

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•
**Вестник Одесского
национального университета**

•
**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія: Хімія

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 17, випуск 4(44) 2012

Одеса
2012

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І. М. Коваль (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В. О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андрієвський, Ю. Ф. Ваксман, В. В. Глебов, Л. М. Голубенко, Л. М. Дунаєва, В. В. Заморов, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, О. В. Сминтина, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; І. С. Волошановський, д-р хім. наук, професор; Б. М. Галкін, д-р біол. наук, професор; Г. Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук (*відповідальний секретар*)

Мова видання: українська, російська, англійська

**Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації:
серія КВ № 11461-334Р від 07.07.2006**

**Відповідно до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

ЗМІСТ

Н. В. Шматкова, Г. В. Яловський, І. Й. Сейфулліна, А. А. Поліщук, О. В. Мазепа УТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ СТАНУМУ(IV) З АРОЇЛГДРАЗОНАМИ 2-ГІДРОКСИБЕНЗ(1-НАФТ)АЛЬДЕГІДІВ.....	5
О. О. Стоянов, В. П. Антонович, О. Б. Щербаков, І. В. Стоянова, Н. О. Чивірева ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНОВАЛЕНТНИХ ФОРМ ЦЕРІУ У ЗОЛЯХ НАНОКРИСТАЛИЧНОГО ДІОКСИДУ ЦЕРІУ	15
С. М. Савін, Т. В. Ложичевська, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцино, І. Й. Сейфулліна ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕСТЕРБОРАТИВ З ВИКОРИСТАННЯМ БІСЦИТРАТУ ОЛОВА (IV)	21
О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, О. М. Гузенко, І. С. Єфімова, Т. М. Щербакова МЕТОД ХІМІЧНОЇ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦІАНІДИНУ	28
О. О. Стрельцова, А. О. Гросул, О. В. Волювач ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ НЕІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН.....	34
О. В. Шевченко, О. Ю. Зінченко, І. С. Волошановський, К. В. Буренкова ВПЛИВ β-ДИКЕТОНАТІВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА БАКТЕРИЦИДНУ АКТИВНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ГРАМПОЗИТИВНИХ МІКРООРГАНІЗМІВ	42
Ю. В. Ішков, Г. М. Кириченко, В. М. Ганевич, С. В. Водзінський, О. В. Мазепа СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕРИЧНО УТРУДНЕНОГО ВОДОРОЗЧИННОГО ПОРФІРИНУ.....	49
О. В. Севастьянов ДОСЛІДЖЕННЯ ВИДАЛЕННЯ АНІЛІНУ І ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК ШЛЯХОМ СООКИСНЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ТИРОЗИНАЗИ <i>AGARICUS BISPORUS</i>.....	54
О. М. Чеботарьов, К. В. Рабошвіль, І. С. Єфімова ОКИСНО-ВІДНОВНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) З КАРМОАЗІНОМ.....	60
Г. М. Шихалєєва, А. А. Еннан, О. Д. Чурсіна, І. І. Шихалєєв, І. С. Кузьміна ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ	69
Т. О. Кіусе ВПЛИВ АНІОНІВ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЕНИХ НА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОМУ БАЗАЛЬТОВОМУ ТУФІ КУПРУМ- ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННІ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ.....	78
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	85

СОДЕРЖАНИЕ

Н. В. Шматкова, Г. В. Яловский, И. И. Сейфуллина, А. А. Полищук, А. В. Мазепа ОБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С АРОИАГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИБЕНЗ(1-НАФТ)АЛЬДЕГИДОВ	5
А. О Стоянов, В. П. Антонович, А. Б. Щербаков, И. В. Стоянова, Н. А. Чивирева ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЦЕРИЯ В ЗОЛЯХ НАНОКРИСТИЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ	15
С. Н. Савин, Т. В. Ложичевская, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЦИТРАТА ОЛОВА (IV)	21
А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. М. Гузенко, И. С. Ефимова, Т. М. Щербакова МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИАНИДИНА	28
Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул, О. В. Волювач ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	34
О. В. Шевченко, О. Ю. Зинченко, И. С. Волошановский, Е. В. Буренкова ВЛИЯНИЕ β-ДИКЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА БАКТЕРИЦИДНУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПО ОТНОШЕНИЮ К ГРАМПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ МИКРООРГАНИЗМАМ.....	42
Ю. В. Ишков, А. М. Кириченко, В. Н. Ганевич, С. В. Водзинский, О. В. Мазепа СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОРФИРИНА.....	49
О. В. Севастьянов ИССЛЕДОВАНИЕ УДАЛЕНИЯ АНИЛИНА И ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПУТЕМ СООКИСЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТИРОЗИНАЗЫ <i>AGARICUS BISPORUS</i> ...	54
А. Н. Чеботарев, Е. В. Рабошвиль, И. С. Ефимова ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) С КАРМОАЗИНОМ	60
Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев, И. С. Кузьмина ИССЛЕДОВАНИЯ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА	69
Т. А. Кюссе ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ МЕДНО- ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА КИСЛОТНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА	78
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	85

УДК 541.49:546.814.131:547.288.3

Н. В. Шматкова¹, Г. В. Яловский¹, И. И. Сейфуллина¹, А. А. Полищук²,
А. В. Мазепа³

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская, 2, 65026 г. Одесса, Украина

²ООО «Инфокс», филиал «Инфоксводоканал», центральная химико-бактериологическая лаборатория, ул. Бассейная, 5, 65023 г. Одесса, Украина

³Физико-химический институт имени А. В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дор., 86, 65080 г. Одесса, Украина

ОБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИБЕНЗ-(-1-НАФТ)АЛЬДЕГИДОВ

Взаимодействием SnCl_4 с бензоил-(2-гидроксibenзоил)гидразонами (2-нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил)гидразонами) 2-гидроксibenз-(-1-нафт)альдегидов (H_2L) в водно-метанольных и слабощелочных (этанол в присутствии этилата натрия и метанол с добавлением раствора аммиака) средах получены комплексы состава $[\text{SnL}_2]$. Методами масс-, электронной и ИК-спектроскопии доказано, что лиганды координированы Sn(IV) в дважды депротонированной енольной форме тридентатно-циклически через атомы азота азометиновой группы и кислородов оксиазинной и оксигрупп. Предложены схемы строения синтезированных координационных соединений и изучена их термическая устойчивость.

Ключевые слова: кислота Льюиса (SnCl_4), олово(IV), гидразоны, координационные соединения.

Введение

Ранее нами было проведено систематическое исследование комплексообразования GeCl_4 с различными ароил-(пиридиноил)гидразонами ароматических альдегидов. Выявлены особенности их состава, строения и свойств, в частности, биологической активности в зависимости от структуры лиганда (наличие и положение функциональных группировок в гидразидном и альдегидном фрагментах молекулы) [1]. Учитывая аналогию в свойствах GeCl_4 и SnCl_4 как кислот Льюиса [2], эти исследования нашли продолжение на примере последнего. Так, было изучено комплексообразование SnCl_4 в ацетонитриле с бензоил-(2-гидроксibenзоил)гидразонами (2-нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил)гидразонами) 2-гидроксibenз-(-1-нафт)альдегидов (H_2L), выделены индивидуальные соединения состава $[\text{SnCl}_3(\text{HL})] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$, строение которых было доказано совокупностью данных ИК-, ПМР-спектроскопии и РСА [3]. Обнаружены различия в составе комплексов Sn(IV) и Ge(IV) (молярное соотношение Sn : лиганд = 1 : 1 и Ge : лиганд = 1 : 2), а также в координированной форме лиганда в них: в комплексах олова – кетонная монодепротонированная (HL), а в германиевых – енольная дважды депротонированная (L). Общей для них является тридентатно-циклическая O, N, O-координация гидразона.

В настоящей работе в качестве объектов исследования был взят тот же набор гидразонов. Только на этот раз предстояло выяснить, будут ли способствовать

образованию координационных соединений олова(IV) с молярным соотношением Sn : лиганд = 1 : 2 повышение pH реакционной среды, а также замена индивидуального растворителя на водно-метанольную смесь.

Экспериментальная часть

В работе использовали SnCl_4 «осч» ($\rho = 4,02$ г/мл), гидразиды бензойной, 2-гидроксibenзойной, 2-нафтойной, 3-гидрокси-2-нафтойной кислот «ч», 2-гидроксибенз- и 2-гидрокси-1-нафталальдегид «ч». Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [4].

Бензоил-, 2-гидроксибензоил-, 2-нафтоил- и 3-гидрокси-2-нафтоилгидразоны 2-гидроксибензальдегида (H_2Bs , 2-ОН- H_2Bs , H_2Ls и 3-ОН- H_2Ls) и 2-гидрокси-1-нафталальдегида (H_2Bnf , 2-ОН- H_2Bnf , H_2Lnf и 3-ОН- H_2Lnf) синтезировали реакцией конденсации гидразидов и соответствующих альдегидов в метаноле по общей методике [5]. Полученные продукты перекристаллизовывали из ацетонитрила, выход 76-83 %. Идентификацию проводили методом масс-спектрометрии и по $t_{\text{пл}}$: для H_2Bs – 240 $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ (182°C), 2-ОН- H_2Bs – 256 $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ (283°C), H_2Ls – 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ (205°C), 3-ОН- H_2Ls – 306 $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ (300°C), H_2Bnf – 290 $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ (211°C), 2-ОН- H_2Bnf – 306 $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ (252°C), H_2Lnf – 340 $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ (242°C), 3-ОН- H_2Lnf – 356 $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ (315°C).

Синтез комплексных соединений $[\text{Sn}(\text{Bs})_2]$ (I), $[\text{Sn}(2\text{-OH-Bs})_2]$ (II), $[\text{Sn}(\text{Ls})_2]$ (III), $[\text{Sn}(3\text{-OH-Ls})_2]$ (IV), $[\text{Sn}(\text{Bnf})_2]$ (V), $[\text{Sn}(2\text{-OH-Bnf})_2]$ (VI), $[\text{Sn}(\text{Lnf})_2]$ (VII), $[\text{Sn}(3\text{-OH-Lnf})_2]$ (VIII) осуществляли тремя методами.

К насыщенным при $t_{\text{кип}}$ растворам или взвесям 0,002 моль лиганда в смеси метанол-вода в объемном соотношении 4 : 1 (1-ый метод), либо в абсолютном этаноле с добавлением 0,004 моль этилата натрия (2-ой), а также в метаноле (3-ий) прибавляли при непрерывном перемешивании 0,001 моль (0,12 мл) SnCl_4 . В 3-ем методе после прибавления SnCl_4 сразу же по каплям приливали 25 % раствор аммиака до pH ~ 6-7.

Во всех случаях происходило образование осадков. Затем все реакционные смеси оставляли на изотермическое испарение при комнатной температуре для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта и, в 1-ом методе, многократно промывали метанолом, а во 2-ом и 3-ем – несколько раз метанолом и затем водой до отрицательной пробы на Cl⁻-ион. Осадки сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Полученные продукты анализировали на хлор – меркурометрически [6], углерод, водород и азот – с помощью CHN-анализатора, олово – с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Shimadzu AA-6800.

ИК-спектры поглощения ($400\text{-}4000$ см⁻¹) лигандов и продуктов синтеза, таблетированных с KBr, регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Frontier фирмы Perkin-Elmer.

Термогравиметрическое исследование проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Навеска вещества 80-100 мг, держатель образца – платиновый тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия.

Удельную электропроводность 10^{-3} М растворов продуктов I-VIII в ДМФА и нитробензоле измеряли с помощью цифрового кондуктометра Эксперт-002, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7].

Электронные спектры растворов гидразонов и I-VIII в ДМФА снимали на спектрофотометре Spesord UV – VIS.

Масс-спектры записывали на приборе МХ-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220°C.

Обсуждение результатов

Судя по данным анализа всех синтезированных продуктов, можно утверждать, что в результате взаимодействия тетрахлорида олова с гидразонами и в водно-органических, и в слабощелочных средах, независимо от гидразидного (бензоил-, 2-гидроксibenзоил-, 2-нафтоил-, 3-гидрокси-2-нафтоил-) и альдегидного (2-гидроксibenз-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов их молекул, образуются комплексы одинакового состава с мольным соотношением Sn : лиганд = 1 : 2. Однако, комплексы, полученные по первой методике, были в различной степени загрязнены непрореагировавшим лигандом, кроме V и VI. Синтезированные по второй методике координационные соединения были загрязнены ионами натрия кроме I, VI и VII. **Оптимальной оказалась последняя, так как в случае ее использования образуются наиболее чистые комплексы (I, V-VII) и выход составил около 80%.**

Таким образом, в чистом виде удалось выделить следующие комплексы: $[\text{Sn}(\text{Bs})_2]$ (I), $[\text{Sn}(\text{Bnf})_2]$ (V), $[\text{Sn}(2\text{-OH-Bnf})_2]$ (VI), $[\text{Sn}(\text{Lnf})_2]$ (VII) (табл. 1). Они представляют собой кристаллические вещества желтого цвета, устойчивые на воздухе, плохо растворимые в ДМФА, ДМСО, нитробензоле, ацетоне и практически нерастворимые в ацетонитриле, метаноле и этаноле.

Результаты элементного анализа и измерения электропроводности полученных комплексов приведены в табл. 1.

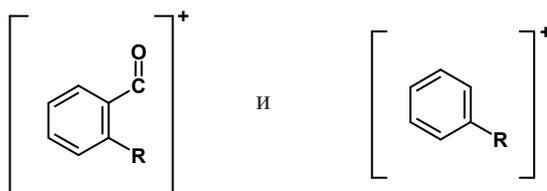
По результатам измерения электропроводности установлено, что все комплексы однотипно ведут себя в разных по донорной способности растворителях, т.е., являются неэлектролитами в нитробензоле ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = 4,4$) и ДМФА ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = 26,6$) (табл. 1).

Это согласуется с данными масс-спектрометрии, так как во всех спектрах наблюдается группа интенсивных пиков молекулярных ионов, масса которых соответствует координационным соединениям $[\text{Sn}(\text{L})_2]$. Их интенсивность прямо пропорциональна относительной распространенности изотопов олова в природе, поэтому максимальным в группе является пик ионов, содержащих наиболее распространенный ^{120}Sn : I – 596 $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}]^+$, V – 696 $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}]^+$, VI – 728 $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Sn}]^+$ и VII – 796 $[\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}]^+$. Это свидетельствует о достаточно высокой устойчивости полученных комплексов.

Таблица 1
Данные элементного анализа и значения молярной электропроводности (λ)
комплексов I, V-VII

№	Брутто-формула	Найдено (вычислено), %				$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 / \text{ДМФА}),$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
		C	H	N	Sn	
I	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}$	55,3 (56,51)	3,1 (3,39)	9,8 (9,41)	20,5 (19,94)	26,2 / 60,6
V	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}$	61,9 (62,19)	3,2 (3,48)	8,8 (8,06)	18,1 (17,07)	28,8 / 60,0
VI	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Sn}$	58,2 (59,45)	3,1 (3,33)	8,4 (7,70)	17,5 (16,32)	26,3 / 58,7
VII	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}$	66,3 (66,44)	3,4 (3,55)	7,9 (7,04)	15,6 (14,92)	28,5 / 60,4

Фрагментация молекулярных ионов под действием электронного удара протекает однотипно однотипно, с образованием ионов лиганда:



Сравнение электронных спектров гидразонов и I, V-VII показало, что в спектрах всех комплексов наблюдается однотипный батохромный сдвиг всех полос поглощения, в том числе обусловленных переносом заряда внутрилигандных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ азометиновой связи в обл. 300-350 нм [8, 9] (табл. 2). Это указывает на одинаковое перераспределение электронной плотности в молекулах лигандов, происходящее за счёт координации.

Таблица 2
Полосы поглощения в электронных спектрах гидразонов и комплексов I, V-VII

Соединение	$\lambda_{\text{max}}, (\epsilon \cdot 10^{-3})$			
H_2Bs	290 (18,4)	300 (19,0)	330 (15,6)	
I	322 (17,4)	340 (17,0)	409 (15,0)	
H_2Bnf	314 (14,0)	327 (19,6)	363 (18,0)	380 (16,8)
V	327 (17,0)	345 (20,3)	423 (32,8)	448 (28,5)

Соединение	λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)			
	2-ОН-Н ₂ Bnf	315 (14,4)	328 (19,6)	368 (19,6)
VI	329 (21,0)	346 (20,8)	423 (26,3)	448 (23,0)
H ₂ Lnf	314 (16,4)	328 (21,8)	365 (22,0)	383 (19,8)
VII	327 (24,4)	348 (24,4)	430 (28,4)	455 (25,0)

Анализ термограмм I, V-VII показал, что характер их термолита в целом однотипен (табл. 3). Начало их термораспада сопровождается эндоэффектом с убылью массы на ТГ в интервале температур 410-510 °С. Затем происходит дальнейшая деструкция и выгорание органической части молекул, температурные интервалы эффектов при этом выше для комплексов VI и VII.

Таблица 3

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I, V-VII

Соединение	Температурный интервал ΔT (t_{\max}) $\uparrow\downarrow$	Δm (ТГ), %
I	410-460 (425°C) \downarrow 520-690 (630°C) \uparrow	38,5 34,8
V	440-490 (470°C) \downarrow 530-710 (640°C) \uparrow	44,2 31,9
VI	420-470 (430°C) \downarrow 550-860 (710°C) \uparrow	40,0 36,3
VII	450-510 (475°C) \downarrow 560-830 (720°C) \uparrow	56,3 18,8

В качестве примера на рис. 1 представлена термограмма комплекса V.

Способ координации и форма лигандов были определены анализом данных ИК-спектроскопии (табл. 4). При этом основное внимание было уделено частотам колебаний функциональных групп, потенциально способных связываться с комплексообразователем: $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ (табл. 4).

Так, в ИК-спектрах всех комплексов отсутствуют частоты $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ (3206-3268 и 1641-1674 cm^{-1} соответственно) и $\nu(\text{OH})$ в I, V, и VII (3340-3400 cm^{-1}) (табл. 4). Одновременно в обсуждаемых ИК-спектрах комплексов появляются полосы средней интенсивности в области 508-523 cm^{-1} , отнесенные к $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ (табл. 4) [3]. Следует отметить, что в спектре комплекса VI в области частот колебаний $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ происходят однотипные со спектрами I, V, и VII изменения. Идентификации же полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ мешает наличие ОН-заместителя в гидразидном фрагменте 3-гидрокси-2-нафтоилгидразона 2-гидрокси-1-нафталальдегида (3-ОН-Н₂Lnf): в ИК-спектре комплекса VI наблюдается сужение полосы $\nu(\text{OH})$ по сравнению с её шириной в ИК-спектре гидразона. Однако одинаковый состав всех

Таблица 4
Данные ИК-спектров гидразонов и комплексов олова(IV)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{CH+NH})$	$\nu(\text{C=N})+\delta(\text{CH})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
H ₂ Bs	3390с	3268	3058	1674оч.с	1622ср	1607сл, 1580, 1537, 1488		–	–
I	–	–	3060	–	–		1600оч.с, 1550, 1518, 1440	458	508
H ₂ Bnf	3380с	3206	3027	1644оч.с	1625ср	1605ср, 1576, 1470, 1413		–	–
V	–	–	3057	–	–		1602оч.с, 1546, 1511, 1456	459	514
2-OH-H ₂ Bnf	3400-3360ш	3208	3054	1641оч.с	1622ср	1605оч.с, 1576, 1553, 1457		–	–
VI	3350с	–	3058	–	–		1600оч.с, 1545, 1514, 1456	480	523
H ₂ Lnf	3390	3226	3056	1650оч.с	1625ср	1601оч.с, 1574, 1468, 1414		–	–
VII	–	–	3061	–	–		1602оч.с, 1547, 1517, 1454	460	509

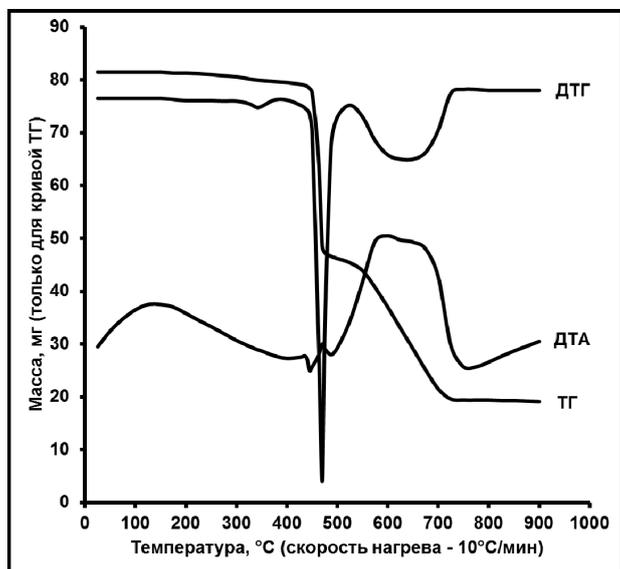


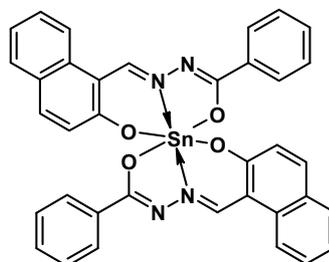
Рис. 1. Термогравиграмма комплекса $[Sn(Bnf)_2]$ (V).

комплексов предполагает отсутствие координации с гидразидной OH-группой, частота колебания которой остается в соответствующем спектре комплекса VI.

К сожалению, ИК спектры комплексов в области $\nu(C=N)$ оказались неинформативными, так как при координации полоса поглощения этой связи смещается в низкочастотную область на $15-20\text{ см}^{-1}$ и накладывается на $\delta(CH)$ кольца в области $1600-1605\text{ см}^{-1}$. Однако энергетическая выгодность образования сопряженных циклов и наличие в ИК спектрах комплексов новых полос валентных колебаний связи $Sn\leftarrow N$ в области $458-480\text{ см}^{-1}$ указывает на связывание азометинового атома азота с атомом олова [3]. В качестве примера, на рис. 2, приведены ИК спектры H_2Bnf и комплекса V.

На основании того, что все синтезированные комплексы являются неэлектролитами с одинаковым мольным соотношением $Sn : L = 1 : 2$, аналогии их масс-, электронных и ИК-спектров, а также энергетической выгодности образования сопряженных пяти- и шестичленных металлоциклов, можно заключить, что во всех комплексах происходит тридентатно-циклическая координация енольной дважды депротонированной формы лиганда через азометиновый атом азота и кислорода енольной и оксигрупп, что показано на примере комплекса V.

Установлено, что замена гидразидного фрагмента в молекулах рассматриваемых гидразонов не приводит к изменениям состава и строения образующихся комплексов, но, вполне вероятно, может сказаться на проявляемой ими биологической активности, тем более что нами это уже было обнаружено на примере комплексов германия(IV) с замещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида [10].



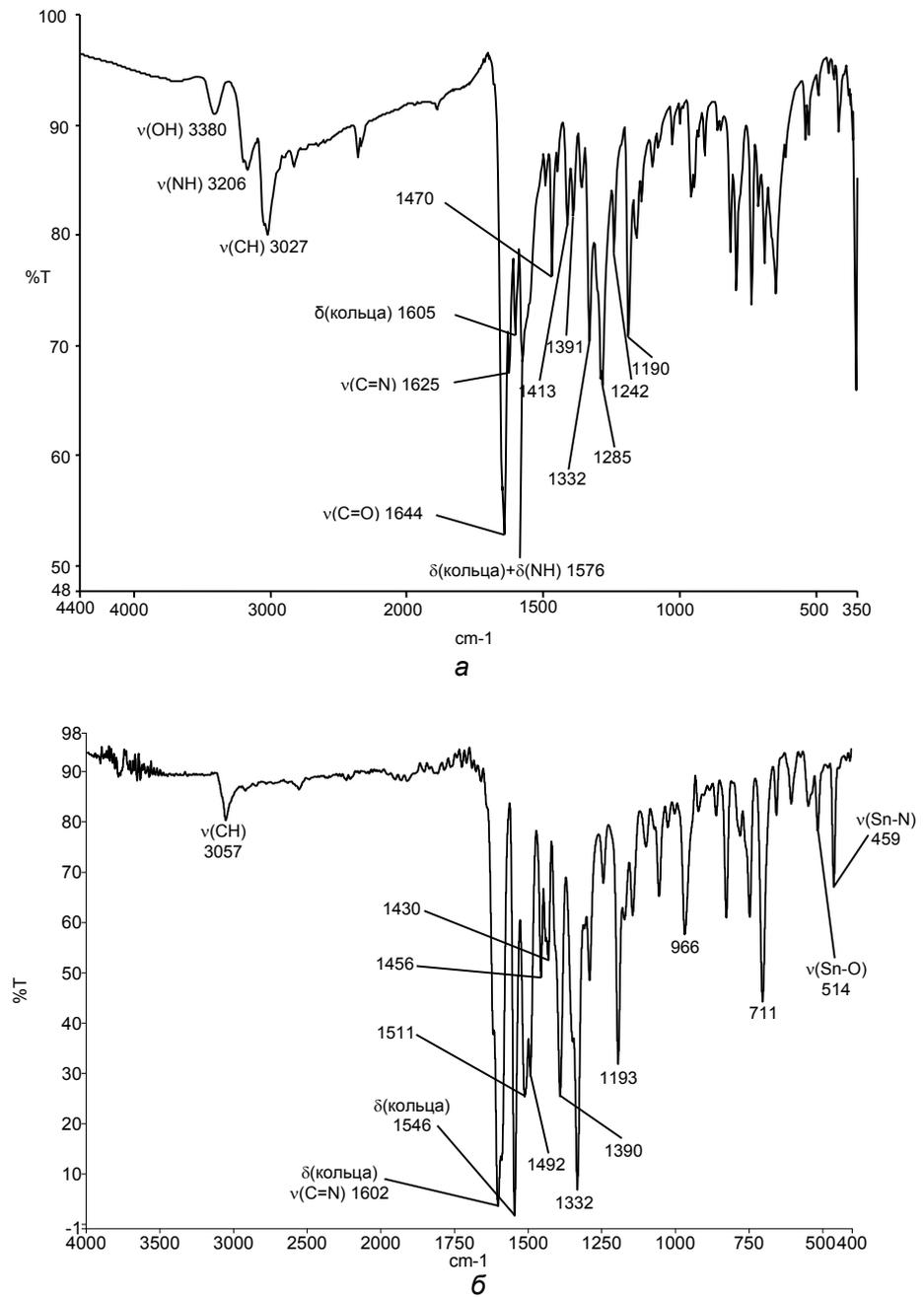


Рис. 2. ИК-спектры H_2Bnf (а) и $[\text{Sn}(\text{Bnf})_2]$ (V) (б).

Литература

1. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил) гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. – 2007. – Т. 13. – № 2. – С. 5–26.
2. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
3. Шматкова Н. В., Яловский Г. В., Сейфуллина И. И. Синтез, термическая устойчивость и строение комплексов олова(IV) с бензоил-(салицилоил)гидразонами ароматических альдегидов // Вісник ОНУ. – 2008. – Т. 13. – № 11–12. – С. 65–72.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
5. Вейганд К., Хильгетат Г. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
6. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
7. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds / W. J. Geary // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P. 81–122.
8. Орисик С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б. Координаційні сполуки родію(III) з салицилідгидразонами карбонових кислот // Укр. хім. журнал. – 2001. – Т. 67. – № 1. – С. 3–7.
9. Волков С. В., Рыбачук Л. Н., Орысык С. И., Пехньо В. И. Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений Ru(III) с бензоилгидразонами салицилового альдегида // Журн. неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 5. – С. 770–778.
10. Нікітін О. В., Галкін Б. М., Сейфулліна І. Й., Шматкова Н. В. Вивчення впливу комплексів германію(IV) з салицилальгидразонами хлорбензойної та гідроксibenзойної кислоти на ексудативне запалення, яке викликано різними флогогенними агентами // Biomedical and Biosocial Anthropology. – 2004. – № 3. – С. 81–83.

Стаття надійшла до редакції 15.09.12

**Н. В. Шматкова¹, Г. В. Яловський¹, І. Й. Сейфулліна¹, А. А. Поліщук²,
О. В. Мазепа³**

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

²ТОВ «Інфокс», філіал «Інфоксводоканал», центральна хіміко-бактеріологічна лабораторія, вул. Басейна, 5, 65023 м. Одеса, Україна

³Фізико-хімічний інститут імені О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дор., 86, 65080 м. Одеса, Україна

УТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ СТАНУМУ(IV) З АРОІЛГІДРАЗОНАМИ 2-ГІДРОКСИБЕНЗ-(1-НАФТ)АЛЬДЕГІДІВ

Резюме

Взаємодією SnCl₄ з бензоіл-(2-гідроксibenзоіл)гидразонами (2-нафтоіл-(3-гідрокси-2-нафтоіл)гидразонами) 2-гідроксibenз-(1-нафт)альдегидів (H₂L) у водно-органічних та слабо лужних (етанол у присутності етилату натрію та метанол з додаванням розчину аміаку) середовищах отримано комплекси складу [SnL₂]. Методами мас-, електронної та ІЧ-спектрометрії доведено, що ліганди координують Sn(IV) у двічі депротонованій енольній формі тридентатно через атоми нітрогену азометинової групи та оксигенів оксиазинної та оксигруп. Запропоновано схеми будови синтезованих координаційних сполук та досліджено їх термічну стійкість.

Ключові слова: кислота Льюїса (SnCl₄), станум(IV), гидразони, координаційні сполуки.

**N. V. Shmatkova¹, G. V. Yalovskiy¹, I. I. Seyfullina¹, A. A. Polishuk²,
A. V. Mazepa³**

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Chemical faculty, Department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, 65026 Odessa, Ukraine

²LLC «Infox», affiliate «Infoxvodokanal», central chemico-bacteriological laboratory, Basseynaya St., 5, 65023 Odessa, Ukraine

³A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine, 86, Lustdorfskaya Doroga, 65080, Odessa, Ukraine

THE FORMATION, PROPERTIES AND COMPOSITION OF TIN(IV) COMPLEXES WITH 2-HYDROXYBENZ-(-1-NAPHTH) ALDEHYDES AROYLHYDRAZONES

Summary

The complexes of composition $[\text{SnL}_2]$ have been obtained by SnCl_4 interaction with 2-hydroxybenz-(-1-naphth)aldehydes benzoyl-(2-hydroxybenzoyl)hydrazones (2-naphthoyl-(3-hydroxy-2-naphthoyl)hydrazones) (H_2L) in aqua-organic and low alkali media (ethanol in the presence of sodium ethylate and methanol with the addition of ammonia solution). It was proved by methods of mass, electronic and IR spectroscopy ligands molecules to be coordinated by tin atom as tridentate ones via azomethine group nitrogen atom and enol and oxy-groups oxygen atoms. The thermal stability of obtained compounds has been studied. The structure schemes are offered.

Key words: Lewis acid (SnCl_4), tin(IV), hydrazones, coordination compounds.

УДК 543.7: 543.422: 546.655

**А. О. Стоянов¹, В. П. Антонович¹, А. Б. Щербаков², И. В. Стоянова¹,
Н. А. Чивирева¹**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина, email: antonovichvp@ukr.net

²Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины
ул. Академика Заболотного, 154, 03680, Киев, Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЦЕРИЯ В ЗОЛЯХ НАНОКРИСТИЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Разработаны методики прямого и косвенного спектрофотометрического определения разновалентных форм церия в образцах нанокристаллического диоксида церия (НДЦ). Установлено практически полное доминирование Ce(IV) во всех образцах НДЦ.

Ключевые слова: спектрофотометрическое определение церия (III, IV), диоксид церия.

Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, благодаря которым этот материал проявляет высокую биологическую активность.

Перспективы использования НДЦ для воздействия на биологические системы определяются двумя основными факторами: присущей данному материалу высокой кислородной нестехиометрией и его низкой токсичностью. Известно также, что с уменьшением размера частиц НДЦ возрастает его способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

В последние годы было установлено, что эффективную защиту живых организмов от свободных радикалов способны обеспечивать золи нанокристаллического диоксида церия, биологическая активность и токсичность которых зависит от соотношения валентных форм церия [1, 2].

Цель данной работы – определение соотношения валентных форм церия в золях НДЦ, полученных с использованием различных стабилизаторов.

Общий подход к спектрофотометрическому определению Ce(IV) и Ce(III) основан на их окислительно-восстановительных свойствах [3].

Экспериментальная часть

Квалификация препаратов, использованных в работе, была не ниже ч.д.а. Применяли H_3PO_4 (ос.ч. 12-3) с нормированной долей веществ, восстанавливающих $KMnO_4$ (ТУ 2612-014-00203677-97). Раствор $KMnO_4$ с эквивалентной молярной концентрацией 0.1 М (фактор эквивалентности 1/5) готовили и стандартизовали по известной методике [4].

Исходные растворы фосфатов церия (III) и церия (IV) готовили растворением навесок $Ce_2(SO_4)_3$ и $Ce(SO_4)_2$ в концентрированном растворе H_3PO_4 при нагревании с последующим разбавлением 3М H_3PO_4 . Содержание церия в соответствующих сульфатах устанавливали титриметрически [4].

Раствор $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л метанилового желтого (МЖ) готовили растворением соответствующей навески продажного препарата в воде.

Запись спектров поглощения и их первых производных производили на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer). Скорость сканирования -15 нм/мин, $\Delta\lambda = 1$ нм. При построении градуировочных графиков и количественном определении церия использовали среднее арифметическое из трех измерений величины первой производной (D1).

Результаты и их обсуждение

Исследовали образцы золей НДЦ, отличающихся по размерам частиц CeO_2 , концентрации церия, полученных как без использования стабилизаторов, так и стабилизированных полиакриловой и лимонной кислотами.

Золи, стабилизируемые лимонной и полиакриловой кислотами, были получены и очищены по методике [5]. Согласно схеме синтеза используемые стабилизаторы, специфически адсорбируясь на поверхности наночастиц CeO_2 , препятствуют агрегации и коагуляции золя. Размеры частиц НДЦ (от 2 до 20 нм) устанавливали методами лазерного светорассеяния.

В работе изучены четыре образца НДЦ:

№1	~0,05 М CeO_2 , HNO_3 , pH = 1,5	20 нм
№2	~5 мг/мл CeO_2 , полиакриловая кислота, pH = 8,3	10 нм
№3	~0,1 М CeO_2 , цитрат, pH = 9 (SO_4^{2-})	5 нм
№4	~0,1 М CeO_2 , цитрат, pH = 8 (Cl^-)	5 нм

Для определения разновалентных форм церия использовали подходы, разработанные ранее для анализа труднорастворимых неорганических соединений, в частности, фторидов редкоземельных элементов [3].

Нами показана перспективность применения спектрофотометрии для определения Ce(IV) в присутствии Ce(III) в неорганических церийсодержащих материалах при использовании в качестве их растворителя фосфорной кислоты, которая при разложении образцов позволяет сохранить исходные степени окисления церия.

Для фотометрического определения Ce(III) использовано его окисление перманганат-ионом в фосфорнокислой среде. Содержание Ce(III) устанавливали по ослаблению окраски KMnO_4 . Присутствие Ce(IV) не мешает определению Ce(III) . Зависимость уменьшения оптической плотности раствора перманганата калия ΔA от содержания церия (III) описывается уравнением прямой $\Delta A = 4,0312C - 0,0047$ ($R^2 = 0,9988$), где C – концентрация церия (III), мг/мл.

Для определения Ce(IV) использовали реакцию окисления метанилового желтого этим ионом в 3-6 М H_3PO_4 среде. Содержание Ce(IV) устанавливали по уменьшению оптической плотности раствора МЖ. Зависимость уменьшения оптической плотности раствора метанилового желтого от содержания церия (IV) описывается уравнением прямой ($\Delta A = 0,1752C - 0,0335$, ($R^2=0,9986$), где C – содержание церия (IV), мкг/мл). Интервал линейности градуировочного графика 0,3-5,0 мкг/мл Ce(IV) .

Изучено влияние лимонной кислоты на протекание реакции Ce(IV) с МЖ. Известно, что в кислых средах Ce(IV) окисляет лимонную кислоту, восстанавливаясь до Ce(III) [6]. Нами установлено, что в среде 3 М H_3PO_4 определению Ce(IV) не мешают 1000-кратные избытки лимонной кислоты, что, вероятно, связано

с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала Ce(IV) в фосфорнокислой среде.

Для определения Ce(IV) в присутствии Ce(III) также использовали различия в спектрах поглощения фосфатных комплексов в интервале 320-400 нм, где у Ce(III) полностью отсутствует поглощение [3], а для решения обратной задачи – определения Ce(III) в присутствии Ce(IV) – производную спектрофотометрию первого порядка [7]. Обнаружение Ce(III) возможно в присутствии не более 8-кратного избытка Ce(IV).

Для количественного определения церия (III) в смеси с церием (IV) использовали данные производной спектрофотометрии первого порядка в сочетании с данными спектрофотометрического определения Ce(IV). Определение проводили по следующей схеме анализа:

- Измерение величины $D1 \Sigma Ce(III) + Ce(IV)$ при $\lambda = 236-238$ нм
- Измерение оптической плотности ($\lambda = 320$ нм) и расчет содержания Ce(IV) по соответствующему градуировочному графику
- Расчет величины $D1$, соответствующей содержанию Ce(IV), по градуировочному графику
- Расчет величины $D1 Ce(III) = D1 \Sigma Ce(III) + Ce(IV) - D1 Ce(IV)$
- Расчет содержания Ce(III) по соответствующему градуировочному графику

Зависимость величины $D1$ от содержания Ce(III) при $\lambda = 236-238$ нм описывается уравнением прямой $D1 = 2.782C + 0.0226$ ($R^2 = 0.9986$; C – концентрация Ce(III) в мг). В этом интервале длин волн зависимость величины $D1$ от содержания Ce(IV) описывается уравнением прямой $D1 = 3.3744C + 0.1245$ ($R^2 = 0.9996$; C – концентрация Ce(IV) в мг)

Все исследуемые образцы переводили в истинные растворы с помощью фосфорной кислоты, что необходимо для реализации предложенных методик определения разновалентных форм церия.

При разбавлении исходных растворов 3 М H_3PO_4 выпадает обильный осадок, который при дальнейшем добавлении фосфорной кислоты растворяется. На рисунке 1а представлены спектры поглощения разбавленных водных растворов анализируемых зольей. Для всех растворов наблюдается широкий максимум в интервале 285-290 нм (для образца 2 – наименее выражен). По спектрам трудно судить о доминировании в растворах Ce (III) или Ce (IV). Спектры поглощения фосфорнокислых растворов представлены на рис.1б. Сопоставление данных рис.1а и 1б позволяет сделать вывод о том, что в полученных растворах церий находится преимущественно в виде Ce (IV).

Фотометрическое определение Ce (III) (по обесцвечиванию растворов $KMnO_4$) возможно только для образца №1, но не №2 и №3, содержащих в качестве стабилизаторов органические кислоты.

Как при реакции Ce(III) с $KMnO_4$, так и при реакции Ce(IV) с МЖ для достижения постоянства окраски необходимо 15-20 мин. При анализе зольей НДЦ время, необходимое для стабилизации окраски продуктов соответствующих реакции, существенно увеличивается, что связано, вероятно, с процессом разрушения стабилизированных наночастиц диоксида церия.

Определение Ce(III) проводили по следующей методике. Аликвотную часть полученного раствора помещали в колбу вместимостью 25 мл, добавляли 3 М H_3PO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ М $KMnO_4$ и разбавляли до метки 3 М H_3PO_4 . Установлено, что для

завершения реакции необходимо 2-2,5 часа. Содержание Се (III) рассчитывали по градуировочному графику.

При определении Се (IV) с МЖ к аликвотной части раствора в мерной колбе вместимостью 25 мл добавляли 3 М H_3PO_4 , $2 \cdot 10^{-4}$ М МЖ и разбавляли 3 М H_3PO_4 . Содержание Се (IV) рассчитывали по градуировочному графику.

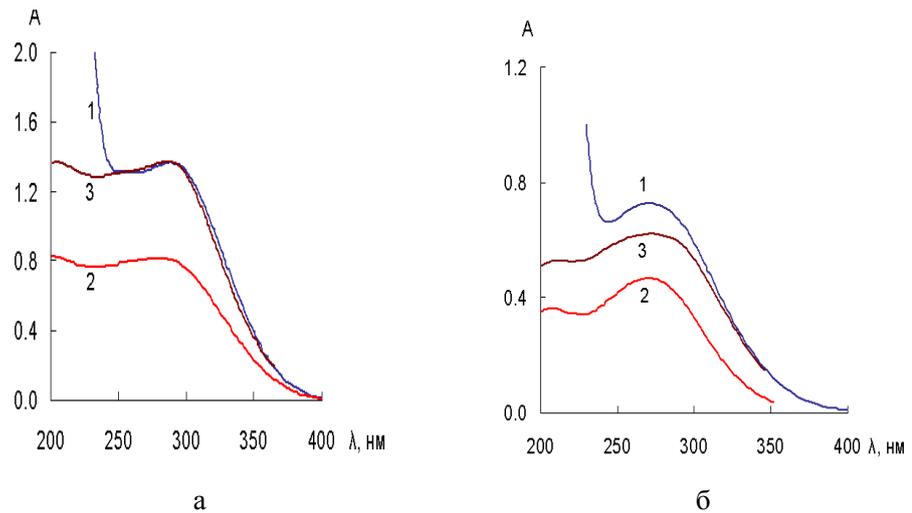


Рис.1. Спектры поглощения водных (а) и фосфорнокислых (б) растворов зольей НДЦ

- а) 1. – образец № 1, разбавление в 250 раз; 2.– образец № 2, разбавление в 250 раз; 3 – образец № 3, разбавление в 300 раз
 б) 1. – образец № 1, разбавление в 300 раз; 2.– образец № 2, разбавление в 300 раз; 3 – образец № 3, разбавление в 600 раз; 3М H_3PO_4

Установлено, что для завершения реакции с МЖ при анализе образцов №1 и № 2 необходимо 3,5 часа, в то время как при анализе образца №3 постоянство окраски наблюдается через 5 часов. Увеличение кислотности среды до 6 М H_3PO_4 не ускоряет реакцию. Нагревание анализируемых фосфорнокислых растворов, содержащих наночастицы SeO_2 (раствор №1) и МЖ, приводит к появлению в растворе окрашенных взвешенных частиц, что препятствует использованию спектрофотометрического метода анализа.

Для определения общего содержания церия использовали комплексометрическое титрование. К аликвотным частям исходного золя добавляли 5 мл 6 М H_2SO_4 и 1,0 мл H_2O_2 (конц) для восстановления церия. Упаривали до влажных солей, растворяли в H_2O , добавляли 10 мл 20% раствора уротропина и титровали 0,025 М раствором трилона Б с арсеназо III в качестве индикатора. Результаты определения Се(III), Се(IV) и общего содержания церия представлены в таблице.

Для анализа золя НДЦ, полученного по той же методике [5], но с использованием в качестве исходного вещества $SeCl_3 \cdot nH_2O$, использовали метод первой производной спектров поглощения. С использованием описанной выше схемы количественного определения находили содержание форм церия. Обнаружено, что с течением времени происходит увеличение содержания в растворе как Се(III), так и Се(IV), т.е. процесс разрушения коллоидных частиц достаточно длительный.

Установлено, что добавление к фосфорнокислым растворам золей фторид-ионов способствует существенному ускорению разрушения коллоидных частиц. Сопоставление результатов, полученных данным методом, с данными комплексонометрического определения общего церия показало, что в присутствии фторид-ионов определение возможно через 1,5 час.

Таблица

Результаты определения церия в золях НДЦ (n = 3–5, P = 0,95)

Образец	Найдено, %		
	Ce(III)	Ce(IV)	Ce _{общ}
№1	0,86±0,04	5,59±0,45	6,69±0,16
№2		3,52±0,10	3,57±0,13
№3		11,76±0,11	12,21±0,10
№4	2,63±0,09	12,71±0,11	15,20±0,10

Из полученных данных следует, что во всех изученных золях наночастиц CeO₂, независимо от размеров частиц, наблюдается доминирование Ce (IV).

Литература

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, №9. – С.924-941.
2. Щербаков А.Б., Иванов В.К., Жолобак Н.М., Иванова О.С., Крысанов Е.Ю., Баранчиков А.Е., Спивак Н.Я., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия – перспективный материал для биомедицинского применения // Биофизика. – 2011. – Т.56, №6. – С.995-1015.
3. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т.6, №3. – С.149-158.
4. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. – Л.: Химия, 1968. – 144 с.
5. Иванов В.К., Полежаева О.С., Шапоров А.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Синтез и исследование термической устойчивости золей нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // Журн. неорган. химии. –2010. –Т.55, №3. –С.368-373
6. Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Т.3. – М.: Госхимиздат, 1967. – 840 с.
7. Стоянов А.О. Производная спектрофотометрия для обнаружения и определения церия (III) в присутствии церия (IV) // Тез. док. XIV конф. молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с междунар. участием.– Одесса, 2012. – С. 65.

Стаття надійшла до редакції 14.09.12

**О. О. Стоянов¹, В. П. Антонович¹, О. Б. Щербаков², І. В. Стоянова¹,
Н. О. Чивірева¹**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Одеса, вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080, Україна.

²Інститут мікробіології та вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України
вул. Академіка Заболотного, 154, 03680, Київ, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНОВАЛЕНТНИХ ФОРМ ЦЕРІУ У ЗОЛЯХ НАНОКРИСТАЛИЧНОГО ДІОКСИДУ ЦЕРІУ

Резюме

Розроблено методики прямого і непрямого спектрофотометричного визначення різновалентних форм церію у зразках нанокристалічного діоксиду церію (НДЦ). Встановлено практично повне домінування Ce (IV) у всіх зразках НДЦ.

Ключові слова: спектрофотометричне визначення церію (III, IV), діоксид церію.

**A. O. Stoyanov¹, V. P. Antonovich¹, A. B. Shcherbakov², I. V. Stoyanova¹,
N. A. Chivireva¹**

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of
Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the National Academy of Sciences of
Ukraine,
154 Acad. Zabolotny str., 03680, Kyiv, Ukraine

DETERMINATION OF THE AVIOVALENT FORMS OF THE CERIUM IN NANOCRYSTALLINE CERIA

Summary

The techniques of direct and indirect spectrophotometric determination of aviovalent forms of cerium in the samples of nanocrystalline ceria (NDC) are developed. Almost complete dominance Ce (IV) in all samples NDC was determined.

Key words: spectrophotometric determination of cerium (III, IV), ceria

УДК 541.49 541.64

**С. Н. Савин¹, Т. В. Ложичевская², Е. А. Чебаненко¹, Е. Э. Марцинко¹,
И. И. Сейфуллина¹**¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский национальный медицинский университет, кафедра фармацевтической
химии, Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИСЦИТРАТА ОЛОВА (IV)

Изучены процессы поликонденсации борной кислоты с этиленгликолем и глицерином в присутствии малеинового ангидрида, определены характеристики полученных олигомеров, их скорость сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом. Предложены способы получения высокодисперсного SnO₂ путём щелочного гидролиза ряда прекурсоров в среде водного раствора олигоэтиленгликольмалеинатбората и определены характеристики SnO₂-содержащих полимерных композитов.

Ключевые слова: оксид олова, поликонденсация, бор, олигомеры.

Для защиты поверхности в условиях высокой влажности от плесени используют лакокрасочные покрытия (ЛКП) с фунгицидными добавками. Наибольшую биоцидность проявляют органические соединения мышьяка и ртути, но их применение ограничено из-за высокой токсичности [1-2]. Наиболее безопасными для человека и при этом проявляющими высокие фунгицидные свойства являются оксиды олова (IV) и меди (I), но для достижения заметного эффекта требуется вводить такие оксиды в больших количествах, до 55% масс., как основной компонент пигмента краски [3]. Использование SnO₂ в отличие от Cu₂O позволяет расширить цветовой спектр ЛКП от белого до тёмных оттенков любых цветов.

В научной литературе также представлены результаты исследований по созданию необходимых для ЛКП экологически безопасных, обладающих фунгицидными свойствами полимерных смол путём введения в их состав фрагментов борной кислоты. Описаны свойства ЛКП на основе эфиров борной кислоты с эпоксидными спиртами разных типов [4-5]. Но из-за высокой стоимости эпоксидные красители используются только для получения специальных покрытий, а для алкидных красок, занимающих основной объём рынка ЛКП, в качестве полимерной матрицы используют сложные эфиры дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами [3].

Предварительные исследования показали, что эфиры борной кислоты с ненасыщенными ангидридами дикарбоновых кислот не только обладают всеми требуемыми характеристиками для основы ЛКМ (высокая вязкость, способность к полимеризации в тонких плёнках под действием кислорода воздуха, сополимеризация с виниловыми мономерами в присутствии инициаторов, удовлетворительные значения температуры и времени синтеза), но также могут в любых соотношениях растворяться в воде, не подвергаясь гидролизу. Исходя из этого, водные растворы ненасыщенных полиэфиров в качестве среды формирования частиц SnO₂ с одной стороны обеспечат высокую дисперсность наполнителя за счёт подавления

роста кристаллов в вязкой среде, а с другой – аппретируют поверхность частиц. Это снизит толщину граничного слоя в композите, и, следовательно, улучшит его эксплуатационные характеристики [6-7].

Таким образом, целью данной работы была разработка способа получения ЛКП на основе полиэфиров борной кислоты, наполненной высокодисперсным оксидом олова (IV).

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- провести этерификацию борной кислоты с этиленгликолем и глицерином в присутствии малеинового ангидрида и определить характеристики полученных олигомеров;
- изучить способность к сополимеризации выбранных для последующих исследований полиэфирных смол;
- разработать способ получения SnO_2 в среде борного олигомера и получить наполненные полимерные композиционные материалы (ПКМ);
- определить характеристики SnO_2 -содержащих композитов и предложить наиболее эффективную систему для промышленного применения.

Результаты такого исследования будут способствовать решению проблемы замены высокотоксичных ртуть- и мышьяксодержащих на фунгицидные и при этом экологически безопасные ЛКП.

Материалы и методы исследования

В качестве основных реагентов использовали малеиновый ангидрид (МА), фталевый ангидрид (ФА) и борную кислоту (БК) классификации ч.д.а. с предварительной сушкой при 90°C в воздушном термостате до постоянной массы. Этиленгликоль (ЭГ) и глицерин (ГЦ) классификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки и дегидратации. В качестве дополнительных компонентов применяли пентадециловый спирт (ПДС) и диглицерид олеиновой кислоты (ДГ) классификации ч. Компонентом сополимеризации служил триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) классификации ч., а инициатором – пероксид бензоила (ПБ), который очищали переосаждением этанолом из 15% раствора в хлороформе.

Для получения наполненных высокодисперсным SnO_2 ПКМ использовали в качестве прекурсоров $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и цитратный комплекс олова (ЦКО), полученный нами по методике [8]. В качестве полимерной матрицы ПКМ была выбрана эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Процесс поликонденсации (ПК) проводили на масляной бане при постоянном перемешивании и периодическом отборе проб с последующем определением кислотного числа смеси по методике [9-10]. Общая масса смеси составляла 90-150 г. Пробу массой 150-200 мг помещали в предварительно взвешенный стеклянный бюкс, определяли массу с точностью до 0,0001 г, растворяли в 10 мл ацетона, затем титровали 0,01 Н раствором КОН в этаноле в присутствии фенолфталеина до устойчивой в течение 30 с розовой окраски. Глубину ПК определяли как отношение значения кислотного числа образца к значению кислотного числа смеси в начале реакции.

Для определения мутности ПКМ отверждали в тefлоновой кювете диаметром 22 мм и высотой 4 мм. После отверждения вырезали образцы в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 2 мм, после чего торцевые поверхности шлифовали

и полировали, толщину измеряли микрометром с точностью до 0,05 мм. Образец помещали в камеру нефелометра (полифотометра) Labor 5311 (Венгрия). Для компенсации собственной оптической полосы пропускания образцов использовали набор светофильтров.

Мутность определяли как $\chi = \frac{1}{l} \cdot h \frac{I}{I_0}$, где l – толщина образца, м; $\frac{I}{I_0}$ – отношение интенсивности выходящего света к входящему.

Для оценки размера частиц наполнителя использовали световой микроскоп с разрешением ± 1 мкм.

Для определения твердости (В) по Бринеллю (ГОСТ 9012-59) использовали твердомер с титановым наконечником, с точностью измерения глубины погружения 0,005 мм при нагрузке 100 Н.

Результаты и их обсуждение

Поликонденсацию проводили при 175°C в системах с различным молярным соотношением компонентов: БК : МА : ЭГ = 1:1:2.2 (ПГМБ); БК : МА : ГЦ = 1:1:1.5 (ПГЦМБ); БК : МА : ПДС : ЭГ = 1:1:1:2.2 (ПГПМБ); БК : МА : ДГ : ЭГ = 1:1:1:1.2 (ПГМДГБ).

Во всех случаях избыток многоатомного спирта составлял 10% по отношению к стехиометрическому, как рекомендуется в методиках, описанных в литературе [9-10]. Кинетические кривые ПК, полученные в указанных выше системах, представлены на рис. 1.

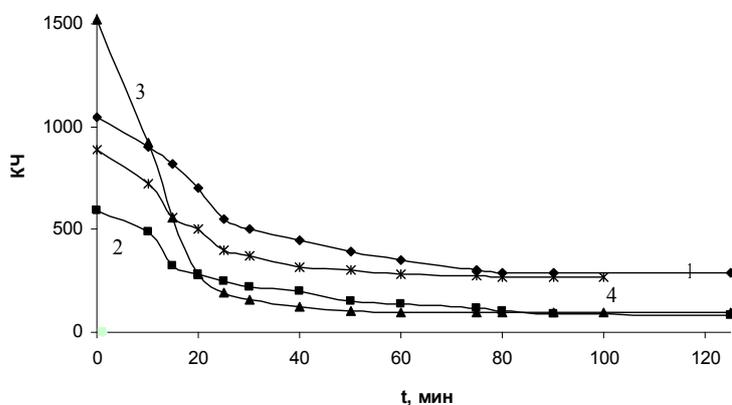


Рис. 1. Зависимость кислотного числа от времени (τ, мин):
1-ПГМБ, 2- ПГПМБ, 3- ПГЦМБ, 4- ПГМДГБ (температура 175°C).

Как видно из рис. 1 (кривая 4) наибольшая скорость и степень поликонденсации наблюдается у олигомера полученного из системы БК:МА:ГЦ = 1:1:1.5 (ПГЦМБ).

Также была изучена зависимость максимальной глубины поликонденсации (S, %) от температуры в интервале от 150 до 250°C при достижении минимального значения КЧ (рис. 2).

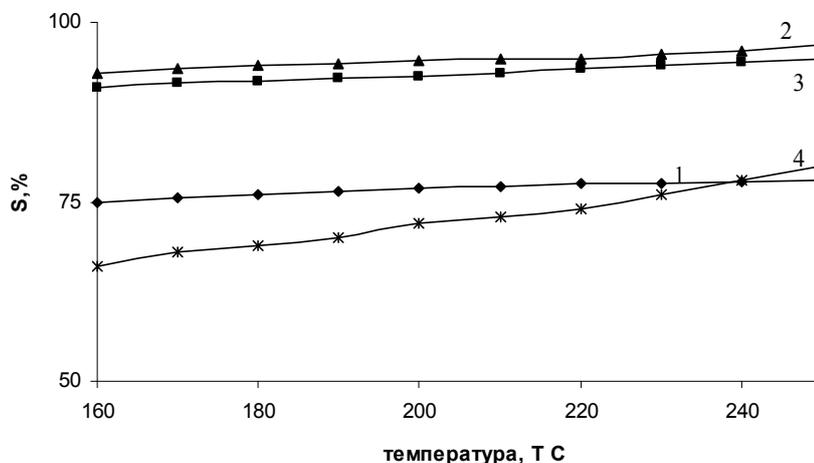
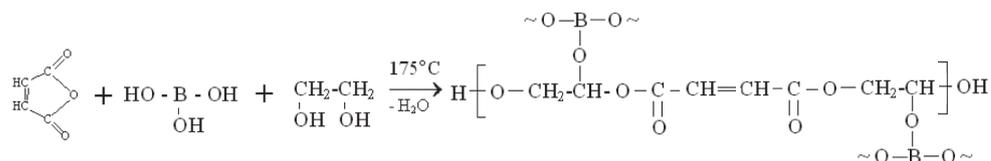


Рис. 2. Зависимость глубины поликонденсации от температуры при достижении минимального значения КЧ: 1 – ПГМБ, 2 – ПГПМБ, 3 – ПГЦМБ, 4 – ПГМДГБ.

Как видно из рис. 2 наибольшая глубина ПК наблюдается у ПГЦМБ и ПГПМБ. Хорошая растворимость в воде наблюдается только у ПГМБ и ПГЦМБ, при этом вязкость ПГЦМБ наибольшая из всех полученных НПС, но в отличие от ПГМБ, ПГЦМБ не растворим в органических растворителях и виниловых мономерах, поэтому для дальнейших исследований был выбран ПГМБ. Процесс ПК при получении ПГМБ может быть описан следующим уравнением:



Характеристики полученных НПС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика сополимеров

№	Олигоэфир	M, г/моль	цвет	вязкость	растворимость	
					вода	ацетон
1	ПГМБ	>5000	жёлто-зелёный	высокая	+	+
2	ПГЦМБ	>5000	зеленоватый	высокая	+	-
3	ПГМДГБ	750	жёлтый	средняя	-	+
4	ПГПМБ	1250	жёлтый	средняя	-	+

Выбранный ПГМБ обладает способностью к радикальной сополимеризации за счёт ненасыщенных малеиновых групп, но наличие остаточных карбоксильных групп снижает его термодинамическую совместимость с малополярными виниловыми мономерами, таких как стирол, метилметакрилат, бутилметакрилат и др. В более полярных диакрилатах процесс растворения идёт медленно в течение нескольких суток, но компоненты смешиваются в любых соотношениях, поэтому для получения сополимеров был выбран ТГМ-3. Сополимеризацию ПГМБ с ТГМ-3 проводили в массовом соотношении 1:1 при 60°C в присутствии 0,02 моль/л ПБ.

Для сравнения также были определены скорости сополимеризации полиглицольмалеинатфталата с мольным соотношением МА:ФА:ЭГ 1:1:2,2 (ПГМФ) с ТГМ-3. Полученные данные представлены на рис. 3.

На начальных стадиях наблюдается прямая зависимость изменения глубины сополимеризации от времени, то есть процесс подчиняется основному уравнению радикальной полимеризации [11].

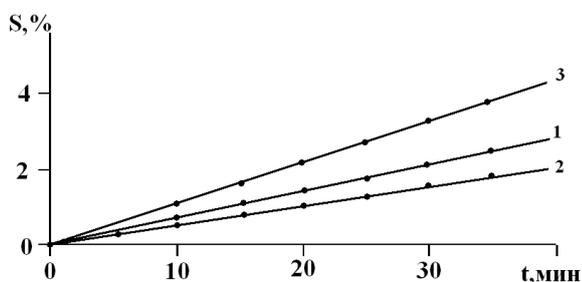


Рис. 3. Сополимеризация олигоэфиров с ТГМ-3. 1) ТГМ-3; 2) ПГМФ + 50% ТГМ-3; 3) ПГМБ + 50% ТГМ-3. Инициатор 0,02 М ПБ; температура T = 60°C.

Как видно из рис. 3 наибольшая скорость сополимеризации наблюдается у системы ПГМБ-ТГМ-3, что можно объяснить увеличением реакционной способности за счёт снижения константы обрыва радикальной полимеризации при увеличении вязкости системы.

Для получения наполненных высокодисперсным SnO₂ ПКМ использовали в качестве прекурсоров водные растворы SnCl₄·5H₂O и ЦКО.

Разложение прекурсоров проводили путём щелочного гидролиза в 50% водном растворе ПГМБ. Процесс можно представить следующими уравнениями реакций:



Гидролиз цитратного комплекса олова (ЦКО) проводили при 60°C. Повышенную стойкость комплекса можно объяснить влиянием дополнительных координационных связей металла с карбоксильной группой лимонной кислоты.

При использовании ЦКО осадок образовывается в течение 15-20 мин, в то время как при добавлении аммиака в раствор тетраоксида олова осадок образуется сразу. ЦКО более предпочтителен в качестве прекурсора, так как полученный осадок сохраняет белый цвет в процессе сополимеризации ПГМБ с ТГМ-3; при использовании SnO₂, полученного из SnCl₄, композиты имеют светло-оранжевую окраску. Такие физико-механические характеристики как твёрдость, плотность и

мутность у наполненных композитов не изменяются при замене одного наполнителя другим.

Полученный осадок промывали и отфильтровывали на фильтре Шотта, затем добавляли 50% раствор ТГМ-3 в ПГМБ и удаляли остаток воды под вакуумом при 80 °С. Затем растворяли инициатор (ПБ) и отверждали при 60 °С.

Были определены характеристики полученных композитов и показано, что использование предложенной методики позволяет получить материалы с высоким значением мутности. Для сравнения твёрдости и мутности в качестве полимерной матрицы также использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отверждённую ПЭПА (табл. 2).

Таблица 2

Свойства ПКМ

Композит		плотность, г/см ³	Твёрдость В, Н/м	мутность, χ, м ⁻¹
система для получения полимерной матрицы	наполнитель			
метилметакрилат	-	1,12	11,2	< 10
ПГМБ + 50% ТГМ-3	-	1,24	8,2	750
ПГМБ + 50% ТГМ-3	5% SnO ₂	1,09	4,7	>10000
ЭД-20 + 15% ПЭПА	-	1,15	12,5	350
ЭД-20 + 15% ПЭПА	5% SnO ₂	1,22	5,8	>10000

Как видно из табл. 2. полученный из ЦКО оксид олова имеет высокую способность к светорассеиванию: при содержании 5% масс мутность композитов возрастает на несколько порядков. Как в случае использования в качестве полимерной матрицы акрилового сополимера, так и оксида, плотность ПКМ не снижается по сравнению с ненаполненными образцами, следовательно, данный наполнитель не снижает степень отверждения полимера. Твёрдость наполненных образцов несколько ниже, по сравнению с ненаполненными, что согласуется с литературными данными о влиянии граничных слоёв на свойства наполненных композитов [6, 7].

Таким образом, предложенный способ получения полимерных композиционных материалов, наполненных высокодисперсным SnO₂, может быть использован как для создания окрашенных плёнок, так и для формирования блочных изделий, таких как панели, основания, мебельная фурнитура и др.

Литература

1. Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В. Экологические основы защиты от биоповреждений. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
2. Валиуллина В. А., Гаврилов В. И. Мышьякоорганические биоциды //Вестник КГТУ.- 1998.- №1.- С. 28-38.
3. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / Под ред. Р. Ламбурна. – СПб., 1991. – 512 с.
4. Грачик В. И., Буканова Н. Н., Смоляков А. В., Лукашик А. Н. Эфиры борной кислоты: фунгицидные присадки и термостабилизаторы эластомеров на основе силоксанового каучука // ЖПХ. – 2001. – Т. 74., Вып. 1. – С. 147-150.
5. Ленский М. А. Полиэфиры и полиметилэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства и применение //Дис. на соиск. ст. к.х.м., Бийск, 2007 г.- 131с.

6. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991.- 261 с.
7. Бунаков В. А. Армированные пластики.- М.: МАИ, 1997.- 404 с.
8. Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э. и др. Синтез, термолит и структура бис(цитрато)станнатов (IV) двухвалентных s- (Mg) и d- (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) металлов // Тез. докл. XXV Междун. Чугаевской конф. по корд. химии. – Суздаль, 2011. – С.129.
9. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
10. Чебаненко А. А., Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И. Савин С. Н, Ложичевская Т. В. Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбонowymi кислотами // Вісник ОНУ.- 2010.-Т. 15, №2. – С. 5-14.
11. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация.- М.: Химия, 1985.- 280 с.

Стаття надійшла до редакції 13.09.12

**С. М. Савін¹, Т. В. Ложичевська², О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹,
І. І. Сейфулліна¹**

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пр., 2, Одеса, 65082, Україна

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕСТЕРБОРАТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БІСЦИТРАТУ ОЛОВА(IV)

Резюме

Вивчено процеси поліконденсації борної кислоти з етиленгліколем та гліцерином у присутності малеїнового ангідриду, визначено характеристики одержаних олігомерів, їх швидкість кополімеризації з триетиленглікольдіметакрилатом. Запропоновано способи одержання високодисперсного SnO₂ шляхом лужного гідролізу низки прекурсорів у водному розчині олігоетиленглікольмалеїнатборату і визначено характеристики полімерних композитів, які містять SnO₂.

Ключові слова: оксид олова, поліконденсація, бор, олігомери.

**S. N. Savin¹, T. V. Logichevskaya², E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹,
I. I. Seifullina¹**

¹ Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

² Odessa National Medical University, department of pharmaceutical chemistry, Valihovsky lane. 2, Odessa, 65082, Ukraine

FORMATION POLYMER COMPOSITES ON BASIS OF POLIEFIRBORATOV WITH THE USE OF TIN (IV) BISCITRATE

Summary

The processes of polycondensation of boric acid with ethyleneglycol and glycerin in presence a maleinic anhydride are studied. Descriptions of the got oligomers, their speed of copolymerization, are certain with triethylenglykoldimethacrylate. The methods of receipt of hightdispersed SnO₂ are offered by the alkaline hydrolysis of row of prekursors in the environment of water solution of oligoethylenglycolmaleinatborate was determinated.

Keywords: polycondensation, boron, tin oxide, oligomers.

УДК: 543.4:535.6

**А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. М. Гузенко, И. С. Ефимова,
Т. М. Щербакова**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, alexch@ukr.net**МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИАНИДИНА**

На основании данных спектрофотометрических исследований водных растворов цианидина в широком интервале кислотности (рН) рассчитаны цветометрические функции показателя желтизны и полного цветового различия и показана принципиальная возможность их применения для определения констант ионизации цианидина.

Ключевые слова: цианидин, химическая цветометрия, протолитические равновесия, константы ионизации.

Цветометрия – научное направление о способах количественного описания цвета объектов различной природы. Метод химической цветометрии (МХЦ) заключается в расчете цветовых координат объектов на основе имеющихся спектральных характеристик химических систем и позволяет различать спектрально близкие вещества и получать новые данные о них [1, 2]. Согласно законам Грассмана [3-8] для определения цвета необходимы три независимо измеряемых параметра, два из которых характеризуют цвет, третий — интенсивность. Однако в аналитической химии эти параметры используют редко из-за некоторых методических особенностей количественных измерений. Математическое описание цвета в МХЦ базируется на том, что любой результирующий цвет можно представить в виде смеси (суммы) определенных количеств трех линейно независимых цветов [5]. Для количественной оценки цвета создавались и совершенствовались цветоизмерительные системы, такие как модель CIEXYZ (является основой построения всех цветовых моделей), RGB (поддерживает работу цифровой техники), CIELAB (обработка изображений, текстильная, пищевая промышленность) и др. [6-8]. Внедрение МХЦ сдерживалось трудностями в аппаратурном оформлении и погрешностью определения координат цвета [2, 9]. Наряду с координатами цвета используют цветовой тон, т.е. совокупность цветовых оттенков, сходных с одним и тем же цветом.

Помимо чистых спектральных цветов также существует ряд цветов, которые называются ахроматическими или нейтральными. Ахроматическими называют цвета, не имеющие цветового тона и отличающиеся друг от друга только по светлоте. К ним относят черный, белый и лежащие между ними различные оттенки серого цвета. Для описания цвета, как правило, используют ряд цветометрических характеристик (ЦХ) или функций, среди которых наиболее используют насыщенность и чистоту цвета. Чистота цвета – характеристика цветового ощущения, позволяющая оценить долю чистой хроматической составляющей в общем цветовом ощущении. Насыщенность (S) — характеристика зрительного восприятия, служащая для оценки отличия данного цвета от ахроматического цвета той же светлоты. Светлота — характеристика ощущения, согласно которой предмет

кажется пропускающим или диффузно отражающим более или менее значительную долю падающего света. При увеличении светлоты любой цвет переходит в белый. Также следует отметить ещё две ЦХ: показатель желтизны (Y_1), описывающий изменение цвета образца от белого до желтого, а также полное цветовое различие (ΔE), являющееся математической разностью координат двух цветов [4-7]. Среди существующих цветовых моделей наиболее приемлемой для целей аналитической химии и, в частности, при построении колориметрических шкал, является система CIELAB [2] т.к. равные расстояния между точками, отвечающим разным цветам в этом пространстве, в любых его частях соотносятся со зрительным восприятием, что позволяет ввести удобную меру для количественного определения цветовых различий. В ряде случаев для расчетов приемлема и неравноконтрастная система XYZ [3]. В практике химического анализа подходы МХЦ применяют при создании цветных шкал для визуального тест-определения [10]. Метод также применим для исследования состояния органических реагентов в растворах, а именно для определения констант ионизации красителей [1, 2], и не требует оперирования исходными и равновесными концентрациями форм органического красителя в растворе, что существенно упрощает математический аппарат метода. Как правило, для определения рК органических красителей применяют классические физико-химические методы, например, спектрофотометрию, основанную на изучении зависимостей оптической плотности от рН раствора. При измерении оптической плотности очень важен правильный выбор длин волн, соответствующих максимумам поглощения света различными ионными и молекулярными формами реагентов. Ситуация осложняется при небольшом различии в положении максимумов и тем более при наличии таутомерных равновесий, накладывающихся на равновесия диссоциации. Существенным недостатком классических методов является необходимость оперирования как исходными, так и равновесными концентрациями кислотно-основных форм органического красителя, что приводит к значительному усложнению расчетов или к невозможности использования классических методов (например, для экстрактов растительных красителей).

Изменения кислотно-основных свойств органического реагента можно регистрировать, используя координаты цвета равноконтрастной колориметрической системы CIELAB, дающие информацию об интегральном распределении светопоглощения исследуемой равновесной системы в широком диапазоне длин волн (380÷780 нм). Это позволяет избежать погрешности, связанной с неправильным выбором измеряемых участков спектра поглощения реагента. Таким образом, существенно повышается достоверность получаемых результатов. Как правило, для определения показателя константы ионизации (**рК**) используют дифференциальные зависимости цвета от кислотности среды:

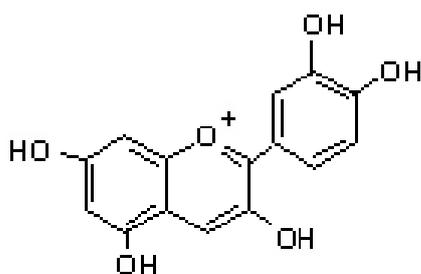
$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH},$$

где параметр SCD (*specific color discrimination* – удельное различие цвета) характеризует изменение насыщенности цвета при изменении рН [2].

Цель данной работы состояла в изучении принципиальной возможности использования цветометрических функций – показателя желтизны и полного цветового различия для определения рК цианидина в водных растворах.

Материалы и методы исследования

Для исследования нами выбран антоцианидиновый краситель – цианидин (ЦН) – 3,5,7,3',4' – пентагидроксибензфлавилий хлорид, который находит применение как пищевой краситель, компонент биологически активных добавок и



кислотно-основной индикатор. Ранее нами были установлены рК для этого красителя с использованием уже устоявшихся подходов МХЦ [11]. Рабочий раствор ЦН готовили экстракционным выделением из растительного материала. Для этого 5 г измельченных листьев краснокочанной капусты (*Brassica oleraceae L. capitata. f. rubra*) заливали 100 мл водно-спиртового раствора (30:70 об.%) и оставляли на сутки, периодически встряхивая

[12]. Полученные экстракты очищали согласно методике [13], количественно переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили дистиллированной водой до метки. При изучении протолитических равновесий в растворах ЦН регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-56 в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см в диапазоне длин волн 380÷780 нм. Для определения рК красителя в ряд мерных колб объемом 50 мл вносили по 4 мл основного раствора ЦН, в каждой создавали кислотность среды в диапазоне рН 1÷14 через единицу значений рН. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения кислотности уменьшали до 0,25 единицы рН. Известно [14], что содержание этанола до 10% не влияет заметно на величину рК, поэтому полученные величины констант ионизации ЦН можно отнести к водным растворам. Использовали следующие ЦХ: L, A, B координаты цвета в системе CIELAB; X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ; ΔE_{76} – полное цветовое различие и Y_1 – показатель желтизны. Координаты цвета получали методом избранных ординат с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра, а Y_1 и ΔE_{76} рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$Y_1 = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y}, \quad (1)$$

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2)$$

где $\Delta L=L_1-L_2$, $\Delta A=A_1-A_2$, $\Delta B=B_1-B_2$, с помощью созданной нами программы «Цветометрический калькулятор». В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали с помощью растворов серной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью иономера И-130М, откалиброванного по стандартным буферным растворам, в комплекте со стеклянным индикаторным электродом ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Результаты и их обсуждения

По результатам проведенных спектрофотометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей (рис. 1 а, б.) цветометрических функций ΔE_{76} и Y_1 от кислотности среды.

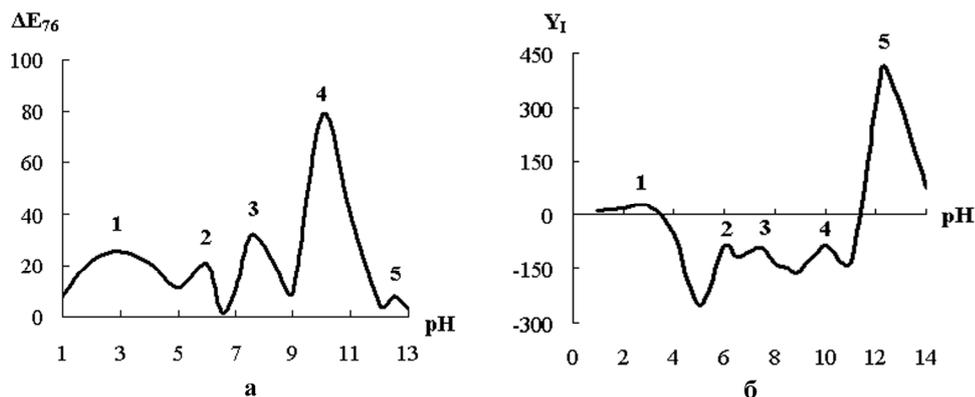


Рис. 1. Зависимость величины цветометрической функции от кислотности среды: а) полное цветовое различие; б) показатель желтизны.

Как видно из рис. 1 (а, б), форма представленных кривых в исследуемом диапазоне значений рН указывает на существование шести форм красителя, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Известно, что для абсолютно белого тела $Y_1=0$, для желтых и красных – $Y_1>0$; синих и зеленых – $Y_1<0$. Точки перелома на кривой зависимости величины Y_1 от рН отвечают областям перехода из одной формы в другую. Нахождением абсциссы каждого максимума (рис. 1а, б) получают соответствующие значения рН, численно равные величинам рК ЦН в растворе. Образование 5 максимумов подтверждает наличие 5 значений рК (таблица) для разных форм молекулы ЦН в растворе, каждая из которых характеризуется определенными значениями Y_1 , знак которого указывает на окраску раствора реагента в широком диапазоне кислотности среды и величиной ΔE_{76} . Для сравнения полученных значений рК ЦН с использованием ΔE_{76} и Y_1 , в таблице приведены ранее полученные результаты по определению рК с использованием функции SCD.

Таблица

Константы ионизации цианидина (n=3, P=0,95)

№, п/п	Группа	рК _{SCD} [11]	рК ΔE_{76}	рК Y_1
1	–ОН	3,05	3,00±0,12	2,80±0,13
2	–ОН	6,10	5,90±0,14	6,10±0,13
3	–ОН	7,50	7,60±0,15	7,50±0,14
4	–ОН	10,20	10,15±0,13	10,15±0,13
5	–ОН	12,70	12,80±0,12	12,80±0,12

Как видно из рис. 1 (а, б) и таблицы количество определенных нами констант соответствует количеству ионогенных групп, способных к кислотно-основной диссоциации. Значения рК, рассчитанные с использованием ЦФ Y_1 и ΔE_{76} коррелируют между собой и установленными ранее [11], что указывает на принципиальную возможность использования данных ЦФ для исследования протолитических равновесий в растворах красителей без необходимости оперирования равновесными концентрациями соответствующих ионно-молекулярных форм.

Таким образом, на основании данных спектрофотометрических исследований растворов цианидина в интервале кислотности среды рН 1–14 **рассчитаны ЦФ** показателя желтизны и полного цветового различия. На примере цианидина показана принципиальная возможность использования величин ЦФ для изучения протолитических процессов и определения констант ионизации красителей в водных растворах. Применение показателя желтизны и полного цветового различия позволяет упростить математический аппарат и легко автоматизировать расчеты по сравнению с существующими подходами метода химической цветометрии и классическими физико-химическими методами.

Литература

1. *Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C.* Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // *Talanta*. – 1996. – 43, – P. 1187-1206.
2. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы // *Успехи химии*. – 2001. – 70, №5. – с.411–428.
3. *Домасев М.В., Гнатюк С.П.* Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. – СПб.: Питер, 2009. – 224с.
4. *Ивэнс Р.М.* Введение в теорию цвета. – М.: Мир, 1964. – 442с.
5. *Кривошеев М.И., Кустарев А.К.* Цветовые измерения. – М.: Энергоиздат, 1990. – 240с.
6. *Кириллов Е.А.* Цветоведение. М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128с.
7. *Зернов В.А.* Цветоведение. – М.: Книга, 1972. – 239с.
8. *Джад Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике. – М.: Мир, 1978. – 592с.
9. *Балашов А.В., Каргин В.П., Кузьмичева Н.А., Лагутин В.И., Никитина А.М.* Методика оценки погрешностей измерений координат цветности источников излучения на спектральной установке // *Измерительная техника*. – 1989, № 7. – с. 27-29.
10. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
11. *Чеботарёв О.М., Ефимова И.С., Борисюк Н.А., Снигур Д.В.* Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження // *Методы и объекты химического анализа*. – 2011, 6, №4. – с.207-213.
12. *Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С.* Флавоноиды растений. – Алма-Ата: Наука, 1978 – 220с.
13. *Губен И.* Методы органической химии т. 3. М.: ГХИ, 1935. – 676 с.
14. *Лайтинен Г.А.* Химический анализ. – М.: Химия, 1966. – 656с.

Стаття надійшла до редакції 10.09.12.

**О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, О. М. Гузенко, І. С. Єфімова,
Т. М. Щербакова**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

МЕТОД ХІМІЧНОЇ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦІАНІДИНУ

Резюме

На підставі даних спектрофотометричних досліджень водних розчинів ціанідину в широкому інтервалі кислотності (рН) розраховані кольорометричні функції показника жовтязи і повного колірного розрізнення та показана принципова можливість їх застосування для визначення констант іонізації ціанідину.

Ключові слова: ціанідин, хімічна кольорометрія, протолітичні рівноваги, константи іонізації.

**A. N. Chebotaryov, D. V. Snigur, H. M. Guzenko, I. S. Efimova,
T. M. Shcherbakova**

Odessa I.I. Mechnikov national university,
Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya str., 65082, Odessa

THE STUDY OF CYANIDIN PROTOLYTIC PROPERTIES BY CHEMICAL CHROMATICITY METHOD

Summary

The calculations of chromaticity yellowness index function and the CIE color difference function were made for cyanidin aqueous solutions based on the array of spectrophotometry data in a wide range of medium's acidity (pH). It was shown the principal possibility to use the yellowness index and CIE color difference chromaticity functions for ionization constants determination of cyanidin.

Key words: cyanidin, chemical chromaticity, protolytic properties, ionization constants.

УДК 541:183

Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул, О. В. Волювач

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: A.Grosul-11@yandex.ua

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучены закономерности флотационного извлечения неионогенных ПАВ (НПАВ) с помощью добавок полиэтиленгликоля (ПЭГ) и неорганических солей. Определены параметры мицеллообразования и адсорбции на границе раздела фаз раствор–воздух Твина-21, ПЭГ и их смеси. Предложен механизм взаимодействия и образования адсорбционных слоев в системе Твин-21 – ПЭГ. Определены оптимальные условия проведения процесса флотационного извлечения НПАВ (природа НПАВ, состав раствора, значение рН среды).

Ключевые слова: флотация, поверхностно-активное вещество, полиэтиленгликоль, гексацианоферрат (III) калия, гексацианоферрат (II) калия.

Рост производства и расширение областей применения поверхностно-активных веществ, относящихся к классу НПАВ [1] приводит к увеличению их содержания в сточных водах [2]. Актуальность создания экологически и экономически приемлемых технологий очистки воды от НПАВ обусловлена их низкой биологической разлагаемостью с образованием веществ, токсичных для окружающей среды [3]. К одним из наиболее эффективных методов извлечения ПАВ относятся флотационные методы [4], способные обеспечить необходимую степень очистки воды.

Данная работа посвящена выяснению возможности интенсификации флотационного извлечения НПАВ с помощью применения реагентов различной природы.

Объектами исследования служили НПАВ: Твин-21 (монолаурат полиоксиэтиленсорбитана со средним числом оксиэтильных групп (ОЭ) – $4, \bar{M}_r = 552,0$ г/моль), ОП-7 (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля, $\bar{M}_r = 506$ г/моль) и ОС-20 (смесь моноалкиловых эфиров полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов, $\bar{M}_r = 1122$ г/моль). Растворы НПАВ готовили без дополнительной очистки из препаратов фирмы Acros Organics марки ч.д.а. на бидистиллированной воде.

Выбор в качестве реагента ПЭГ был обусловлен использованием последнего при получении ряда НПАВ и нахождением одновременно с ними в технологичных растворах [5], а гексацианоферратов (III, II) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$) – относительной доступностью и хорошей флотируемостью образующихся осадков [6].

Флотационную обработку растворов проводили на установке, подробно описанной в работе [7]. Анализ растворов НПАВ выполняли по стандартной методике [8]. Об эффективности процесса флотационного извлечения НПАВ судили по степени (α) извлечения их из раствора и степени (β) перехода раствора в пену:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрация ПАВ в растворе, а V_0 и V – объем раствора в колонке, соответственно до и после флотации.

Для получения статистически достоверных результатов каждое измерение повторяли 5-6 раз. Погрешность измерений степени флотационного извлечения НПАВ (α) при коэффициенте надежности 0,95 не превышала 5%.

Поверхностное натяжение водных растворов Твина-21, а также растворов, содержащих ПЭГ, $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, определяли при комнатной температуре по методу Вильгельми [9].

Проведенные исследования показали, что введение ПЭГ в растворы Твина-21, ОП-7 и ОС-20 увеличивает степень их флотационного извлечения на 15-25 % (рис. 1). При изменении количества введенного ПЭГ степень флотационного извлечения исследуемых НПАВ сначала уменьшается, затем увеличивается, достигая максимума при расходе 1 мг ПЭГ на 1 мг НПАВ, после чего вновь уменьшается. Увеличение содержания ПЭГ в растворе НПАВ приводит к структурным изменениям образующихся ассоциатов, способных адсорбироваться пузырьками воздуха и выноситься ими на поверхность раствора. Уменьшение степени флотационного извлечения НПАВ при добавлении большого количества ПЭГ связано, очевидно, с одной стороны с конкуренцией за поверхность раздела фаз жидкость – газ между НПАВ и ПЭГ, а с другой – укрупнением, гидрофобизацией и резким снижением поверхностной активности образующихся ассоциатов.

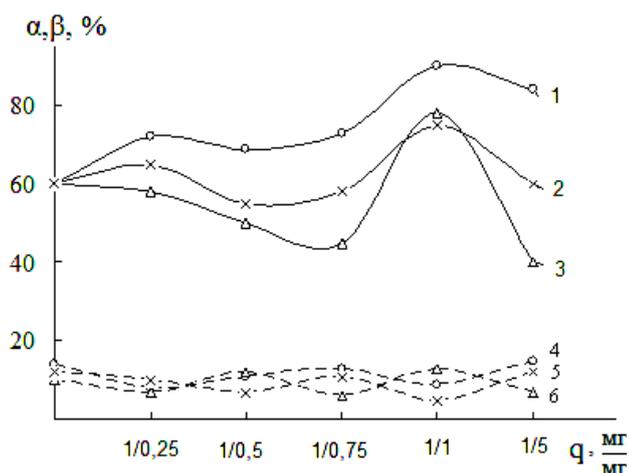


Рис. 1. Влияние добавок ($q, \frac{\text{мг ПАВ}}{\text{мг ПЭГ}}$) ПЭГ на степень (α) флотационного извлечения (сплошные кривые) Твина-21 (1), ОС-20 (2), ОП-7 (3) и степень (β) перехода (пунктирные кривые) раствора Твина-21 (4), ОС-20 (5), ОП-7 (6) в пену.

Полученная информация при анализе изотерм поверхностного натяжения индивидуальных растворов Твина-21, ПЭГ и их смеси (рис. 2) указывает на увеличение числа адсорбирующихся на межфазной поверхности молекул Твина-21 по сравнению с раствором чистого ПАВ и образование смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух (рис.3).

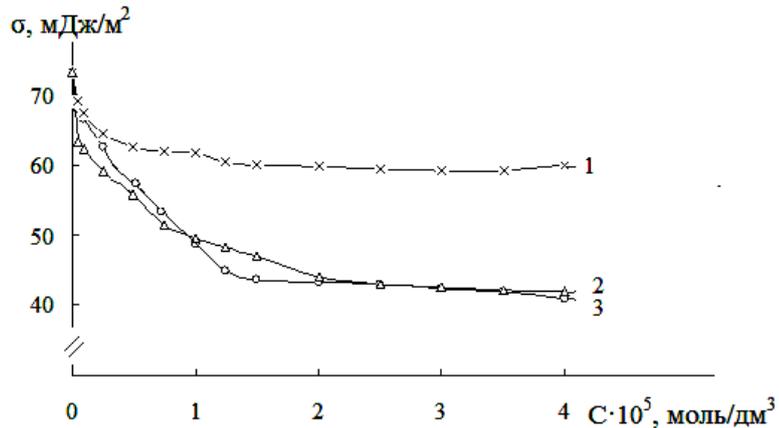


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПЭГ (1), Твина-21 (3), Твина-21 в присутствии ПЭГ при мольном соотношении (n) Твин-21:ПЭГ, равном 3:1 (2).

Поверхностная активность, определенная по формуле:

$$g = - (d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0} \quad (3)$$

увеличивается на 8 %, возрастает и величина адсорбции, рассчитанная по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (4)$$

где Γ – адсорбция ПАВ; C – концентрация ПАВ в объеме раствора; σ – поверхностное натяжение исследуемых водных растворов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Одновременно происходит снижение значения площади, приходящейся на частицу в адсорбционном слое:

$$S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_{\rightarrow \infty}), \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow \infty}$ – величина адсорбции при концентрации, достаточно близкой к насыщению (табл. 1).

Полученные значения площади, приходящейся на частицу в поверхностном слое, позволили схематически изобразить ориентацию частиц на границе раздела фаз (рис.3).

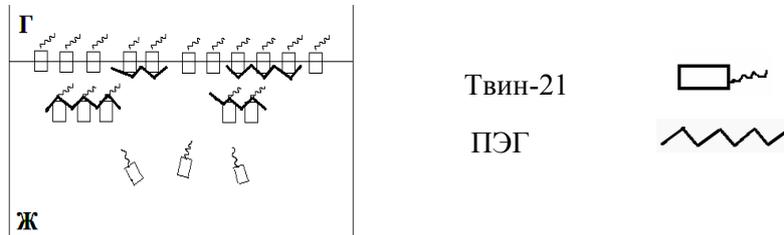


Рис. 3. Схематическое изображение взаимодействия между Твином-21 и ПЭГ в объеме раствора и на поверхности (Твин-21: ПЭГ 2-3:1).

Наиболее вероятный механизм взаимодействия Твина-21 и ПЭГ заключается в равномерном распределении молекул Твина-21 по цепи ПЭГ. Другими словами ПЭГ можно рассматривать как «адсорбент» без выраженной межфазной границы, который связывает либо индивидуальные молекулы ПАВ, либо их мицеллы за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий [10].

Изменение свободной энергии Гиббса адсорбции Твина-21 из растворов, содержащих ПЭГ на границе раздела фаз раствор – воздух (ΔG_{ads}^0), рассчитанное по уравнению Лэнгмюра, характеризующего выигрыш энергии от перехода молекул ПАВ из объема раствора на его поверхность

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta \cdot c}, \quad (6)$$

где δ – толщина поверхностного слоя ПАВ, равная в первом приближении $1 \cdot 10^{-9}$ м [9], достаточно велико (табл. 1). При расчетах по уравнению (6) за стандартное принимали такое состояние, при котором активность (концентрация) ПАВ, как в объеме раствора, так и в поверхностном слое равнялась 1 моль/дм³. Полученные значения (ΔG_{ads}) экстраполировали к нулевой концентрации ПАВ, т.е. к идеальному раствору.

Таблица 1

Параметры мицеллообразования и адсорбции на границе раздела фаз раствор–воздух Твина-21, ПЭГ и их смеси

$n,$ $\frac{\text{Твин-21}}{\text{ПЭГ}}$	$g,$ $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$	$S_{\min}, \text{Å}^2$	$-\Delta G_{ads}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta G_{миц}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\text{ККМ} \cdot 10^4,$ $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$
1:0	28,9	31	33,9	22,4	1,0
3:1	31,3	28	36,6	26,8	0,16
0:1	19,2	72	31,0	22,9	0,8

Введение в растворы ПЭГ заметно сказывается и на поведении Твина-21 в объеме раствора. Величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) Твина-21 снижается в ~10 раз, что указывает на «облегчение» процесса мицеллообразования в присутствии ПЭГ.

Сравнение величин стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования ($\Delta G^0_{миц}$), рассчитанных по уравнению [11]

$$\Delta G^0_{миц} = RT \ln KKM. \quad (7)$$

и адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух ($\Delta G^0_{адс}$) для системы Твина-21 – ПЭГ показало, что адсорбция является более термодинамически выгодным процессом, а упаковка частиц в мицелле менее плотная, по сравнению с упаковкой в смешанном адсорбционном слое.

Экспериментальные исследования влияния рН раствора на флотационное извлечение показывают, что при добавлении в растворы ОП-7 ПЭГ расширяется область оптимальных значений рН от 4 до 10. Это связано с образованием менее гидратированных, хорошо флотирующихся поверхностно-активных ассоциатов при взаимодействии ПЭГ с полиоксониевыми соединениями, входящими в состав ОП-7 (рис. 4). Введение ПЭГ в растворы Твина-21 увеличивает степень извлечения последнего, но существенно не изменяет область оптимальных значений рН.

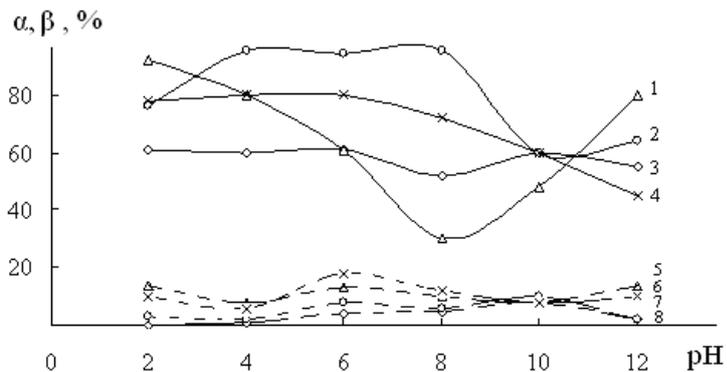


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода (рН) на степень (α) флотационного извлечения Твина-21 и ОП-7 из растворов содержащих (2 и 4 соответственно), и не содержащих ПЭГ (3 и 1), и на степень (β) перехода растворов Твина-21 и ОП-7 содержащих (7 и 6), и не содержащих ПЭГ (5 и 8) в пену.

Исследования, посвященные флотационному извлечению катионных ПАВ (КПАВ) [6] позволили предвидеть возможность использования гексацианоферратов (II, III) калия, которые находятся в сточных водах предприятий текстильной и химической промышленности [12], в качестве неорганических осадителей НПАВ.

Проведенные исследования показали, что растворимость (ККМ) продуктов взаимодействия Твина-21 с гексацианоферратами (II, III) калия не зависит от заряда аниона и в 20 раз меньше растворимости Твина-21 (табл. 2).

Добавки гексацианоферратов (II, III) калия повышают степень флотационного извлечения как индивидуального Твина-21, так и технических ПАВ – ОС-20 и ОП-7 (табл. 3). Объем пенного продукта не превышает 3-5 % объема раствора, подвергаемого флотационной обработке. Степень флотационного извлечения НПАВ достигает своего максимального значения (92-94 %) при расходе гексацианоферрата калия (II) в количестве 0,5 мг на 1 мг технического НПАВ (ОП-7, ОС-20) и в количестве 0,65 мг на 1 мг индивидуального НПАВ (Твина-21).

Таблиця 2

Связь растворимости (ККМ) продуктов взаимодействия Твина-21 с гексацианоферратами (II, III) калия и степенью (α) их флотационного извлечения

	ККМ, моль/дм ³	α , % эксп.	γ , % расч.
Твин-21	$1 \cdot 10^{-4}$	60	-
Твин-21+K ₃ [Fe(CN) ₆]	$0,5 \cdot 10^{-5}$	96	92
Твин-21+K ₄ [Fe(CN) ₆]	$0,5 \cdot 10^{-5}$	92	89

При использовании в качестве реагента гексацианоферрата калия (III) его оптимальный расход, при котором достигается наибольшее извлечение исследуемых как индивидуальных, так и технических НПАВ составляет 0,65 мг на 1 мг НПАВ. При степени флотационного извлечения НПАВ $\alpha = 90-96\%$ их остаточная концентрация в отработанных растворах соответствует нормам их сбрасывания в городскую канализацию ($ПДК_{\text{вода}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$).

Таблиця 3

Влияние расхода K₃[Fe(CN)₆] и K₄[Fe(CN)₆] на степень флотационного извлечения НПАВ

		Исходная концентрация НПАВ – 100 мг/дм ³											
		Значения pH раствора – 5,6											
		q K ₃ [Fe(CN) ₆] мг на 1 мг НПАВ						q K ₄ [Fe(CN) ₆] мг на 1 мг НПАВ					
		0	0,1	0,5	0,65	1	6,5	0	0,1	0,5	0,65	1	6,5
степень извлече- ния α , %	Твин-21	60	88	91	96	96	92	60	85	88	94	92	90
	ОП-7	60	77	86	93	92	89	60	79	92	86	93	90
	ОС-20	60	74	84	90	76	88	60	70	92	80	87	77

Кривые, показывающие влияние расхода осадителя на степень флотационного извлечения Твина-21 коррелируют с кривыми зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (рис. 5).

Значения α , найденные экспериментально и рассчитанные теоретически по уравнению [13]

$$\gamma = 1 - \frac{nS}{C_0} \cdot 100\% , \quad (8)$$

где S – растворимость (ККМ); C₀ – исходная концентрация Твина-21 ($1,87 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³); n – коэффициент, равный 3 при использовании гексацианоферрата калия (III) или 4 при использовании гексацианоферрата калия (II), велики и достаточно близки (табл. 2).

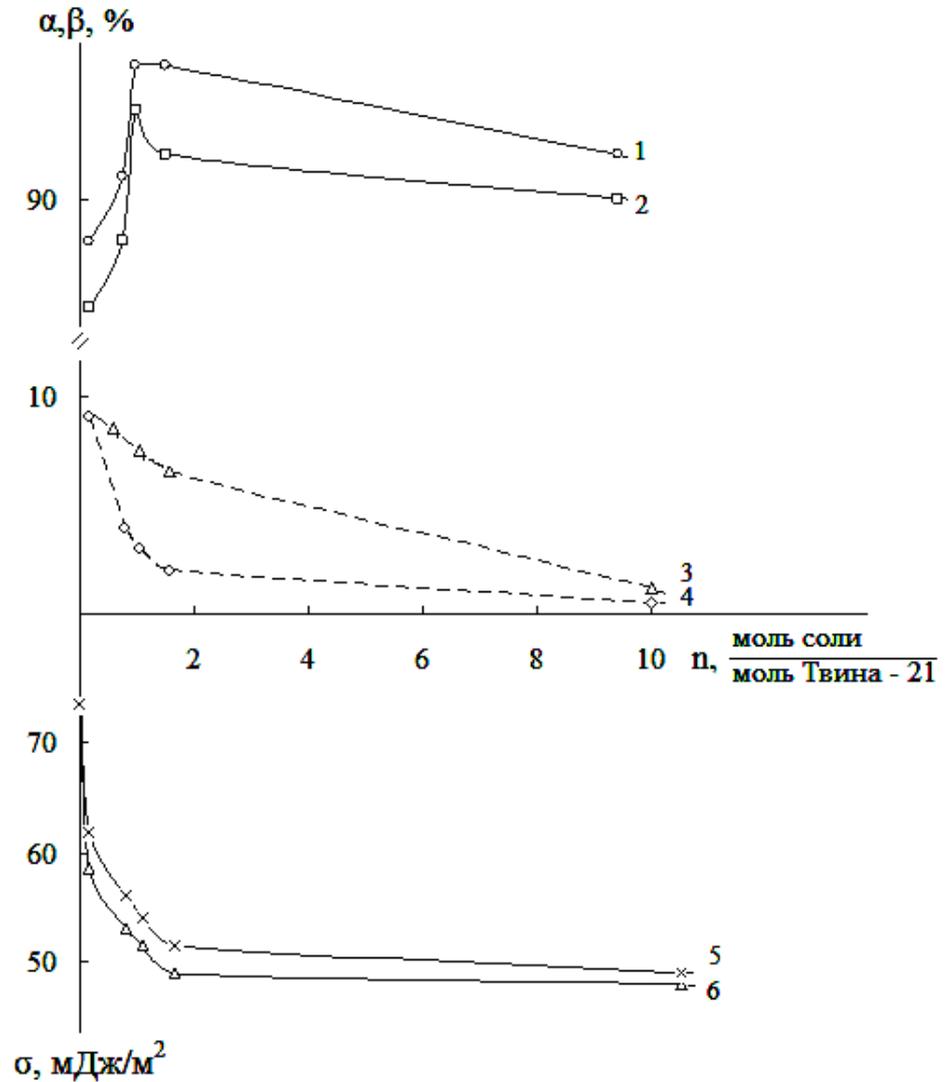


Рис. 5. Влияние расхода (п) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на: а – степень (α) флотационного извлечения Твина-21 (1,2) и степень (β) перехода раствора в пену (3,4); б – поверхностное натяжение (σ) раствора (5,6), соответственно.

Таким образом, установлено, что введение в водные растворы НП АВ небольших количеств ПЭГ и гексацианоферратов (II, III) калия (0,5–1 мг реагента на 1 мг ПАВ) интенсифицирует процесс их флотационного извлечения. Отображено влияние ПЭГ на коллоидно-химические свойства НП АВ, а именно на ККМ, поверхностную активность и структуру адсорбционных слоев Твина-21, формирующихся в разбавленных водных растворах, что позволяет предсказывать и

контролировать флотационную активность в системах НПРАВ- высокомолекулярное ПАВ и имеет значение для технологий, связанных с очисткой технологичных многокомпонентных растворов.

Литература

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод. – К.: Наук. думка, 1978. – 176 с.
2. Болдин А.А. Химическое загрязнение природных вод // Мир химии. 2004. – № 9. – С. 23.
3. Клименко Н.А., Стародуб Н.Ф., Невинная Л.В. Влияние продуктов деструкции неионогенных ПАВ на токсичность их водных растворов и эффективность биофильтрации на активном угле // Химия и технология воды – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 207 – 225.
4. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів і стічних вод. – Одеса: Астропринт, 1997. – 140 с.
5. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. / Под ред. Н.Н. Лебедева. Изд. 2-е. – М.: Химия, 1982. – 752 с.
6. Флотационное выделение катионных ПАВ, предварительно осажденных ферри- и ферроцианидом калия / Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л., Солдаткина Л.М. // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 4. – С. 347–352.
7. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф. / Изв. вузов. химия и хим.технология. – 1993. – Т. 36, вып.7. – С.40–46.
8. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. Новый экспрессный метод раздельного определения неиононных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // Журн. аналит. химии – 1985 – Т.11, № 5. – С. 907- 910.
9. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
10. Задьмова М.Н., Ямпольская Г.П., Филатова Л.Ю. Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с неионогенным Твин-80 в водных растворах: комплексообразование и ассоциация // Коллоидн. журн. – 2006. –Т. 68, № 2. – С. 187–197.
11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – М.: Мир, 1966. – 319 с.
12. Химия ферроцианидов / Под ред. И.В. Тананаева, Г.Б. Сейфера, Ю.Я. Харитоновы и др. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
13. Стрельцова О.О., Воловач О.В. Вилучення броміду цетилпіридинію методом осаджувальної флотації // Укр. хім. журн. – 2001. –Т. 67, № 8. – С. 89–93.

Стаття надійшла до редакції 03.09.12

О. О. Стрельцова, А. О. Гросул, О. В. Волювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна;
E-mail: A.Grosul-11@yandex.ua

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ НЕІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Резюме

Вивчено вплив поліетиленгліколю, гексаціаноферату (III) калію та гексаціаноферату (II) калію на флотаційне вилучення неіоногенних поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: флотація, поверхнево-активна речовина, поліетиленгліколь, гексаціаноферат (III) калію, гексаціаноферат (II) калію.

E. A. Streltsova, A. A. Grosul, O. V. Voliuvach,

I.I. Mechnikov Odessa National University, department of Physical and Colloidal
Chemistry; Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; E-mail: A.Grosul-11@yandex.ua

INTENSIFICATION OF FLOTATION EXCEPTION OF NON- IONIC SURFACTANT

Summary

The influence of polyethyleneglycol, hexacyanoferrate (III) potassium and hexacyanoferrate (II) potassium on the flotation exception of non-ionic surfactant are studied.

Keywords: flotation, surfactant, polyethyleneglycol, hexacyanoferrate (III) potassium, hexacyanoferrate (II) potassium.

УДК 542.952:547.442:542.978

O. V. Shevchenko, O. Yu. Zinchenko, I. S. Voloshanovsky, K. V. Burenkova

Odessa I. I. Mechnikov National University, Chair of Organic Chemistry

2, Dvoryanskaya Street, 65026 Odessa, Ukraine

E-mail: volis15@ukr.net

EFFECT OF SOME METAL β -DIKETONATES ON THE BACTERICIDAL ACTIVITY OF POLYMER FILMS AGAINST GRAM-POSITIVE MICROORGANISMS

It is shown that the β -diketonates inclusion in polystyrene and polymethylmethacrylate films through covalent binding allows obtaining polymeric materials with high bactericidal activity against gram-positive bacteria *S. aureus* and *M. luteus*. Thereat, the nature and quantity of the introduced metal and the polymer matrix play an important role.

Keywords: vinyl- β -diketonates, polymeric metal complexes, the bactericidal activity.

In the past decade, the synthesis of new polymeric biocides is a top trend in the polymer chemistry for special purposes. Metal containing polymer materials have a special place among of polymeric biocides. As a biocide fragments of compounds containing toxic metals, for example Hg, Pb, Sn, As, were used firstly [1-2]. Currently the possibility for the application of metals with lesser toxic effects – Ag, Zn, Cu, etc. is studied [3-6]. An important way to reduce the toxicity of the metal components of the biocides is to obtain polymers in which the metal is bonded to the macromolecule through the chemical bond and metal is not released during operation. This trend is the most promising.

Previously, authors studied the antibacterial properties of polystyrene with the β -diketonates fragments of certain metals against gram-positive microorganisms *P.aeruginosa* and *E.coli* [7]. A significant effect of the metal nature as well as the macro chain nature and structure on bactericidal properties was demonstrated.

A continuation of above mentioned research is given work aimed at the study of polystyrene and polymethylmethacrylate containing chain β -diketonates of silver (I), cobalt (II), (III) and copper (II), covalently bonded to the macromolecule, the bactericidal activity of polymer coatings against the gram-positive microorganisms *S.aureus* and *M.luteus*.

Materials and research methods

Vinyl- β -diketone 5-methyl-5-hexene-2,4-dione (MHD) was prepared as in [8], and its cobalt complex (MHD-Co (II)), according to [9]. Metal – containing polymers based on polystyrene (PS) and polymethylmethacrylate (PMMA) were synthesized by several methods (for details: see Table 1.). Before use, they were subjected to two-fold reprecipitation from benzene solution in cold ethanol. They were air dried to constant weight.

The metal content in the polymer was determined by atomic absorption spectrophotometer “Saturn”. Sample of the polymer (0.05-0.10 g) was preliminary dissolved at the heating on a sand bath in 25-30 ml mixture of concentrated nitric and perchloric acid (5:3). The resulting solution was diluted to 10 ml with distilled water.

Metal-content in such samples is relatively low. This is due to the limited solubility of MHD-Co (II) in the monomers as well as due to the presence of certain limit concentration ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l), above which MHD – Co (II) behaves itself as an inhibitor of the radical polymerization [11].

Table 1

Method, the conditions for obtaining of polymers samples and metal content in these samples

Sample №	Metal polymer	w_M , mas. %	Method of obtaining	Conditions
1	PS	–	Radical polymerization in mass	Initiator – PB. T= 85°C. $C_{in} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l
2	PS -Co(II)	0,19	The same	Initiator – MHD-Co(II). $C_{in} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. T= 85°C
3	PS -Co(II)	0,92	Complexation of polymeric ligand with a metal salt	$m_{(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O} = 0,031$ g. T= 25°C
4	PS -Co(III)	0,53	The same	$m_{(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O} = 0,031$ g. $m_{PB} = 0,200$ g. T= 50°C
5	PS-Cu(II)	1,90	The same	$m_{(CH_3COO)_2Cu \cdot 2H_2O} = 0,025$ g. T= 25°C
6	PS-Ag(I)	1,57	The same	$m_{AgNO_3} = 0,063$ g. T= 25°C
7	PS -Ag(I)-PS	0,02	Grafted radical polymerization of styrene on the sample 6	Initiator – sample 6. $C_{in} = 0,2$ mas.%. T=70°C
8	PS -Ag(I)-PMMA	0,05	Grafted radical polymerization of MMA on the sample 6	The same
9	PMMA	–	Radical polymerization in mass	Initiator – PB. T= 70°C. $C_{in} = 10 \cdot 10^{-3}$ mol/l
10	PMMA-Co(II)	0,23	Radical polymerization in solution	Solvent – methylethylketon. Initiator – MHD-Co(II). $C_{in} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. T= 70°C.
11	Control	–	–	The surface of the glass plate

Two samples **1** and **9** – are the PS and PMMA respectively, obtained at the initiation of benzene by peroxide (PB). They contain no metal and were used as a reference samples, as well as to evaluate the effect of the polymer matrix on the bactericidal properties. Sample **11** was a clean glass plate and served as the control one.

Samples **3-6** are PS containing chain fragments MHD-M (M = Co (II), Co (III), Cu (II), Ag (I)). These samples were obtained through the method of complexation. Schematically, the process is depicted in Figure 2. First, the polymer ligand (Stage I, Figure 2) was obtained at 80 °C through the styrene radical copolymerization with MHD

The data in the Table 2, indicate that the nature of metal in the polystyrene strongly influences its bactericidal activity against *S.aureus*. Polystyrene with β -diketonate copper fragments (sample 5) has the highest bactericidal activity. It is in 34 times more active than the metal-free PC and in 46 times higher than the control sample.

Table 2

Bactericidal properties of metal polymer films relatively to the gram-positive bacteria *S. aureus* and *M. luteus*

Sample	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Micrococcus luteus</i>	
	Number of colony forming units (CFU)	Colony diameter,mm	Number of colony forming units (CFU)	Colony diameter,mm
1	340±18	1-3	130±10	1-2
2	260±8	1-4	250±21	1-2
3	200±11	2-3	130±14	1-2
4	230±14	1-3	130±10	1-2
5	10±2	2-3	130±24	1-2
6	45±5	1-2	100±8	1-2
7	450±12	2-3	160±26	1-2
8	300±26	1-2	20±4	1-2
9	250±29	2-3	120±11	1-2
10	120±13	1-2	40±9	1-2
11	460±47	2-3	265±17	2-3

The sample 6, containing silver, demonstrates quite good bactericide ability as well. It is in 8 times more active than the PS containing no metal. However, the reduction of silver content in the polymer as a result of grafting (samples 7, 8) dramatically decreases its bactericidal properties. Cobalt macrocomplexes though they have a somewhat higher activity than the reference samples, but in comparison with polymers containing the copper- and silver- their bactericidal activity can not be referred as a high. Thus, as can be seen from the Table 2, method of obtaining as well as the metal valence in practice does not affect the number of CFU.

In the case of *M.luteus* as for *S.aureus* and PS, and PMMA matrix have a weak bactericidal activity, but in 2 times higher than the control sample. However, the influence of the matrix associated with of β -diketonates fragments for *M.luteus* is manifested in an interesting way.

If the inclusion of the metal atoms in PS-film, irrespective of their nature and quantity, has almost no effect on their antibacterial properties, then for PMMA pattern it is completely different. Inclusion of MHD-M fragments into the PMMA chain increases bactericidal activity of polymer films essentially. Thus for PMMA containing just only

0,23 wt.% of Cobalt (sample 9), its bactericidal activity is increased 3 times as compared to the metal-free PMMA.

The fact that it is namely the combination of PMMA-M leads to the improved bactericidal activity and the fact that polystyrene (sample 6), containing 1,57 wt.% of silver has CFU = 100, which is slightly different from the reference sample (CFU = 130). Grafting of PMMA to this sample leads to a drastic reduction in the amount of silver in the polymer (0,05 wt.%), but it increases significantly its bactericidal activity. It is 5 times higher than the initial macroinitiator (sample 6) and 8 times higher than the same amount for the sample 7, which is grafted by PS.

Our studies allow to suggest, that varying the nature and quantity of the metal as well as the nature of the polymer matrix, which is bonded to metal chelates, then universal polymeric materials, possessing bactericidal action against several microorganisms, could be obtained. Another way for the creation of such materials is combination of several metal complexes used for immobilization. For example, to obtain coating with high bactericidal activity against to both microorganisms studied in given report, then it could be the PMMA film, containing both copper and silver β -diketonates in its composition. These assumptions need to be clarified in this research direction and, above all, the development of approaches to the synthesis of heterometallic polymer materials is necessary.

References

1. Биологическая активность полимеров, полученных радикальной полимеризацией с использованием металлорганических инициаторов / Г.А. Воскобойников, Л.М. Мазанова, Ю.Д. Семчиков [и др.] // Вестник ННГУ. Сер. Химия. – Н. Новгород, 1998. - № 1, с. 113-117.
2. Применение биоцидных оловосодержащих препаратов в качестве средств защиты бумаги от биоповреждений плесневыми грибами / К.П. Заботин, Н.Ю. Новоспаская, В.Ф. Смирнов [и др.] // Вестник ННГУ. Сер. Химия. – Н. Новгород, 1998. - № 1, с. 93-97.
3. Биологически активные олово и цинксодержащие сополимеры широкого спектра действия / З.Г. Чернукова, Н.Ю. Новоспаская, В.Ф. Смирнов [и др.] // Вестник ННГУ. Сер. Химия. – Н. Новгород, 2001. - № 1, с. 14-18.
4. Пат. 5199977 США МКИ С 09 D 5/14. Antifouling paint compositions / Yamamori N., Yokoi I., Higo K., Matsuda M.; Nippon Paint Comp. – № 732882 Заявл. 19.07.91. Оpubл. 06.04.93.
5. Пат. 4970117 США, МКИ В 05 D 7/00. Coatings with neutralized carboxylated polymers / Duvdevan I., Manalastas P., Drake E.; Exxon Research and Engineering Comp. - № 263851 Заявл. 28.10.88. Оpubл. 13.11.90.
6. Использование цинксодержащих полимерных биоцидов в качестве средств защиты промышленных материалов от биоповреждений / Н.В. Кузнецова, Л.В. Кабанова, О.Н. Смирнова [и др.] // Вестник ННГУ. Сер. Химия. – Н. Новгород, 2001. - № 1, с. 38-42.
7. Бактерицидные свойства полимерных пленок с β -дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам / И.С. Волошановский, О.Ю. Зинченко, О.В. Шевченко [и др.] // Вісник ОНУ. Хімія. - 2011. – Т.16, № 4. – С.50-56.
8. Teysse Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone // Makromol. Chem. – 1958. – Bd.26, N 3. – P.245-251.
9. Синтез и полимеризация непредельных β -дикетонатов кобальта / В.Я. Зуб, А.С. Бережницкая, И.А. Савченко [и др.] // Координац. химия. – 2004. – Т.30, № 10. – С.753-757.
10. Винил- β -дикетонаты кобальта (II) – полифункциональные компоненты радикальной полимеризации / О.В. Шевченко, И.С. Волошановский, Т.И. Бербат // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. - № 6. – С.111-115.
11. β -Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов / О.В. Шевченко, Т.И. Бербат, Е.В. Буренкова // Вісник ОНУ. Хімія. - 2006. – Т.11, № 1-2. – С.106-111.

Стаття надійшла до редакції 08.09.12

О. В. Шевченко, О. Ю. Зінченко, І. С. Волошановський, К. В. Буренкова

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
e-mail: volis15@ukr.net

ВПЛИВ β -ДИКЕТОНАТИВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА БАКТЕРИЦИДНУ АКТИВНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ГРАМПОЗИТИВНИХ МІКРООРГАНІЗМІВ

Резюме

Показано, що введення β -дикетонатів металів в полістирольні та поліметил-метакрилатні плівки шляхом ковалентного зв'язування, дозволяє одержувати полімерні матеріали, які мають бактерицидну активність по відношенню до грампозитивних бактерій *S. aureus* и *M. luteus*. При цьому важливу роль мають як природа та кількість металу, що вводиться, так і полімерна матриця.

Ключові слова: вініл- β -дикетонати, полімерні металокомплекси, бактерицидна активність.

О. В. Шевченко, О. Ю. Зинченко, И. С. Волошановский, Е. В. Буренкова

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
e-mail: volis15@ukr.net

ВЛИЯНИЕ β -ДИКЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА БАКТЕРИЦИДНУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПО ОТНОШЕНИЮ К ГРАМПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ МИКРООРГАНИЗМАМ

Резюме

Показано, что введение β -дикетонатов металлов в полистирольные и полиметилметакрилатные пленки, путем ковалентного связывания, позволяет получить полимерные материалы, обладающие высокой бактерицидной активностью по отношению к грамположительным бактериям *S. aureus* и *M. luteus*. При этом существенную роль играют как природа и количество вводимого металла, так и полимерная матрица.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, полимерные металлокомплексы, бактерицидная активность.

УДК 547.979.733

**Ю. В. Ішков¹, Г. М. Кириченко¹, В. М. Ганевич¹, С. В. Водзінський¹,
О. В. Мазепа²**¹Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5), вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: jvi@eurocom.od.ua²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕРИЧНО УТРУДНЕНОГО ВОДОРОЗЧИННОГО ПОРФІРИНУ**

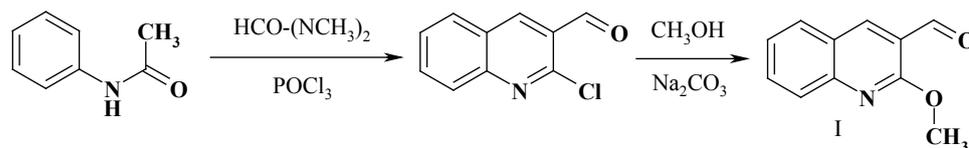
Конденсацією 2-метоксихінолін-3-карбальдегіду з піролом у пропіонової кислоти був отриманий 5,10,15,20-(2-метоксихінолініл)порфірин, який виявився сумішшю атропізомерів. Кватернізація атомів азоту периферійних мезо-замісників у цій сполучі призводила до водорозчинного стерично утрудненого порфірину.

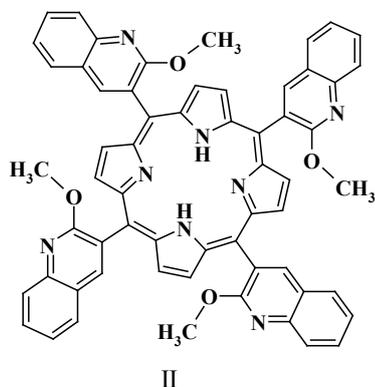
Ключові слова: порфірин, атропізомер, кватернізація

Стерично утруднені порфірини здавна привертають увагу дослідників як модельні сполуки активних центрів таких біологічно важливих речовин, як гемоглобін та хлорофіл [1]. Свої унікальні функції у складі цих супрамолекулярних структур тетрапірольні макроцикли виконують завдяки певному оточенню та захисту свого координаційного центру [2]. Проте більшість модельних сполук є нерозчинними у воді, що дуже заважає поширенню їх біологічних досліджень.

Метою даної роботи був синтез водорозчинного стерично утрудненого порфірину на кшталт добре відомих сполук на підставі *орто*-заміщених похідних тетрафенілпорфірину. Стеричні утруднення у таких сполуках пов'язані з доволі високим енергетичним бар'єром обертання навколо зв'язку феніл-порфірин через взаємне відштовхування *орто*-фенільних замісників та β -пірольних атомів гідрогену, що призводить до існування 4 атропізомерів, які відповідають чотирьом способам розташування *орто*-замісників по обидві сторони порфіринового макроциклу [3].

Найбільш поширеними водорозчинними порфіринами є похідні мезо-тетра(4-піридил)порфірину, але на відміну від *орто*-заміщених бензальдегідів, які є вихідними сполуками у синтезі тетрафенілпорфіринів, відповідним чином функціоналізовані піридинкарбальдегіди є досить важкодоступними сполуками. Тому у якості вихідної сполуки ми вибрали 2-метоксихінолін-3-карбальдегід (I), синтезований з відповідного хлоральдегіду, який у свою чергу з високим виходом був отриманий при обробці ацетаніліду комплексом Вільсмайера в умовах реакції Мет-Кона [4].





Синтез порфірину (II) здійснювали кип'ятінням еквімолярних кількостей піролу та альдегіду в пропіонової кислоті у присутності пропіонового ангідриду у якості слабкого дегідратуючого засобу [5].

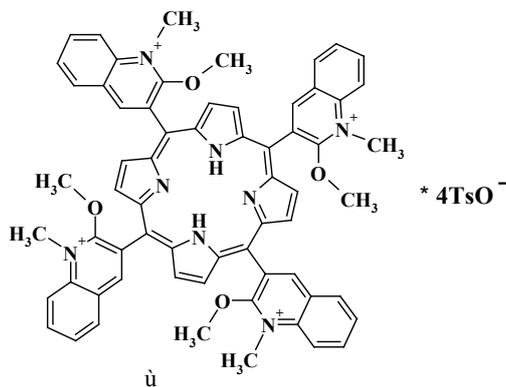
Сполуку (II) виділяли колонковою хроматографією, її будову доводили за допомогою електронної та ПМР-спектроскопії, мас-спектрометрії. На відміну від *мезо*-тетра-(2-амінофеніл)порфірину [6] та *мезо*-тетра-(2-гідроксифеніл)порфірину [7] нам не вдалося хроматографічно виділити індивідуальні атропізомери порфірину (II), що вочевидь пов'язано з нівелюванням різниці в їх адсорбційних властивостях завдяки об'ємним

мезо-хінолінільним замісникам. Поряд з тим, дані ПМР та електронної спектроскопії свідчать про наявність суміші атропізомерів. Так, на це вказує, по-перше розщеплення сигналу метоксильних та β -пірольних протонів, які при вільному та швидкому у шкалі часу ЯМР обертанні 2-метоксихінолінільних замісників навколо зв'язку макроцикл-хінолін повинні давати синглетні сигнали. По-друге, в електронному спектрі поглинання порфірину (II) зниження інтенсивності 2-ої полоси також свідчить про певні стеричні утруднення у *мезо*-замісників [8]. В мас-спектрі

порфірину (II) ми спостерігали пік молекулярного іону при 939, який відповідав розрахованій молекулярній масі.

Водорозчинну форму порфірину (III) отримували кватернізацією атомів азоту периферійних *мезо*-хінолінільних замісників метиловим естером *пара*-толуолсульфокислоти у нітрометані [9].

Таким чином, нами отриманий новий стерично утруднений водорозчинний порфірин, дослідження біологічних властивостей якого є предметом подальших досліджень.



Експериментальна частина

Спектри ПМР вимірювали на спектрометрі DPX-300 фірми «Brucker» з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт - ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FАВ записані на приборі VC 7070 EQ. Десорбцію іонів здійснювали пучком атомів ксенону з енергією 8 kV з матриці, яка є розчином сполуки, яка досліджується, у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних іонів визначалися при роздільній здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТШХ здійснювали на платівках Silufol UV-254, для колонкової хроматографії використовували окис алюмінію III ступеню активності та силікагель марки Chemapol L 100/160.

2-метоксихінолін-3-карбальдегід (I). а) 2-хлорхінолін-3-карбальдегід. 62.7 мл (0.675 моль) POCl_3 охолоджували до 0°C та при енергійному перемішуванні в атмосфері аргону протягом 30 хв додавали по краплинам 18.5 мл (0.239 моль) ДМФА, підтримуючи температуру на рівні $0-5^\circ\text{C}$. Витримували суміш при 0°C ще 30 хв, охолодження прибирали та додавали однією порцією 13 г (0.096 моль) ацетаніліду, причому через 20 хв температура сягала $45-50^\circ\text{C}$. Перемішували 25 хв та обережно підіймали температуру до 75°C , витримуючи при цій температурі 16 год. Потім суміш охолоджували до 50°C , виливали на 1 кг колотого льоду та при енергійному перемішуванні додавали розчин 90 г NaOH у 200 мл води. Через 2 год речовину, яка випадала, відфільтровували, промивали водою та сушили на повітрі. Кристалізували з етилового спирту. Вихід 11.2 г (61%). Т.пл. $147-149^\circ\text{C}$, [10] 148°C . б) 2-метоксихінолін-3-карбальдегід. Суміш 11.2 г (0.058 моль) 2-хлорхінолін-3-карбальдегіду, 35 мл диметилформаміду, 7 мл метанолу та 10 г карбонату натрія кип'ятили зі зворотним холодильником на масляній бані (температура в бані $135-150^\circ\text{C}$) протягом 10 год, додавали ще 5 г Na_2CO_3 та кип'ятили ще 5 год. Далі суміш охолоджували, виливали у воду (400 мл), альдегід, що випадав, відфільтровували, сушили на повітрі, розчиняли у бензені (~ 40 мл) та пропускали скрізь колонку (3.5 x 20 см) заповнену окисом алюмінію, елюювали бенzenом. Елюат, який містив альдегід (I) збирали (~ 2 л), розчинник відганяли при зниженому тиску, а залишок кристалізували з суміші етанол-вода (3:1), знебарвлюючи розчин активованим вугіллям (~ 2 г). Вихід 3.45 г (32%). Т.пл. $105-107^\circ\text{C}$. R_f 0.36 (бензен-етилацетат, 10:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.48 с (1H, CHO), 8.73 с (1H, 4-хінолін), 8.17 д (1H, 5-хінолін), 7.97 д (1H, 8-хінолін), 7.86 т (1H, 7-хінолін), 7.65 т (1H, 6-хінолін). Мас-спектр, m/z: (M^+) 187.

5,10,15,20-тетра(2-метокси-3-хінолініл)порфірин (II). До киплячого розчину 3.40 г ($1.82 \cdot 10^{-2}$ моль) 2-метоксихінолін-3-карбальдегіду (I) у 76 мл пропіонової кислоти додавали 3 мл пропіонового ангідриду, 1.22 г (1.3 мл, 0.0182 моль) піролу та суміш кип'ятили протягом 1 год. Потім розчинник упарювали насухо на роторному випаровувачі, залишок кип'ятили з 100 мл води, фільтрували гарячим, сушили та розчиняли у мінімальній кількості хлороформу. Хлороформний розчин поміщали у хроматографічну колонку з окисом алюмінію (2 x 30 см) та елюювали хлороформом. Елюат, який містив порфірин (II), об'єднували, упарювали до об'єму 5-7 мл та знову вносили у хроматографічну колонку вже з силікагелем (2 x 30 см) та елюювали хлороформом. Розчинник відганяли насухо та залишок кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 1:3. Вихід 0.24 г (5.6%). R_f 0.4 (хлороформ). ПМР спектр (δ , м. д.): 8.88 м (8H, 2,3,7,8,12,13,17,18-порфірин), 8.75 с (4H, 4-хінолін), 8.21 д (4H, 8-хінолін), 8.02 д (4H, 5-хінолін), 7.92 т (4H, 7-хінолін), 7.73 т (4H, 6-хінолін), 3.65-3.70 м (12H, OCH_3), - 2.55 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 654 (3.63), 589 (3.47), 555 (4.08), 521 (4.38), 419 (5.67). Мас-спектр, m/z: (M^+) 939.

5,10,15,20-тетракіс(N-метил-2-метокси-3-хінолініл)порфірин тетратозилат (III). До розчину 0.18 г ($1.92 \cdot 10^{-4}$ моль) порфірину (II) у 10 мл нітрометану додавали 0.5 г ($2.69 \cdot 10^{-3}$ моль) метилтозилату та кип'ятили протягом 1 год, потім додавали 0.25 г ($1.35 \cdot 10^{-3}$ моль) метилтозилату, кип'ятили ще 1 год, охолоджували, додавали 20 мл сухого бензену та залишали на ніч. Осад, який випав, відфільтровували, ретельно промивали сумішшю нітрометан-бензен (1:5), потім бенzenом та сушили 2 год при 90°C . Вихід – 0.232 г (72,0%). Електронний спектр у воді, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 650 (3.42), 592 (3.32), 549 (3.91), 524 (4.02), 421 (5.23).

Література

1. Bogatskii A.V., Zhilina Z.I. Sterically hindered porphyrins // Russ. Chem. Rev. – 1982. – Vol. 51, № 6. – P. 592-604. (Богатский А.В., Жилина З.И. Стерически затрудненные порфирины // Успехи химии. – 1982. – Т.51. № 6. – С. 1034-1059.)
2. Evstigneeva R.P. Simulation of photosynthesis with the aim of studying primary charge separation // Advances in porphyrin chemistry. SPb.: The Scientific research Institute of chemistry, St-Petersburg University – 1997. – Vol.1. – P.321-335.
3. Beeston R.F., Stitzel S.E., Rhea M.A. Investigation of atropisomerism in ortho-substituted tetraphenylporphyrins: An experimental module involving synthesis, chromatography, and NMR spectroscopy // J. Chem. Education. – 1997. – Vol. 74, № 12. – P.1468-1471.
4. Moore A.J. Meth-Cohn quinoline synthesis // in: Name reaction in heterocyclic chemistry (ed. J.J.Li, E.J.Corey, Wiley-Interscience). – 2005. – Chapt. 9. – P.443-450.
5. Водзинский С.В., Жилина З.И., Петренко Н.Ф., Андронати С.А., Грушевая Ж.В. Порфирины и их производные. IX. Синтез и свойства водорастворимых изомерных хинолинилпорфиринов // Журн. Органич. химии. – 1989. – Т. 25, № 7. – с. 1529-1533.
6. Collman J.P., Gagne R.R., Halbert T.R., Marchon J.C., Reed C.A. Reversible oxygen adduct formation in ferrous complexes derived from a picket fence porphyrin. Model for oxymyoglobin // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - Vol. 95, № 23. - P. 7868-7870.
7. Gottwald L.K., Ullman E.F. Biphenyl-type atropisomerism as a probe for conformational rigidity of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraarylporphines // Tetrahedron Lett. – 1969. – Vol.10, №36. – P. 3071-3074.
8. Водзинский С.В. Синтез и свойства порфиринов с гетерильными и алкильными мезо-заместителями. // Автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.03 / ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины. – Одесса, 1990. – 151 с.
9. Водзинский С.В., Жилина З.И., Андронати С.А. // Способ получения тетрагетерильной соли мезо-тетраakis(N-метил-4-пиридил)порфирина / А. с. № 1521211 (СССР). МКИ⁴ C07D 487/22. Б.И. 1990. № 5.
10. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B. A versatile new synthesis of quinolines and related fused pyridines // Tetrahedron Lett. – 1979. – Vol. 20, № 33. – P. 3111-3114.

Стаття надійшла до редакції 09.09.12

**Ю. В. Ишков¹, А. М. Кириченко¹, В. Н. Ганевич¹, С. В. Водзинский¹,
О. В. Мазепа²**

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов (ПНИЛ-5), ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: jvi@euromcom.od.ua

²Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННОГО ВОДРАСТВОРИМОГО ПОРФИРИНА

Резюме

Конденсацией 2-метоксихинолин-3-карбальдегида с пирролом в пропионовой кислоте был получен 5,10,15,20-(2-метокси-3-хинолинил)порфирин, который оказался смесью атропизомеров. Кватернизация атомов азота периферийных мезо-заместителей в этом соединении приводила к водорастворимому стерически затрудненному порфиру.

Ключевые слова: порфирин, атропизомер, кватернизация

**Yu. V. Ishkov¹, G. M. Kirichenko¹, V. N. Ganevich¹, S. V. Vodzinskii¹,
A. V. Mazepa²**

I.I. Mechnikov Odessa National University, Research Laboratory for Drug Design (PNIL-5), Ukraine, Odessa, 65082, Dvorjanskaja Str., 2

E-mail: jvi@eurocom.od.ua

A.V. Bogatsky Physico-Chemical institute NAS Ukraine, Ukraine, 65080, Odessa, Lustdorfskaya doroga, 86

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF STERICALLY HINDERED WATER SOLUBLE PORPHYRINE

Summary

5,10,15,20-(2-methoxy-3-quinolinyl)porphyrine, which was a mixture of atropisomers, was obtained by condensation of 2-methoxyquinoline-3-carbaldehyde with pyrrole in propionic acid. Quaternization of nitrogen atoms of peripheral substituents in this compound lead to water soluble sterically hindered porphyrine.

Key words: porphyrin, atropisomer, quaternization

УДК 665.58.002.39 (088.8)

О. В. Севастьянов

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

ИССЛЕДОВАНИЕ УДАЛЕНИЯ АНИЛИНА И ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПУТЕМ СООКИСЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТИРОЗИНАЗЫ *AGARICUS BISPORUS*

Исследовано совместное окисление анилина и фенольных соединений в водных растворах с использованием выделенной тирозиназы грибов *Agaricus bisporus*. Показано, что количественная биоконверсия анилина достигается путем прибавления к его раствору (0,25 ммоль/дм³) фенола и других быстро окисляемых фенольных соединений (*n*-хлорфенол, *o*-, *m*-крезолы). Продукты соокисления анилина и фенолов – хинонимины и хиноны, удаляли с помощью алюмокалиевых квасцов.

Ключевые слова: тирозиназа *Agaricus bisporus*, анилин, фенолы, соокисление, алюмокалиевые квасцы.

Анилин и фенольные соединения, содержащиеся в сточных водах нефтеперерабатывающей, коксохимической, металлургической, текстильной, фармацевтической промышленности, являются высокотоксичными загрязнителями окружающей среды [1].

К недостаткам используемых методов их удаления относятся высокая энергоёмкость многих из них (например, экстракционных либо испарительных), нерешенность вопросов регенерации сорбентов для сорбционных методов, использование агрессивных соединений (хлор, озон, пероксид водорода) в высоких концентрациях, значительный расход реагентов (экстракционные методы) [2].

Использование ферментативных методов перспективно для более эффективного удаления фенольных поллютантов, благодаря образованию нетоксичных продуктов окисления, возможности проведения процесса в широких интервалах pH, температур и концентраций субстратов [3, 4].

В ряде работ показана возможность использования окислительно-восстановительных ферментов (пероксидазы хрена и тирозиназы грибов) в свободной и иммобилизованной формах для полного удаления широкого ряда фенольных соединений из водных растворов и сточных вод [5-7].

Целью исследования является разработка способа удаления анилина и фенольных соединений путем их соокисления с помощью выделенной тирозиназы грибов *Agaricus bisporus* с последующим элиминированием продуктов биоконверсии алюмокалиевыми квасцами.

Экспериментальная часть.

В работе использовали частично очищенный препарат тирозиназы грибов *Agaricus bisporus*, выделенный согласно модифицированному методу [8]. В полученном препарате определяли содержание белка по методу Лоури-Хартри [9], содержание меди согласно [10], фенолоксидазную активность по тирозину [11].

Степень трансформации фенолов определяли по их убыли 4-аминоантипиринным методом, анилина – методом азосочетания с использованием реактива Браттон-Маршалла [12].

Соокисление субстратов тирозиназы исследовали, прибавляя к водным растворам анилина (0,25 ммоль/дм³) растворы фенолов (0,1-0,25 ммоль/дм³) в разработанных условиях (натрий-фосфатный буферный раствор, 0,05 моль/дм³, рН 6,5, 25°C, 3 ч).

Для удаления продуктов ферментативного окисления фенола (0,5 ммоль/дм³), смеси фенолов (0,25 ммоль/дм³) и анилина (0,25 ммоль/дм³), прибавляли алюмокалиевые квасцы в концентрации 0,1-1,2 г/дм³.

Степень удаления продуктов окисления определяли спектрофотометрически по снижению оптической плотности при 510 нм [13].

Результаты и их обсуждение

Модификация метода выделения тирозиназы из грибов *Agaricus bisporus*, заключающаяся в добавлении поликапроамида (М.м. 30000), связывающего продукты окисления эндогенных полифенолов – ингибиторов тирозиназы – позволила увеличить фенолоксидазную активность препарата в три раза [8]. В результате был получен частично очищенный препарат энзима, свойства которого представлены в таблице.

Таблица

Характеристики тирозиназы, выделенной из грибов *Agaricus bisporus*

Свойства фермента	Показатели
Активность по тирозину, ед/мг · мин	500
Содержание ионов меди, %	0,19
рН-оптимум	6,5
Термооптимум, °С	40
Срок хранения, мес	6

Методами SDS- и нативного электрофореза в 15 % ПААГ установлен белково-фракционный состав выделенного препарата тирозиназы, основными являются фракции с молекулярными массами $12 \pm 1,0$ и $41-48 \pm 4,5$ кДа, показано, что 92,5 % общего белка полученного препарата обладают выраженной фенолоксидазной активностью [13].

Известно, что анилин является субстратом тирозиназы и трансформируется путем *o*-гидроксилирования и дальнейшего окисления образовавшегося аминифенола до хинонимина [14]. Однако при окислении анилина (0,25 ммоль/дм³) с использованием полученного фермента в концентрациях 50-200 ед/см³ за 3 ч, полного окисления субстрата достичь не удалось (рис. 1).

Данные, представленные в литературе, свидетельствуют о том, что добавление к раствору ароматических аминов более быстро окисляемого фенола способствует значительному увеличению степени их трансформации.

Известно, что окисление анилина, катализируемое тирозиназой, характеризуется наличием длительного лаг-периода, обусловленного тем, что в условиях *in*

in vivo большая часть энзима существует в мет-форме (85 %), неспособной связывать молекулярный кислород. Эта форма не катализирует окисление ароматических аминов, однако обладает высоким сродством, связывая их без протекания реакции. Присутствие в растворе более быстро окисляемого фенола способствует быстрому переходу мет-тирозины в окси-форму, катализирующую окисление анилина, приводя к уменьшению лаг-периода и биоконверсии амина. Достижение полной трансформации анилина может быть также обусловлено связыванием ароматического амина с реакционноспособными продуктами окисления фенола – *o*-хинонами [5].

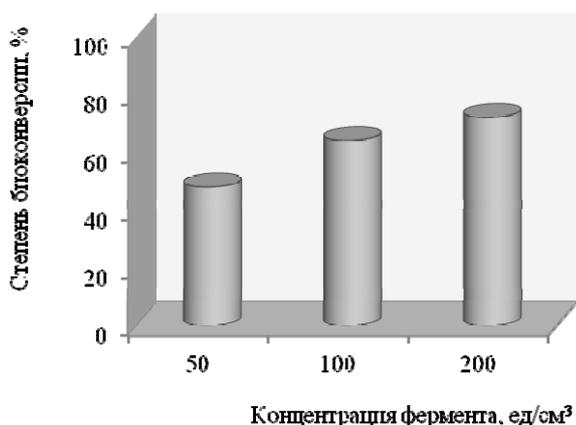


Рис. 1. Зависимость степени трансформации анилина от концентрации фермента

Нами показано, что количественной биоконверсии анилина возможно достичь путем прибавления к его раствору (0,25 ммоль/дм³) не только фенола, но и других быстроокисляемых фенольных соединений (*n*-хлорфенол, *o*-, *m*-крезолы). В диапазоне исследуемых концентраций фенольных субстратов тирозиназы степень биоконверсии анилина достигала 39,7 – 99,7 %, при этом полное окисление анилина наблюдалось при использовании фенольных соединений в концентрации 0,25 ммоль/дм³ (рис. 2) с количественным окислением последних.

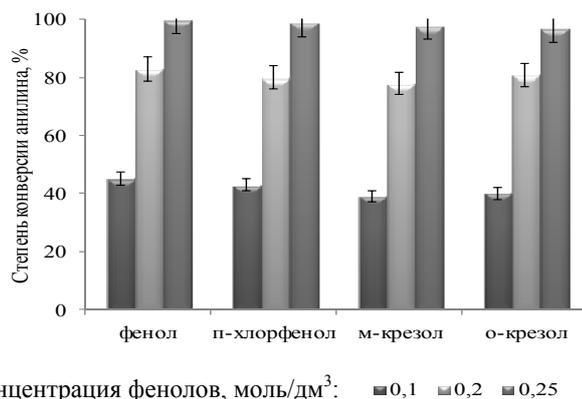


Рис. 2. Зависимость степени конверсии анилина от концентрации фенольных соединений

Ранее нами было установлено, что для удаления растворимых окрашенных продуктов окисления фенола, катализируемого тирозиназой, перспективно использование алюмоаммонийных, алюмокалиевых и железоаммонийных квасцов, доступных коагулянтов, широко применяемых для очистки сточных вод [16].

Для элиминирования продуктов соокисления анилина и фенольных соединений, катализируемого выделенным препаратом тирозиназы, были использованы алюмокалиевые квасцы. При исследуемом значении pH раствора (6,5) железоаммонийные квасцы гидролизуются с образованием гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тогда как полный гидролиз алюмокалиевых и алюмоаммонийных квасцов наблюдается при более высоких значениях pH (7,2-7,6), а в изучаемых нами растворах они частично находятся в состоянии аквагидроксокомплексов – $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ [13]. Продукты биоконверсии анилина и фенолов – хинонимины и хиноны, имеющие в своей структуре карбонильные группы, несущие частично отрицательный заряд, хемосорбируются на поверхности положительно заряженных полиядерных аквагидроксокомплексов алюминия, что объясняет предпочтительное использование алюминиевых коагулянтов. Также нельзя исключить их сорбцию на поверхности частиц гидроксидов металлов.

Полное удаление продуктов соокисления анилина (0,25 ммоль/дм³) и фенола (0,25 ммоль/дм³) наблюдалось при добавлении 0,45 г/дм³ коагулянта, тогда как для удаления продуктов окисления фенола (0,5 ммоль/дм³) необходимо 1,0 г/дм³ коагулянта (рис. 3).

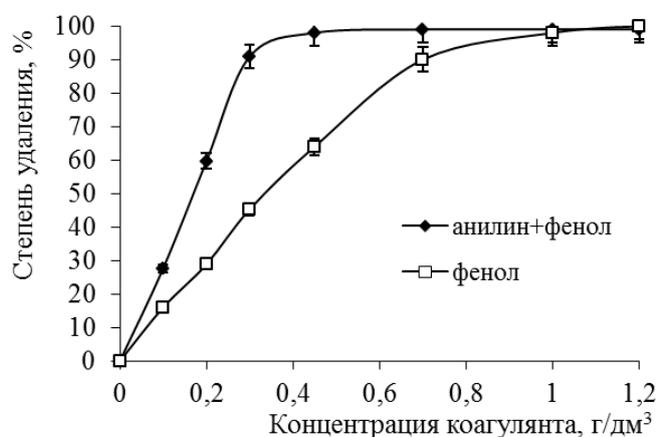


Рис. 3. Зависимость степени удаления продуктов окисления фенола и смеси фенола и анилина от концентрации коагулянта

Уменьшение концентрации коагулянта может быть связано с меньшей растворимостью продуктов биоконверсии анилина, которые частично осаждаются.

Для удаления продуктов соокисления анилина с другими фенольными соединениями необходимо использовать близкие значения концентраций коагулянта (рис. 4).

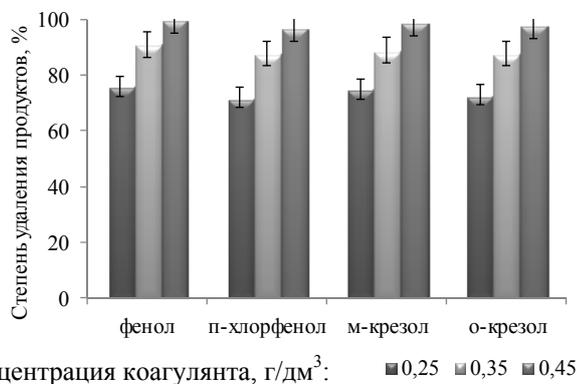


Рис. 4. Зависимость степени удаления продуктов соокисления анилина и фенольных соединений от концентрации коагулянта

Таким образом, показано количественное удаление анилина путем его соокисления с фенольными соединениями (фенол, *n*-хлорфенол, *m*-крезол, *o*-крезол) с помощью выделенного частично очищенного препарата тирозиназы грибов *Agaricus bisporus* с последующим элиминированием продуктов биоконверсии алюмокалиевыми квасцами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Juang R.S., Kao H.S., Tseng K.J. Kinetics of phenol removal from saline solutions by solvent extraction coupled with degradation in a two-phase partitioning bioreactor // Separation and purification technology . – 2010. – Vol.71, № 3. – P. 285-292.
2. Давиденко Т.И., Романовская И.И., Осейчук О.В. и др. Структура и образование комплексов включения фенолов в поли-N-винилкапролактамы // Доповіді НАН України, 2005.-№ 9.-С.145-150.
3. Kameda E., Langone M.A., Coelho M.A. Tyrosinase extract from *Agaricus bisporus* mushroom and its in natura tissue for specific phenol removal // Environmental Technol. – 2006. – Vol.27, № 11. – P. 1209-1215.
4. El-Shora H.M., Metwally M. Use of tyrosinase enzyme from *Bacillus thuringiensis* for the decontamination of water polluted with phenols // Biotechnology. – 2008. – Vol.7, № 2. – P. 305-310.
5. Wada S., Ichikawa H., Tastsumi K. Removal of phenols and aromatic amines from wastewater by a combination treatment with tyrosinase and a coagulant// Biotechnol. Bioeng. – 1995. – Vol.45, № 4. – P. 304 – 309.
6. Романовська І.І., Осейчук О.В., Шестеренко Ю.А., Севастьянов О.В. Ферментативні методи елімінації фенольних поллютантів // Мікробіологія і біотехнологія. – 2008. – № 1(2). – С. 72-78.
7. Bevilacqua J., Cammarota M., Freire D. et al. Phenol removal through combined biological and enzymatic treatments // Brazil. J. Chem. Eng. – 2002. – Vol.19, № 2. – P. 151 – 158.
8. Романовська І.І., Шестеренко Ю.А., Севастьянов О.В. та ін. Дослідження складу частково очищеного препарату тирозинази з грибів *Agaricus bisporus* // Медична хімія. – 2008. – Vol.10, № 2. – С. 79-82.
9. Hartree E.F. Determination of protein: a modification of the Lowry method, that gives a linear photometric response // Anal. Biochem. – 1972. – Vol.48, № 2. – P. 422 – 427.
10. Stark G.R., Dawson C.R Spectrophotometric microdetermination of copper in copper oxidases using oxalyldihydrazide // Analytical Chemistry. – 1958. – Vol.30, № 2. – P. 191-194.
11. Ikehata K., Nicell J. Toxicity removal following tyrosinase-catalyzed oxidation of phenols // Biotechnol. Prog. – 2000. – Vol.16, № 4. – P. 533 – 540.
12. Кореньман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 368 с.
13. Romanovska I.I., Shesterenko Yu.A., Sevastyanov O.V. et al. Phenol removal by tyrosinase, immobilized in modified poly-N-vinylpyrrolidone, with inorganic coagulants application // Int. Rev. Biophys. Chem. – 2011. – Vol.2, № 2. – P. 54 – 60.

14. *Ismaya W.T., Rozeboom J., Weijn A. et al.* Crystal structure of *Agaricus bisporus* mushroom tyrosinase: identity of the tetramer subunits and interaction with tropolone // *Biochemistry*. – 2011. – Vol. 50, № 24. – P. 5477-5486.
15. *Muñoz-Muñoz J.L., Garcia-Molina F., Garcia-Ruiz P.A. et al.* Phenolic substrates and suicide inactivation of tyrosinase: kinetics and mechanism // *Biochem. J.* – 2008. – Vol. 416, №3. – P. 431-440.
16. *Романовская И. И., Шестеренко Ю.А., Севастьянов О.В.* Элиминация фенола с использованием тирозиназы грибов // *Химия и технология воды*. – 2009. – Vol. 31, № 2. – С.235 – 240.

Стаття надійшла до редакції 10.09.12

О. В. Севастьянов

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИДАЛЕННЯ АНІЛІНУ І ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК ШЛЯХОМ СООКИСНЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ТИРОЗИНАЗИ *AGARICUS BISPORUS*

Резюме

Досліджено сумісне окиснення аніліну і фенольних сполук у водних розчинах з використанням виділеної тирозинази грибів *Agaricus bisporus*. Показано, що кількісна біоконверсія аніліну досягається шляхом додавання до його розчину (0,25 ммоль/дм³) фенолу та інших швидкоокиснюваних фенольних сполук (*n*-хлорфенол, *o*-, *m*-крезоли). Продукти соокиснення аніліну і фенолів – хіноніміни і хінони, видаляли за допомогою алюмокалієвих галунів.

Ключові слова: тирозиназа *Agaricus bisporus*, анілін, фенольні сполуки, соокиснення, алюмокалієві галуни.

O. V. Sevastyanov

A.V. Bogatsky's Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine,
Lyustdorfskaya dor. 86, Odessa, 65080, Ukraine.

INVESTIGATION OF ANILINE AND PHENOLIC COMPOUNDS REMOVAL BY COOXIDATION USING *AGARICUS BISPORUS* TYROSINASE

Summary

An investigation of joint oxidation of aniline and phenolic compounds in aqueous solutions using the isolated tyrosinase from *Agaricus bisporus* mushrooms was conducted. It is shown, that quantitative bioconversion of aniline is achieved by addition of phenol and other rapidly oxidized phenolic compounds (*p*-chlorophenol, *o*-, *m*-cresols) to its solution (0,25 mmol/dm³). Products of aniline and phenols oxidation – quinoneimines and quinones, were removed with a help of aluminium-potassium alums.

Keywords: tyrosinase *Agaricus bisporus*, aniline, phenolic compounds, cooxidation, aluminium-potassium alums.

УДК: 543.242: 272.8:546.717:546.766:546.655.4:543.632.462:546.881.5

А. Н. Чеботарев, Е. В. Рабошвиль, И. С. ЕфимоваОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082; e-mail: alexch@ukr.net**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Hg(II), Ce(IV), Se(VI),
Cr(VI), Mn(VII), V(V) С КАРМОАЗИНОМ**

Установлено активирующее действие ионов Mn(VII) на комплексообразующую способность ионов V(V), Se(VI) и Cr(VI) с кармоaziном при значениях pH, характерных для каждого иона отдельно, что позволяет проводить их определения без необходимости нагревания реакционной смеси. Показано, что важными факторами, влияющими на комплексообразование в системах «M₁-M₂-КАН» являются величины окислительно-восстановительного потенциала химической системы и кислотность среды, оптимальные значения которых индивидуальны для каждого из исследованных ионов металлов.

Ключевые слова: редокс-реакция, кармоазин, ион металла

В современной аналитической химии при разработке спектрофотометрических методик определения ионов металлов (**М**) переменной валентности, используют различные приемы улучшения химико-аналитических характеристик реакции, в частности, способность ионов М вступать в окислительно-восстановительные реакции (**ОВР**) с компонентами химической системы [1]. Известно [2], что рациональное использование ОВР в химическом анализе возможно лишь в том случае, если изучены и установлены особенности рассматриваемой редокс-системы: оптимальные условия, состав, физико-химические характеристики, механизм образования аналитических форм, а также возможность проведения данной реакции в присутствии посторонних ионов.

При разработке спектрофотометрических (**СФМ**) методик определения М, в основу которых положены соответствующие ОВР, в качестве аналитической формы используют либо несвязанную форму окисленного органического реагента (**ОР**), либо комплексное соединение (**КС**) преобразованного лиганда и М в его новой степени окисления. Известно [3-5], что в некоторых СФМ исследованиях используется введение в реакционную систему вспомогательных редокс-компонентов (Na₂S₂O₈, H₂O₂, KBrO₃, NaIO₄ и т.д.), выполняющих функцию преобразователей ОР или иона М. В целом, в зависимости от числа компонентов, принимающих участие в процессе, а также природы и состава аналитической формы, ОВР между М и ОР нами разделены на следующие группы [6]: **а**) изменение степени окисления М путем введения в систему вспомогательного компонента (окислителя/восстановителя); **б**) структурные и молекулярные преобразования ОР с участием вспомогательного компонента системы; **в**) взаимное окисление-восстановление М и ОР с образованием в качестве аналитической формы органического соединения нового класса (**Ив**) или комплекса (**Пв**) между новой формой ОР и М в иной степени окисления. Реализация ОВР по варианту **Пв**, является наиболее предпочтительна при разработке методик полу- или количественного определения М переменной

валентности в сложных по макросоставу объектах, что обусловлено возможностью достижения высокой селективности за счет узкого круга и целенаправленного выбора реагирующих компонентов системы согласно величинам их окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Ярким примером такого типа реакций, протекающих по варианту **Пв**, может служить реакция представителя класса азокрасителей — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин—КАН) с ионами металлов в их высших степенях окисления. В работах [7-9] продемонстрирована способность КАН к окислительно-восстановительному взаимодействию с ионами Cr(VI), Hg(II), Se(VI), V(V), Mn(VII) и Ce(IV) и последующего связывания в прочные комплексы окисленной формы КАН и восстановленной формы иона М. Следует отметить, что высокая активность отдельно взятой ОВР с указанными М может быть нарушена вследствие присутствия в исследуемой редокс-системе анализируемого объекта одновременно нескольких ионов М, способных реагировать с КАН при близких условиях. При этом различия в содержании таких ионов заметно изменяют общий ОВП реакционной системы, что в свою очередь, может изменить и количественные характеристики ОВП одного из М и в целом его участие в ОВР.

Для оценки особенностей взаимного влияния ионов металлов в высших степенях окисления на их окислительно-восстановительную активность при совместном присутствии с участием единого редокс-реагента – КАН, использовали метод редокс-метрической потенциометрии (титриметрический вариант), который в последние десятилетия активно используется для решения подобных задач в аналитической химии [10].

Настоящая работа посвящена исследованию и анализу окислительно-восстановительных особенностей реакций комплексообразования Cr(VI), Hg(II), Se(VI), V(V), Mn(VII), Ce(IV) с КАН, с целью оценки степени изменения ОВП системы в целом и реакционной способности по отношению к КАН одного из ионов при разных кратных мольных отношениях другого, с учетом оптимальных условий ОВР.

Материалы и методы исследования

Исходные растворы Hg(II), Ce(IV), Mn(VII), Cr(VI), Se(VI) и V(V) готовили растворением точных навесок соответствующих солей металлов (х.ч.) в дистиллированной воде; в случае приготовления растворов селена и ванадия дистиллированную воду подкисляли $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$. Водные растворы КАН, с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Рабочие растворы указанных ионов металлов и реагента готовили путем разбавления исходных.

Редокс-метрическое титрование индивидуальных растворов М ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) проводили при комнатной температуре ($t = 20 \pm 1$ °С) и нагревании ($t = 80 \pm 1$ °С) путем постепенного добавления водного раствора КАН ($C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) с непрерывным фиксированием изменения величины ОВП реакционной смеси на иономере ЭВ-74 с платиновым электродом в качестве индикаторного.

Для установления взаимного влияния металлов на их окислительно-восстановительную активность готовили соответствующие реакционные смеси состава « $M_1:M_2$ » = 1:1; 5:1; 1:5; 10:1; 1:10. Редокс-метрическое титрование таких систем проводили при значениях pH соответствующих отдельно каждому М и при неизменной температуре 20 °С.

Результаты исследования

Для оценки особенностей редокс-метрического поведения Cr(VI), Hg(II), Se(VI), V(V), Mn(VII), Ce(IV) и сравнительного анализа окислительно-восстановительной активности компонентов химической системы на рис. 1 представлены кривые их редокс-метрического титрования раствором КАН при условиях, оптимальных для каждого из указанных металлов (таблица).

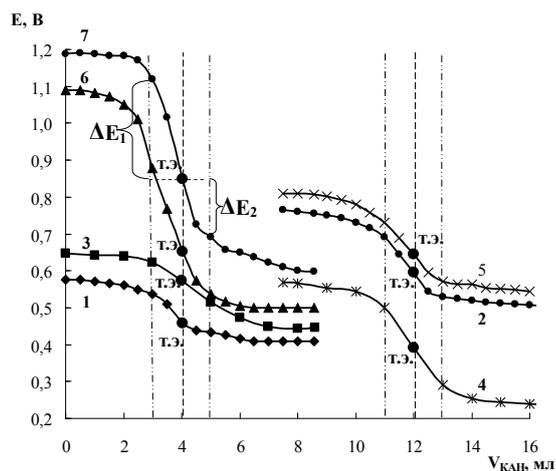


Рис. 1. Кривые редокс-метрического титрования ионов металлов водным раствором КАН: 1–Hg(II); 2–Cr(VI); 3–Mn(VII), pH 6,0; 4–Se(VI); 5–V(V); 6–Mn(VII), pH 2,0; 7–Ce(IV).

Для пояснения хода кривых титрования и положения точек эквивалентности (*т.э.*), в таблице приведены количественные характеристики химических систем «М–КАН», их компонентов и продуктов реакции.

Таблица

Результаты редокс-метрического титрования и химико-аналитические характеристики комплексов «М–КАН»

№	Система	Реакционная форма	pH _{компл}	t°±1, °C	М:КАН	λ _{макс} , нм	Δλ , нм	ОВП M _{ок} /M _{вос} , В	≈ΔE ₁ , В	≈ΔE ₂ , В
1	Hg(II)–КАН	Hg(OH) ₂	6,0	20	1:1	590	60	0,91	0,08	0,03
2	Cr(VI)–КАН	Cr ₂ O ₇ ²⁻	2,0	80	1:3	620	90	1,33	0,10	0,05
3	Mn(VII)–КАН	MnO ₄ ⁻	6,0	20	1:1	430	100	1,69	0,12	0,06
4	Se(VI)–КАН	SeO ₄ ²⁻	-0,5	80	1:4	370	160	1,15	0,16	0,06
5	V(V)–КАН	VO ³⁺	0,0	80	1:3	365	165	1,26	0,19	0,07
6	Mn(VII)–КАН	MnO ₄ ⁻	2,0	20	1:1	380	150	1,51	0,23	0,12
7	Ce(IV)–КАН	Ce(OH) ₃ ⁺	1,7	20	1:1	360/640	170	1,74	0,30	0,15

Изменение ОВП системы до и после *m.э.* (ΔE) приходящееся на фиксированный объем титранта (1 мл), характеризует относительную силу реагирующих компонентов исследуемых редокс-систем (рис.1, таблица). Следует отметить, что с ростом величин ΔE_1 и ΔE_2 , сила окислительной способности иона М относительно КАН возрастает, что и обуславливает их способность в различной мере окислять молекулу КАН [8]. Так при взаимодействии Hg^{2+} и $Cr_2O_7^{2-}$ с КАН происходит окисление реагента до азоксисоединения с усилением сопряженности связей электроннодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с π -электронами нафтаолового кольца, с последующим связыванием иона металла в его восстановленной форме и, как следствие, bathochромного сдвига максимума светопоглощения системы на ≈ 80 – 90 нм [7]. Однако, в случае SeO_4^{2-} , VO_4^{3-} , MnO_4^- и Ce^{4+} , характеризующиеся сравнительно большими значениями ΔE_1 и ΔE_2 , комплексообразование сопровождается частичной деструкцией молекулы КАН по азогруппе, что в свою очередь, приводит к нарушению сопряженности связей в хромофорной группировке и, как следствие, гипсохромному сдвигу максимумов светопоглощения продуктов реакции до 400 нм и ниже [7, 9]. Таким образом, с ростом величины ΔE_1 , увеличивается способность к «окислению-трансформации» молекулы КАН, что, в свою очередь, определяет строение конечных продуктов реакции, и, как следствие, максимум светопоглощения аналитической формы и величину $|\Delta\lambda|$ (таблица).

Ранее нами установлено [6], что необходимым условием взаимного окисления-восстановления иона М и КАН, наряду с достаточно большой величиной ОВП редокс-пары М, является существование последнего в кислородсодержащей (оксо- или гидроксо-) форме при определенном значении кислотности среды. Известно, что поливалентные ионы М в растворах могут существовать в различных кислотно-основных формах, некоторые из них ограничиваются узкими интервалами кислотности [11]. Следует отметить, что достаточно узкие интервалы кислотности среды существования определенных реакционно-способных гидроксо- и оксоформ, например $Ce(OH)^{3+}$, могут служить дополнительным фактором, определяющим специфичность данной реакции в присутствии других ионов, способных реагировать с КАН. При этом, по нашему мнению, особенности строения и состав кислородсодержащих форм металлов-комплексообразователей, вследствие их различия в стабильности, обуславливают кинетику реакции взаимодействия с КАН, что подтверждается влиянием на процесс комплексообразования температуры. Так, реакции взаимодействия новообразованных и малоустойчивых гидроксоформ ионов Hg(II) при pH 6 — $Hg(OH)_2$ и Ce(IV) при pH 1,75 — $Ce(OH)^{3+}$ с молекулой КАН протекают при комнатной температуре, в то время как реакции взаимодействия устойчивых в растворе оксоформ Cr(VI) при pH 2 — $Cr_2O_7^{2-}$, Se(VI) при pH 0,5 — SeO_4^{2-} и V(V) при pH 0 — VO_3^{3+} осуществляется при нагревании систем до 80 °С. В тоже время, взаимодействие ионов MnO_4^- с КАН при pH 2; 6 и комнатной температуре, обусловлено малой устойчивостью ионов MnO_4^- в растворе с восстановлением до Mn(II) и Mn(IV) соответственно [12].

Для оценки возможности совместного определения выше указанных элементов в реальных объектах с использованием единого азореагента – КАН, при значениях pH соответствующих отдельно каждому М и постоянной температуре 20 °С, создавались разнометалльные системы типа « M_1 – M_2 » для последующего их редокс-метрического изучения. Известно, что реальные объекты пищевой и фармацевтической промышленности, отдельная продукция которых

содержит микроколичества таких элементов как марганец, ванадий, селен и хром, в большинстве своем, не содержат ртуть и церий, поэтому далее в данной работе влияние последних на механизм протекания основной ОВР в их присутствии не рассматривается.

На рис. 2 представлены кривые редокс-метрического титрования системы «Mn(VII)–V(V)» водным раствором КАН (pH 2 и 6) при разных кратных молярных соотношениях.

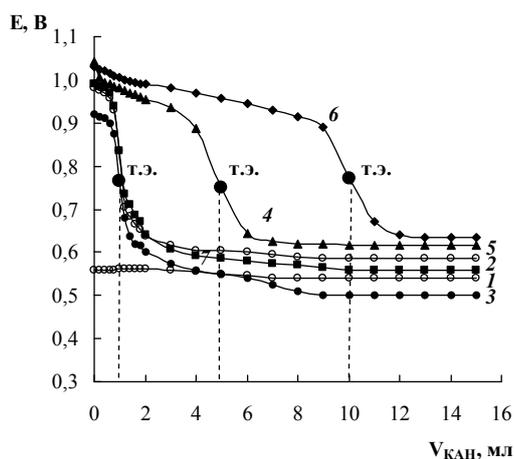


Рис. 2. Редокс-метрическое титрование системы «Mn(VII)–V(V)» водным раствором КАН: 1–V(V), 2–Mn:V=1:1, 3–Mn:V=1:5, 4–Mn:V=5:1, 5–Mn:V=1:10, 6–Mn:V=10:1. $C_M = C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Как видно из рис. 2 в случае титрования раствора V(V) раствором КАН (кривая 1) общий потенциал химической системы не изменяется и взаимодействие между компонентами не происходит вследствие несоблюдения условий реакции комплексообразования, характерных для ванадия (таблица).

В ходе титрования смеси растворов Mn(VII) и V(V) при неизменном содержании ионов марганца и равном количестве ионов ванадия (1:1 – кривая 2) или избытке ванадия (1:5; 1:10 – кривые 3; 5) все кривые практически идентичны и характеризуются одной *т.э.*, что указывает на протекание реакции только Mn(VII) с КАН, вследствие несоблюдения условий комплексообразования V(V) (pH 0, ~80 °С). При значительном избытке Mn(VII) относительно V(V) (5:1; 10:1 – кривые 4; 6) ярко выраженные *т.э.* на кривых титрования свидетельствуют об участии в ОВР Mn(VII) согласно его количеству в исследуемой системе.

В ходе титрования систем «Mn(VII)–Cr(VI)» при pH 6, а также «Mn(VII)–Se(VI)» при pH 2 и 6 получены аналогичные формы кривых титрования, представленных на рис. 2 для системы «Mn(VII)–V(V)», что еще раз подтверждает преимущественное взаимодействие Mn(VII) с КАН при соблюдении его оптимальных условий комплексообразования (таблица).

В результате редокс-метрического изучения систем «V(V)–Se(VI)», «V(V)–Cr(VI)» и «Cr(VI)–Se(VI)», при различных соотношениях и оптимальных значениях кислотности среды для каждого компонента системы, но при 20 °С изменение значения ОВП не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в этих

системах комплексообразования в связи с несоблюдением температурного режима характерных для данных реакций (~80 °С) согласно таблице. Для наглядности на рис. 3 представлены результаты титрования одной из указанных систем («V(V)–Se(VI)»).

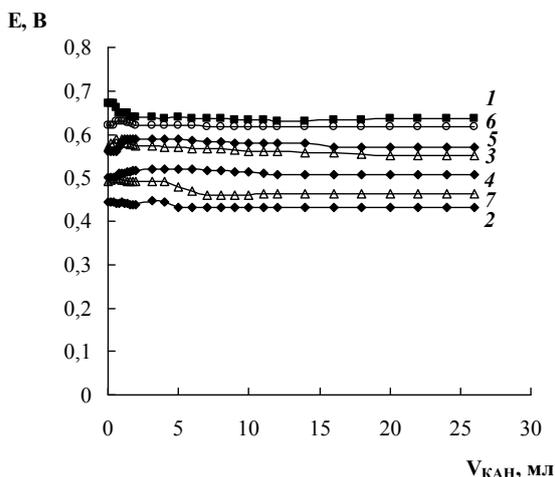


Рис. 3. Редокс-метрическое титрование системы «V(V)–Se(VI)» водным раствором КАН (рН 0): 1–V(V), 2–Se(VI), 3–V:Se=1:1, 4–V:Se=5:1, 5–V:Se=1:5, 6–V:Se=10:1, 7–V:Se=1:10.
 $C_M = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Как следует из рис. 3, практических изменений ОВП в системах при внесении соответствующих объемов водного раствора КАН не происходит; возможны небольшие изменения начальных значений ОВП исследуемых систем, связанных с разными мольными отношениями металлов ($M_1:M_2$) и их собственными величинами ОВП.

Выполнены редокс-метрические титрования систем «Mn(VII)–Cr(VI)», «Mn(VII)–Se(VI)», «Mn(VII)–V(V)», в ходе которых получены кривые, отличающиеся от ранее рассмотренных. Ниже на рис. 4 представлены типичные интегральные кривые титрования характерные для всех указанных редокс-систем на примере системы «Mn(VII)–Cr(VI)».

Анализ хода и форм кривых титрования свидетельствует об активирующем действии Mn(VII) на окислительно-восстановительную способность M_2 исследуемых редокс-систем, что проявляется в наличие двух *т.э.* на кривых титрования (кривые 4 и 5), первая из которых (*т.э.*I) отнесена нами к взаимодействию Mn(VII) с КАН, а вторая (*т.э.*II) – к взаимодействию последнего с M_2 . Причем активирующая способность Mn(VII), имеющего наибольший ОВП (1,51 В) по сравнению с Cr(VI), V(V) и Se(VI) (таблица) проявляется при заметном его избытке (5:1; 10:1) по отношению к каждому иону металла. В результате такого воздействия нами зафиксирован интересный факт: взаимодействие каждого в отдельности из указанных металлов с КАН при строго определенных значениях рН возможно только при повышенных температурах (таблица); в присутствии же ионов Mn(VII) все отмеченные ионы металлов реагируют с КАН при комнатной температуре. Однако, следует заметить, что важным при этом является создание кислотности среды, характерное

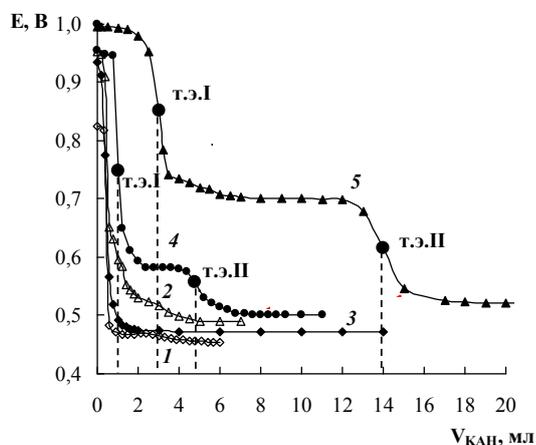


Рис. 4. Редокс-метрическое титрование системы «Mn(VII)–Cr(VI)» водным раствором КАН (рН 2): 1–Mn:Cr=1:1, 2–Mn:Cr=1:5, 3 –Mn:Cr=1:10, 4 –Mn:Cr=5:1, 5 –Mn:Cr=10:1. $C_M = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

для активируемого иона M_{22} , то есть в случае системы «Mn(VII)–Cr(VI)» – рН 2; «Mn(VII)–Se(VI)» – рН -0,5; «Mn(VII)–V(V)» – рН 0.

Таким образом, на основании результатов редокс-метрических исследований водных растворов металлов с кармоазином, отмечено, что комплексообразование Mn(VII) с кармоазином возможно в интервале рН (-0,5 ÷ 2), в присутствии даже 10-кратного избытка ионов V(V), Se(VI), Cr(VI). Установлено активирующее действие ионов Mn(VII) на комплексообразующую способность ионов V(V), Se(VI) и Cr(VI) с кармоазином при оптимальных условиях кислотности среды, характерных для каждого иона отдельно, что позволяет проводить их определение без нагревания реакционной смеси на кипящей водяной бане, но для этого необходим не менее 5-кратный избыток Mn(VII). Показано, что важными факторами, влияющими на комплексообразование в системах « M_1 – M_2 –КАН» являются величины окислительно-восстановительного потенциала химической системы и кислотность среды, оптимальные значения которых индивидуальны для каждого из исследованных ионов металлов.

Литература

1. Никольский Б.П. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. – Н. Новгород: Душанбе, 1972. – 159 с.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
3. Крейнгольд С.У., Божевольнов Е.А., Супин Г.С., Антонов В.Н., Пантелеймонова А.А. Кинетический метод определения хроматов по реакции окисления метурина броматом калия // Ж. аналит. химии. – 1969. – Т. XXIV, Вып. 6. – С. 853-858.
4. Долманова И.Ф., Золотова Г.А., Тарасова Л.В., Пешикова В.М. Определение микроколичеств хрома (VI) с использованием каталитической реакции окисления *o*-дианизидина перекисью водорода // Ж. аналит. химии. – 1969. – Т. XXIV, Вып. 7. – С. 1035-1039.

5. Гуменный Н.И., Зинчук В.К., Кинетическое определение серебра по реакции окисления ферроина пероксомоносерной кислотой // Ж. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №5. – С.549-553.
6. Чеботарев А.Н., Єфімова І.С., Качан С.В. Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности // Вестн. Одес. нац. ун-та. Химия. – 2009. – Т. 14, Вып. 11-12. – С. 23-47.
7. Чеботарев А.Н., Єфімова І.С. Кармоазин — редокс-реагент для спектрофотометрического определения хрома, ртути, марганца и церия в их высших степенях окисления // Тез. доп. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – 2009. – С. 55.
8. Єфімова І.С., Рабошвіль К.В., Чеботарьов О.М. Особливості електрохімічної поведінки 4-сульфо-2(4'-сульфонафтальін-1'-азо)нафтолу-1 в окисно-відновних системах з ртуттю(II), хромом(VI), ванадієм(V), марганцем(VII) та церієм(IV) // Тез. доп. XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2009». – 2009. – А15.
9. Чеботарев А.Н., Рабошвіль Е.В., Єфімова І.С. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) // Тез. доп. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – 2012. – С. 120.
10. Темердашев А., Цюпко Т.Г., Перекотий В.В., Воронова О.Б. Потенциометрические сенсоры в анализе объектов окружающей среды. Учебное пособие. – Краснодар, 2006. – 81 с.
11. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
12. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 220 с.

Стаття надійшла до редакції 17.09.2012.

О. М. Чеботарьов, К. В. Рабошвіль, І. С. Єфімова
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Hg(II), Se(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) З КАРМОАЗІНОМ

Резюме

Встановлено активуючу дію іонів Mn(VII) на комплексоутворюючу здатність іонів V(V), Se(VI) і Cr(VI) з кармоазіном при значеннях рН, характерних для кожного іона окремо, що дозволяє проводити їх визначення без необхідності нагрівання реакційної суміші. Показано, що вирішальними і важливими факторами, що впливають на комплексоутворення в системах «M₁-M₂-КАН» складають значення окисно-відновного потенціалу хімічної системи і кислотність середовища, значення яких оптимальні для кожного з досліджених іонів металів.

Ключові слова: редокс-реакція, кармоазин, іони металу

A. N. Chebotaryov, E. V. Raboshvil, I. S. Efimova

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

**THE REDOX FEATURES OF COMPLEX FORMATION
REACTIONS OF Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V)
WITH CARMOISINE**

Summary

The activating effect of Mn(VII) ions on V(V), Se(VI) and Cr(VI) complexing ability with carmoisine was established with pH values that are typical of each ion separately, that allow to determinate them without heating of reaction mixture. It is shown that values of the chemical system redox potential and the medium acidity, which are optimal for each of the investigated metal ions, are critical and important factors that influence complex formation in the systems "M₁-M₂-CAN".

Keywords: redox-reaction, carmoisine, metal ion

УДК 551.46

**Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев,
И. С. Кузьмина**Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул.Преображенская, 3, г. Одесса. 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru**ИССЛЕДОВАНИЯ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ
МЕТАЛЛАМИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО
ЛИМАНА**

Представлены результаты многолетних (2000-2012 гг.) исследований уровня загрязнения поверхностного слоя донных отложений Куяльницкого лимана тяжёлыми металлами (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn). Показано, что пространственное распределение металлов зависит как от расположения локальных источников антропогенного загрязнения, так и механического состава и типов донных отложений. Выполнена оценка уровня техногенного загрязнения методом сравнения среднесуточных и среднегодовых концентраций с природными кларками литосферы и величинами ПДК (ОДК) для почв.

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, донные отложения, тяжёлые металлы, уровень загрязнения, пространственное распределение металлов.

Актуальность исследований уровня загрязнения Куяльницкого лимана (Кл) тяжёлыми металлами (ТМ) обусловлена уникальностью и богатством его природных ресурсов и необходимостью их вовлечения в развитие рекреационно-туристической индустрии Одесского региона.

Наиболее опасными поллютантами, оказывающими воздействие на все компоненты водной экосистемы являются тяжёлые металлы, период полураспада которых в зависимости от вида металлов варьирует в широких пределах: от 13 (Cd) до 5900 (Pb) [1]. В условиях усиления антропогенного прессинга и глобальных климатических изменений в водной экосистеме протекают сложные физико-химические и биохимические процессы. При этом ТМ вовлекаются в сложные и до конца не изученные цепи миграции и, в конечном итоге, аккумулируются в донных отложениях (ДО), что создает угрозу вторичного загрязнения водной среды. Содержание и поведение ТМ в ДО Кл изучены недостаточно. В литературе представлены данные лишь некоторых фрагментарных наблюдений, выполненных на локальном участке Куяльницкого месторождения лечебных сульфидных илов [2-4].

В настоящей работе представлены результаты регулярных наблюдений за уровнем загрязнения ДО по всей площади Кл в период 2000-2012 гг., полученные во время комплексного мониторинга природной экосистемы бассейна Кл, проводимого ФХИЗОСИЧ, начиная с 2000 г.

Материалы и методы

По данным регулярных полевых исследований, выполненных в акватории КЛ и охватывающих различные сезоны 2000-2012 гг., проведен анализ состояния загрязнения поверхностного слоя ДО ТМ (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn). Пробы ДО отбирались из поверхностного слоя (0-20 см) по сети 14 станций постоянного мониторинга в акватории КЛ на площадках, расположенных вдоль береговой линии на расстоянии 100-150 м от уреза воды (рис.1).

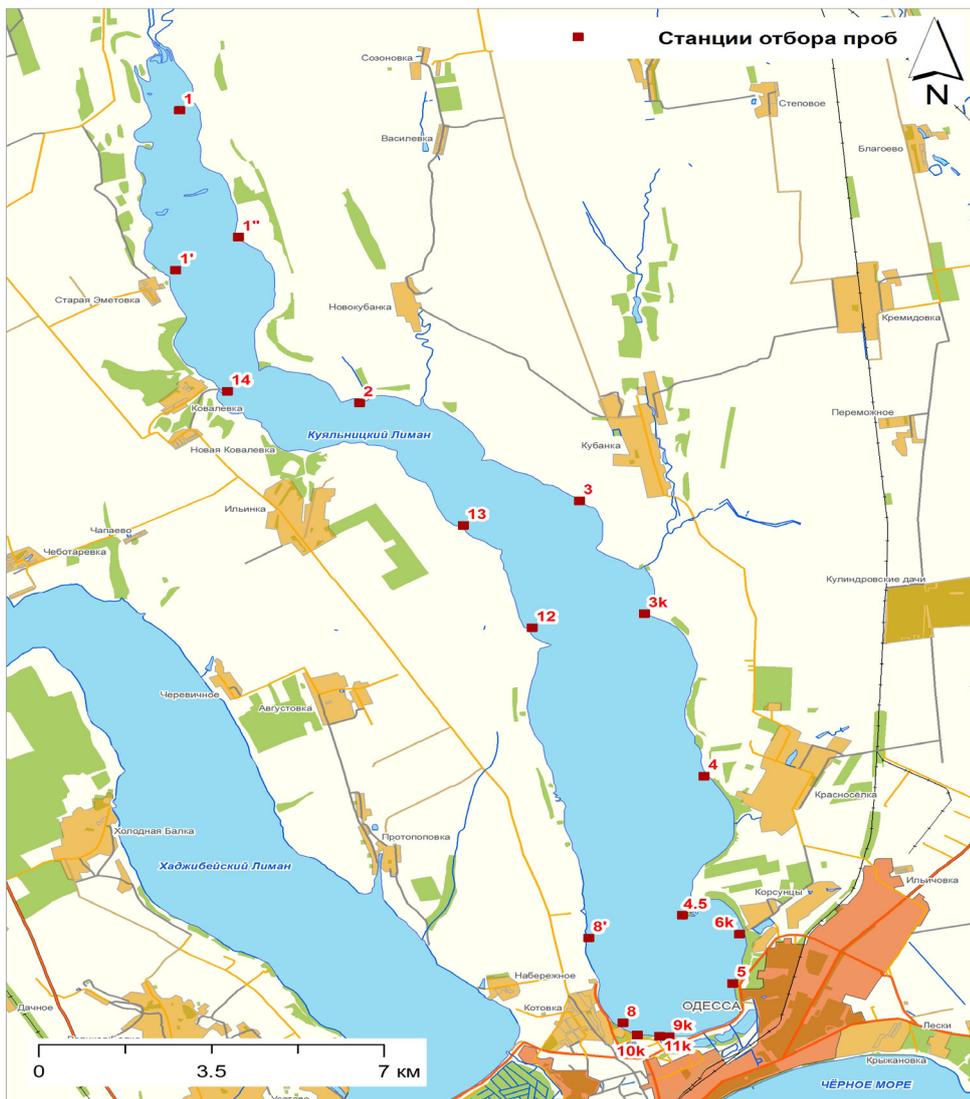


Рис. 1 Карта-схема станций отбора проб ДО в акватории КЛ

Всего для анализа отобрано 255 проб. Определение валовых и подвижных форм Cu, Mn, Zn, Cr, Cd, Pb, V осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрофотометре «Сатурн-3» с графитовой приставкой «Графит-2» [5].

Пробы перед анализом предварительно высушивались до постоянной массы при температуре 105 °С. Расчет содержания металлов проводили в пересчете на сухое вещество.

Результаты и их обсуждение

ДО Кл в основном представлены серыми и черными илами. Механический состав и краткое описание мест отбора проб ДО представлены в табл. 1

Таблица 1

Характеристика ДО Куяльницкого лимана

№ станции отбора проб	Тип грунта	Цвет	Описание места отбора (см. рис.1)
1	Ил	Черный	траверз с. Севериновка
1'	Ил	Черный	траверз с. Старая Эметовка, правый берег Кл
1''	Ил	Черный	траверз с. Старая Эметовка, левый берег Кл
2	Ил	Черный	траверз с. Новокубанка, левый берег
3 и 3 к	Илистый песок с включениями ракушняка	Темно-серый	р-н с.Кубанка, левый берег Кл
4	Ил с включениями ракушняка	Темно-серый	р-н с.Красноселка, левый берег Кл
5	Ил и мелкозернистый песок; Мелко- и средне-зернистый песок, обломочный материал	Черный; Темно-серый и черный	Южная часть, р-н дамбы левый берег Кл
6 к	Илистый песок	Темно-серый	р-н с.Корсунцы, левый берег Кл
8	Ил и мелко-зернистый песок; илистый песок	Светло-серый; Темно-серый	р-н Пирса санатория им. Пирогова
9к	Мелко- и средне-зернистый песок, обломочный материал	Серый, темно-серый	Южная оконечность лимана, в районе впадения водотока из системы прудов Пересыпи
12	Илистый песок	Темно-серый	траверзе с. Августовка, правый берег Кл
13	Ил Илистый песок	Темно-серый	траверз с. Кубанка, правый берег
14	Ил	Черный	р – н с. Ковалевка, правый берег Кл

В механическом составе поверхностного (0-20 см) слоя донных отложений северной оконечности (ст. 1, 1', 1'') и центральной части (2,14, 12, 13, 4, 3, 3к) преобладают илистые фракции, в южной части (5, 6к, 8, 9к) фиксируются значительные включения песчаных фракций.

В целом же, распределение донных осадков по площади дна выглядит следующим образом: от центральной оси лимана к его периферийным участкам наблюдается последовательная смена от более тонких осадков – илов к осадкам алевритовой и песчаной размерности.

Активная реакция среды водных вытяжек донных отложений в этот период изменялась от слабокислой до слабощелочной (5,63-8,51) при среднемноголетнем – 7,63, окислительно-восстановительный потенциал изменялся от минус 48 до минус 133 мВ (при среднемноголетнем – минус 80,2 мВ), влажность – от 16,5 до 39,7 % (при среднемноголетнем – 28,9 %), содержание органического вещества – от 1,2 до 35,6 % (при среднемноголетнем – 10 %). Причем, более низкое содержание органического вещества характерно для ДО южной части Кл. Согласно классификации [6] ДО лимана отнесены к II-му классу – восстановительных илов, для которых характерно высокое содержание органических веществ, дефицит содержания кислорода в воде и, как следствие, преобладание в геохимическом спектре илового субстрата не окисленных форм металлов, придающих субстрату характерный серый или сизый цвет.

Данные о содержании валовых форм тяжелых металлов в поверхностном слое ДО Кл представлены в табл. 2.

Таблица 2

Статистические характеристики содержания валовых форм металлов в ДО Кл, мг/кг сухого вещества (n=255)

Металл	X (lim)*	σ_x	S _x
Cu	18,6 (1,3 – 79,5)	7,65	0,41
Pb	15,1(1,3 – 60,4)	10,89	0,72
Cd	0,85 (0,096 – 3,070)	0,48	0,032
Cr	3,59 (0,34 – 15,76)	2,88	0,192
V	56,6 (2,1-236,0)	40,5	2,70
Zn	56,1 (2,7 – 304,8)	41,4	2,76
Mn	7,2(2,1-19,2)	4,63	0,31

* X (lim)*- средняя величина за период 2000-2012 гг. (пределы колебаний), σ_x - стандартное отклонение, S_x - ошибка среднего.

Пространственное распределение металлов в поверхностном слое по площади Кл представлено на рис.2, 3.

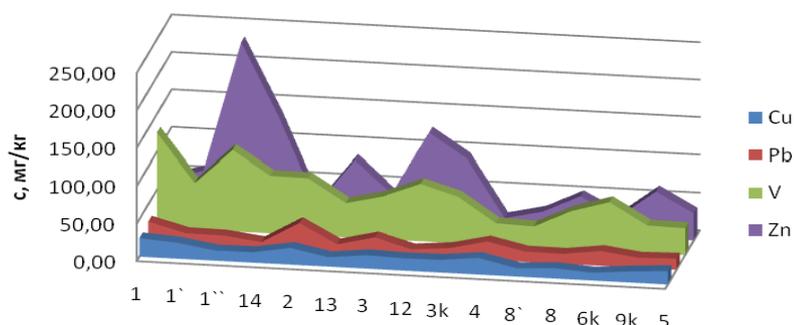


Рис. 2. Распределение валовых форм Cu ,Pb, V, Zn в ДО Кл по станциям наблюдений (по среднемноголетним за 2000-2012 гг. данным)

Как видно из рис. 2, 3, пространственное распределение исследуемых металлов по акватории Кл характеризуется неоднородностью. Об этом свидетельствуют также значения средних и экстремальных концентраций (табл. 2). Максимальные концентрации Zn и V наблюдаются в ДО северной оконечности лимана, Cu – в северной и центральной, Pb и Cd – в северной и южной частях лимана (рис.1-3). Металлы в порядке убывания их концентраций в поверхностном слое ДО Кл располагаются следующим образом: в верховье – $V > Zn > Cu \geq Pb > Mn \geq Cr > Cd$; центральной части – $Zn > V > Cu \geq Pb > Mn \geq Cr > Cd$; южной части – $V \geq Zn > Pb \geq Cu > Mn \geq Cr > Cd$.

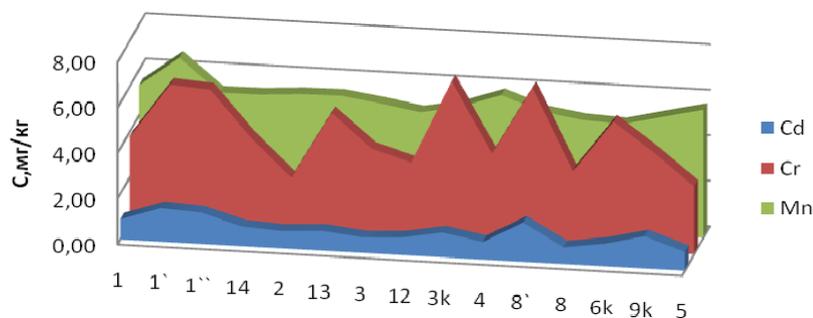


Рис. 3. Распределение валовых форм Cd , Cr, Mn в ДО Кл по станциям наблюдений (по среднемноголетним за 2000-2012 гг. данным)

Наблюдаемые нарушения в порядке распределения металлов в поверхностном слое ДО лимана определяются, главным образом, расположением локальных источников антропогенного загрязнения (карьеры по добыче песка в верховьях лимана, сельхозугодья, АЗС и объездная дорога вдоль южной оконечности Кл, стоянки транспортных средств в местах отдыха на побережье лимана и др.), механическим составом и типом ДО (табл. 1).

Анализ данных исследований последнего десятилетия показал, что в настоящее время ДО лимана повсеместно загрязнены Cu ,Pb, V, Zn Cd , Cr, Mn. Даже южная часть поверхностного слоя ДО, в составе которого преобладают песчаные

фракции, отличающиеся значительно меньшей аккумулярующей способностью, обогащена тяжелыми металлами.

Для оценки состояния донных отложений (включая и лечебные илы) чаще всего используют санитарно-гигиенические нормы загрязняющих веществ в почвах [7], так как до настоящего времени для донных отложений не разработаны общепринятые нормы ПДК. Учитывая это, нами предложено оценку уровня загрязнения ДО металлами проводить по коэффициенту концентрирования K_k (соответствующему кратности превышения кларка литосферы) [8] и коэффициенту опасности K_o (соответствующему кратности превышения санитарно-гигиенических нормативов для почв).

Результаты расчетов коэффициентов концентрирования и коэффициентов опасности, а также значения природных кларков и величины ПДК (ОДК) соответствующих элементов для почв представлены в табл. 3.

Таблица 3

Отношения средних за исследуемый период 2000-2012 гг. концентраций металлов к их природному кларку и величине ПДК (ОДК)

Металл	Хср. за период 2000-2012 гг., мг/кг	Хср. за 2012 г.	Кларк литосферы, мг/кг [7]	ПДК (ОДК) в почве, м/кг [8]	* K_k		** K_o	
					2000-2012 гг.	2012 г.	2000-2012 гг.	2012 г.
Cu	18,6	6,8	47	55	0,39	0,14	0,34	0,12
Pb	15,1	3,7	16	32	0,94	0,23	0,47	0,12
Cd	0,85	0,27	0,13	2	6,54	2,08	0,43	0,14
Cr	3,6	1,4	83	100	0,043	0,017	0,036	0,014
V	56,6	8,9	83	150	0,66	0,11	0,38	0,06
Zn	56,1	82,5	70	100	0,80	1,18	0,56	0,83
Mn	7,2	4,4	1000	1500	0,0072	0,0044	0,0048	0,0029

$$* K_k = \frac{X_{\text{ср}}}{\text{Кларк}}; \quad ** K_o = \frac{X_{\text{ср}}}{\text{ПДК (ОДК)}}$$

Расчеты показали, что среднесуточные (за 2000-2012 гг.) концентрации металлов превышают их кларки по Cd. По средним за 2012 г. концентрациям наблюдаются превышения кларковых значений по Cd и Zn.

Коэффициенты опасности, рассчитанные по среднесуточным и среднегодовым за 2000-2012 гг. концентрациям для всех исследуемых металлов не превышают 1. По максимальным концентрациям наблюдались превышения санитарно-гигиенических норм для почв в основном по веществам первого класса опасности (Pb в 12% случаев, Zn в 10 % случаев, Cd в 7 % случаев).

Выводы

Мелководность лимана, ограниченный водообмен и структура илов Кл способствуют аккумуляции ТМ в ДО.

Выполненные исследования позволили получить данные о пространственном распределении тяжелых металлов в поверхностном (0-20 см) слое ДО по площади Кл и оценить современный уровень загрязнения акватории лимана.

Показано, что во всех пробах ДО присутствуют тяжелые металлы (V, Zn, Pb, Cd, Mn, Cu). Причем наиболее высокий уровень загрязнения выявлен среди элементов первого класса опасности (Pb, Zn, Cd).

Установлено, что средние концентрации для всех исследуемых металлов, за исключением кадмия и цинка, не превышают геохимического фона, а максимальные концентрации Pb, Zn, Cd, V превышают как геохимический фон, так и ПДК для почв.

По результатам пространственного распределения металлов по площади Кл определены участки повышенного содержания техногенных металлов (V, Zn, Pb, Cd).

Учитывая довольно высокую сорбционную способность ДО Кл, они могут служить интегральным индикатором техногенной нагрузки на Кл и его водосбор, так как отражают среднее загрязнение за длительный период.

Литература

1. *Химия окружающей среды* / Под ред. Бокриса Дж. М.: Химия, 1982. – 672 с.
2. *Нікіпелова О.М.* Роль гранулометричного складу мулових пелоїдних систем при їх бальнеологічній оцінці // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 188-200.
3. *Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинец С.К.* и др. Комплексный мониторинг Куяльницкого лимана/ Материали наук.- практ. конф. «Моніторинг навколишнього середовища, наук.-метод., нормат., техн. за-безпечення» (Коктебель (Крим), 18-22 вересня 2006 р.) – С. 35-38.
4. *Г.Н. Шихалева, А.А. Эннан, С.К. Бабинец, О.Д. Чурсина.* Миграция и аккумуляция свинца в водной экосистеме Куяльницкого лимана // Вісник ОНУ імені Мечникова. Хімія. – 2009. – Т. 14. – Вип. 11. – С. 81-91.
5. *РД 52.30.556-95.* Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложениях и взвеси. – М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1996. – 50 с.
6. *Перельман А. И.* Геохимия ландшафта / А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – М. : Астрель – 2000, 1999. – 768 с.
7. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры// Геохимия. 1962, №7.- С.555-571.
8. *Охрана природы.* Почвы: Сб. ГОСТов. // М.: ИПК Издательство стандартов.–2000.

Г. М. Шихалєєва, А. А. Еннан, О. Д. Чурсіна, І. І. Шихалєєв, І. С. Кузьміна
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

Наведено результати багаторічних (2000-2012 рр.) досліджень рівня забруднення поверхневого шару донних відкладень Куяльницького лиману важкими металами (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn). Показано, що просторовий розподіл металів залежить як від розташування локальних джерел антропогенного забруднення, так і механічного складу і типів донних відкладень. Виконано оцінку рівня техногенного забруднення методом порівняння середньобаторічних та середньорічних концентрацій з природними кларками літосфери і величинами ГДК (ОДК) для ґрунтів.

Ключові слова: Куяльницький лиман, донні відкладення, важкі метали, рівень забруднення, просторовий розподіл металів.

**G. N. Shykhalyeyeva, A. A. Ennan, O. D. Chursina, I. I. Shykhalyeyev,
I. S. Kuzmina**

Physical-Chemical Institute of the Environment and Human Protection,
3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

STUDY OF THE KUYALNIK ESTUARY BOTTOM SEDIMENTS POLLUTION BY HEAVY METALS

Summary

The results of long-term (2000 to 2012) studies of bottom sediments pollution levels in the Kuyalnik estuary by heavy metals (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn) are presented. It is shown that the spatial distribution of metals depends on the location of the local sources of anthropogenic contamination and mechanical structure and the types of sediment. The evaluation of the level of technogenic pollution by comparing the long-term average and mean annual concentrations with the natural clarkes of lithosphere and the MAC for soils carried out.

Keywords: Kuyalnik estuary, sediments, heavy metals, pollution levels, spatial distribution of heavy metals.

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

Т. А. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: kiose79@mail.ru

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ МЕДНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА

Установлено, что природа аниона существенно влияет на каталитическую активность медно-палладиевых комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом. Анионы NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} однотипно влияют на кинетические и стехиометрические параметры реакции, и их отрицательное действие усиливается в ряду $\text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, кислотномодифицированный базальтовый туф.

Известно, что координационное окружение комплексов **Pd(II)** и **Cu(II)**, как растворенных [1] так и нанесенных на оксидные носители со слабыми ионообменными свойствами [2], оказывает существенное влияние на их каталитическую активность в реакции окисления СО. При использовании в качестве носителей природных сорбентов сложного фазового и химического состава необходимо так же учитывать специфику влияния катионов и анионов на локализацию ионов переходных металлов в структуре пористого носителя и геометрию координационного узла [3-6], избирательность и специфичность ионообменных процессов. Ранее [7] показано, что природа внешнесферных катионов щелочных металлов в M_2PdCl_4 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$) влияет на каталитическую активность композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$ в реакции окисления монооксида углерода кислородом.

Цель работы – изучить влияние природы анионов Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} на каталитическую активность медно-палладиевых комплексов, закрепленных на кислотномодифицированных образцах базальтового туфа в реакции окисления монооксида углерода кислородом.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексного катализатора использовали природный базальтовый туф (БТ(1)^{*}) (Ровенская обл., Польшское месторождение, глубина залегания пласта – 20-30 м) после его кислотного модифицирования кипячением в 3М HNO_3 в течение 6 часов (в дальнейшем обозначаемый Н-БТ(1)^{*}-6) по методике, описанной в [8].

Стандартный образец катализатора получали методом импрегнирования Н-БТ(1)^{*}-6 пропиточным раствором, содержащим хлорид палладия(II), нитрат меди(II), бромид-ионы [9]. Для опытов использовали композиции

$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-A-H_2O/H-BT(1)^*-6$, в которых варьировали содержание добавок (A): аниона (NO_3^-) при катионах (K^+ , Na^+ , Ba^{2+}) и анионов (NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) при катионах K^+ и Na^+ .

Влажные, рыхлые образцы выдерживали в закрытой чашке Петри при комнатной температуре в течение 20 ч для «созревания» катализатора. После чего их сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы; образец выдерживали в течение 1 ч в эксикаторе над 30-35%-ным раствором серной кислоты для дополнительной адсорбции паров воды в количестве 0,03 г H_2O на 1 г носителя.

Образцы катализатора тестировали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов катализатора и линейная скорость газозвушной смеси (ГВС) соответствовали режиму идеального вытеснения и протеканию изучаемой реакции в кинетической области. Относительную влажность ГВС ($\varphi_{ГВС}$) поддерживали постоянной (67 %).

Начальную (C_{CO}^H) и конечную (C_{CO}^K) концентрации монооксида углерода определяли с помощью газоанализатора 621 ЭХ04 («Аналітприлад», Украина) чувствительностью 2 мг/м³.

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

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

где $w = 1,68 \cdot 10^{-2}$ – объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^H, C_{CO}^K – начальная и конечная концентрации CO, моль/л; m_k – масса образца катализатора, г.

Принимая во внимание первый порядок реакции по CO, для стационарных участков кинетических кривых константу скорости реакции находили по формуле

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

где τ' – эффективное время контакта ГВС с образцом, рассчитанное как отношение высоты слоя катализатора к линейной скорости ГВС [10].

Опытное количество окисленного CO ($Q_{он}$) определяли с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{CO}^K - \tau$. Степень превращения CO ($\eta_{ст}$) и число каталитических циклов (n) на моль Pd(II) ($Q_{Pd(II)}$) рассчитывали по формулам:

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

$$n = Q_{он} / Q_{Pd(II)}. \quad (4)$$

Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние концентрации NO_3^- -ионов. В составе нанесенных на Н-БТ(1)*-6 композиций $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ варьировали содержание нитрат-ионов в области концентраций $(0,58 - 3,82) \cdot 10^{-4}$ моль/г для нитрата бария и $(0,58 - 2,92) \cdot 10^{-4}$ моль/г для нитратов калия и натрия (приводится суммарная концентрация нитрат-иона с учетом содержания нитрата меди) (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что независимо от катиона (Ba^{2+} , K^+ , Na^+) с увеличением $C_{\text{NO}_3^-}$ возрастает C_{CO}^{K} в стационарном режиме, что приводит к уменьшению кинетических и стехиометрических параметров реакции W_{H} , W_{cr} , k_{p} , η_{cr} , $Q_{\text{он}}$ и n (табл. 1). Обращает на себя внимание то, что стационарный режим окисления СО устанавливается, несмотря на возрастающую концентрацию нитрат-ионов во всех композициях, и только в случае $C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 3,24 \cdot 10^{-4}$ моль/г стационарное окисление монооксида углерода отсутствует (рис. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации нитратов бария, калия и натрия на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/Н-БТ(1)*-6}$
 $C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,90 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм

$C_{\text{A}} \cdot 10^4$, моль/г	$\Sigma C_{\text{NO}_3^-} \cdot 10^4$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^{K} мг/м ³	k_{p} с ⁻¹	η_{cr} %	$Q_{\text{он}} \cdot 10^4$, моль СО	n
		W_{H}	W_{cr}					
A = Ba(NO₃)₂								
0	0,58	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,29	0,87	14,3	10,2	130	1,1	57	9,0	6,6
1,08	1,66	13,0	6,6	190	0,6	37	6,2	4,6
1,56	2,14	9,8	4,2	230	0,3	23	4,1	3,0
3,24	3,82	8,0	-	-	-	0	0,7	0,5
A = KNO₃								
0	0,58	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,12	0,70	12,1	12,4	93	1,5	69	10,7	7,9
0,59	1,17	9,9	11,1	115	1,2	62	9,5	7,0
1,17	1,75	9,0	10,2	130	1,1	57	8,2	6,0
2,34	2,92	7,8	8,7	155	0,8	48	7,4	5,4
A = NaNO₃								
0	0,58	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,12	0,70	13,3	11,9	102	1,4	66	10,2	7,5
0,59	1,17	10,9	9,9	135	1,0	55	8,6	6,3
1,17	1,75	10,3	7,9	168	0,7	44	6,9	5,1
2,34	2,92	9,6	7,1	182	0,6	39	6,3	4,6

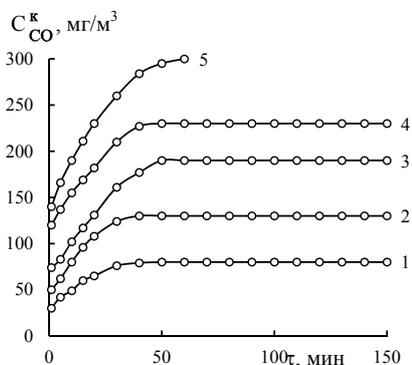


Рис. 1. Изменение C_{CO}^K во времени при окислении СО кислородом при разном содержании нитрата бария в образцах $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-Ba(NO_3)_2-H_2O/H-BT(1)^*-6$

$C_{Ba(NO_3)_2} \cdot 10^4, (C_{NO_3^-} \cdot 10^4)$ моль/г: 1 – 0 (0,58); 2 – 0,29 (0,87); 3 – 1,08 (1,66); 4 – 1,56 (2,14); 5 – 3,24 (3,82)

$(C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³).

Влияние концентрации Cl^- , F^- , SO_4^{2-} -ионов. В составе композиций $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-6$ варьировали содержание хлоридов калия и натрия, фторида натрия, сульфатов калия и натрия. На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые, полученные при варьировании хлорида натрия (рис. 2 а), фторида натрия (рис. 2 б) и сульфата натрия (рис. 2 в). Результаты анализа полученных данных обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации хлорид-, фторид-, сульфат-ионов на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления монооксида углерода кислородом в присутствии композиций $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/H-BT(1)^*-6$

$C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2,90 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³

$C_A \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{он} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_n	$W_{ст}$					
A = KCl							
5,4	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
6,6	14,6	12,7	89	1,5	70	11,0	8,1
8,3	13,9	11,8	104	1,3	65	9,9	7,3
11,3	12,7	10,4	126	1,1	58	9,1	6,7
17,1	11,2	6,6	190	0,6	37	5,9	4,3
A = NaCl							
5,4	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
6,6	14,2	11,6	106	1,3	65	10,1	7,4
11,3	12,2	8,4	160	0,9	47	7,4	5,5
17,1	11,7	5,4	210	0,5	30	5,1	3,8

$C_A \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³	k_p , с ⁻¹	η_{cr} , %	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль СО	n
	W_n	W_{cr}					
A = NaF							
0	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
1	12,9	11,9	102	1,3	66	10,2	7,5
5	9,9	8,7	155	0,8	48	7,5	5,5
10	6,6	4,2	230	0,3	23	3,7	2,7
A = K₂SO₄							
0	15,5	13,2	80	1,7	11,5	8,5	73
0,5	11,6	12,5	91	1,5	10,7	7,9	70
2,5	9,2	10,3	128	1,0	8,8	6,5	57
5,0	8,6	9,4	143	0,9	8,0	5,9	52
A = Na₂SO₄							
0	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
0,5	14,5	12,1	98	1,4	67	10,5	7,7
2,5	12,2	9,1	148	0,9	51	8,0	5,9
5,0	9,8	8,3	162	0,7	46	7,2	5,3

Видно, что с увеличением концентрации Cl^- , F^- , SO_4^{2-} -ионов активность систем понижается – уменьшаются W_n , W_{cr} , k_p , η_{cr} , $Q_{оп}$ и число каталитических циклов п.

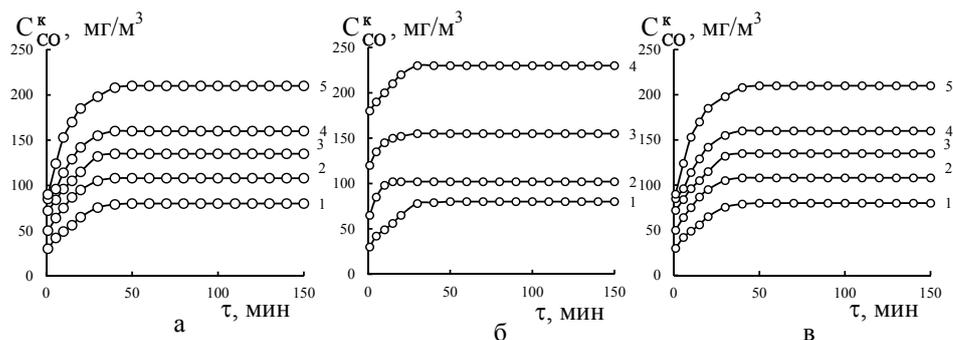


Рис. 2. Изменение C_{CO}^K во времени при окислении СО кислородом при разном содержании в составе K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr - H_2O /Н-БТ(1)*-6: хлорида натрия (рис. 2 а), фторида натрия (рис. 2 б) и сульфата натрия (рис. 2 в)

$C_{NaCl} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,2; 3 – 2,9; 4 – 5,9; 5 – 11,7;

$C_{NaF} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 5,0; 4 – 10,0;

$C_{Na_2SO_4} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,3; 4 – 2,5; 5 – 5,0

($C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

На рис. 3 представлены обобщенные данные, позволяющие проследить влияние аниона (NO_3^-) при катионах (K^+ , Na^+ , Ba^{2+}) (рис. 3 а) и влияние анионов (NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) при катионах K^+ (рис. 3 б) и Na^+ (рис. 3 в).

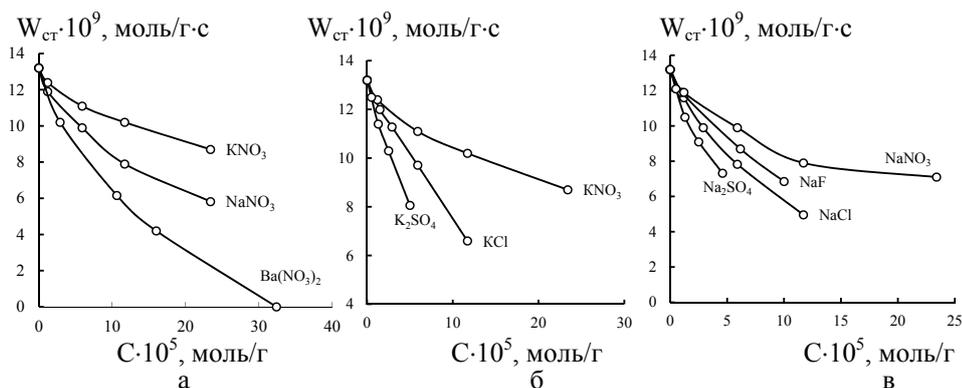


Рис. 3. Влияние концентрации анионов на скорость окисления монооксида углерода кислородом в стационарном режиме в присутствии композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-A-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^{\text{H}} = 300$ мг/м³).

Таким образом, установлено, что NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} - ионы существенно снижают каталитическую активность композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ}(1)^*\text{-6}$, что обусловлено образованием менее реакционноспособных ацидокомплексов Pd(II) и Cu(II).

Литература

1. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
3. Armbruster T., Simoncic P., Dübelin N. [et al.] Cu^{2+} -acetate and Cu^{2+} -ammine exchanged heulandite: a structural comparison // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 57, Iss. 2. – P. 121–131.
4. Zhao D., Szostak R., Kevan L. Electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopic studies of cupric ion-adsorbate interactions in synthetic clinoptilolite // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, No. 27. – P. 5382–5390.
5. Choo H., Prakash A.M., Zhu Zh., Kevan L. Formation and adsorbate interaction of paramagnetic Pd(I) species in Pd(II)-exchanged NaK- and H-clinoptilolite // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, Iss. 15. – P. 3608–3615.
6. Choo H., Hong S.B., Kevan L. Comparative ESR and catalytic studies of ethylene dimerization on Pd(II)-exchanged clinoptilolite, mordenite, ferrierite, and SUZ-4 // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105, Iss. 32. – P. 7730–7738.
7. Куосе Т.А. Влияние катионов Li^+ , Na^+ , K^+ на каталитическую активность композиций Pd(II)-Cu(II)/базальтовый туф в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, вип. 14. – С. 91-94.
8. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – 10, вип.2. – С.184-191.

9. *Ракитская Т.Л., Кiose Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л.* Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С. 5-14.
10. *Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добрыкина, В.И. Дерюжжина, В.Е. Сорока – Л.: Химия, 1979. – 328 с.*

Стаття надійшла до редакції 7.09.2012.

T. O. Kiose

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

E-mail: kiose79@mail.ru

ВПЛИВ АНІОНІВ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЕНИХ НА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОМУ БАЗАЛЬТОВОМУ ТУФІ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КИСНЕМ

Резюме

Встановлено, що природа аніону суттєво впливає на каталітичну активність закріплених купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем. Аніони NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} однотипно діють на кінетичні та стехіометричні параметри реакції, і їх негативний вплив посилюється у ряді $\text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, каталізатор, кислотномодифікований базальтовий туф.

T. A. Kiose

Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.

E-mail: kiose79@mail.ru

EFFECT OF SOME ANIONS ON CATALYTIC ACTIVITY OF ACID-MODIFIED BASALT TUFF SUPPORTED COPPER-PALLADIUM COMPLEXES IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION WITH OXYGEN

Summary

The significant effect of the anion nature on catalytic activity of supported copper-palladium complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen has been found. The anions NO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} single-typically influence the kinetic and stoichiometric reaction parameters and their negative effect increases in the sequence $\text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$.

Keywords: carbon monoxide, oxidation, catalyst, acid-modified basalt tuff

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них)

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.
7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).
8. Далі йде текст статті і список літератури.
9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.
- 3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у «Списку літератури» (див. далі «Література»).

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекоменується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підпису-ночних підписів.

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

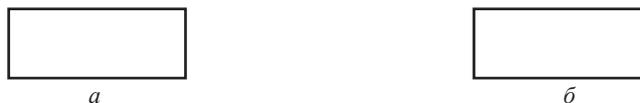


Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів - всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилатися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКУ.

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка* производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфоуксусной кислотой в водно-диоксидных смесях // *Ж. общ. химии.* – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // *Химия и технология воды.* – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskiy S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinumized titanium dioxide // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158.

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // *Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ».* Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // *Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю.* – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // *International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts.* – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00.* Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфоуксусной кислоты // *Автореф. дис. ... канд. хим. наук.* – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацем) основному тексту статті.

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання
Odesa National University Herald
•
Вестник Одесского национального университета
•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія Хімія
Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Том 17 Випуск 4(44)

Українською, російською та англійською мовами

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 10 від 26 червня 2012 р.

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Редакційна колегія "Вісника ОНУ. Хімія"
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+380-48) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Верстка *Вітвицька В.Г.*

Здано в роботу 12.11.2012 р. Підписано до друку 25.12.2012 р. Формат 70×108/16.
Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,3.
Тираж 100 прим. Зам. № 650

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, Україна, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua