)	14	1,5

Оптичні методи (всього 8 варіантів) складають біля 20% публікацій, з яких найбільшу важливу роль відіграють фото- та спектрофотометричні методи. З елек-

Наукометричний аналіз публікацій

трохімічних методів застосовуються вольтамперометрія, кулонометрія та потенціометрія. Крім того, зустрічаються приклади використання різних варіантів титриметричного методу.

Таблиця 3

Розподіл КП за методами та об'єктами аналізу

Об'єкти	МЕТОДИ (КП, %)									
	ВЕРХ	ГРХ	ГХ	ІОХ	ТШ	СФМ	ПОЛ	ПОТ	ФЛУ	ТИТ
Продукти харчування	40	10	20	5	10	5	-	-	-	-
Природні води	17	16	15	-	-	23	-	-	5	11
Стічні води	24	11	14	-	-	32	-	-	-	-
Біоматеріали	80	4	2	4	2	3	-	-	-	-
Повітря	20	23	29	5	7	16	-	-	-	-
Лікарські препарати	16	-	-		3	30	13	25	13	-

З даних табл.3 видно, що хроматографічні методи використовують для аналізу об'єктів всіх виділених груп, виключаючи лікарські препарати; біля 80% КП припадає на аналіз біоматеріалів з застосуванням метода ВЕРХ. Інші методи визначення амінів в біоматеріалах практично не використовують.

Навпаки, для аналізу лікарських засобів застосовують фотометрію, флуориметрію, полярографію та потенціометрію. За виключенням біоматеріалів, фотометрія (25—30% КП) рівномірно розподіляється для аналізу інших груп об'єктів. З отриманих даних з'ясовується, що для визначення амінів у водах різної природи поряд з хроматографічними (ВЕРХ, ГРХ, ГХ) застосовують фотометричні, титриметричні та амперометричні методи; аналіз зразків повітря цілком закономірно є прерогативою хроматографічних методів. Таким чином, для визначення амінів у водах (у стічних водах також) і лікарських препаратах можна рекомендувати фотометричні методи; для аналізу зразків повітря та продуктів харчування — ГРХ і ГХ, а біоматеріалів безперечно — ВЕРХ.

Величини меж визначення (МВ) амінів є важливими характеристиками, які в зіставленні з гранично допустимою концентрацією (ГДК) дають необхідну інформацію аналітикам для корисного вибору методу визначення в залежності від природи амінів і об'єктів аналізу. Отримані нами дані свідчать про те, що тільки третина публікацій містить дані про МВ. Крім того, одне й теж видання, неговорячи про різні видання, представляють значення МВ у різноманітних одиницях. Тому нами було зроблено порівняння величин МВ та зведення їх значень до однакових одиниць (молей). Завдяки цьому вдалося виявити, що найбільша КП з аналізу біогенних амінів припадає на інтервал 10^{-4} — 10^{-6} моль і 10^{-10} — 10^{-12} моль, а ароматичні та аліфатичні аміни визначають на рівні 10^{-6} — 10^{-7} та 10^{-5} .

10^{-8} моль, відповідно. Фотометричні методи застосовують при вмісті амінів на рівні 10^{-5} - 10^{-7} моль; ТШХ на рівні 10^{-8} - 10^{-10} моль; ГХ — 10^{-7} , 10^{-10} , 10^{-13} моль; ВЕРХ — 10^{-9} - 10^{-13} моль. Нажаль даних про МВ в вивчених публікаціях недостатньо для більш детального дослідження та надання відповідних рекомендацій.

За нашими даними (рис.3) більшість наукових робіт з методів визначення амінів публікується у вигляді журнальних статей. Це зрозуміло тому що в світові інформаційні потоки потрапляють в основному ті матеріали, які є найбільш цінними та значними джерелами наукової інформації. Звісно, що англійська мова є мовою міжнародного спілкування вчених; значна кількість журналів друкує наукові статті англійською мовою, яка є також офіційною мовою різних міжнародних форумів. Тому недивно, що більшість розглянутих публікацій написано англійською мовою (57%). Вдвічі менше робіт надруковано російською мовою (28%). Взагалі, з наших даних, в публікаціях використовано 16 різних мов. На долю 12 інших мов припадає 11% публікацій.

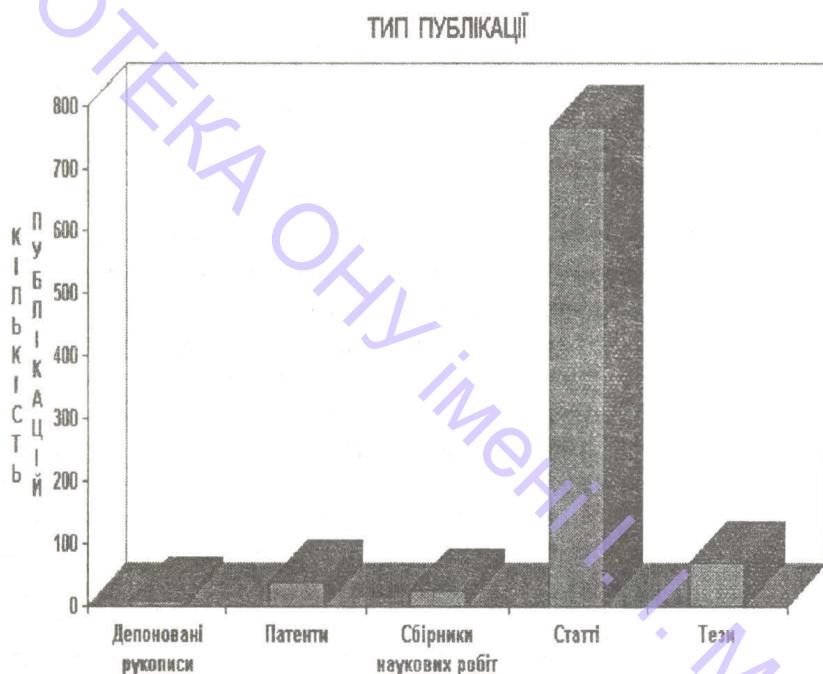


Рис. 3. Розподіл публікацій з методів визначення амінів за типом

Важливе значення має зв'язок між мовою та методами аналізу. Як свідчать дані табл.4, для визначення амінів в біоматеріалах використовують ВЕРХ, причому результати друкуються в однаковій кількості двома мовами.

Для аналізу лікарських засобів переважно використовують фотометрію, а наукові результати публікують англійською мовою. Навпаки, дані про аналіз об'єктів навколошнього середовища та вод різної природи подаються зі значною перевагою на користь російської мови. В 2—8 разів більше публікацій англійською мовою присвячено аналізу продуктів харчування.

Таблиця 4

Відносне розподілення КП англійською та російською мовою за об'єктами аналізу з використанням деяких методів визначення амінів

№ п/п	Об'єкти	Фотометрія, %		ВЕРХ, %		ГРХ, %		ГХ, %	
		Англ.	Рос.	Англ.	Рос.	Англ.	Рос.	Англ.	Рос.
1.	Біоматеріали	-	-	18	23	10	-	-	-
2.	Стічні води	6	17	1	23	7	14	-	19
3.	Повітря	12	37	4	16	27	36	32	42
4.	Лікарські препарати	34	7	0,1	-	-	-	-	-
5.	Продукти харчування	24	3	8	10	39	14	30	16
6.	Навколишнє середовище	-	3	2	15	3	14	3	6

Таким чином, дослідники розвинутих країн світу зостосовують більш інформаційно місткі та потужні методи аналізу; вони займаються проблемами аналізу переважно продуктів, які вживає людина, тому що проблеми охорони навколошнього середовища з боку вчених вже надійно вирішено. Навпаки, російськомовні автори присвячують власні наукові праці розробці нових фотометричних та електрохімічних методик для визначення амінів в стічних і природних водах, в ґрунтах і мулах. Кількість статей по хроматографічним методам значно менша в порівнянні з англомовними публікаціями. Тому слід шукати нову інформацію стосовно розглянутих об'єктів і методів у відповідних наукових журналах, які друкуються англійською та російською мовою.

Література

- Грушко Л. М. Вредные органические вещества в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1982. — 252 с.
- Поддубная С. А., Иванова Р. С., Гречко А. В. Настоящее и будущее в области применения алифатических аминов. — М.: Наука, 1988. — 127 с.
- Шабад М. Д. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. — М.: Медицина, 1987. — 230 с.
- Грановский Ю. В. Наукометрический анализ информационных потоков в химии. — М.: Наука, 1980. — 207 с.
- Хайтун С. Д. Наукометрия. Состояние и перспективы. — М.: Наука, 1983. — 185 с.
- Стромберг А. Г., Гетманцев Е. В. Развитие электроаналитической химии в 1979-1989 гг. Наукометрическое исследование // Журн. аналит. химии. 1992. — 47, — №1, С.1652.
- Березкин В. Г., Кошевник М. А. Наукометрический анализ современного состояния хроматографии // Журн. аналит. химии. 1992. — 47, — №1, С.80.

Топоров С. В., Чеботарев А. Н.

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

**НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО МЕТОДАМ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОВ**

Резюме

Пик публикаций по методам определения аминов приходится на 80-е годы. Наибольшее применение имеют ВЭЖХ, ГЖХ, ГХ и фотометрия. Для определения аминов в водах и лекарственных препаратах можно рекомендовать фотометрические методы; в образцах воздуха и продуктов питания — ГЖХ и ГХ, в биоматериалах — ВЭЖХ. Наиболее эффективные методы для анализа лекарственных препаратов и продуктов питания следует искать в англоязычной, а в объектах окружающей среды в русскоязычной литературе.

Ключевые слова: амины, методы, публикации, определение, научометрия.

Toporov S. V., Chebotaryov A. N.

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

**SCIENTOMETRIC ANALYSIS OF THE PUBLICATIONS ON METHODS
FOR DETERMINATION OF AMINES**

Summary

The peak of the publications on methods for determination of amines is necessary for 80 years. The greatest application have HPLC, GLC, GC, photometry. For determination of amines in waters and medicinal drugs it is possible to recommend a photometry, in air and yields of power supply GLC and GC, in biomaterials – HPLC. It is necessary to search the most effective methods for the analysis of pharmaceuticals and for foods in English and plants of a surrounding medium in the Russian literature.

Key words: amines, methods, publications, determination, scientometric.

УДК 543:37.02

Н. М. Малахова, О. М. Чеботарьов, І. В. Іванова

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

ВПРОВАДЖЕННЯ МОДУЛЬНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИ ВІВЧЕННІ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Проведене дослідження присвячене розробці модульної програми вивчення студентами II курсу хімічного факультету розділу “Якісний аналіз” з фундаментальної дисципліни “Аналітична хімія”. Розроблена нами програма складається з двох модулів: навчального та операційного. Кожен модуль являє собою цільовий план дій (програма вивчення навчальних елементів), інформаційні блоки (навчальний зміст) і методичний посібник для досягнення поставлених цілей. У статті наводяться приклади інформаційних блоків з обох модулів, принципи їх розробки та використання.

Ключові слова: якісний аналіз, вивчення, модульна технологія.

Поняття “модульне навчання”, виникло на початку 70-х років з розвитком у світовій педагогіці “концепції одиниць змісту навчання” [1]. Визнання модульної системи навчання відноситься до 1972 р., року проведення Всесвітньої конференції ЮНЕСКО по освіті. Було помічено, що розподіл навчальних курсів на модулі сприяє успішному досягненню професійної кваліфікації й активізує самостійну роботу студентів [2].

Нами пропонується модульна програма навчання, складена для студентів II курсу хімічного факультету відповідно до програми з фундаментальної дисципліни “Аналітична хімія” /розділ “Якісний аналіз”/.

Розділ “Якісний аналіз” нами був обраний не випадково. Необхідно відзначити, що підручники з аналітичної хімії останніх років містять великі розділи, присвячені фізико-хімічним та фізичним методам аналізу, значно менше уваги приділяють класичним методам [3,4]. Якісний аналіз є тією сферою, де студент, що одержав фундаментальні знання з неорганічної хімії, має можливість застосувати їх для рішення конкретних аналітичних задач.

Модульна навчальна програма складається з ізольованих блоків – модулів, що є закінченими блоками інформації, з’єднаними воєдино загальною цільовою програмою дій і єдиним методичним керівництвом /5/.

Технологія модульного навчання здійснюється більш ефективно, якщо модульна програма представлена у вигляді спеціального навчального посібника для індивідуальної роботи студента (по суті – самовчителя) і вручається йому для постійного користування на час вивчення блоку навчального матеріалу, закладеного в модулю.

Зміст навчання за модульною технологією подається у вигляді закінчених самостійних комплексів – інформаційних блоків, засвоєння яких здійснюється відповідно до мети. Головна особливість модульної конструкції – наявність цільового плану дій. Постановка цілей здійснюється і при формуванні модулю виклада-

чем, і при відпрацюванні модулю на заняттях. Інформація подається від загального до часткового. Наприклад: спочатку нами розглядається загальна характеристика певної аналітичної групи, потім загальні реакції іонів, за ними – окремі реакції їх виявлення, після цього обговорюються та обґрунтуються можливі варіанти розподілу та визначення іонів в різних комбінаціях.

Відповідно до мети, яка стоїть перед студентом при оволодінні змістом модулю, розрізняють кілька типів модулів:

- пізнавальні або навчальні (при роботі з таким модулем головною метою є зміст інформації з певної теми);
- операційні (головна мета — формування і розвиток засобів діяльності по засвоєнню нового матеріалу);
- змішані (використовуються елементи перших двох типів).

Можливий також розподіл модулів по озnaці їхнього місця в модульній програмі курсу (теми), тобто можна виділити початкові чи базові модулі, які відкривають курс, і такі, котрі є їх продовженням і одночасно основою для подальших модулів.

Можна виділити в модулі кілька етапів:

- лекція, що містить у собі мотиваційну і навчальну частини;
- самостійна навчальна діяльність студентів;
- контроль (форми та строки його проведення надаються студентам на початку семестру разом з програмою вивчення навчальних елементів курсу).

Завдяки модулю студент має можливість одержати цілісну картину курсу.

Для забезпечення вказаных етапів навчання нами розроблено: опорні плакати-конспекти [6]; навчальний модуль та операційний модуль.

Головною ознакою модулів є їх самостійність і одночасно логічний зв'язок, можливість розглядати навчальний модуль як незалежну одиницю курсу “Аналітична хімія”. Операційний модуль є частиною визначеної системи, тому він містить і зв'язки його з навчальним модулем.

Модуль №1 Навчальний

При роботі з таким модулем головною метою є надання інформації з розділу “Якісний аналіз”. Він складається з 2 інформаційних блоків, які містять: теоретичні основи хімічного методу визначення іонів, засоби класифікації катіонів на різні аналітичні групи. До блоку № 1 входять: загальні характеристики аналітичних груп іонів, загальні реакції катіонів і аніонів, характерні реакції виявлення іонів. Блок № 2 пропонує можливі схеми аналізу суміші катіонів відповідно до кислотно-основної системи класифікації. Крім того, на початку модуля наведено алгорітм, за яким треба характеризувати будь-яку аналітичну групу, грунтуючись на знаннях з хімії елементів. Все це істотно полегшує процес вивчення й запам'ятовування студентами нового матеріалу. Далі наводимо приклади з інформаційного блоку № 1 навчального модуля / номера завдань відповідають номенратом в модулях/

Інформаційний блок № 1

Тема: "Аналітична класифікація іонів. Реакції їх виявлення"

Кислотно-основна класифікація катіонів

	Група					
	I	II	III	IV	V	VI
Катіони	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , (Mg^{2+})	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+}	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
Груповий реактив	Немає	H_2SO_4	HCl	NaOH , H_2O_2	NH_4OH , H_2O_2	NH_4OH , H_2O_2
Склад і властивості осадів	—	MeSO_4 н.р. к.л.	MeCl , MeCl_2 н.р. воді і розв. к.	Me(OH)_n п. надлиш. NaOH	Me(OH)_n н.р. надлиш. NH_4OH ; н.р. надлиш. NaOH	Me(OH)_2 п. надлиш. NH_4OH

Схема загальної характеристики аналітичних груп катіонів.

- Електронна будова катіонів.
- Колір іонів у розчині.
- Забарвлення полум'я.
- Утворення осадів, їхня розчинність.
- Участь в окислювально-відновних реакціях /ОВР/.
- Здатність до комплексоутворення.
- Здатність до гідролізу.
- Наявність групового реагенту.
- Загальні реакції катіонів.
 - Дія групового реагенту.
 - Дія лугів: KOH , NaOH .
 - Дія NH_4OH
 - Дія кислот: HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH .
 - Дія інших реагентів
- Окремі реакції катіонів.

II група катіонів

- Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} – s²-елементи.
- Іони безбарвні.
- Характерне забарвлення полум'я.
- Утворюють осади н. р. у лугах з SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-}
- Мають постійний ступінь окислювання, не беруть участі в ОВР.
- Не є комплексоутворювачами.
- Гідролізу не піддаються.

Посилення Me властивостей
 $\xrightarrow{\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}}$

Посилення розчинності
 $\xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2, \text{Sr(OH)}_2, \text{Ba(OH)}_2}$

8. Наявність групового реагенту – H_2SO_4 .

9. Загальні реакції катіонів.

	Реагент	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
1.	Na_2CO_3	$\text{BaCO}_3 \downarrow$ білий кристалічний, р. к. $\text{ДР} = 4 \cdot 10^{-10}$	$\text{SrCO}_3 \downarrow$ білий кристалічний, р. к. $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-10}$	$\text{CaCO}_3 \downarrow$ білий кристалічний, р. к., р. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{ДР} = 4 \cdot 10^{-9}$
2.	Na_2HPO_4	$\text{BaHPO}_4 \downarrow$ білий аморфний, р. CH_3COOH $\text{ДР} = 6 \cdot 10^{-39}$	$\text{SrHPO}_4 \downarrow$ білий аморфний, р. CH_3COOH $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-31}$	$\text{CaHPO}_4 \downarrow$ білий аморфний, р. CH_3COOH $\text{ДР} = 2 \cdot 10^{-9}$
3.	H_2SO_4 , розвинні MeSO_4	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ білий кристалічний; нр. к. л. $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-10}$	$\text{SrSO}_4 \downarrow$ білий кристалічний; нр. к. л. $\text{ДР} = 3 \cdot 10^{-7}$	$\text{CaSO}_4 \downarrow$ білий кристалічний; нр. к. л. $\text{ДР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$
4.	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ білий кристалічний; р. CH_3COOH на холоду; $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-7}$	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \downarrow$ білий кристалічний; р. CH_3COOH при нагріванні; $\text{ДР} = 2 \cdot 10^{-7}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ білий кристалічний; н. р. CH_3COOH ; $\text{ДР} = 2 \cdot 10^{-9}$
5.	CaSO_4 (гіпсова вода)	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ білий кристалічний; випадає відразу на холоду.	$\text{SrSO}_4 \downarrow$ білий кристалічний; випадає при нагріванні.	–
6.	K_2CrO_4	$\text{BaCrO}_4 \downarrow$ жовтий кристалічний; $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-10}$	$\text{SrCrO}_4 \downarrow$ жовтий кристалічний; $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-5}$	–
7.	Забарвлення полум'я	Жовто-зелене	Карміново-червоне	Цегляно-червоне

10. Окремі реакції виявлення катіонів ІІ групи:

Катіон	Реагент	Умови протікання реакції	Аналітичний ефект	Іони, що заважають
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	CH_3COOH	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ білий кристалічний; р. к.	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}
	H_2SO_4	Мікрокрист.	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ білі голчасті кристали; нр. к. л.	–
	Na-родизонат (Rdz)	Краплинна NaOH	$\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{Rdz} \downarrow$ фіолетовий кристалічний;	Ba^{2+} , Sr^{2+}
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $t=100^\circ\text{C}$	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ білий кристалічний;	Ba^{2+}
	Полум'я		Колір – цегляно-червоний.	–

Sr^{2+}	Na-родизопат (Rdz) CaSO_4 (гіпсова вода) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, конц. Полум'я	Краплишна $t^0\text{C}$ $t^0\text{C}$	$\text{SrRdz}\downarrow$ чорвопо-бура пляма: р. к., знебарвлюється 0,5M HCl. $\text{SrSO}_4\downarrow$ білий кристалічний: н. р. к. л. $\text{SrSO}_4\downarrow$ білий кристалічний (відмінність від Ca^{2+}). Колір – карміново-червоний.	Ba^2 , Pb^{2+} Ba^{2-} Ba^{2-}
Ba^{2+}	CaSO_4 (гіпсова вода) Na-родизонат (Rdz) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 Полум'я	$t^0\text{C}$ Краплинна CH_3COONa , $t^0\text{C}$	$\text{BaSO}_4\downarrow$ білий кристалічний $\text{BaRdz}\downarrow$ червоно-бура пляма, $\text{BaRdz} + 0,5\text{M HCl} \rightarrow \text{Ba}(\text{HRdz})_2$: яскраво чорвопо-жовтий. $\text{BaCrO}_4\downarrow$ жовтий; п. р. CH_3COOH . Колір – жовто-зелений.	Pb^2 Pb^{2-} Pb^2

Модуль № 2 Операційний

Головне тут — формування і розвиток засобів діяльності, які сприяють засвоєнню навчального матеріалу. Модуль складається з 6 інформаційних блоків. Вони містять: контрольні завдання та запитання до розділу “Якісний аналіз”, які призначені для самостійної роботи студентів. Запропоновані завдання творчого характеру, питання до колоквіумів та заліку, завдання для самоконтролю, “маршрутний аркуш” — перелік задач (20 варіантів) у відповідності доожної теми семінарських занять. Завершує модуль “Заліковий лист”, що являє собою дуже важливий, для кожного студента і викладача блок. Він показує студентові усі види учебової діяльності на протязі семестру, які він повинен виконати, щоб отримати залік.

Самостійна робота студента над завданнями операційного модулю потребує постійного звертання до навчального модулю, а також використання підручників та лекційного матеріалу.

Далі наведено приклади завдань з інформаційних блоків операційного модулю:

Інформаційний блок №2

Тема: “Завдання для перевірки і взаємоконтролю”.

№1

I i II аналітичні групи катіонів.

Запропонуйте схеми поділу і виявлення катіонів. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

- 1) Виявлення K^+ і NH_4^+ при сумісній присутності.

- 2) Виявлення Ca^{2+} і Mg^{2+} при сумісній присутності.
 3) Виявлення Ba^{2+} і Ca^{2+} при сумісній присутності.
 4) Виявлення Na^+ і K^+ при сумісній присутності.
 5) Наведіть приклади використання: органічних реагентів; комплексних сполук; мікрокристалоскопічних реакцій для виявлення катіонів I і II груп.

№8

Комплексні сполуки – аналітичні реагенти

Укажіть номери катіонів, що можуть бути визначені з використанням таких комплексних солей.

1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 1) Cu^{2+} ; 2) Mg^{2+} ; 3) Ca^{2+} ; 4) Zn^{2+} ; 5) Fe^{3+} ;
2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 1) Ni^{2+} ; 2) Fe^{2+} ; 3) Fe^{3+} ; 4) Zn^{2+} ; 5) Cu^{2+} ;
3. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; 1) K^+ ; 2) Cu^{2+} ; 3) Zn^{2+} ; 4) Fe^{3+} ; 5) Co^{2+} ;
4. $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$; 1) K^+ ; 2) NH_4^+ ; 3) Mg^{2+} ; 4) Ca^{2+} ; 5) Ba^{2+} ;
5. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; 1) Ca^{2+} ; 2) Mg^{2+} ; 3) NH_4^+ ; 4) K^+ ; 5) Ba^{2+} ;
6. $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; 1) Na^+ ; 2) Mg^{2+} ; 3) K^+ ; 4) NH_4^+ ; 5) Ca^{2+} ;
7. $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$; 1) Mg^{2+} ; 2) K^+ ; 3) Na^+ ; 4) Ca^{2+} ; 5) Cu^{2+} ;

№16

Застосування ОВР для відокремлення аніонів

Поясніть чому?

- 1) Концентрована H_2SO_4 по-різному реагує з аніонами Cl^- , Br^- , I^- .
- 2) Іони SO_3^{2-} та NO_2^- знебарвлюють KMnO_4 , а відношенні до I_2 ведуть себе по-різному.

Підтвердить відповідь розрахунками і рівняннями реакцій.

Інформаційний блок № 5

Завдання творчого характеру вільного вибору

1. Складіть опорний конспект змісту інформаційного блока по одній з тем:
 — “Застосування комплексних сполук для поділу, маскування і виявлення елементів”;
 — “Застосування ОВР для поділу і виявлення елементів”;
 — “Поділ катіонів на групи в систематичному ході аналізу”;
 — “Хелати в якісному аналізі”.
2. Запропонуйте тестові завдання до проїденого розділу “Виявлення катіонів”, керуючись, як зразок, завданнями 6, 7 і 11.

Опанувавши запропоновані модулі, студент може обрати та докладно обґрунтувати метод виявлення і розподілу різних сумішей іонів відповідно до обраної класифікації.

Наведена модульна програма надрукована у вигляді двох навчальних посібників і успішно використовується під час вивчення студентами “Якісного аналізу”.

Література

1. Якубовська О. М. Методика організації модульного навчання в системі підвищення кваліфікації викладачів. – Київ, 1995. — 75 с.
2. Кларин М. В. Инновации в обучении: метафоры и модели: Анализ зарубежного опыта. – М., Наука, 1997. – 325 с.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. - М. Наука, 1990. — 480с.
4. Основы аналитической химии./ Под ред. Ю. А. Золотова. т. 1,2 — М.: Высшая школа, 1999—840с.
5. Гареев В. М. Принципы модульного обучения. – Вестник высшей школы, 1987, №8. — С.127 – 131.
6. Малахова Н. М., Чеботарев О. М. Оптимізація пізнавательної діяльності студентів при вивченні аналітичній хімії. // Вісник ОНУ.2000. — Т.5, Вип. 2. Хімія. С. 61-67.

Н. М. Малахова, А. Н. Чеботарев, И. В. Иванова

Одесский национальный университет, кафедра аналитической химии
Ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ВНЕДРЕНИЕ МОДУЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Резюме

Разработана модульная программа изучения раздела “Качественный анализ” дисциплины “Аналитическая химия”. Программа состоит из обучающего и операционного модулей, которые содержат программу изучения учебных элементов; необходимую учебную информацию; задания для самостоятельной работы, обеспечивающие усвоение нового материала.

Ключевые слова: качественный анализ, изучение, модульная технология.

N. M. Malahova, A. N. Chebotaryov, I. V. Ivanova

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

INCULCATION OF MODULAR TECHNOLOGY, WHILE STUDYING QUALITATIVE ANALYSIS

Summary

Modular program of studying the chapter “Qualitative analysis” from the discipline “Analytical chemistry” was worked out. Program consists of learning and operational modules, which maintain program of researching of the studying elements, necessary studying information and tasks for independent work, which provide adoption of new material.

Key words: qualitative analysis, studying, modular technologie.

УДК 541.49 + 546.289

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Т. Ф. Гудимович

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

МОНО- И СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТЫ ГЕРМАНИЯ (IV)

Впервые синтезированы однородно- и разнолигандные комплексы германия (IV) – продукты взаимодействия триаммонийной соли оксиэтилидендиfosфоновой кислоты и оксикислот: триоксиглутаровой, винной, лимонной. Определен состав полученных комплексов. Комpleксы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования: элементного анализа, рентгенофазового анализа, термогравиметрии. Методом ИК-спектроскопии определен способ координации лигандов.

Ключевые слова: германий, оксиэтилидендиfosфонат, оксикислота, комплексообразование, стекло.

Повышенный интерес к синтезу и исследованию германийорганических, а также координационных соединений германия обусловлен низкой токсичностью и широким спектром биологического действия многих из них [1]. В результате систематических исследований нами было установлено, что германий (IV) образует достаточно устойчивые, существующие как в растворе, так и в твердом виде комплексные соединения с оксикислотами [2], различными карбоксил- и фосфорсодержащими комплексонами. Была выявлена биологическая активность некоторых из них, в том числе, и соединения германия (IV) с оксиэтилидендиfosфоновой кислотой (ОЭДФ), выделенного из кислых растворов при pH=2 [3—5].

По сравнению с моно- разнолигандные комплексы обладают специфическими свойствами, что определяет их особое место как в химии координационных соединений, так и в других областях химии и биологии. Рядом исследователей было доказано, что ионы металлов, образующие монолигандные комплексы, при повышении pH способны к образованию и смешанных лигандных, в том числе с комплексонами и оксикислотами [6].

Материалы и методы исследования

С целью проверки способности Ge (IV) к проявлению таких свойств нами в качестве объекта исследования была выбрана триаммонийная соль ОЭДФ $(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{PO}_3\text{H}$ (NH_4)₃HL, а в качестве вторичных лигандов: триоксиглутаровая HOOC-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH (H_4Toglut), винная HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH (H_4Tart), и лимонная HOOC-CH₂-C(COOH)(OH)-CH₂-COOH (H_4Citr) кислоты.

Синтез комплексов I, II.

К 200 мл 0,05 М водного раствора GeO_2 (0,01 моль) прибавили 2,795 г (0,01 моль) $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ (комплекс I) и 5,59 г (0,02 моль) $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ (комплекс II). Упарен-

Синтез и физико-химическое исследование комплексонатов германия (IV)

ные до 50 мл растворы перенесли на чашку Петри. Через сутки выдерживания при комнатной температуре наблюдалось образование прозрачных "стекол".

Синтез комплексов III, IV, V.

К 200 мл 0,05 М водного раствора GeO_2 (0,01 моль) прибавили эквимолярное количество соответствующей оксикислоты (1,8 г H_4Toglut ; 1,5 г H_4Tart ; 2,1 г H_4Citr) и упарили до половины объема. Затем внесли навеску $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ (2,795 г; 0,01 моль) и полученные растворы сконцентрировали до сиропообразного состояния кипячением на водяной бане. Конечные продукты представляли собой застывшие при комнатной температуре прозрачные "стекла".

Элементный анализ выполнен на полуавтоматическом С, N, H-анализаторе, содержание германия определили фенилфлуороновым методом на ФЭК-56М после предварительного разложения комплексов кипячением с обратным холодильником в течение 2 часов в 0,1 N растворе соляной кислоты. Состав всех полученных соединений установлен по данным элементного анализа (табл.1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа и формулы комплексов I-V

№	Состав комплекса	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
			C	H	N	Ge
I	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_4)\text{HL}$	$\text{C}_2\text{H}_{15}\text{NO}_{11}\text{P}_2\text{Ge}$	6,70/6,60	4,15/4,13	3,80/3,85	20,30/19,97
II	$\text{Ge}(\text{OH})_2((\text{NH}_4)_2\text{HL})_2$	$\text{C}_4\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Ge}$	8,35/8,21	10,0/9,60	4,70/4,79	12,70/12,42
III	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_3\text{HL})(\text{H}_2\text{Toglut})$	$\text{C}_7\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Ge}$	15,2/15,51	4,70/4,62	7,60/7,75	13,50/13,40
IV	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_3\text{HL})(\text{H}_2\text{Tart})$	$\text{C}_6\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_2\text{Ge}$	14,00/14,07	4,40/4,50	7,90/8,21	14,40/14,19
V	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_3\text{HL})(\text{H}_2\text{Citr})$	$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Ge}$	17,05/17,34	4,60/4,52	7,30/7,59	13,50/13,11

Образцы синтезированных веществ для исследования физико-химическими методами были получены измельчением "стекол", выдержанных в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Их рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре УРС-50ИМ на железном анодитоде с марганцевым фильтром.

Термогравиметрические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) были записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~ 150 мг) вели со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-500°C. Этalonом служил прокаленный оксид алюминия.

ИК-спектры поглощения ($400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$) образцов лигандов и комплексов германия, прессованных с KBr были записаны на спектрометре Specord IR-75.

Результаты и их обсуждение

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что нами были получены два однороднолигандных комплекса германия с различным соотношением $\text{Ge}: (\text{NH}_4)_3\text{HL} = 1:1$ (I) и $1:2$ (II), и три смешаннолигандных с соотношением $\text{Ge}: (\text{NH}_4)_3\text{HL}: \text{оксикислота} = 1:1:1$, в составе которых сохраняются три аммонийные группы.

Все полученные соединения в отличие от исходных кристаллических (GeO_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$, оксикислоты) являются реттеноаморфными, что указывает на их индивидуальность и отсутствие в них примесей исходных веществ.

Термические превращения $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ и синтезированных комплексов сопровождаются несколькими эндо- и экзотермическими эффектами, которым соответствуют определенные процессы (табл. 2).

Таблица 2

Термические превращения $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ и комплексов I-V

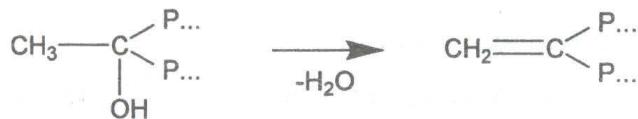
Соединение	Δt (ДТА), °C	t_{\max} (ДТА), °C*	Характер процесса	Убыль массы, %		t начала разлож., °C
				найдено	вычислено	
$(\text{NH}_4)_3\text{HL}$	110-150	130 (-)	- NH_3	6,2	6,1	250 (+)
	150-200	190 (-)	- NH_3	6,2	6,1	
	200-230	210 (-)	- NH_3	6,0	6,1	
I	80-150	110 (-)	- 2 H_2O - NH_3	14,4	14,6	260 (+)
II	80-180	100 (-)	- 4 NH_3	11,4	11,6	260 (+)
III	100-140	128 (-)	- 3 NH_3	9,3	9,4	180 (+)
IV	100-135	125 (-)	- 3 NH_3	9,9	10,0	170 (+)
V	110-140	130 (-)	- 3 NH_3	9,3	9,2	170 (+)

* (-)-эндо-, (+) — экзотермический эффект.

При нагревании всех соединений до температуры 100—150 °C происходит удаление молекул аммиака, а для соединения I и молекул воды, что согласуется с результатами элементного анализа остатков образцов, нагретых до данной температуры. Достаточно высокая температура отщепления воды в I позволяет сделать вывод о том, что она входит во внутреннюю сферу комплекса. В отличие от I-V, термический распад $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ сопровождается ступенчатым удалением молекул аммиака в более широком интервале температур.

Разрыв связей в координационном узле комплексов III-V начинается при высоких температурах (170-210 °C) и сопровождается удалением одной молекулы воды, образующейся за счет внутрисферного взаимодействия протона карбоксильной группы оксикислоты и гидроксогруппы, связанной с германием. Последнее было отмечено нами в работах [3, 4].

Характерной особенностью термического разложения всех рассматриваемых оксиэтилидендиfosфонатов в интервале температур 250-280 °C является экзотермический процесс [7]:



в результате которого происходит удаление одной молекулы воды, что согласуется с соответствующей убылью в массе. Одновременно для разнолигандных комплексов III-V наблюдается удаление соответствующего числа (III, IV –2, V –3) молекул CO_2 , что вообще характерно для координированных карбоксилсодержащих кислот [8].

Анализ остатков образцов, нагретых до температуры 500 °C, показывает, что разложение I-V идет с образованием пирофосфата германия.

Сравнительным анализом ИК-спектров комплексов и лигандов была получена информация о способе координации лигандов и строении молекул полученных соединений. Особое внимание было уделено полосам поглощения, ответственным за колебания основных функциональных групп: фосфоновых, карбоксильных и гидроксильных. Для повышения достоверности результатов интерпретация ИК-спектров была проведена с учетом соответствующих данных для полученных нами ранее комплексонатов германия (IV) с установленной структурой [3,4].

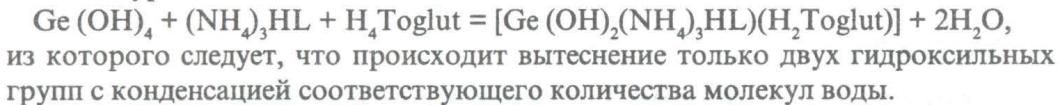
В ИК-спектрах I, II полоса поглощения группы P=O (1240 см⁻¹), присутствующая в спектре (NH₄)₃HL, существенно понижается (1170 см⁻¹), что можно объяснить участием фосфоновых групп лиганда в координации с германием. Это подтверждается и появлением полосы поглощения связи Ge-O (615 см⁻¹). В ИК-спектре I присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний H-O-H (1620 см⁻¹), а также валентных колебаний O-H в области 3500-3200 см⁻¹. Это согласуется с выводами о наличии двух координированных молекул воды в I, сделанными по результатам элементного анализа и термогравиметрии (температура и убыль в массе первого эндоэффекта).

При сравнении ИК-спектров комплексов и лиганда (NH₄)₃HL было обнаружено, что полосы поглощения, характерные для колебаний PO₃²⁻, HPO₃⁻ групп (1145, 1100, 1070 см⁻¹), остаются практически неизменными. Таким образом, был сделан вывод, что указанный лиганд в разнолигандные комплексы входит в молекулярной форме. Следовательно он, по всей вероятности, присоединяется к германию за счет координационных связей с кислородом фрагмента P=O фосфоновых групп, что должно привести к выравниванию всех связей PO. Действительно, при анализе ИК-спектров III-V выяснилось, что полоса ν(P=O) 1240 см⁻¹, которая наблюдалась в ИК-спектре (NH₄)₃HL в спектрах полученных комплексов отсутствует. Этот факт подтверждает участие PO₃⁻ групп в координации с германием и равнозначность всех связей PO.

Существование в молекулах разнолигандных комплексов III-V неравнозначных карбоксильных групп (координированных и свободных) подтверждается как наличием ν_{as} (COOH) 1720 см⁻¹, так и полосы ν_{as} (COO⁻) 1610 см⁻¹, которая отсутствует в спектрах лигандов-оксикислот. При этом в спектрах комплексов появляется полоса ν(Ge-O) 600 см⁻¹, ответственная за координацию германием этих групп.

В ИК-спектрах всех комплексов присутствует полоса (820 см⁻¹), отнесенная к колебаниям связи Ge-OH [3,4].

С учетом того, что германий (IV) в водном растворе в интервале pH 2-8 существует в форме Ge(OH)₄, процесс образования разнолигандных комплексов описывается уравнением типа:



Используя вышеизложенную интерпретацию ИК-спектров, данные о составе комплексов и термическом распаде был сделан вывод о том, каким образом германий (IV) реализует характерное для него координационное число, равное шести, в полученных соединениях (рис. 1).

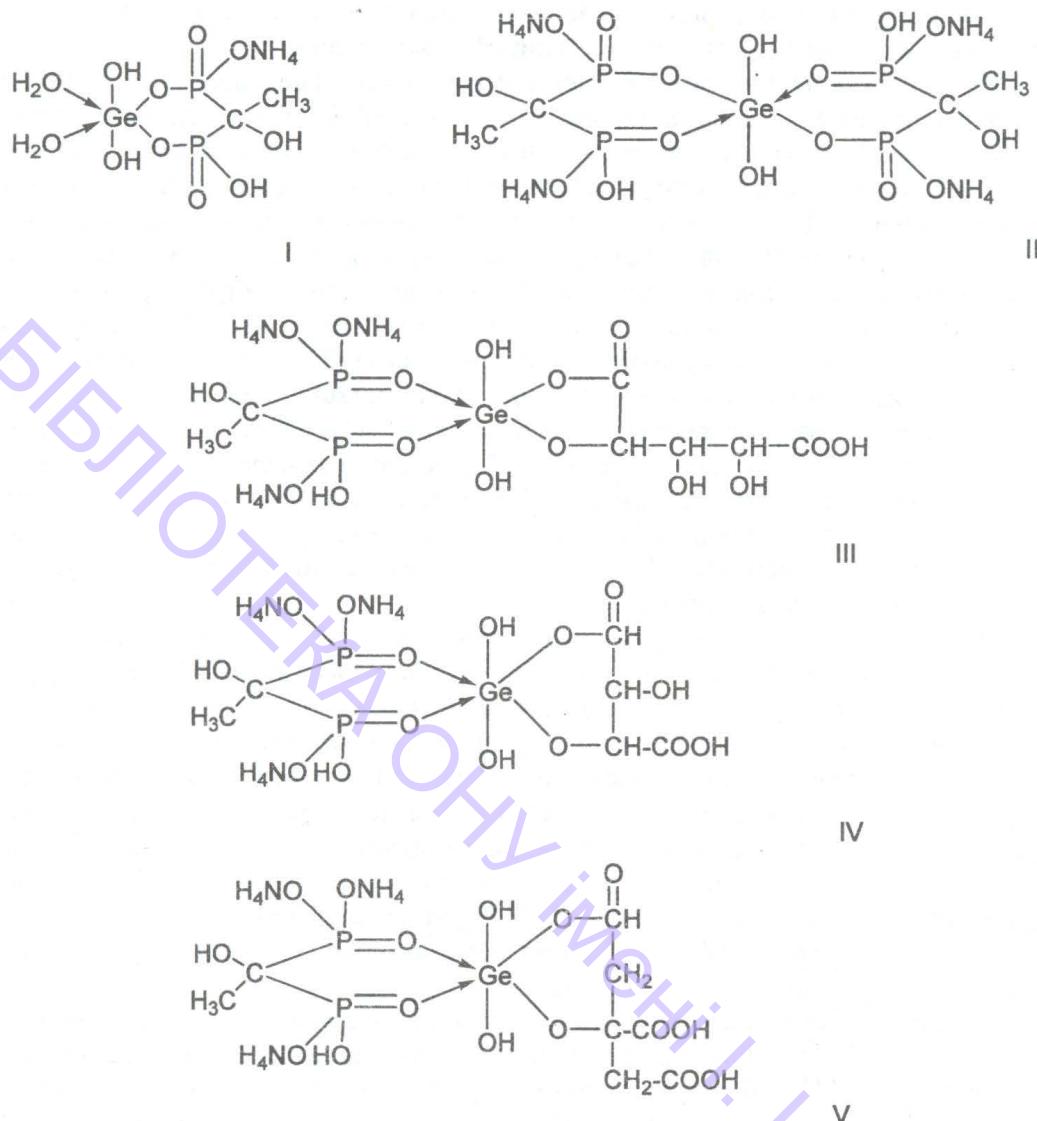


Рис. 1. Схемы строения комплексов I-V

Исходя из представленных схем строения полученных соединений, их стеклообразное состояние, вероятно, можно объяснить наличием многочисленных внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Литература

1. Лукевич Э. Я., Гар Т. К., Игнатович Л. М., Миронов В. Ф. Биологическая активность соединений германия. — Рига.: Зинатне, 1990. — 191 с.
2. Пожарский А. Ф. Исследование комплексных соединений германия с некоторыми оксикислотами // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1974. 129 с.
3. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Колчинский Е. В., Бельский В. К. Физико-химическое исследование этилендиаминтетрацетата германия (IV) // Координац. химия. 1990. — 16, — №6, С.773.

4. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и строение комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура [Ge(OH)(H₂Dtpa)]·H₂O // Журн. неорган. химии. 1998. — 43, №10, С.1628.
5. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Шматкова Н. В., Ткаченко В. Н. Координационные соединения германия и их биологическая активность // Вестник Одесского государственного университета. 1998. — №2, С.19.
6. Самир Абу Али, Добрынина Н. А., Мартыненко Л. И., Борисова А. П. Смешанные комплексы, образованные редкоземельными элементами с нитролитриуксусной и яблочной кислотами // Журн. неорган. химии. 1980. — 25, — №12, С.3250.
7. Афонин Е. Г., Печурова Н. И. Физико-химическое изучение оксиэтилдендиfosfonатов на трия // Ж. общ. химии. 1987. — 57, — №3, С.538
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. — М.: Высшая школа, 1985. — 455 с.

I. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, Т. Ф. Гудимович

Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНІ ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНАТИ ГЕРМАНІЮ (IV)

Резюме

Вперше синтезовані однородно- та змішанолігандні комплекси германію (IV), які є продуктами взаємодії триамонійної солі оксіетилідендифосфонової кислоти та оксикислот: триоксиглутарової, тартратної та цитратної. Визначений склад отриманих комплексів. Комплекси охарактеризовані сукупністю фізико-хімічних методів дослідження: елементного аналізу, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії. Методом ІЧ-спектроскопії встановлений спосіб координації лігандів.

Ключові слова: германій, оксіетилідендифосфонат, оксикислота, комплексоутворення, скло.

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, T. F. Gudimovich

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

GERMANIUM (IV) OXYETHYLYDENDIFOSFONATS MONO- AND HETEROLIGANDS

Summary

Germanium (IV) oxyethylidendifosfonats mono- and heteroligands with tartratic, citric, threeoxyglutaric acids were synthesized and their composition was determined. The complexes where characterized by IR spectroscopy, thermal analysis and studied by X-ray diffraction analysis. The schemes of structure of complexes were proposed.

Keywords: germanium, oxyethylidendifosfonats, oxyacid, complexformation, glass

ЗМІСТ

Ракітська Т. Л., Раскола Л. А., Бандурко О. Ю.	
Окиснення озоном нанесеного на силікагель мангану (II)	3
Стрельцова О. О., Волювач О. В., Мунтян О. Г.	
Об'ємні та поверхневі властивості розчинів суміші броміду цетилпіридинію та додецилсульфату натрію	14
Сазонова В. Ф., Кожемяк М. А., Перлова О. В.	
Флотаційне виділення тонкоемульгованих нафтенових кислот	21
Скороход Л. С., Джамбек С. А., Сейфуллина И. И., Джамбек А. А., Джамбек О. И.	
Комплексы Со (II), Ni (II), Cu (II) с продуктом конденсации 1-аминонафталина и бензоина, электрохимическое исследование воздушных электродов на их основе	26
Галкін Б. М., Барінова І.Є., Осетров В. Е., Філіпова Т. О., Степанова Т. Ю, Храпенко Л.І, Боломса В. В.	
Дослідження антиоксидантних властивостей селенорганічних і селеннеорганічних сполук на моделі набряку легенів	34
Жиліна З. І., Бардай Л. П., Мельник В. І.	
Водорозчинні азакраун-порфірини	40
Нікітін В.І., Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Драгутіна О. К.	
Діаграми складу водних розчинів діоксиду сірки	44
Чивир'єва Н. А., Антонович В. П., Ласовская О. Н., Голик Н. Н.	
Определение марганца в разных степенях окисления	50
Водзінський С. В., Кириченко Г. М., Гвоздецька О. Л.	
Тіоціанування мідних комплексів мезо-тетра(арил-, гетерил) порфіринів	55
Ішков Ю. В., Соловйова Н. І.	
Продукт взаємодії мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірина з перхлоратом піперідину	59
Вострова Л. М., Гренадьєрова М. В., Клад'ко Л. Г.	
Синтез метансульфопохідних 5-гетерил-Δ2-піразолінів	63
Малеєв І. Є., Гавриленко М. І., Нікітін В. І., Буданов В. В.	
Визначення структури потоку системи “газ — рідина” в ерліфтному апараті	67
Кокшарова Т. В., Химич І. С.	
Дослідження продуктів взаємодії солей 3d-металів з дифенілтіокарбазидом	78
Літвіненко Н. В., Гавриленко М. І., Сохраненко Г. П.	
Взаємодія в трьохкомпонентній системі при 0 °C	84
Ракітська Т. Л., Підмазко А. С., Паскалова С. І.	
Низькотемпературний розклад мікроконцентрацій озону нанесеним на силікагель тексаметилентетраміном	90

Макордей Ф. В., Умінський М. В., Колесникова І. П., Щадних Н. М.	
Дослідження оксидних каталізаторів як катодних матеріалів для хімічних джерел струму	98
Савин С. Н., Анисимов Ю. Н.	
Кinetika отверждения и прочностные характеристики эпоксидно-акрилатных композитов	103
Сінькова Л. О.	
Вплив часу старіння колоїдних розчинів мил цинку на деякі їх властивості	107
Кравченко И. А.	
Гидрофильное покрытие для лечения ран и ожогов	113
Солдаткіна Л. М.	
Флотаційне вилучення основних барвників за допомогою алкілкарбоксилатів магнію	117
Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А.	
Закономерности пенного фракционирования некоторых технических ПАВ	123
Стайков А. И., Чеботарьов О. М., Іса О. В.	
Молекулярно-емісійне визначення фтору в тетрафтороборатах азотовмісних органічних основ	128
Ракитянська О. Ф., Макордей Ф. В., Ступіченко Р. М., Трухтанова Л. В.	
Малогабаритний дисковий Ni–Cd акумулятор нового типу	134
Давиденко Т. И.	
Синтез, изучение стабильности и антимикробной активности 2,4,4'-трихлор-2'-оксидафенилового эфира (триклозана)	140
Романовская И. И., Давиденко Т. И.	
Иммобилизация аллергенов на полимерных носителях	146
Кириченко И. М., Іванченко П. О., Головачов В. С., Епімахов Ю. К.	
Дослідження ацетилацетонатів марганцю (ІІ) та кобальту (ІІІ) як ініціаторів емульсійної полімеризації вінілових мономерів	152
Кравченко И. А., Овчаренко Н. В., Кириченко И. Н., Ларионов В. Б., Александрова А. И.	
Влияние липофильности производных 1,4-бензиазепина на их фармакодинамику при трансдермальном введении	157
Курандо С. В., Нікітін В.І.	
Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (ІV) з бензиламінами	164
Топоров С. В., Чеботарьов О. М.	
Наукометричний аналіз публікацій з методів визначення амінів	169
Малахова Н. М., Чеботарьов О. М., Іванова І. В.	
Впровадження модульної технології при вивченні якісного аналізу	177
Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Гудимович Т. Ф.	
Моно- и смешанные олигандные оксизтилидендиfosфонаты германия (ІV)	184

Odessa National University Herald

Вестник Одесского национального университета

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

Том 6 • Випуск 5 • 2001

Хімія

Технічний редактор Г. О. Куклєва

Здано у виробництво 14.10.2001. Підписано до друку 15.11.2001. Формат 70×108/16.

Папір офсетний. Гарнітура “Таймс”. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 16,80.

Обл.-вид. арк. 14,11. Тираж 300 прим. Зам. № 826.

Надруковано у друкарні видавництва “Астропрінт”

65026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.

Тел.: (0482) 26-98-82, 26-96-82, 37-14-25

www.astroprint.odessa.ua