

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ 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 18, випуск 2(46) 2013

Одеса
ОНУ
2013

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

Відповідальний за випуск – Р.Є. Хома

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*)

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 № 9 від 14 березня 2013 р.

**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

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, А.А. Еннан, В. Я. Волкова, Г. М. Джига, Х. О. Голубчик СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. І. МЕТАЛЕВІ КАТАЛІЗАТОРИ	5
Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна, О. І. Олександрова, О. В. Поліщук КОМПЛЕКСИ [ТЕТРАХЛОРО-(N-4-R-БЕНЗИЛІДЕНСАЛІЦИЛОЇЛГІДРА- ЗИНАТО- N, O) СТАНУМУ (IV)] (R = OCH ₃ , Br, N(CH ₃) ₂) ТА ЇХ ПРОТИЗАПАЛЬНА АКТИВНІСТЬ	16
О. О. Стрельцова, А. О. Гросул АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ (-60, -80) ТА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З ЇХ БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ ПАРАФІНУ	25
О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, К. В. Бевзюк, І. С. Єфімова ФУНКЦІЯ ПОКАЗНИКА ЖОВТИЗНИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО- ОСНОВНИХ РІВНОВАГ КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ.....	35
В. Ф. Зінченко, Є. В. Тімухін, О. Г. Єрьомін, Н. О. Чивірева, В. Е. Чигринов, О. В. Мозкова, Г. І. Кочерба ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ MgF ₂ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ	41
О. В. Шевченко, І. С. Волошановський, К. В. Буренкова ПРИЧИНИ КІНЕТИЧНИХ ТА СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ЯКУ ІНІЦІЮВАЛИ МЕТАКРИОЇЛАЦЕТОНАТОМ КОБАЛЬТУ (II)	49
С. М. Савін, Т. В. Ложичевська, І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, А. О. Стахов ВПЛИВ БІМЕТАЛІЧНИХ Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) КОМПЛЕКСІВ З ГІДРОКСИКАРБОНОВИМИ(ФОСФОНОВОЮ) КИСЛОТАМИ НА КІНЕТИКУ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ ..	57
О. М. Гузенко ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ НА СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ І ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI)	64
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	72

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А.А. Эннан, В. Я. Волкова, А. М. Джига, К. О. Голубчик СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ.....	5
Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А. И. Александрова, А. В. Полищук КОМПЛЕКСЫ [ТЕТРАХЛОРО-(N-4-R-БЕНЗИЛИДЕНСАЛИЦИЛОИЛ- ГИДРАЗИНАТО- N, O) ОЛОВА (IV)] (R = OCH ₃ , Br, N(CH ₃) ₂) И ИХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ.....	16
Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ (-60, -80) И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ИХ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАРАФИНА	25
А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, И. С. Ефимова ФУНКЦИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ЖЕЛТИЗНЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИСЛОТНО- ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	35
В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин, О. Г. Еремин, Н. А. Чивирева, В. Э. Чигринов, О. В. Мозговая, Г. И. Кочерба ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА MgF ₂ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ	41
О. В. Шевченко, И. С. Волошановский, Е. В. Буренкова ПРИЧИНЫ КИНЕТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ МЕТАКРИЛОИЛАЦЕТОНАТОМ КОБАЛЬТА (II)	49
С. Н. Савин, Т. В. Ложичевская, И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, А. О. Стахов ВЛИЯНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ(ФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТАМИ НА КИНЕТИКУ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СВОЙСТВА ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ	57
Е. М. Гузенко ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СОРБЦИОННО- ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI)	64
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	72

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

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе^{1,2}, А.А. Эннан, В. Я. Волкова¹, А. М. Джига¹,
К. О. Голубчик^{1,2}

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Проанализированы оригинальные, опубликованные в 2006-2012 годах работы в области разработки низкотемпературных (не выше 100 °С) катализаторов окисления монооксида углерода. Серия статей включает в себя информацию о металлических (настоящая статья), оксидных и оксидно-металлических, а также металлокомплексных катализаторах. Проведено сравнение лучших зарубежных и отечественных катализаторов окисления монооксида углерода.

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление, металлические катализаторы.

1. Введение

В монографии [1] обобщены данные, опубликованные до 2005 года о катализаторах окисления монооксида углерода, проявляющих активность при температуре не выше 100 °С. В предлагаемой серии статей по теме «Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения» проанализированы оригинальные работы, опубликованные в 2006-2012 годах.

В результате поиска обнаружено 260 источников, из которых 228 – оригинальные статьи, 32 – патенты. Среди статей, 28 опубликованы на китайском, корейском и японском языках, поэтому были доступны только рефераты, в которых результаты исследований изложены крайне неинформативно. Поскольку многие из 200 оставшихся статей, содержащие в своем названии ключевую фразу «низкотемпературные катализаторы окисления СО», не соответствовали температурному критерию (температура не выше 100 °С), то нами обобщено и проанализировано всего 122 источника.

Сведения о доле публикаций (%) в соответствии с тематическим анализом данных (табл. 1), свидетельствуют о том, что наибольшее число публикаций относится к металлическим катализаторам (46 %), при этом все они (100 %) в своем составе содержат благородные металлы – Au, Pt, Pd, Ag, однако только 64 % таких катализаторов проявляли активность при температуре меньше 100 °С.

Таблица 1

Тематический анализ научных публикаций за 2006-2012 гг. в области разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода

Катализаторы	Доля публикаций, %		
	Состав	Содержание благородных металлов	Активные при температуре окружающей среды
Металлические	46	100	64
Оксидные и оксидно-металлические	33	10	27
Нанесенные металлокомплексные	21	100	100

Оксидные и оксидно-металлические катализаторы занимают второе место (33 %), из них 10 % катализаторов содержат благородные металлы, а 27 % – активны при температуре меньше 100 °С. Нанесенные металлокомплексные катализаторы составляют всего 21 %, но все они содержат благородный металл в виде комплексов палладия(II) и проявляют каталитическую активность при температуре окружающей среды.

Далее, в соответствии с классификацией, представлены данные о составе, активности и стабильности металлических катализаторов окисления монооксида углерода кислородом. Поскольку в анализируемых работах концентрации СО и паров воды часто приводятся в разной размерности (ppm, об. %), для выражения концентрации СО и воды в мг/м³ мы использовали формулы (1) и (2):

$$C \text{ (мг/м}^3\text{)} = \frac{C(\text{ppm}) \cdot M}{V_m}; \quad (1)$$

$$C \text{ (мг/м}^3\text{)} = \frac{C(\text{об.}\%) \cdot 10^4 \cdot M}{V_m}, \quad (2)$$

где М – молярная масса СО (М_{СО}) или Н₂О (М_{Н₂О}); V_м – молярный объем, 22,4 л; ppm – концентрация вещества (СО или Н₂О), выраженная в млн⁻¹; об. % – объемная концентрация вещества.

Кроме того, в тех случаях, где это возможно, с учетом известной величины объемной скорости газовой смеси (w, ч⁻¹) рассчитывали эффективное время контакта (τ') газовой смеси с катализатором:

$$\tau' = \frac{3600}{\omega}, \text{ с} \quad (3)$$

В некоторых оригинальных работах дисперсность катализатора или носителя (размер зерен катализатора или носителя) представлена в единицах измерения mesh (USA) (меш), которая не применяется в других странах, поэтому использована таблица перевода меш в мм и мкм (<http://wood-flour.ucoz.com/index>).

В этой и последующих статьях авторы не претендуют на детальный анализ цитируемых работ, не рассматривают механизмы реакций с учетом указанных

катализаторов. Целью данной работы является характеристика тех катализаторов, которые показали наивысшую активность и стабильность при длительном пропускании газовой смеси, и которые принципиально можно использовать в средствах защиты человека и окружающей среды.

2. Состав и активность металлических катализаторов окисления монооксида углерода

В табл. 2 представлены наиболее важные характеристики катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода, в которых активной составляющей является восстановленная форма металлов [2 – 37]: состав (в масс. %) активных и стабильных катализаторов, размер кристаллитов (D , нм) активной

фазы, средний размер зерен ($\bar{d}_c$, нм), масса катализатора (m_k , г), состав газовой смеси, объемный расход ГВС или объемная скорость реакции (w , мл/мин и w , ч⁻¹, соответственно), эффективное время контакта ГВС с катализатором (τ' , с), степень превращения СО (h , %), показатели стабильной работы катализатора (время и h).

Анализ предыдущих работ [1] показал, что катализаторы, содержащие Pt или Pd, демонстрировали высокую каталитическую активность при окислении СО при низкой температуре. Недостатком таких катализаторов является самоотравляемость монооксидом углерода (т.е. резкая потеря активности во времени), что лимитировало их применение и одновременно стимулировало поиск альтернативных катализаторов, среди которых наночастицы золота продемонстрировали «суперкаталитические» свойства относительно реакции окисления СО [11]. С момента открытия этого катализатора (1987 г.) число посвященных ему публикаций ежегодно растет, что обусловлено, очевидно, множеством факторов, влияющих на активность золотосодержащего катализатора. Ключевыми из них являются метод приготовления катализатора и носителя металла; размер частиц на носителе; условия предварительной обработки носителя и катализатора (температура, среда, продолжительность и др.); природа носителя и его способность взаимодействовать с частицами золота; наличие промоторов.

Для получения Au-содержащих катализаторов наиболее часто используют следующие методы: осаждение; соосаждение; импрегнирование; ионообменную адсорбцию; коллоидное нанесение; нанесение путем химического испарения; иммобилизацию комплексов золота с органическими лигандами; темплатный синтез с использованием материалов с упорядоченной мезопористой структурой; получение биметаллических сплавов [2-37]. Применение этих методов получения можно продемонстрировать следующими примерами: Au/AU [2] – метод катионной адсорбции; Au/Al₂O₃ [4] – метод осаждения; Au/CeO₂ [11] – метод гидротермального осаждения; Au/In₂O₃-TiO₂ [17], Au-Rh/Al₂O₃ [27], Ag/MnO₂ [37] – метод осаждения; Au/La(OH)₃ [21] – метод соосаждения; Au/Mg(OH)₂ [22], Au/MgAl-LDHs [23] – метод коллоидного нанесения.

Природа носителя оказывает существенное влияние на каталитическую активность нанесенных катализаторов, в том числе и металлических. В основном носители по способности влиять на состояние металла, в частности, золота, делятся на «инертные» – Al₂O₃, SiO₂ и «активные» – TiO₂, Fe₂O₃, MnO_x, CuO_x, CoO_x [18,19]. Инертные носители характеризуются слабой адсорбционной способностью по отношению к кислороду при низкой температуре. Активные носители, наоборот,

Таблица 2
Катализаторы окисления СО, содержащие восстановленные металлы

Состав катализатора	D, мм	$\overline{d}_c$, мм	m_k , г	C_{CO}^{II} , мг/м ³	w , мл/мин или ω , ч ⁻¹	τ' , с	Показатели активности	
							η , %	T , °C
Au/AU, 1,3 масс. % Au	5,0	0,2-0,5	0,04	12500	60000 ч ⁻¹	0,06	100	40
Au/Al ₂ O ₃ , 1,35 масс. % Au	-	1,0	-	12500	15000 ч ⁻¹	0,24	100	30
Au/ γ -Al ₂ O ₃ , 2,03 масс. % Au	2,2 ± 0,5	0,037-0,050	0,2	25000	100 мл/мин	-	100	-20
Au/ α -Fe ₂ O ₃ , 2,89 масс. % Au	0,7	-	-	625	100000 ч ⁻¹	0,036	60-80	25
Au/CeO ₂ , 0,34 масс. % Au	5,5	-	0,075	12500	67 мл/мин	-	100	50
Au/CeO ₂ , 0,52 масс. % Au	9-15	0,25-0,36	0,2	5000	160 мл/мин	-	100	20
Au/ α -Mn ₂ O ₃ , 3,0 масс. % Au	2,2	-	0,05	12500	50 мл/мин	-	100	-45
Au/MnO ₂ , 2,2 масс. % Au	13,2	-	0,05	12500	50 мл/мин	-	100	-23
Au/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ 0,5 масс. % Au	-	-	-	2875	20000 ч ⁻¹	0,18	100	25
Au-Rh/Al ₂ O ₃ , 1,0 масс. % Au, 0,2 масс. % Rh	-	0,422-0,853	0,1	2500	54000 ч ⁻¹	0,067	100	0
Pd/MnO ₂ , Mn _{0,92} O ₂	30-50	-	0,9	62500	83 мл/мин	-	100	90
Pd/CeO ₂ -TiO ₂ 1,0 масс. % Pd	-	0,25-0,36	0,2	12500	40000 ч ⁻¹	0,09	100	80
Pt/Fe ₂ O ₃ 1,0 масс. % Pt	1,9	0,25-0,36	0,5	6250	9600 ч ⁻¹	0,38	100	25
Ag/SiO ₂ 8,0 масс. % Ag	8,2	0,39-084	0,25	12500	30 мл/мин	-	9,8	65
Ag/MnO ₂ , Mn _{0,95} Ag _{0,15} O ₂	25-50	-	0,9	62500	83 мл/мин	-	100	80

способны частично восстанавливаться и поставлять кислород для окисления монооксида углерода, обладают избытком электронов, определяющих окислительное состояние атома Au. С этой точки зрения выделяются Au-содержащие катализаторы, в которых в качестве носителей выступают CeO_2 [9-12] и оксиды марганца MnO_x [13, 14]. В работе [21] катализаторы в соответствии с типом носителя разделены на четыре группы. Наночастицы золота нанесены на активированный уголь и пористые полимерные носители; непроводящие (инертные) металлооксидные носители Al_2O_3 , SiO_2 ; полупроводниковые (активные) металлооксидные носители TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 и др; металлогидроксидные носители $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$. Однако как видно из данных табл. 2, ассортимент применяемых носителей намного шире. Следует обратить внимание на использование смешанных оксидных носителей $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [16], $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [17], $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ [18], $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19], $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [20]. В этом случае максимальная активность Au-катализатора достигается при определенном соотношении оксидов [17, 19, 20], а роль смешанного оксидного носителя состоит в стабилизации наноразмерных частиц золота, т.е. в снижении их способности к агрегации (укрупнению). Наметила тенденция применения в качестве носителей слоистых двойных гидроксидов, например MgAl-LDHs [23], а также гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [24]. Носители активной фазы катализатора, как правило, используются в виде порошков с различным размером зерен: крупнозернистые носители – $d_3 = 1\text{-}3\text{ мкм}$, $0,2\text{-}0,5\text{ мкм}$; тонкодисперсные носители – $d_3 < 0,037\text{ мкм}$ [5,26,31,36]. В случае применения в качестве носителя углеводородного волокна марки «Карбопон» диаметр волокнистой нити составил $0,005\text{--}0,01\text{ мкм}$ [33,34]. Описано применение в качестве носителя слоистого в форме дисков композита, представляющего собой микроструктурированный матричный картон с керамическими волокнами и нитевидными кристаллами ZnO . Размер одного диска $8 \cdot 10^2\text{ мм}^2$, а для обеспечения определенной степени превращения CO необходимо составить десять таких дисков – объем $8 \cdot 10^3\text{ мм}^3$. При этом форма нахождения ZnO существенно влияет на активность катализатора. Так $\eta = 100\%$ для катализатора Au/ZnO (порошок) достигается при $160\text{ }^\circ\text{C}$; для Au/ZnO (нитевидные кристаллы) – при $80\text{ }^\circ\text{C}$; для Au/ZnO (сложный композит) – при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

В работах [6,7] в качестве носителя золота используют мезоструктурированный силикагель **SBA-15, функционализированный 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (MPTMS)**. Активность катализатора **Au/SBA-15-SH зависит от способа функционализации поверхности, условий предварительной активации**, однако степень превращения CO незначительна и для самого активного образца $\eta = 21\%$ при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Температура прокаливания существенно влияет на структурные характеристики носителя. Например, с увеличением температуры прокаливания ($673, 873$ и 1073 K) удельная поверхность уменьшается: $86,0; 66,0; 6,0\text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. При этом протолитические свойства носителя тоже изменяются: pH водной суспензии повышается от $3,1$ до $6,2$ и наиболее активным оказывается катализатор $\text{Au/CeO}_2\text{-}673$.

Состав среды, в которой производят предварительную обработку (активирование) катализатора, температура, а также продолжительность активации существенно влияют на размер частиц золота и его зарядовое состояние. Очевидно, в какой-то степени такое влияние определяется и природой носителя. Так, например, катализатор $\text{Au}/\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, предварительно обработанный в среде гелия, более активен, чем в среде O_2 или H_2 . Частички золота катализатора $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обработанного

в среде H_2 , меньше, поэтому он более активен, чем активированный в воздушной среде. Катализатор Au/CeO_2 , обработанный в среде N_2 , демонстрировал 100%-ную степень превращения CO при $120\text{ }^\circ C$, а обработанный в среде O_2 – при $50\text{ }^\circ C$ [10]. Обращает на себя внимание тот факт, что свежеприготовленный катализатор $Au/MgAl-LDHs$ **показал нулевую активность и только после активирования в воздушной среде при $200\text{ }^\circ C$ в течение двух часов h составляла 100% [23].**

Улучшение свойств катализатора ожидалось за счет промотирующего эффекта второго металла Pd или Rh , а также синергизма двух металлов при определенном их состоянии. Однако синергический эффект проявился только в случае катализатора $Au-Rh/Al_2O_3$ [27].

Критерием активности катализатора обычно служит температура, при которой степень превращения монооксида углерода равна 100% (T_{100}). Однако в ряде случаев такое условие не выполняется, поэтому в табл. 2 представлены данные о максимально достигаемой степени окисления CO . Одним из недостатков катализаторов является их способность к самоотравлению – понижению активности катализатора за счет адсорбции CO (блокирования активных центров катализатора) и образования карбонатных структур. В этой связи во многих случаях степень превращения CO катастрофически снижается во времени. В табл. 2 представлена информация о стабильности работы катализатора. При анализе данных об активности и стабильности катализаторов следует обратить внимание на концентрацию CO в газовой смеси. Как правило, образцы тестировали при высоких концентрациях монооксида углерода (до 5 об. %) и лишь в некоторых случаях – при сравнительно низких – 450 ppm (562 мг/м^3) [4], 500 ppm (625 мг/м^3) [8] и 2000 ppm (2500 мг/м^3) [27].

Анализируя температурный интервал, в котором проявляется активность золотосодержащих катализаторов, следует отметить, что все они активны при температурах, удовлетворяющих требованию эксплуатации катализатора в средствах защиты органов дыхания. Однако катализаторы состава Au/Al_2O_3 [3,5], $Au/\alpha-Mn_2O_3$ [13], Au/MnO_2 [14] проявляли высокую активность даже при отрицательных температурах $-80\text{ }^\circ C$ и $-89\text{ }^\circ C$, соответственно.

Наибольшую стабильность продемонстрировали следующие катализаторы: Au/Al_2O_3 – $\eta = 100\%$ при $30\text{ }^\circ C$ в течение 150 ч [3]; $Au/g-Al_2O_3$ – при $20\text{ }^\circ C$ степень окисления CO в течение 5 часов повышается от 91% до 100% и остается постоянной 1500 часов [5]. Несмотря на то, что катализатор $Au/\alpha-Fe_2O_3$ [8] при $25\text{ }^\circ C$ в течение 2000 часов стабильно окислял CO , при $C_{CO}^H = 625\text{ мг/м}^3$ (500 ppm) и степени окисления $60-80\%$, санитарная норма очистки воздуха (ПДК для рабочей зоны – 20 мг/м^3) не достигается – $C_{CO}^K = 250-125\text{ мг/м}^3$. Из числа высокоактивных и стабильных катализаторов выделяется катализатор Pt/Fe_2O_3 [35], который даже в присутствии паров воды в газовой смеси (1,8 об. %) при комнатной температуре обеспечивает 100%-ное окисление CO в течение 3000 часов . Однако следует отметить, что такой результат достигнут при эффективном времени контакта газовой смеси с катализатором $0,38\text{ с}$, что почти на порядок больше, чем в случае $Au/\alpha-Fe_2O_3$ [8].

Из данных табл. 2 следует, что по сравнению с золотосодержащими катализаторами доля Pt -, Pd -, Ag -содержащих катализаторов очень незначительна [28-37], а катализаторы состава $Pd/SAPO-34$ [28], Pd/CeO_2 [29], $Pt/CeO_2-ZrO_2/SBA-15$ [32] окисляют CO при $100-250\text{ }^\circ C$. При этом катализаторы состава $Pt/УВ$ [33, 34] и Pt/MO_x ($M = Fe, Zn, Al, Ni$) [35] **обеспечивают 100%-ное окисление CO при комнатной температуре, но при больших значениях τ (1,13; 6 и $0,38\text{ с}$, соответственно).**

3. Тестирование катализатора Pd/Al₂O₃

Как следует из обобщенных в [1] и представленных выше данных, многие металлические катализаторы могут быть рекомендованы для снаряжения противогазовых фильтров в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от СО. В настоящее время на территории СНГ только Электростальский химический завод (Россия) выпускает два типа Pd/Al₂O₃-катализаторов – АК-62 и АК-64, отличающихся содержанием активного палладия (2,4 и 4 масс. %, соответственно) (ТУ-6-16-2578-82).

Нами изучено влияние массы катализатора АК-62 и линейной скорости ГВС при $C_{CO}^H \leq 300$ мг/м³ (15 ПДК) [38]. В работе представлены результаты исследования катализатора Pd/Al₂O₃ при варьировании начальной концентрации СО (рис., табл. 3).

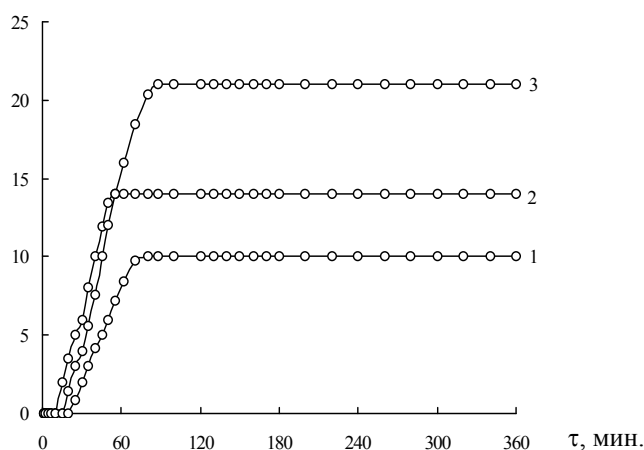
Таблица 3

Влияние C_{CO}^H на показатели реакции (W_n , $W_{ст}$, k и h) окисления СО кислородом в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃
 $m_k = 4,0$ г; $U = 5,3$ см/с; $\tau = 0,42$; $d_3 = 1-2$ мм; $T = 20$ °С; $j_{ГВС} = 70$ %.

C_{CO}^H , мг/м ³	$W \times 108$, моль/г×с		C_{CO}^K , мг/м ³ (стац. режим)	ист, %
	W_n	$W_{ст}$		
100	1,6	1,4	10	90
200	3,1	2,8	14	93
300	4,6	4,2	21	93

Видно, что в течение 6 часов окисление СО осуществляется в стационарном режиме, при достигаемой степени окисления СО 90-96 %, конечная концентрация СО ниже ПДК. Показатели работы катализатора АК-62 сравнили с показателями работы катализаторов состава Au/Al₂O₃ [4] и Pd/MnO₂ [30] (табл. 4).

C_{CO}^K , мг/м³

Рис. Изменение C_{CO}^K во времени при окислении СО кислородом в присутствии

Pd/Al₂O₃ – катализатора при разных C_{CO}^H в ГВС

C_{CO}^H , мг/м³: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; $\omega = 1,67 \times 10^{-2}$ л/с;

$d_3 = 1-2$ мм; $T = 293$ К; $\phi_{ГВС} = 70$ %; $m_k = 4$ г; $t' = 0,42$ с; $U = 5,3$ см/с.

Выбор катализаторов для сравнения обусловлен в первом случае близкими к нашим условиям тестирования, во втором – наличием одного и того же активного компонента (Pd). Как видно из данных табл. 4, катализатор Pd/MnO₂ активен только при 90 °С и не может быть рекомендован для использования в СИЗОД. Катализаторы демонстрируют практически равные показатели активности и стабильности в течение 6-7 ч работы.

Таблица 4

Результаты тестирования катализатора Pd/Al₂O₃ (АК-62, Россия) и катализаторов Au/Al₂O₃ и Pd/MnO₂

Показатель	Au/Al ₂ O ₃ [4]	Pd/MnO ₂ [30]	Pd/Al ₂ O ₃ (ТУ-6-16-2578-82)
Содержание М, масс. %	1,4	Mn _{0,92} Pd _{0,08} O ₂	2,4
Масса катализатора, г	V _к = 9,42 см ³	0,9	4,0
Начальная концентрация СО, мг/м ³	562	62500	300
Объемный расход ГВС, мл/мин	20000 ч ⁻¹	83	1000
Удельный расход ГВС, мл/гч	-	5500	15000
Эффективное время контакта, с	0,18	-	0,42
Степень превращения СО, %	100	100	96
Температура, °С	22-24	90	20
Относительная влажность ГВС, ф	85	повышенная влажность	70
Время стабильной работы катализатора, ч	Через 7 ч η = 99,5 %	Нестабилен	Через 6 ч η = 96 % (стабилен)

Однако, несмотря на высокие показатели эффективности и стабильности рассмотренных и золотосодержащих катализаторов, ожидать масштабного внедрения их в производство средств защиты органов дыхания от СО в ближайшие годы не приходится по разным причинам, среди которых наиболее весомые – высокая цена, сложные методики получения, неустойчивость наночастиц золота (происходит укрупнение, сопровождающееся потерей активности катализатора).

Тем не менее, для специальных целей (очистка воздуха в помещениях подводных лодок и космических станций) такие катализаторы могут иметь перспективы.

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.
2. Nanosized Au/C catalyst obtained from a tetraamminegold(III) precursor: Synthesis, characterization, and catalytic activity in low-temperature CO oxidation / P.A. Pyryaev, B.L. Moroz, D.A. Zyuzin, A.V. Nartova, V.I. Bukhtiyarov // Kinet. Catal. – 2010. – Vol.51, № 6. – P.885-892.
3. Study on Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation in situ FT-IR / X. Zou, S. Qi, J. Xu, Z. Suo, L. An, F. Li // J. Natur. Gas Chem. – 2010. – Vol. 19, № 3. – P.307-312.
4. Moroz B.L., Pyryaev P.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I. Nanodispersed Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis // Catal. Today. – 2009. – Vol.144, №3-4. – P.292-305.

5. Monodispersed gold nanoparticles supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for enhancement of low-temperature catalytic oxidation of CO / L. Wen, J.-K. Fu, P.-Y. Gu, B.-X. Yao, Z.-H. Lin, J.-Z. Zhou // *Appl. Catal., B: Environm.* – 2008. – Vol.79, №4. – P.402-409.
6. Synthesis, characterization and catalytic activity of Au supported on functionalized SBA-15 for low temperature CO oxidation / M.G. Cutrufello, E. Rombi, C. Cannas, M. Casu, A. Virga, S. Fiorilli, B. Onida, I. Ferino // *J. Mat. Sci.* – 2009. – Vol.44, №24. – P.6644-6653.
7. Modifications induced by pretreatments on Au/SBA-15 and their influence on the catalytic activity for low temperature CO oxidation / E. Rombi, M.G. Cutrufello, C. Cannas; M. Casu, D. Gazzoli, M. Occhiuzzi, R. Monaci, I. Ferino // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11, №3 – P.593-602.
8. Kudo S., Maki T., Yamada M., Mae K. A new preparation method of Au/ferric oxide catalyst for low temperature CO oxidation // *Chem. Eng. Sci.* – 2009. – Vol. 65, №1. – P. 214-219.
9. Ultra-low-gold loading Au/CeO₂ catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity / Q.-L. Li, Y.-H. Zhang, G.-X. Chen, J.-Q. Fan, H.-Q. Lan, Y.-Q. Yang // *J. Catal.* – 2010. – Vol.273, №2. – P.167-176.
10. Zhang R.-R., Ren L.-H., Lu A.-H., Li W.-C. Influence of pretreatment atmospheres on the activity of Au/CeO₂ catalyst for low-temperature CO oxidation // *Catal. Commun.* – 2011. – Vol. 13, № 1. – P.18-21.
11. Preparation of Highly Active, Low Au-Loaded, Au/CeO₂ Nanoparticle Catalysts That Promote CO Oxidation at Ambient Temperatures / M. Han, X. Wang, Y. Shen, C. Tang, G. Li, R.L. Smith // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol.114, №2. – P.793-798.
12. Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation / X.-S. Huang, H. Sun, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, K.-N. Fan, Y. Cao // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2009. – Vol. 90, №1-2. – P.224-232.
13. Gold nanoparticles deposited on manganese(III) oxide as novel efficient catalyst for low temperature CO oxidation / L.-C. Wang, X.-S. Huang, Q. Liu, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, J.-H. Zhuang // *J. Catal.* – 2008. – Vol. 259, № 1. – P. 66-74.
14. Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation / L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2009. – Vol.88, №1-2. – P.204-212.
15. Low-Temperature CO Oxidation of Gold Catalysts Loaded on Mesoporous TiO₂ Whisker Derived from Potassium Titantate / Y Zhu, W. Li, Y. Zhou, X. Lu, X. Feng, Z. Yang // *Catal. Lett.* – 2009. – Vol.127, №3-4. – P.406-410.
16. Robust Gold-Decorated Silica-Titania Pebbles for Low-Temperature CO Catalytic Oxidation / S.H. Lim, N. Phonthammachai, Z. Zhong, J. Teo, T.J. White // *Langmuir.* – 2009. – Vol.25, №16. – P.9480-9486.
17. Rodriguez-Gonzalez V., Zanella R., Calzada L.A., Gomez R. Low-Temperature CO Oxidation and Long-Term Stability of Au/In₂O₃-TiO₂ Catalysts // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol.113, №20. – P.8911-8917.
18. Xu H, Chu W., Luo J., Liu M. New Au/FeO_x/SiO₂ catalysts using deposition-precipitation for low-temperature carbon monoxide oxidation // *Catal. Commun.* – 2010. – Vol.11, №9. – P.812-815.
19. Liu R.-H., Zhang C.-M., Ma J.-X. Gold catalysts supported on crystalline Fe₂O₃ and CeO₂/Fe₂O₃ for low-temperature CO oxidation // *Chem. Res. Chinese Universities.* – 2010. – Vol.26, №1. – P. 98-104.
20. Dobrosz-Gomez I., Kocemba I., Rynkowski J.M. Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ as effective catalysts for low-temperature CO oxidation // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2008. – Vol. 83, №3-4. – P.240-255.
21. Gold clusters supported on La(OH)₃ for CO oxidation at 193 K / T. Takei, I. Okuda, K.K. Bando, T. Akita, M. Haruta // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol.493, №4-6. – P.207-211.
22. Jia C.-J., Liu Y., Bongard H., Schueth F. Very Low Temperature CO Oxidation over Colloidally Deposited Gold Nanoparticles on Mg(OH)₂ and MgO // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol.132, №5. – P.1520-1522.
23. Wang P., Zhu L. Preparation of layered double hydroxide (LDHs)-supported gold catalysts and its activity and stability for low-temperature CO oxidation // *Adv. Mater. Research (Durnten-Zurich, Switzerland).* – 2012. – Vol.396-398, Pt.1, Adv. Chem. Eng. – P.841-847.
24. Gold nanoparticles supported on hydroxylapatite as high performance catalysts for low temperature CO oxidation / J. Huang, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2011. – Vol.101, №3-4. – P.560-569.
25. Koga H., Kitaoka T., Wariishi H. On-paper synthesis of Au nanocatalysts from Au(III) complex ions for low-temperature CO oxidation // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol.19, №29. – P.5244-5249.
26. Biphasic Pd-Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation / J Xu, T. White, P Li, C. He, J. Yu, W. Yuan, Y.-F. Han // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol.132, №30. – P.10398-10406.
27. Role of Rh promoter on increasing stability of Au/Al₂O₃ catalyst for CO oxidation at low temperature / X. Wang, G. Lu, Y. Guo, Z. Zhang, Y. Guo // *Environ. Chem. Lett.* – 2011. – Vol.9, №2. – P.185-189.

28. Low-temperature CO oxidation over Pd/SAPO-34 catalyst / J. Gu, A. Bao, M. Jia, Y. Liu, Z. Bao, Z. Yuan // Cuihua Xuebao. – 2010. – Vol.31, №3. – P.322-328.
29. *Synthesis and physicochemical* characterization of palladium-cerium oxide catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide / E.M. Slavinskaya, A.I. Boronin, I.G. Danilova, Amosov et al // Kinet. Catal. – 2009. – Vol.50, №6. – P.819-823.
30. *Salker A.V., Kunkalekar R.K.* Palladium doped manganese dioxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation // Catal. Commun. – 2009. – Vol.10, №13. – P.1776-1780.
31. Positive Effect of Water Vapor on CO Oxidation at Low Temperature over Pd/CeO₂-TiO₂ Catalyst / F. Liang, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, G. Wang, J. Wang // Catal. Lett. – 2008. – Vol.126, №3-4. – P.353-360.
32. *Krishnan C.K., Nakamura K., Hirata H., Ogura M.* Pt/CeO₂-ZrO₂ present in the mesopores of SBA-15-a better catalyst for CO oxidation // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol.12, №27. – P.7513-7520.
33. Effective platinum catalysts for low-temperature oxidation of CO / S.G. Khaminets, L.L. Potapova, B.Z. Radkevich, D.I. Kochubei, Yu.G. Egiazarov // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol.84, №4. – P.561-565.
34. *Khaminets S.G., Potapova L.L., Radkevich V.Z., Egiazarov Yu.G.* Supported metal catalysts based on fibrous carbon material for low-temperature CO oxidation // Russ. J. Appl. Chem. – 2008. – Vol. 81, № 10. – P. 1764-1767
35. Low-temperature CO oxidation over supported Pt catalysts prepared by colloid-deposition method / S. Li, G. Liu, H. Lian, M. Jia, G. Zhao, D. Jiang, W. Zhang // Catal. Commun. – 2008. – Vol.9, № 6. – P. 1045-1049.
36. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts / X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu // Sep. Purif. Technol. – 2010. – Vol.72, №3. – P.395-400.
37. *Kunkalekar R.K., Salker A.V.* Low temperature carbon monoxide oxidation over nanosized silver doped manganese dioxide catalysts // Catal. Commun. – 2010. – Vol.12, №3. – P.193-196.
38. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я.* Металічні, оксидні і металлокомплексні каталізатори низькотемпературного окислення монооксида вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т.9, вип.6-7. – С.33-45.

Стаття надійшла до редакції 15.01.13

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе^{1,2}, А.А. Еннан², В. Я. Волкова¹, Г. М. Джига¹,
Х. О. Голубчик^{1,2}

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. І. МЕТАЛЕВІ КАТАЛІЗАТОРИ

Резюме

Проаналізовані оригінальні, опубліковані в 2006-2012 роках роботи в області розробки низькотемпературних (не вище 100 °С) каталізаторів окиснення монооксида вуглецю. Серія статей містить у собі інформацію про металеві (дана стаття), оксидні і оксидно-металеві, а також металокомплексні каталізатори. Проведене порівняння кращих закордонних і вітчизняних каталізаторів окиснення монооксида вуглецю.

Ключові слова: монооксид вуглецю, низькотемпературне окиснення, металеві каталізатори.

**T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose^{1,2}, A.A. Ennan², V. Ya. Volkova¹, A. M. Djiga¹,
K. O. Golubchik^{1,2}**

¹I.I.Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human' Protection,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

**THE STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF LOW-
TEMPERATURE CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE
OXIDATION OF RESPIRATORY PURPOSE.
I METAL CATALYSTS**

Summary

Original papers in the field of development of low-temperature (not higher than 100 °C) catalysts for carbon monoxide oxidation published in 2006-2012 have been analyzed. Our series of articles includes the information about metal (this article), oxide and metal-oxide as well as metal-complex catalysts. A comparison of the best foreign and domestic catalysts for carbon monoxide oxidation have been made.

Keywords: carbon monoxide, low-temperature oxidation, metal catalysts

УДК 541.49: 546.814. 131 : 547.288.3

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, А. И. Александрова², А. В. Полищук¹

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026

¹кафедра общей химии и полимеров, e-mail: nshmatkova@ukr.net²кафедра фармацевтической химии**КОМПЛЕКСЫ****[ТЕТРАХЛОРО-(N-4-R-БЕНЗИЛИДЕНСАЛИЦИЛОИЛ-ГИДРАЗИНАТО- N, O) ОЛОВА (IV)] (R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂) И ИХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ**

Взаимодействием SnCl₄ с салицилоилгидразонами 4–R-бензальдегидов (2-ОН-НВ-4R-b) в ацетонитриле получены комплексы [SnCl₄(2-ОН-НВ-4R-b)] · CH₃CN (R = 4-OCH₃ (I), 4-Br(II)). Состав и строение (O(C=O)-N(CH=N) – координация амидной формы лиганда) установлены методами элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии и ИК спектроскопии. Исследована противовоспалительная активность (I, II) и ранее синтезированного, структурно охарактеризованного [SnCl₄(2-ОН-НВ-4R-b-H)] (R=N(CH₃)₂ (III) на модели асептического каррагинан-индуцированного отека и показано, что наибольшую активность проявляет соединение (II).

Ключевые слова: противовоспалительная активность, олово (IV), SnCl₄, гидразоны, координационные соединения.

В медицинской практике широкое применение находят нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП: индометацин, диклофенак-натрий, бутадиион, ацетилсалициловая кислота и др.) как в качестве симптоматических препаратов, так и для терапии таких хронических заболеваний как ревматизм и ревматоидный артрит [1, 2]. С учётом того, что все современные НПВП проявляют выраженное гепатотоксическое и нефротоксическое действие [3, 4], целесообразность поиска веществ, противовоспалительное действие которых не будет сопровождаться побочными эффектами, становится очевидной.

Наше внимание, в этом плане, привлекли координационные соединения Sn (IV), интерес исследователей к которым, начиная с 1960-х годов к настоящему времени, еще и возрос. Вызвано это не только значительным структурным разнообразием синтезированных комплексов, но и их биологической активностью [5-7]. Наиболее перспективным представляет путь создания комплексов олова (IV) с продуктами конденсации гидразида салициловой кислоты, которая широко используется при производстве антисептиков, антиревматических и др. средств [2], и альдегидов. При этом в составе координированных к олову (IV) гидразонов наряду *o*-ОН- группой появляется C(O)NH – аналог пептидной группы. Известно, что её присутствие в совокупности с другими функциональными группами [8], оказывает существенное влияние на биологическую активность данного класса соединений [9, 10].

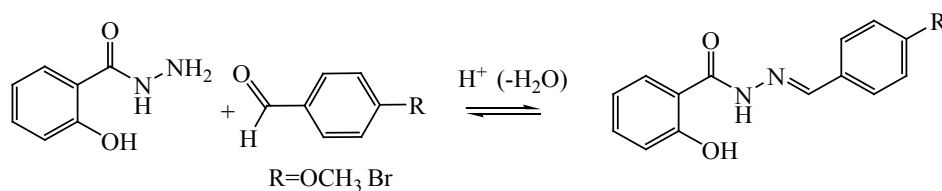
Ранее нами был получен комплекс с салицилоилгидразоном 4-диметиламинбензальдегида (2-ОН-НВ-Rb, R = 4-N(CH₃)₂) состава [SnCl₄(2-ОН-В-Rb-H)] (III) с бидентатной O_(C=O)-N_(CH=N) – координацией енольной формы лиганда, протонированной по третичному атому азота альдегидного фрагмента [11]. В продолжение этих исследований были сформулированы задачи данной работы:

1. Расширить ряд заместителей в альдегидном фрагменте лиганда и синтезировать комплексы SnCl_4 с салицилоилгидразонами 4- OCH_3 и 4-Br-замещённых бензойного альдегида, определить их состав, строение и физико-химическую характеристику;
2. Исследовать противовоспалительную активность всех комплексов на модели асептического каррагинан-индуцированного отека;
3. Проследить влияние природы заместителей ($\text{R} = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, 4- OCH_3 , 4-Br) в альдегидном фрагменте молекулы гидразона на координируемую форму лиганда в комплексах и проявляемую ими противовоспалительную активность;
4. Оценить противовоспалительное действие наиболее эффективных соединений по сравнению с применяемым в медицине препаратом «ибупрофен».

Экспериментальная часть

В работе использовали SnCl_4 «осч» ($\rho = 2,232$ г/мл), гидразид 2-гидроксibenзойной кислоты и 4-Br-бензальдегид «ч», 4- OCH_3 -бензальдегид ($\rho = 1,119$ г/мл) «хч», органические растворители «осч».

Салицилоилгидразоны 4-R-бензальдегидов (2-ОН-НВ-Rb, $\text{R} = 4\text{-OCH}_3$, 4-Br-) синтезировали в соответствии с общей методикой, приведенной в [9], по схеме:



К насыщенному раствору $3 \cdot 10^{-3}$ Моль гидразида в этаноле прибавляли эквимольное количество соответствующего альдегида (в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты) и кипятили с обратным холодильником до образования осадков и полноты их осаждения (~15 мин). Полученные продукты отделяли из горячих растворов, промывали этанолом и сушили при 80 °С. Выход, % / Тпл., °С: 84 / 235 и 78 / 278 соответственно.

Синтез комплексных соединений $[\text{SnCl}_4(2\text{-ОН-НВ-b})]$, $\text{R} = 4\text{-OCH}_3$ (I), 4-Br(II) осуществляли прибавлением к горячим взвесям 0,002 моль гидразона в 15 мл ацетонитрила при непрерывном перемешивании 0,004 моль (0,48 мл) SnCl_4 . Образующиеся после растворения взвесей реакционные системы: раствор (I) и белый осадок (II), перемешивали при 50-55 °С до прекращения выделения белого дыма (3-5 мин). Затем, после выдерживания при 35-40 °С в течение 10 мин, осадок (II) отделяли на фильтре Шотта. Для выделения (I) из раствора отгоняли растворитель до объёма 6-7 мл, а затем оставляли на кристаллизацию при 20 °С. Образующийся через 30 мин осадок белого цвета отделяли на фильтре Шотта. Промывали (I, II) эфиром и сушили при 80 °С до постоянной массы. Выход 88 (I), 91 % (II).

Содержание азота определяли по методу Дюма [12], галогена (хлор в (I) и хлор, бром (Gal, суммарный процент) в (II)) – меркурометрически [12], олова – комплексонометрически [13]:

	N	Cl (Gal)	Sn
Найдено в I, %:	7,54	25,33	21,16
Для $C_{16}H_{17}N_3O_3SnCl_4$ Вычислено, %:	7,50	25,37	21,21
Найдено в II, %:	6,92	36,47	19,53
Для $C_{15}H_{14}N_3O_2SnCl_4Br$ Вычислено, %:	6,89	36,45	19,50

Молярную электропроводность (λ) 0,001 М растворов в нитробензоле измеряли на кондуктометре «Эксперт-002» при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [14]. ИК спектры поглощения ($400-4000\text{ см}^{-1}$) гидразонов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S. Термическую устойчивость изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале 20-1000 °С (скорость нагревания – 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al_2O_3 , навеска образца 70 мг).

Исследование противовоспалительной активности проводили на белых крысах, весом 180 – 220 г на модели асептического каррагинан-индуцированного отека задней конечности крыс. Острую воспалительную реакцию вызывали субплантарным введением 0,2 мл 0,2% раствора каррагинан – флогогенного агента (шесть групп животных). После развития воспаления, через 24 часа с момента введения каррагинана проводилось лечение в пяти группах, состоящих из пяти крыс, шестая группа являлась контрольной по динамике развития воспаления.

Салициловую кислоту (1-я группа) и комплексы I-III (2-4 группы) вводили перорально в виде водно-твиновой эмульсии на протяжении трех суток с момента развития воспаления. Доза была выбрана из расчета одинакового содержания салициловой кислоты – 40 мг/кг [15]. Ибупрофен вводился перорально в дозе 15 мг/кг пятой группе животных. На шестые сутки эксперимента вводилась половинная доза I-III. Эффективность препаратов оценивалась по динамике снижения воспаления: уменьшение ширины пораженной конечности и объема воды, вытесняемой пораженной конечностью крысы, с использованием плетизмометра. Полученные данные рассчитывали в % по сравнению с соответствующими показателями в группе интактных животных.

Обсуждение результатов

При взаимодействии $SnCl_4$ с салицилоилгидразонами 4-метоксибензойного и 4-бромбензойного альдегидов в ацетонитриле, в соответствии с результатами элементного анализа, были получены комплексы одинакового состава с мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1:1:4. Они представляют собой кристаллические вещества хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, нитробензоле и среднерастворимые в ацетонитриле и бензоле.

По результатам измерения электропроводности в нитробензоле ($\lambda = 3,9 - 4\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) комплексы являются неэлектролитами в соответствии с пределами для [1 : 1] – $20-30\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [14], следовательно, четыре хлоридных иона входят во внутреннюю координационную сферу и ковалентно

связаны с оловом. Таким образом, I, II можно отнести к разнолигандным комплексам и приписать соответствующие формулы:



Сольватный состав был доказан изотермическим закаливанием I, II при t начала первого эндо-эффекта, присутствующего на термогравиграммах (табл. 1). Убыль массы при этом практически совпадала с рассчитанной Δm по термогравиметрической кривой (ТГ) соответствующего эффекта, а содержание галогена и олова в полученных продуктах, по сравнению с исходными комплексами, соответственно увеличивалось и практически равнялось вычисленному для несольватированных $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HB-4R-b})]$, где $\text{R} = 4\text{-OCH}_3$ (Ia), 4-Br (IIa). Следовательно, при этих довольно высоких температурах комплексы устойчивы, основному процессу термораспада предшествует десольватация.

Термораспад Ia, IIa начинается при 190-200 °С и проходит в три стадии. Первая сопровождается эндо-эффектом с убылью массы по ТГ, соответствующей удалению 1 моль хлороводорода. Это было подтверждено анализом продуктов закаливания комплексов Ia, IIa при температурах 200 °С и 190 °С соответственно: найдено Sn / Cl (Gal), % – 24,28 / 21,91 (Ia), 22,29 / 34,95 (IIa); вычислено для $[\text{SnCl}_3(2\text{OH-HB-4OCH}_3)]$ – 24,61 / 22,09, для $[\text{SnCl}_3(2\text{OH-HB-4Br})]$ – 22,35 / 35,09.

По данным элементного анализа продуктам изотермического закаливания комплексов Ia и IIa при температурах начала второго эффекта (250 и 230 °С) соответствовало молярное соотношение $\text{Sn} : \text{Cl}$ (Ia) и $\text{Sn} : \text{Gal}$ (IIa) – 1:1 и 1:2. Это однозначно свидетельствовало о их деструкции, которую сопровождал эндо-эффект, переходящий в экзо-.

Таблица 1
Результаты исследования термической устойчивости комплексов (I, II)

№	Температурный интервал по ТГ, °С	T_{max} по ДТА, °С	Δm по ТГ, %	$\Delta m_{\text{выч}}$, %	отнесение	$\text{SnO}_{2\text{теор.}}$ / практ., %
(I)	160-190	190↓	7,1	7,2	-CH ₃ CN -HCl деструкция окисление	26, 5 / 24,3
	200-250	250↓	7,1	6,4		
	250-330	290↓, 300↑	22,1			
	330-900	450↑, 540↑, 830↑	39,4			
(II)	140-190	190↓	6,7	6,7	-CH ₃ CN -HCl деструкция окисление	24,6 / 11,7
	190-230	210↓	5,0	6,3		
	230-300	280↓, 290↑	15,0			
	300-740	510↑, 640↑	61,6			

На дальнейшее окисление органической части молекул комплексов указывали интенсивные экзо-эффекты на третьей стадии с убылью массы вплоть до 40 (I) и 62 % (II). Термораспад завершился образованием SnO_2 – продукта характерного для подобных комплексов Sn(IV) [7, 16]. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае II масса его была меньше теоретически рассчитанной (табл. 1). Вероятно, на третьей стадии его термолитз сопровождался частичным удалением летучих оловосодержащих частиц.

Способ координации лигандов в комплексах был определен сравнением их ИК-спектров в области колебаний основных функциональных групп (табл. 2), с использованием литературы [16, 17-19]. Так, в спектрах гидразонов в

области 1636-1600 см^{-1} присутствуют три полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{CH}=\text{N})$ и $\sigma(\text{CH}_{\text{кольца}})$. Первые две в спектрах I, II претерпевают низкочастотное смещение, которое в случае I приводит к наложению полос $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{CH}=\text{N})$. В области частот колебаний $\nu(\text{NH})$ в спектрах комплексов также происходит низкочастотное смещение. Совокупность обнаруженных отличий свидетельствует о сохранении в комплексах кетонной формы лиганда и связывании атома олова с атомами кислорода карбонильной и азота азометиновой групп, что находит подтверждение в появлении новых частот $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{O})$ и $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N})$ [16, 18, 19].

Следует отметить, что частота совместных деформационных колебаний $[\delta(\text{NH}) + \delta(\text{NCO})]$, присутствующая в спектрах гидразонов в области $\sim 1555 \text{ см}^{-1}$ в виде интенсивной полосы, в ИК спектрах комплексов смещается в низкочастотную область и расщепляется на две, что может быть объяснено изменением частот колебаний групп центрального фрагмента молекулы лиганда, ответственных за образование пятичленного металлоцикла. В ИК спектре комплекса (III), в отличие от I, II, расщепление сопровождалось высокочастотным сдвигом, вследствие не только образования металлоцикла, но и изменения фрагмента молекулы лиганда ($\text{O}=\text{CH}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ в $-\text{O}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$), а также участия в координации к олову (IV) оксиазинной $-\text{N}=\text{C}-\text{O}$ группы [11].

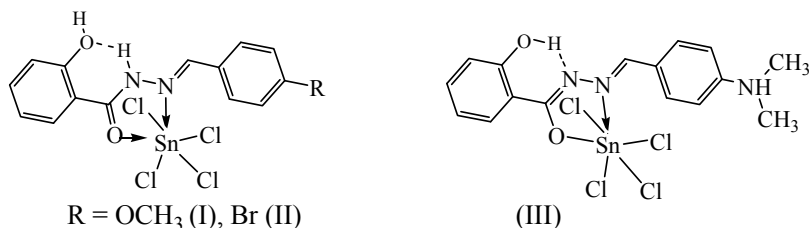
Характерно, что в спектрах гидразонов полоса $\nu(\text{OH})$ наблюдается в области 3436-3432 см^{-1} , что обусловлено наличием в их молекулах внутримолекулярной водородной связи [20]. Отсутствие изменений в этой области спектров комплексов (I, II) указывает на сохранение этой связи.

Таблица 2

Данные ИК-спектров гидразонов и комплексов I, II

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{CH})$	$[\delta(\text{NH}) + \delta(\text{NCO})]$	$\nu(\text{Sn}-\text{N})$	$\nu(\text{Sn}-\text{O})$
2ОН-НВ-Р-Ь R = 4-ОСН ₃	3436	3257	3061	1648(с)	1627(сл)	1607, 1593	1553		
(I)	3435	3215	3050	1625(с)		1608, 1593, 1491	1545, 1531	571	470
2ОН-НВ-Р-Ь R = 4-Br	3432	3252	3071	1657(с)	1631(сл)	1612, 1595 1488	1554		
(II)	3435	3224	3047	1624(с)		1605, 1585 1486	1550, 1525	574	469

Таким образом, в I, II, так же как и в III указанные гидразоны связываются бидентатно со Sn(IV) , однако, замена альдегидного фрагмента приводит к изменению координируемой формы лиганда с енольной (III) на кетонную (I, II):



Анализ полученных данных показал, что все исследуемые соединения (I-III) обладают противовоспалительным действием (рис. 1).

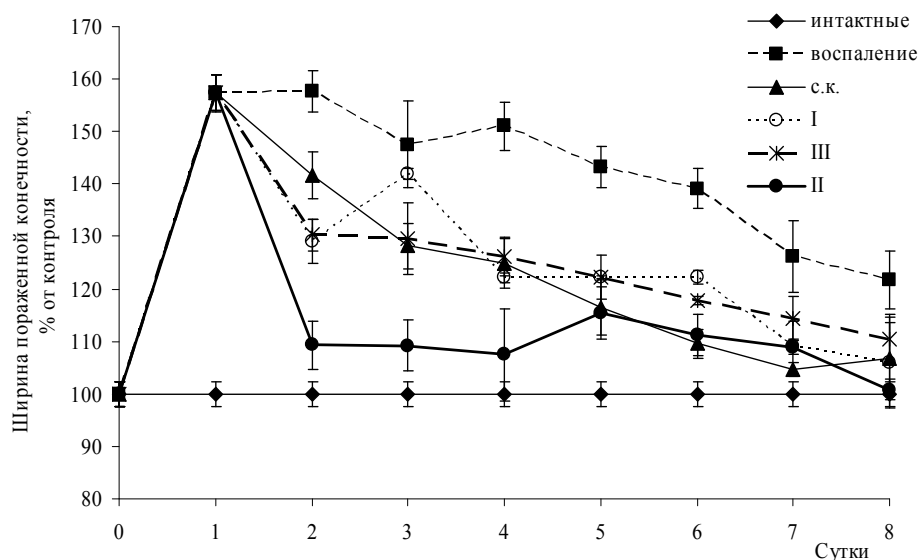


Рис. 1. Динамика изменения ширины пораженной конечности крыс при пероральном введении исследуемых веществ.

Как видно из рисунка, комплексы не только снижают данный показатель (ширину конечности) после первого их приема, но и достоверно действуют интенсивнее, чем салициловая кислота (с.к.). Максимальное снижение ширины конечности (~до 110%) наблюдается в случае (II) на протяжении четырех суток с момента его перорального введения. Следует отметить, что прерывание приема данного вещества приводит к возрастанию (к пятым суткам) ширины конечности, что свидетельствует о недостаточном содержании его в организме. Введение половинной дозы (II) на шестые сутки воспаления приводит к снижению ширины конечности до нормы к восьмым суткам эксперимента. Это указывает на необходимость продолжения лечения до шести суток.

Комплекс (I) в интервале от 2 до 4 суток оказывает действие на уровне салициловой кислоты, а в дальнейшем даже превышает его.

В отличие от (I) комплекс (III) вызывает повышение воспалительной реакции на третьи сутки, однако, при продолжении лечения он проявляет противовоспалительное действие практически на уровне салициловой кислоты и соединения I.

При оценке динамики изменения объема воды, вытесняемого пораженной конечностью, обнаружено, что профиль экспериментальных кривых аналогичен предыдущим показателям (рис. 2).

Наиболее резкое снижение данного показателя наблюдается в случае комплекса (II), причем норма достигается уже к шестым суткам эксперимента. Соединения (I, III) снижают воспалительную реакцию организма интенсивнее салициловой кислоты на вторые сутки эксперимента, а к пятым суткам – превышают ее показания.

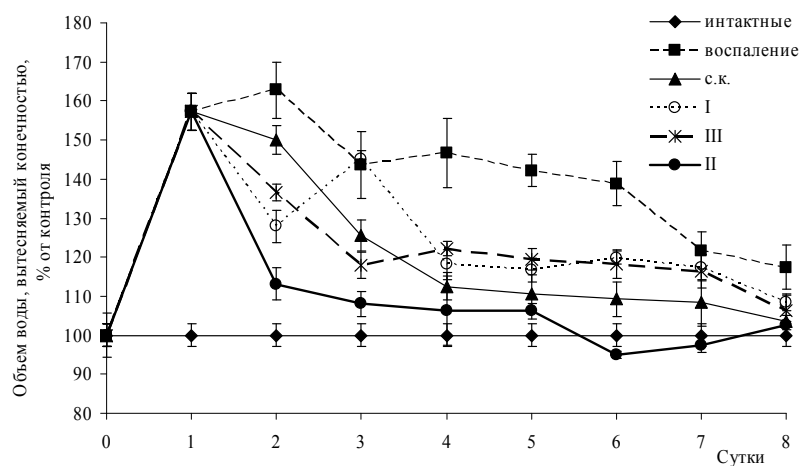


Рис. 2. Динамика изменения объема воды, вытесняемого пораженной конечностью крыс при пероральном введении исследуемых веществ.

На восьмые сутки эксперимента практически у всех животных рассматриваемые показатели выходят на уровень нормы, тогда как у животных, не получавших препараты, воспалительная реакция еще наблюдается.

При сравнительном анализе противовоспалительной активности соединения (II) и широко используемого в медицине препарата «ибупрофен» было установлено, что последний уступает по интенсивности противовоспалительного действия (рис. 3) в интервале времени от двух до пяти суток.

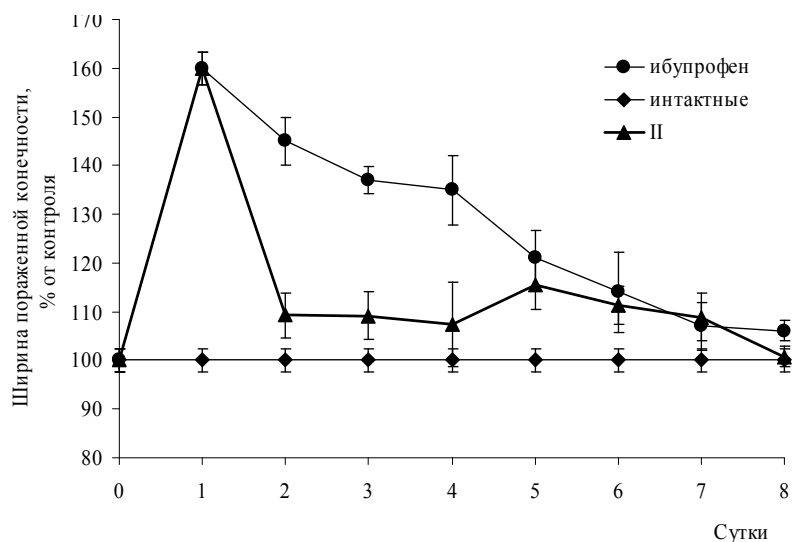


Рис. 3. Динамика изменения ширины пораженной конечности крыс при пероральном введении ибупрофена и комплекса (II).

Таким образом, наиболее выраженным противовоспалительным действием по двум морфологическим показателям обладает комплекс II, пероральное введение которого, приводит к интенсивному снижению воспаления по сравнению с салициловой кислотой и ибупрофеном.

Проведенные исследования подтвердили перспективность поиска новых противовоспалительных препаратов среди координационных соединений олова (IV) с продуктами конденсации гидразида салициловой кислоты и альдегидов. Модификация молекул гидразонов, введением различных по природе заместителей в их альдегидный фрагмент, позволит создавать соответствующие комплексы олова (IV), которые можно будет рекомендовать для углубленных клинических испытаний в качестве противовоспалительных препаратов.

Литература

1. *Базисная и клиническая фармакология* / Под ред. Бертрама И. Катцунга. – М.: С-Пб, Бином-Невский Диалект. – 1998. – 670 с.
2. *Нестероидные обезболивающие противовоспалительные средства*: Пер. с англ. / Под ред. Трещинского А.И. – К.: ВШ. – 1996. – 128 с.
3. *Чекман И.С.* Осложнения фармакотерапии. – К.: Здоров'я. – 1980. – 235 с.
4. *Балабанова Р.М.* Современная стратегия и безопасность применения нестероидных противовоспалительных препаратов при ревматических заболеваниях / Р.М. Балабанова // *Лечащий врач. Ревматология*. – 2012. – №5 – С. 20-26.
5. *Wajid Rehman.* Synthesis Characterization and Biological Screening of Tri-benzyl tin(IV) complexes of Some Schiff Bases/ *Wajid Rehman, Amin Badshah, Musa Kaleem Baloch, Saqib Ali* // *Journal of the Chinese Chemical Society* – 2004. – №51. – pp.929-934.
6. *Jamila K.* Biologically Active Organotin(IV) Schiff Base Complexes./ K. Jamila, R. Wajidb, M. Bakhtiarb and M. Danish // *J. Iran. Chem. Soc.* – Vol. 7 – №2, June 2010, pp. 495-499. .
7. *Mala Nath.* New di- and triorganotin(IV) complexes of tripodal Schiff base ligand containing three imidazole arms: Synthesis, structural characterization, anti-inflammatory activity and thermal studies/ Mala Nath, Pramendra Kumar Saini, Ashok Kumar // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – Vol. 695 – №9. – P.1353-1362.
8. *Зеленин К.Н.* Физиологически активные комплексы гидразонов/ К.Н. Зеленин // *Соросовский Образовательный Журн.* – 1996. – № 12. – С. 41-46.
9. *Gunjan J.* Synthesis, spectral and biological evaluation of some hydrazone Derivatives / Gunjan J., Kumawat L. // *International J. Pharmaceutical Sci. Res.* – 2011. – Vol2. – № 9. – P. 2408-2412.
10. *Sevim Rollas.* Biological Activities of Hydrazone Derivatives / Sevim Rollas, Ş. Guniz Kucukguzel // *Molecules*. – 2007. – № 12. – P. 1910-1939.
11. *Шматкова Н.В.* Продукты взаимодействия SnCl_4 с R-бензоилгидразонами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз-)альдегидов в ацетонитриле / Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, В.Г. Согомонян, С.Э. Самбурский // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2010. – Т. 15. – №.3. – С.77-84.
12. *Ключников Н.Г.* Руководство по неорганическому синтезу / Ключников Н.Г. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
13. *Спиваковский В.Б.* Аналитическая химия олова / В.Б.Спиваковский – М.: Наука – 1975. – 245с.
14. *Geary W.J.* 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.
15. *Буреш Я.* Методики и основные эксперименты по изучению мозга и поведения / Я. Буреш, О. Бурешова, Д.П. Хьюстон: пер с англ. – М.: Мир. – 1991. – 268 с.
16. *Sedaghat T.* Some New Organotin(IV) Schiff Base Adducts: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Studies/ T. Sedaghat, M. Monajjemzadeh // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 8, №. 2. – P. 477-483.
17. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. // М.: Мир, 1965. – 216 с.
18. *Dutta R.L.* Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhedrazones and related ligands / Dutta R.L., Hossain Md. Munkir // *J. of Scientific and Ind. Research.* – 1985. – Vol.44. – P.635-674.
19. *Min Hong.* Synthesis and structural characterization of organotin(IV) compounds derived from the self-assembly of hydrazone Schiff base series and various alkyltin salts/ Min Hong, Han-Dong Yin, Shao-Wen Chen, Da-Qi Wang. // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – Vol. 695, №5. – P.653-662.

20. Туїєбахова З.К. Колебательные спектры салициловой кислоты и салицилаты кобальта(II), никеля (II), марганца (II), цинка и кадмия: Автореф. Дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Москва, 1984. – 197с.

Стаття надійшла до редакції 17.01.13

УДК 541.49: 546.814.131 + 547.288.3

Н. В. Шматкова¹, І. Й. Сейфулліна¹, О. І. Олександрова², О. В. Поліщук¹

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса

¹кафедра загальної хімії та полімерів, e-mail: nshmatkova@ukr.net

²кафедра фармацевтичної хімії

КОМПЛЕКСИ [ТЕТРАХЛОРО-(N-4-R-БЕНЗИЛІДЕНСАЛІЦИ-
ЛОЇЛГІДРАЗІНАТО- N, O) СТАНУМУ (IV)]
(R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂) ТА ЇХ ПРОТИЗАПАЛЬНА АКТИВНІСТЬ

Резюме:

Взаємодією SnCl₄ з саліцилоїлгідрозонами 4-R-бензальдегідів (2-OH-HB-4R-b) в ацетонітрилі отримано комплекси [SnCl₄(2-OH-HB-4R-b)] · CH₃CN (R = 4-OCH₃ (I), 4-Br (II)). Склад і будова (O_(C=O) – N_(CH=N)) – координація амідної форми ліганду) встановлені методами елементного аналізу, кондуктометрії, термогравіметрії та ІЧ спектроскопії. Досліджено протизапальну активність (I, II) і раніше синтезовано-го, структурно охарактеризованого [SnCl₄(2-OH-HB-4R-b-H)] (R = N(CH₃)₂ (III)) на моделі асептичного каррагінан-індукованого набряку і показано, що найбільшу активність проявляє сполука (II).

Ключові слова: протизапальна активність, станум (IV), SnCl₄, гідрозони, координаційні сполуки.

УДК 541.49: 546.814.131 + 547.288.3

N. V. Shmatkova¹, I. I. Seifullina¹, A. I. Aleksandrova², A. V. Polishchuk¹

Odessa National University, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

¹Department of general chemistry and polymers

² Department of pharmaceutical chemistry

THE COMPLEXES [TETRACHLORIDO-(N-4-R-
BENZYLIDENESALICYLOYLHYDRAZINATO-N,O)TIN(IV)]
(R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂) AND THEIR ANTI-INFLAMMATORY
ACTIVITY

Summary:

The complexes [SnCl₄(2-OH-HB-4R-b)] · CH₃CN (R = 4-OCH₃ (I), 4-Br(II)) were obtained by interaction of SnCl₄ with salicyloylhydrazones 4-R- benzaldehydes (2-OH-HB-4R-b) in acetonitrile. The composition and structure (O_(C=O)-N_(CH=N) – the coordination of ligand's amide form) were established by element analysis methods, conductometry, thermogravimetry and IR spectroscopy. It was studied the anti-inflammatory activity of (I, II) and previously synthesized, structurally characterized [SnCl₄(2-OH-HB-4R-b-H)] (R=N(CH₃)₂ (III)) in model of aseptic carrageenan induced swelling, and it is shown that compound (II) demonstrates the highest activity.

Keywords: anti-inflammatory activity, tin (IV), SnCl₄, hydrazones, coordination compounds.

УДК 544.723.2

Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул

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

АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ (-60, -80) И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ИХ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАРАФИНА

Изучены закономерности адсорбции Твинов (Твин-60, Твин-80) и додецилсульфата натрия (ДДСН) из бинарных водных растворов на поверхности парафина при различном содержании компонентов. Показано, что эффект синергизма в бинарных растворах ПАВ проявляется в уменьшении значений общей концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности по сравнению с той же величиной адсорбции из растворов индивидуальных ПАВ. С использованием представлений Розена рассчитаны состав смешанного адсорбционного слоя и параметры взаимодействия между молекулами Твина и ДДСН.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активное вещество, парафин.

Изучение взаимного влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) при их адсорбции из бинарных растворов на границе раздела различных фаз, в том числе твердое тело – раствор, представляет интерес для описания и объяснения различных коллоидно-химических процессов, связанных с присутствием ПАВ, а так же при моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ [1-3]. В последние годы интенсивно изучается адсорбция смесей ПАВ на границе раствор – воздух [4,5]. Однако адсорбцию ПАВ из растворов их смесей на твердой поверхности систематически не изучали [6]. Анализ данных, имеющихся в литературе, свидетельствует об отсутствии четкого представления и единого мнения у исследователей о влиянии состава смесей неионогенных (НПАВ) и анионных ПАВ (АПАВ) на параметры адсорбции.

Целью данной работы явилось изучение адсорбции неионогенного и анионного ПАВ при варьировании их соотношения в бинарном растворе на низкоэнергетической поверхности парафина.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили: АПАВ – предварительно однократно перекристаллизованный ДДСН фирмы Fluka марки ч. и НПАВ – Твин-60 (оксиэтильный моностеарат сорбитана), Твин-80 (оксиэтильный моноолеат сорбитана) фирмы Acros Organics марки ч.д.а. Выбор смесей именно этих ПАВ обусловлен их широким практическим применением, а так же тем, что для растворов индивидуальных компонентов известны изотермы поверхностного натяжения и определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) [5,7]. Смешанные системы Твин-60 – ДДСН и Твин-80 – ДДСН изучены в концентрационных пределах $(1,5-5,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Мольная доля

(n) Твина в растворе составляла 0,2; 0,5; и 0,8. Эксперименты проводили при температуре 291 – 293 К.

В качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина, полученную путем ультразвукового диспергирования последнего с помощью УЗГ 13-01/22 с частотой стриктера 22 кГц в нагретой до 353 К дистиллированной воде. Дисперсионный анализ образующихся при диспергировании суспензий осуществляли с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева и фотонасадкой [8]. Дисперсионный анализ показал, что частицы суспензии имеют сферическую форму и близки по размерам. Средний радиус частиц составляет $2 \cdot 10^{-5}$ м. Удельная поверхность частиц парафина, вычисленная по формуле

$$S_{уд} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho},$$

где S, V, ρ, r – соответственно поверхность, объем, плотность и усредненный радиус частиц, равна $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Низкоэнергетический парафин, сорбирующий адсорбаты только поверхностью, во многих случаях является полезным для изучения физико-химических закономерностей адсорбции ПАВ в соответствующих средах.

Методика проведения опытов по адсорбции заключалась в следующем. В стеклянную колбу емкостью 100 см^3 , содержащую 50 см^3 водного раствора ПАВ вводили $1,0 \text{ см}^3$ суспензии парафина. Колбу закрывали хорошо притертой пробкой и встряхивали в течение времени, необходимого для установления адсорбционного равновесия. Затем отделяли раствор от осадка центрифугированием, отбирали 15 см^3 пробы и разделяли с помощью гексана на органическую и водную фазы, содержащие НПАВ и АПАВ соответственно по методике [9]. Концентрацию Твинов и ДДСН в полученных растворах определяли фотоколориметрически по методикам [9,10] соответственно. Величину адсорбции ПАВ определяли по убыли их концентрации в растворе в результате процесса адсорбции.

Результаты исследований и их анализ

Изотермы адсорбции Твина-60, Твина-80 и ДДСН на поверхности парафина имеют ленгмюровскую форму (рис. 1, 2).

Из рис. 1, 2 видно, что наблюдается синергетический эффект, проявляющийся в увеличении значений общей адсорбции исследуемых ПАВ из бинарных растворов по сравнению со значениями адсорбции каждого компонента из индивидуальных растворов на парафине при одинаковых равновесных концентрациях во всем исследуемом интервале мольных соотношений ПАВ. Адсорбция ПАВ происходит за счет неспецифического дисперсионного взаимодействия между неполярной частью молекул ПАВ (углеводородные радикалы) и неполярной поверхностью парафина.

При небольшом содержании Твинов ($n=0,2$) адсорбция из бинарных растворов на поверхности парафина невелика; при эквимольном ($n=0,5$) содержании ПАВ в растворе адсорбция возрастает за счет образования смешанных агрегатов Твин – ДДСН; увеличение общей адсорбции при большом содержании Твина ($n=0,8$) происходит в основном за счет его адсорбции; адсорбция ДДСН возрастает при всех исследуемых соотношениях компонентов (рис. 1,2).

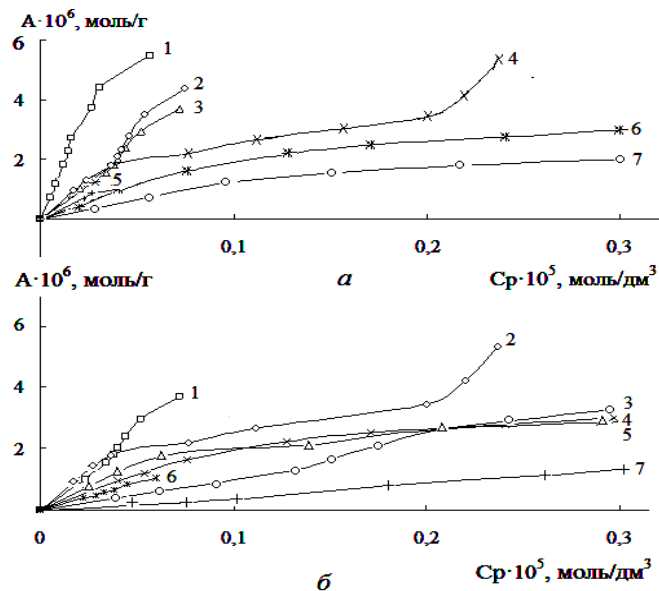


Рис. 1. Изотермы адсорбции: а) Твина-60 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с п (Твина) 0,2 (5), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН – Твин-60 с п (Твина) 0,2 (6), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; б) ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-60 с п (Твина) 0,2 (3), 0,5 (5) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН – Твин-60 с п (Твина) 0,2 (4), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

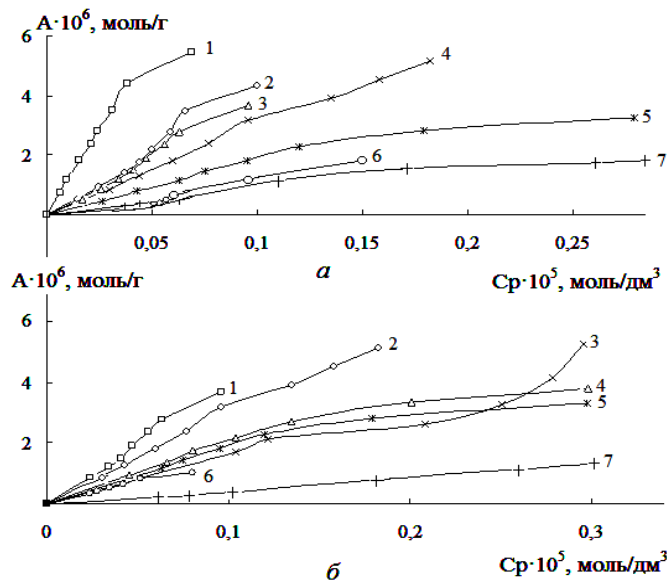


Рис. 2. Изотермы адсорбции: а) Твина-80 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с п (Твина) 0,2 (6), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН – Твин-80 с п (Твина) 0,2 (5), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; б) ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-80 с п (Твина) 0,2 (4), 0,5 (3) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН – Твин-80 с п (Твина) 0,2 (5), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

В табл. 1 представлены величины суммарной адсорбции ПАВ, рассчитанные в предположении аддитивности из данных по адсорбции Твина-60, Твина-80 и ДДСН из индивидуальных растворов на парафине по формуле:

$$A_{\text{расч}} = n \cdot A_{\text{Тв}} + (1 - n) \cdot A_{\text{ДДСН}}$$

Таблица 1

Суммарная адсорбция ПАВ на поверхности парафина из бинарных растворов Твина с ДДСН ($C_p = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³)

Смесь	n (Твина)	$A \cdot 10^6$, моль/г (эксп.)	$A \cdot 10^6$, моль/г (расч.)
Твин-60 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	3,0	1,7
	0,5	4,6	1,8
	0,8	3,9	1,9
	1	1,8	-
Твин-80 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	3,2	1,6
	0,5	5,2	1,7
	0,8	3,8	1,8
	1	1,8	-

При всех мольных соотношениях компонентов в бинарном растворе значения суммарной адсорбции в системах Твин-60 – ДДСН и Твин-80 – ДДСН, полученные экспериментально больше расчетных величин ($A_{\text{эксп}} > A_{\text{расч}}$). Максимальное отклонение от идеальности обнаружено в бинарном растворе ПАВ с эквимолярным содержанием компонентов. В данном случае ПАВ адсорбируются на парафине как в виде молекул и ионов, так и в виде смешанных агрегатов.

Концентрацию, необходимую для достижения максимальной адсорбции ПАВ на поверхности парафина, полученную экспериментально можно сопоставить с соответствующей концентрацией, полученной для идеального состояния системы с помощью следующего соотношения [11]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{n}{C_1} + \frac{1-n}{C_2}, \quad (1)$$

где C_1 , C_2 и C_{12} – концентрации, необходимые для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина определенные по изотермам адсорбции ПАВ из индивидуальных и бинарных растворов соответственно; n – мольная доля Твина в объеме раствора.

Из рис. 3 видно, что зависимость концентрации (C_{12}), необходимой для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина от n , определенной по изотермам адсорбции ПАВ из бинарных растворов имеет отрицательное отклонение от идеального состояния системы, максимум которого наблюдается для Твина-60 и Твина-80 при $n=0,8$. Уменьшение значений общей концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности

по сравнению с расчетными данными свидетельствует о синергетическом эффекте действия исследуемых ПАВ при их адсорбции из бинарных растворов на поверхности парафина.

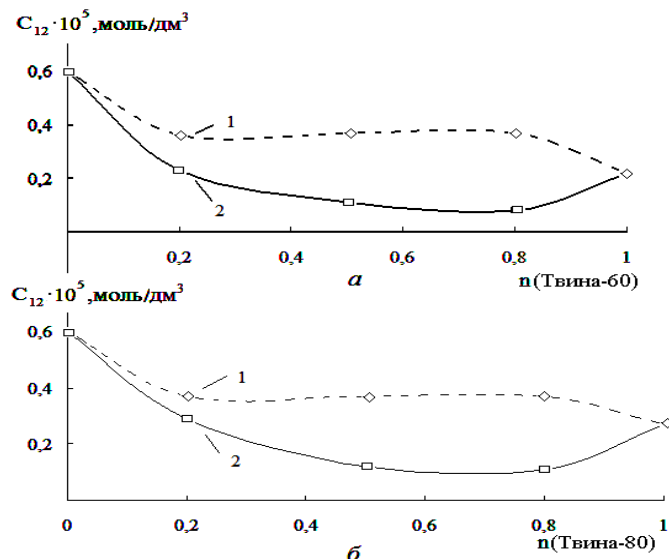


Рис. 3. Зависимость концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина в индивидуальных и бинарных растворах от мольной доли Твина-60 (а) и Твина-80 (б): 1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные данные

На основании экспериментальных данных по адсорбции каждого из ПАВ на поверхности парафина был рассчитан состав смешанного адсорбционного слоя (рис. 4).

Как видно из рис. 4 смешанный адсорбционный слой, образующийся на поверхности парафина, обогащен молекулами НПАВ, и его состав практически не зависит от концентрации раствора. При увеличении мольной доли Твина в бинарном растворе от 0,2 до 0,8 его доля в адсорбционном слое увеличивается приблизительно в 1,5 раза.

В работе применена известная модель Рубина-Розена [12,13], позволяющая количественно определить состав и характеристики в смешанных системах ПАВ. Согласно данной модели смешанный адсорбционный слой рассматривается как регулярный раствор одного ПАВ в другом, а взаимодействие молекул ПАВ характеризуется безразмерным параметром β^T . Использование нами представлений Розена, определяется выбором в качестве адсорбента парафина, имеющего низкоэнергетическую однородную неполярную поверхность. Расчет проводили по уравнениям:

$$\frac{(x^T)^2}{(1-x^T)^2} \frac{\ln \frac{n \cdot C_{12}}{C_1 \cdot x^T}}{\ln \frac{(1-n) \cdot C_{12}}{C_2 \cdot (1-x^T)}} = 1 \quad (2)$$

$$\beta^T = \frac{\ln \frac{n \cdot C_{12}}{x^T \cdot C_1}}{(1-x^T)^2} \quad (3)$$

где n и χ^T – мольная доля Твина в объеме раствора и в адсорбционном слое на поверхности парафина соответственно; β^T – параметр взаимодействия между адсорбированными молекулами; C_1 , C_2 и C_{12} – значения концентраций, определенные по экспериментальным изотермам адсорбции ПАВ из их индивидуальных и бинарных растворов соответственно.

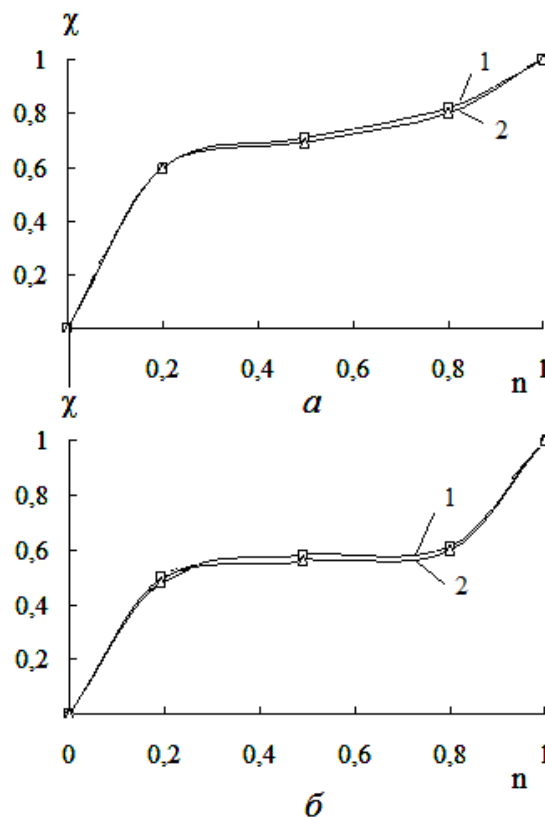


Рис. 4. Зависимость мольной доли Твина-60 (1) и Твина-80 (2) (χ) в адсорбционном слое, формирующимся на поверхности парафина от состава раствора при концентрации: $a - 0,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $б - 0,25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

Расчет состава адсорбционного слоя и параметров взаимодействия, проведенный по уравнениям (2) и (3), показывает, что смешанный слой на межфазной границе раствор – парафин обогащен молекулами НПАВ уже при небольшом их содержании в бинарном растворе (n (Твина)=0,2) (табл. 2), а отрицательные значения параметров взаимодействия (β^T) свидетельствуют о существовании избыточного притяжения между молекулами Твина и ДДСН в смешанном адсорбционном слое.

Таблица 2

Состав смешанных адсорбционных слоев и параметры взаимодействия между молекулами ПАВ на поверхности парафина, рассчитанные согласно представлениям Розена ($A = 1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/г)

Смесь	n (Твина)	χ^T	$-\beta^T$
Твин-60 - ДДСН	0,2	0,61	12
	0,5	0,87	13,3
	0,8	-	-
Твин-80 - ДДСН	0,2	0,6	14,2
	0,5	0,85	15,6
	0,8	-	-

Рассчитанные значения χ^T хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями χ только в области мольных долей Твина 0,2-0,5 (рис. 4, табл. 2). Для бинарных растворов с мольной долей Твина $>0,6$ мольная доля НПВ на твердой поверхности приближается к 1. В этом случае расчет параметров взаимодействия является некорректным, поскольку малые экспериментальные погрешности вызывают большие ошибки в расчетных значениях χ^T и β^T [14].

Дополнительная информация об адсорбции ПАВ из бинарных растворов на твердом теле может быть получена при сравнении с адсорбцией на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ – воздух. Используя изотермы поверхностного натяжения индивидуальных Твинов, ДДСН и их смесей полученные нами ранее [5, 7], определили величины максимальной адсорбции Γ_∞ и значения площади, приходящейся на частицу в адсорбционном слое по формуле:

$$S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_\infty), \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро; Γ_∞ – максимальная (предельная) адсорбция.

Величины предельной адсорбции ПАВ ($A_{\rightarrow\infty}$), найденные в области плато на изотермах адсорбции и значения площади, приходящейся на частицу в смешанном адсорбционном слое на поверхности парафина, рассчитали с помощью формулы:

$$S_{y0} = S_{\min} \cdot A_{\rightarrow\infty} \cdot N_A, \quad (5)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность парафина; $S_{\min}$ – минимальная площадь, приходящаяся на частицу в адсорбционном слое; $A_{\rightarrow\infty}$ – величина адсорбции при концентрации, достаточно близкой к насыщению.

Из данных, представленных в табл. 3. видно, что адсорбция Твинов и ДДСН из бинарных растворов на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ – парафин превышает адсорбцию на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух в 2-10 раз. Это связано с формированием агрегатов из молекул Твинов и ДДСН с образованием смешанного адсорбционного слоя на поверхности парафина, с одной стороны, а с другой стороны, это связано с дисперсионным взаимодействием молекул ПАВ с неполярной поверхностью парафина. При адсорбции ПАВ на поверхности

парафина из их бинарных растворов значения площади, занимаемой молекулами Твина и ДДСН, меньше чем при адсорбции из индивидуальных растворов, и меньше соответствующих площадей на границе раздела фаз раствор – воздух (табл. 3), что свидетельствует об уплотнении адсорбционного слоя на твердой поверхности и подтверждает факт адсорбции ПАВ на поверхности парафина в виде агрегатов.

Таблица 3
Сравнение основных параметров адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов на границе раздела фаз раствор – воздух и раствор – твердое тело

Смесь	n (Твина)	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² (ж-г)	$S_{\min}$, Å ² (ж-г)	$A_{\rightarrow\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² (ж-тв)	$S_{\min}$, Å ² (ж-тв)
Твин-60 – ДДСН	0	1,5	23	9	18,5
	0,2	-	-	15	11,1
	0,5	2,0	83	23	7,2
	0,8	-	-	19,5	8,5
	1	4,5	39	10	16,6
Твин-80 – ДДСН	0	1,5	23	9	18,5
	0,2	-	-	16	10,4
	0,5	3,9	86	26	6,4
	0,8	-	-	19	8,7
	1	5,3	31	9,5	17,5

Выводы

Установлено, что при адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов на парафине наблюдается эффект синергизма и образуется смешанный адсорбционный слой на твердой поверхности. Адсорбция исследуемых ПАВ из бинарных растворов превышает их адсорбцию из индивидуальных растворов при всех исследуемых соотношениях компонентов. Показано, что состав смешанного адсорбционного слоя на поверхности неполярного низкоэнергетического парафина, рассчитанный с помощью представлений Розена, согласуется с экспериментальными данными. Значения параметра межмолекулярного взаимодействия указывают на наличие сильного притяжения между молекулами Твина и ДДСН в адсорбционных слоях. Сопоставление величин, характеризующих адсорбцию Твинов и ДДСН из их бинарных растворов на разных межфазных границах раздела фаз показало, что смешанный адсорбционный слой, образующийся как на поверхности парафина, так и на границе раздела бинарный раствор ПАВ – воздух, обогащен молекулами Твина и адсорбция ПАВ на твердой поверхности превышает их адсорбцию на границе раздела раствор – воздух. Полученные результаты позволяют рекомендовать парафин в качестве адсорбента и флотационного носителя для выделения смесей анионных и неионогенных ПАВ из их бинарных растворов.

Литература

1. Плетнев М.Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. – 182 с.

2. *Іванова Н.І.* Адсорбція суміші ПАВ из водних розчинів на поверхні карбоната кальція // Коллоїд. журнал. – 2000. – Т.62, № 1. – С. 65 – 69.
3. *Костенко А.В., Соболева О.А.* Адсорбційне модифікування гідрофобної твердої поверхні розчинами сумішей поверхніно-активних речовин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хімія. – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 313. – 318.
4. *Харитонова Т.В., Іванова Н.І., Сумм Б.Д.* Адсорбція и мицеллообразование в розчинах сумішей бромид додецилпіридинія – неіоногенне ПАВ // Коллоїд. журнал. – 2002. – Т.64, № 2. – С. 249 – 256.
5. *Стрельцова Е.А., Волювач О.В.* Аналіз адсорбції бромид гексадецилпіридинія и алкилсульфата натрія на границі розділа фаз бінарний розчин ПАВ – повітря // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2009. – Т.14, вип.11-12. – С. 114 – 119.
6. *Панфілова М. І.* Адсорбція аніонних и неіоногенних поверхніно-активних речовин на бентоніте // Журнал РЖ 19Б-2. 645ДЭП. Фізическа хімія. – 2005. – №1. – С.58 – 60.
7. *Стрельцова О.О., Волювач О.В.* Аналіз міжчастинкової взаємодії хлориду додецилпіридинію і Твіну в змішаних водних розчинах // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, №11 – 12. – С. 73 – 76.
8. Практикум по коллоїдній хімії и електронній мікроскопії. / Під ред. С.С. Воюцкогo, Р.М. Панича. М.: Хімія, 1974. – 224 с.
9. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В.* Новый экспрессный метод раздельного определения неіонных и аніонных поверхніно-активных речовин в сточных водах // Журн. аналит. хімії. – 1985. – Т.11, вып 5. – С. 907-910.
10. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. М.: Хімія, 1973. – 376 с.
11. *Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д.* Коллоїдно-хіміческія свойства бінарных сумішей неіоногенного ПАВ с мономерным и димерным (джемینی) катионными ПАВ // Коллоїд. журнал. – 2006. – Т.68, № 2. – С. 255 – 263.
12. *Rubingh D.N.* Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. N.Y. L.: Plenum Press., 1979. – V.1. – P. 337.
13. *Rosen M.J.* Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scamehorn. Washington: Am. Chem. Soc., 1986. – 349 p.
14. *Писаев И.В., Соболева О.А., Іванова Н.І.* Адсорбція сумішей Бридж-35 и бромид додецилпіридинія на границі розділа водний розчин/повітря и розчин/тефлон // Коллоїд. журнал. – 2009. – Т.71, № 2. – С. 256 – 261.

Стаття надійшла до редакції 19.07.13

О. О. Стрельцова, А. О. Гросул

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ (-60, -80) ТА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З ЇХ БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ ПАРАФІНУ

Резюме

Досліджена адсорбція Твіну-60, Твіну-80 та ДДСН із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну. Згідно моделі Розена розраховані склад змішаного адсорбційного шару та параметри взаємодії між молекулами Твінів та ДДСН. Для змішаних систем Твін-ДДСН виявлений синергетичний ефект при їх адсорбції на поверхні парафіну.

Ключові слова: адсорбція, поверхнево-активна речовина, парафін

E. A. Streltsova, A. A. Grosul

I.I. Mechnikov Odessa National University,
department of Physical and Colloidal Chemistry;
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

ADSORPTION OF TWEENS AND SODIUM DODECYLSULFATE FROM BINARY WATER SOLUTIONS ON THE SURFACE OF PARAFFIN

Summary

Adsorption of Tween-60, Tween-80 and from binary water solutions on the surface of paraffin was investigated. The composition of the adsorbed layers was determined from the experimental data and the parameters of the interaction of Tween's and DDSN molecules in mixed adsorption layers using an approach Rosen. For mixed systems Twin – DDSN found a synergistic effect of their adsorption on the surface of paraffin.

Keywords: adsorption, surfactant, paraffin

УДК: 543.4:535.6

A. N. Chebotaryov, D. V. Snigur, K. V. Bevziuk, I. S. Efimova

Department of Analytical Chemistry, Odessa I. I. Mechnikov National University, 65082, Odessa, Ukraine, alexch@ukr.net

THE YELLOWNESS INDEX USE FOR THE ACID-BASE EQUILIBRIUM STUDY IN XYLENOL ORANGE AQUEOUS SOLUTIONS

The possibility of the yellowness index use for the acid-base equilibrium study and ionization constants determination in dyes solutions is studied. It is shown that the yellowness index is suitable for the set task. Its use enables a more reasonable mathematical apparatus algorithmization, automation, simplification and in comparison with the existing approaches of the chemical chromaticity method and classical physico-chemical methods.

Key words: yellowness index, acid-base equilibrium, ionization constants, coordinates of color, xylene orange.

1. Introduction

The aim of study is to establish the dyes physicochemical and acid-base characteristics of the reagents that are realized in the solutions with a broad values change of acidity or solvents. Also there is the determination of ionization constants (**pK**) and the spectral characteristics of individual reagents states or forms. The knowledge of pK values provides a basis for understanding of the chemical reactions between the compound of interest. Additionally, they play a major role in acid-base titrations, complex formation and various analytical procedures. Also, the pK values of a compound influence many characteristics such as its reactivity, spectral properties (color). Consequently, several publications were devoted to the determination of pK experimentally and theoretically [1, 2].

Nowadays interest in the chemical chromaticity (**CC**) method (tristimulus colorimetry method) has grown very much. The CC method approaches have been applied to create test methods [3], to assess the food quality [3, 4], as well as to study acid-base equilibrium in organic dyes solutions and analytical reagents [3, 5]. It is recommended to use a saturation (**S**) function and its derivative – the specific color discrimination for ionization constants determination in the dyes solutions [3, 6]. Yellowness Index is the indicator that describes the color change of the sample from white to yellow, and is calculated from the array of spectrophotometric data. Its calculation is methodologically simpler and easy to automatize. The yellowness index is used to assess the textile and food industries quality [5-8]. In this study we investigated the possibility of a more informative yellowness index (Y_I) use for acid-base equilibrium study and ionization constants determination.

2. Material and methods

2.1. Apparatus

Acid-base equilibrium in dyes solutions was studied by the UV/VIS-spectroscopy and chemical chromaticity methods using a spectrophotometer SF-56 (OKB

«LOMO-Spektor», St.-Petersburg, Russia) in the wavelength range 380-780 nm in quartz cuvettes with the thickness of the absorbing layer 1 cm. The medium's acidity was controlled by pH meter I-130 («ZIP», Gomel, Belarus).

2.2. Reagents

Xylenol orange (Merck) (XO) was chosen as a dye, whose functional – analytical groups are characterized by the reliably determined pK (table 1). The initial XO solution with 10^{-3} M concentration was made by sample dissolution ($m = 0,1682$ g) in 250 ml of distilled water. Solutions with lower concentrations were prepared by dilution of initial solution. The medium acidity was created by sulfuric acid and sodium hydroxide.

Table 1

Xylenol orange ionization constants

№	Group	Method				
		Potentiometry [9, 10]		Spectrophotometry [9]		CC [11]
1	–SO ₃ H	-	-	-1,74	-	-1,73
2	=OH ⁺	-	-	-1,09	-	-1,10
3	–COOH	-	-	0,76	-	0,70
4	–COOH	2,06	2,00	-	-	1,12
5	–COOH	2,16	2,74	-	2,60	2,53
6	–COOH	3,56	4,49	-	3,70	3,05
7	–OH	7,34	7,50	6,46	6,40	6,31
8	≡NH ⁺	9,68	10,30	10,46	8,40	10,45
9	≡NH ⁺	12,61	12,00	12,28	12,20	12,38

2.3. Procedures

The necessary medium acidity was created for pK determination. It was provided by putting the dye's aliquot of solution into the 50 ml flask. The obtained solutions absorption spectrum were registered and coordinates of color XYZ were calculated from the array of spectrophotometry data. Parameter Y_1 was calculated by formulae:

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

where Y_1 – yellowness index; X, Y, Z – coordinates of color in the CIEXYZ color space.

3. Results and discussion

3.1. Effect of the medium acidity

The absorption spectra of XO in aqueous solution were studied by various the medium's acidity. Figure 1 (parts **a** and **b**) shows the changes in the absorption spectra of XO.

Figure 1 shows the changes in the absorption spectra of XO. As can be seen from fig. 1 (**a**) in the acidic medium XO has absorption bands at 430 – 460 nm (curves 2, 3),

505-515 nm (curve 1) and absorption band with maximum at 670 ± 10 nm (curve 4). Increasing the concentration of OH-groups in the solution contributes to formation of new acid-base forms of XO.

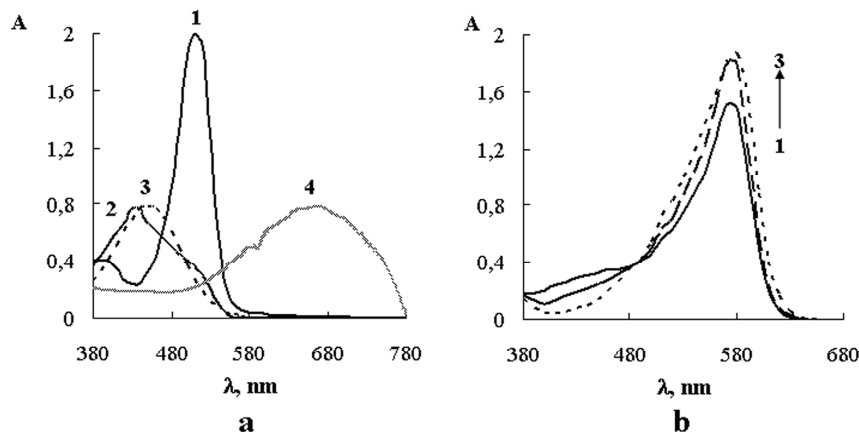


Fig. 1. The electronic absorption spectra of the xlenol orange solution in acidic (part a: 1 – 18M H₂SO₄ medium, 2 – pH 1, 3 – pH 3, 4 – pH 5) and alkaline (part b: 1 – pH 8, 2 – pH 10, 3 – pH 13) media.

They are characterized by isosbestic point at 490 nm and absorption maxima at 575 nm (fig.1 b, curves 1-3). The observed changes in the absorption spectra are explained the acid-base equilibria in XO solution. Each balance describes appropriate pK values.

3.2. Determination of pK values

We studied the possibility of the yellowness index use for determining the dye pK values. Figure 2 shows the Y_I dependence of the medium acidity.

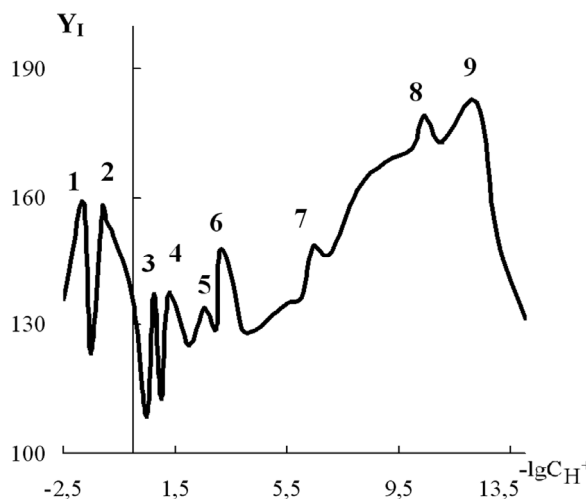


Fig. 2. The Y_I dependence of the xlenol orange solution on the medium's acidity

It is known that for an absolutely white body – $Y_I = 0$, for yellow and red ones – $Y_I > 0$; for blue and green ones – $Y_I < 0$. The fracture's points on the curve of Y_I values dependence from pH corresponds to the areas of transition from one form to another. The corresponding values $-\lg CH^+$ are received by finding the coordinates of each peak, which are numerically equal to the values of the XO pK in solution. The formation of 9 peaks confirms the presence of 9 values of pK (table 1) for different molecule forms of the XO in the solution, each of which is characterized by specific Y_I values, whose sign indicates the solution reagent color in a wide range of medium's acidity. The graphic dependence analysis (fig. 2) points to the existence of ten differently charged forms of XO in solution, which depend on the medium acidity and are in dynamic equilibrium; each of which is characterized by pK value (table 2).

Table 2

**Xylenol orange ionization constants installed by using the yellowness index
(n=3; P=0,95)**

№	Group	pK
1	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-1,75 \pm 0,03$
2	$=\text{OH}^+$	$-1,10 \pm 0,03$
3	$-\text{COOH}$	$0,75 \pm 0,03$
4	$-\text{COOH}$	$1,25 \pm 0,03$
5	$-\text{COOH}$	$2,50 \pm 0,03$
6	$-\text{COOH}$	$3,10 \pm 0,03$
7	$-\text{OH}$	$6,41 \pm 0,03$
8	$\equiv\text{NH}^+$	$10,42 \pm 0,03$
9	$\equiv\text{NH}^+$	$12,35 \pm 0,03$

The results (Table 2) correlate with those presented in Table 1 literature data, which indicates that the results are reliable and the yellowness index use for the acid-base properties study and the establishment of the corresponding values of the dyes' molecules and organic analytical reagents pK are suitable.

The yellowness index use allows to simplify the calculations in comparison with the specific color differences parameter. The algorithm of pK definition with the specific color discrimination has the following form:

absorption spectrum – the color coordinates XYZ – the color coordinates LAB – the color saturation S – parameter specific color discrimination – the dependence identification of the $\text{SCD} = f(-\lg CH^+)$ – definition of the pK.

The algorithm is simplified by using the yellowness index:

absorption spectrum – the color coordinates XYZ – the yellowness index Y_I – the dependence identification of the $Y_I = f(-\lg CH^+)$ – definition of the pK.

4. Conclusion

Thus, the use of color characteristics of chemical systems in chemistry of dyes enhances the study of their acid-base equilibria. Also it should be noted that the chemical chromaticity method compared to other physico-chemical methods (spectrophotometry, potentiometry, etc.) provides more complete information about available and appropriate protolytic equilibria constants. As a result of our work we established the principal possibility of the yellowness index use for the acid-base equilibrium study and pK determination in the dyes solutions. The yellowness index allows to simplify and reduce the mathematical apparatus instead of the existing approaches of chemical chromaticity method and classical physico-chemical methods.

References

1. *Ebead Y.H., Salman H.M.A., Abdellah M.A.* Experimental and theoretical investigations of spectral, tautomerism and acidebase properties of Schiff bases derived from some amino acids. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010; 31: 850 – 858.
2. *Ebead Y.H.* The role of the medium on the acid dissociation constants of some azo dyes in view of experimental and theoretical data. *J. Mol. Struct.* 2010; 982: 100 – 106.
3. *Ivanov V.M., Kuznetsova O.V.* Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001; 70: 357 – 373.
4. *Mateo R., Bosch-Reig F.* Classification of Spanish unioral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH. *J. Agric. Food Chem.* 1998; 46: 393 – 400.
5. *Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C.* Basic aspects and applications of tristimulus colourimetry. *Talanta.* 1996; 43: 1187 – 1206.
6. *Somkiat P., Saijai S., Supranee S., Thitikorn P., Somchart S., Adisak N.* Kinetics of colour change during storage of dried garlic slices as affected by relative humidity and temperature. *J. Food Eng.* 2004; 62: 1 – 7.
7. *Jha S.N., Kingsly A.R.P., Chopra S.* Non-destructive determination of firmness and yellowness of mango during growth and storage using visual spectroscopy. *Biosys. Eng.* 2006; 94: 397 – 402.
8. *Corzo O., Bracho N., Marjal J.* Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration. *J. Food Eng.* 75 (2006) 21 – 26.
9. *Hulanicki A., Glab S., Ackerman G.* Compleximetric indicators: characteristics and applications. *Pure & Appl. Chem.* 1983; 55: 1137 – 1230.
10. *Ghjlivand M.B., Bamdad F., Chasemi J.* A potentiometric study of protonation and complex formation of xylenol orange with alkaline earth and aluminum ions. *Talanta.* 1998; 46: 875 – 894.
11. *Chebotaryov A.N., Efimova I.S., Borisyuk N.A., Snigur D.V.* Chemical chromaticity method in the study of acid-base properties of phylogenous dyes. *Methods and objects of chemical analysis.* 2011; 6: 207 – 213 (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 21.01.13

О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, К. В. Бевзюк, І. С. Єфімова

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

ФУНКЦІЯ ПОКАЗНИКА ЖОВТИЗНИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Резюме

Вивчено можливість застосування функції показника жовтизни для дослідження кислотно-основних рівноваг і визначення констант іонізації ксиленолового оранжевого у водних розчинах. Показано, що використання даної функції дозволяє спростити математичний апарат, алгоритмізацію та автоматизацію розрахунків, у порівнянні з існуючими підходами методу хімічної кольориметрії та класичними фізико-хімічними методами.

Ключові слова: показник жовтизни, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації, координати кольору, ксиленоловий оранжевий.

А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, И. С. Ефимова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2,
alexch@ukr.net

ФУНКЦИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ЖЕЛТИЗНЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучена возможность применения функции показателя желтизны для исследования кислотно-основных равновесий и определения констант ионизации ксиленолового оранжевого в водных растворах. Показано, что использование данной функции позволяет упростить математический аппарат, алгоритмизацию и автоматизацию расчетов, в сравнении с существующими подходами метода химической цветиметрии и классическими физико-химическими методами.

Ключевые слова: показатель желтизны, кислотно-основные равновесия, константы ионизации, координаты цвета, ксиленоловый оранжевый.

УДК 539.213.1 : 546.289.2-41

**В. Ф. Зинченко¹, Е. В. Тимухин¹, О. Г. Еремін¹, Н. А. Чивирева¹,
В. Э. Чигринов², О. В. Мозговая², Г. И. Кочерба³**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
отдел химии функциональных неорганических материалов,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенное предприятие специального приборостроения „Арсенал”,
8, ул. Московская,
г. Киев, 02010, Украина, e-mail: borisgor@i.com.ua

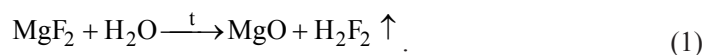
³СНПП „Новые материалы и технологии, 86 Люстдорфская дорога,
г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: nmt@paco.net

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА MgF_2 НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Изучены состав и свойства пленкообразующего материала MgF_2 , содержащего оксидные примеси. Материал проявляет низкий уровень технологичности в процессе термического испарения в вакууме и эксплуатационных параметров получаемых покрытий. Термообработка с применением в качестве фторирующего агента $(NH_4)_2SbF_5$ приводит к удалению нежелательных примесей и существенному улучшению качества материала.

Ключевые слова: пленкообразующий материал, фторид магния, легирование, покрытие

Пленкообразующие материалы (ПОМ), или, иначе, материалы для интерференционных покрытий – это компактные объекты (таблетки, драже, кусочки), пригодные для получения из них тонкослойных покрытий путем их термического испарения (лазерной абляции) в вакууме, магнетронного напыления либо каким-либо иным способом на подготовленную подложку (оптический элемент) [1]. Фторид магния, MgF_2 , является одним из важнейших ПОМ с низким показателем преломления в широкой – от вакуумного УФ- до среднего ИК-диапазона – области спектра [2]. К настоящему времени разработано несколько способов получения ПОМ MgF_2 . Исходным сырьем для этого служат, как правило, оксидные соединения: MgO , $[Mg(OH)]_2CO_3$ (наиболее распространенное вещество), а также соединения, являющиеся побочными продуктами титаномагниевого производства ($MgCl_2$) либо производства калийных удобрений ($MgSO_4$, $MgCl_2$). Вначале производится их фторирование различными реагентами (H_2F_2 , NH_4F , NH_4HF_2), а затем – плавка в инертной, восстановительной либо фторирующей средах. Поскольку реакция фторирования носит гетерогенный характер, часть исходных реагентов остается не затронутой в процессе фторирования. При высокотемпературной обработке все кислородсодержащие соединения, в основном, превращаются в MgO . Определенная часть MgO также образуется в результате высокотемпературного гидролиза MgF_2 остаточными парами воды по схеме:

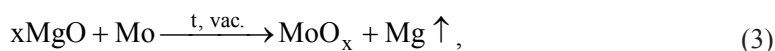


Остаточный хлорид магния (после синтеза MgF_2) образует с MgO весьма прочный, малорастворимый и малолетучий продукт типа магнезального цемента [3]:



основным компонентом, которого является оксохлорид состава Mg_2OCl_2 [4].

Примесь MgO либо содержащие его соединения резко ухудшают технологические свойства ПОМ MgF_2 и получаемых из него покрытий из-за взаимодействия его с материалом испарителя (при резистивном способе [1] термического испарения) [5]:



с образованием летучих продуктов, которые осаждаются на подложке наряду с MgF_2 . Ранее [6,7] нами предприняты попытки ослабления влияния кислородсодержащих примесей на свойства ПОМ MgF_2 путем введения легирующих добавок (главным образом, фторидов лантанидов и скандия), позволяющих перевести ионы O^{2-} из MgO в менее активную (по отношению к материалу испарителя) форму.

В то же время, желательно разработать способ обработки, позволяющий провести полное удаление кислородсодержащих примесей из ПОМ MgF_2 .

Экспериментальная часть

В последнее время на международном рынке появился ПОМ MgF_2 производства КНР (предоставлен фирмой СНПП „Новые материалы и технологии”, в дальнейшем – НМТ). По внешнему виду материал предоставляет собой прозрачные сферы (гранулы) диаметром 1–3 мм.

Проведенный рентгеновский фазовый анализ (установка ДРОН-2, CuK_α -излучения) материала не дал однозначного ответа о фазовом составе материала. Кроме основного вещества MgF_2 , обнаружена примесь x -фазы неустановленной структуры. Наличие отдельной фазы MgO не установлено.

Испытание ПОМ MgF_2 путем термического испарения на вакуумной установке ВУ-1А и определение параметров полученного из него покрытия (методика детально описана ранее в [6]) показало однозначно неудовлетворительное качество как материала, так и полученного из него покрытия (табл.).

Так, материал испарялся неравномерно, при больших, чем обычно токах испарителя; при этом наблюдалось разбрызгивание, из-за чего получить покрытие достаточной большой толщины не удалось (толщина составляла всего 330 нм). Более того, покрытие обладало крайне низкой механической прочностью (табл.).

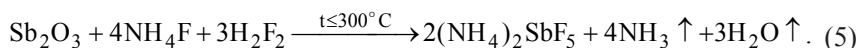
Запись электронных спектров диффузного отражения (ДО) порошков проводили на спектрофотометре Lambda – 9 Perkin-Elmer (США) по методике, описанной ранее в работе [7].

ИК – спектры пропускания порошков ПОМ MgF_2 производства КНР и NaCl , запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, предварительно прогретого при 180°C , записывали на Фурье – спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer (США) в

диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) 4000–200 см⁻¹. Альтернативным способом являлась запись спектров образцов ПОМ MgF₂ производства КНР и ПОМ MgF₂ производства НМТ в матрице KBr (до 400 см⁻¹) на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S (Япония). В последнем случае проводилось нормирование ИК – спектров с целью устранения влияния рассеяния.

Химический анализ образцов ПОМ MgF₂ проводили на содержание как общего Mg, так и компонентов, растворимых в сульфате аммония. Определение содержания Mg в ПОМ MgF₂ проводилось комплексонометрически после жесткого вскрытия образца серной кислотой с упариванием до полного удаления ее паров [8]. Для определения содержания форм, растворимых в (NH₄)₂SO₄, т.е. высокоосновных кислородсодержащих примесей (MgO, [Mg(OH)]₂CO₃ и др.) навески в 50 мг свежеперетертого до порошкообразного состояния ПОМ MgF₂ вносили в конические колбы на 50 мл, прибавляли по 40 мл 5%-ного (NH₄)₂SO₄, накрывали воронками и нагревали при 60-80°C в течение 1 часа. Пробы фильтровали (двойной фильтр „синяя лента”), фильтрат и промывные воды собирали в мерные колбы на 100 мл и доводили водой до метки. Содержание Mg в вытяжках устанавливали спектрофотометрическим методом с реагентом кислотным хромтемносиним.

В настоящей работе нами разработан и применен реактив (NH₄)₂SbF₅, с помощью которого удастся перевести кислородсодержащие примеси в летучие формы с их последующим удалением из ПОМ MgF₂. Реактив (NH₄)₂SbF₅ синтезирован по схеме:



Предварительно Sb₂O₃ обрабатывался азотной кислотой для удаления малолетучих оксидов висмута и других металлов с последующей декантацией и сушкой. Затем тонкоразмолотый порошок ПОМ MgF₂ в количестве 20,00 г смешивался с фторирующим реактивом (5,00 г), прессовался в виде таблетки и прокаливался в инертной (He) среде при постепенном повышении температуры до 650 °C в течение 5 часов. Вторая стадия термообработки проводилась в течение 1 часа при 1000 °C в условиях умеренного вакуума (форвакуум).

Результаты и их обсуждение

На спектрах диффузного отражения (в работе не приведены) в УФ-диапазоне (в области 300-400 нм) проявляется слабо структурированная полоса весьма низкой интенсивности, очевидно, обусловленная наличием дефектов структуры либо примесями. Аналогичная картина наблюдается в ближнем ИК-диапазоне, в области 2200-2500 нм; это, видимо, является отражением наличия сорбционной либо кристаллизационной воды (обертонны валентных колебаний групп О–Н в структуре (H₂O)_n).

Последнее подтверждается общим ИК-спектром пропускания ПОМ MgF₂ производства КНР (рис. 1, кривая 1 и рис. 2, кривая 1): на нем четко видны широкие полосы валентных и деформационных колебаний О–Н в (H₂O)_n с минимумами при 3468 и 1617 см⁻¹, соответственно. Следует отметить, что некоторые различия в форме кривых на рис. 1 и 2 практически не отражаются на положении полос поглощения. Полоса валентных колебаний связей Si–O в области 1050-1100 см⁻¹, сопутствующая практически всем образцам, обрабатываемым в стеклянной либо

фарфоровой посуде (а также в реакторах из кварцевого стекла), имеет место и в данном случае.

Спектральная область $700\text{--}450\text{ см}^{-1}$ занята полосой решеточных колебаний MgF_2 , положение которых удовлетворительно согласуется с литературными данными [9] и данными, полученными нами для других образцов ПОМ MgF_2 , в частности, производства НМТ [10]. Некоторое искажение спектра (плечо) в области $1000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ наводит на мысль о возможности наличия кислородсодержащих примесей (MgO) в исследуемом образце.

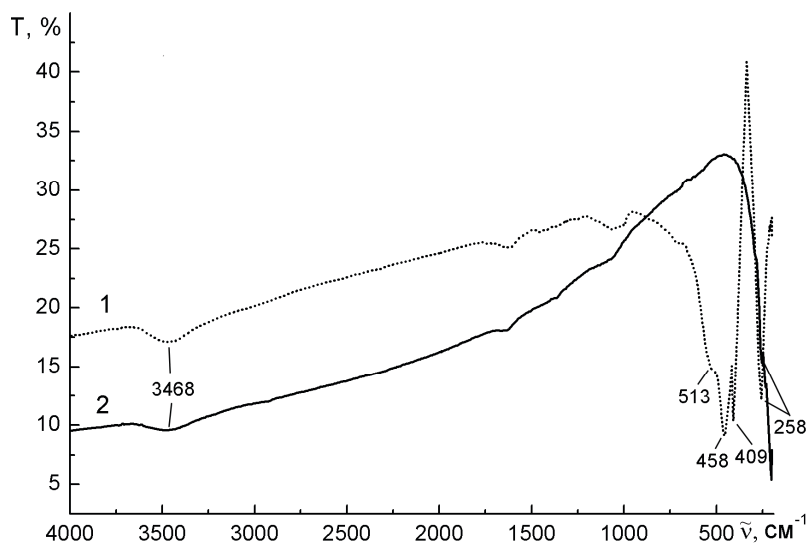


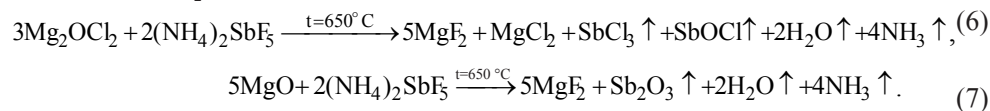
Рис. 1 – ИК-спектры пропускания ПОМ MgF_2 производства КНР (1) и NaCl (2)

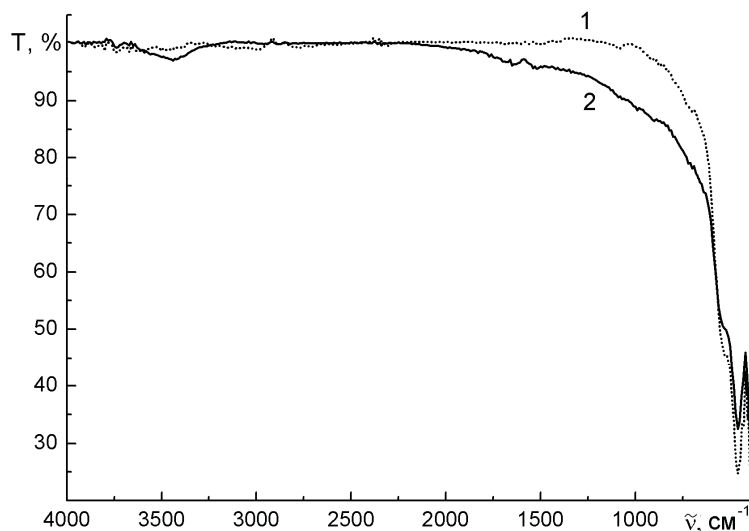
Сравнение ИК – спектров образцов ПОМ MgF_2 производства КНР и НМТ на первый взгляд, обнаруживает заметно меньшее искажение спектральных кривых, а значит, меньшее количество воды, CO_3 – групп и MgO для первого из них (рис. 2).

В то же время, проявление в дальнем ИК – диапазоне спектра ($400\text{--}250\text{ см}^{-1}$) четко выраженных полос наводит на мысль о возможности наличия в образце ПОМ MgF_2 производства КНР значительных количеств оксохлоридных группировок (Mg_2OCl_2). Дополнительным подтверждением является практически полное совпадение положения наиболее удаленных в ИК – диапазоне полос ПОМ MgF_2 и NaCl – $257,9$ и $256,6\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 1).

Масса образца после легирования и прокаливания составляла $20,42\text{ г}$, т.е. возросла по сравнению с исходным ПОМ MgF_2 на $0,42\text{ г}$. Этому эффекту может быть дано следующее истолкование.

При высокотемпературной обработке смеси происходит взаимодействие содержащихся в MgF_2 примесей по возможным схемам:



Рис. 2 – ИК-спектры пропускания ПОМ MgF_2 производства КНР (1) и НМТ (2)

Термодинамическая оценка указывает на возможность протекания обеих реакций. Однако, реакция, описываемая уравнением (6), почти не приводит, согласно несложным расчетам, к изменению массы образца. В то же время в ходе реакции по схеме (7) должно происходить возрастание массы образца за счет замены O^{2-} на 2F^- в ПОМ MgF_2 . Действительно, экспериментально установлен факт увеличения массы образца ПОМ MgF_2 в ходе первой стадии термообработки фторирующим реактивом (с 20,00 до 20,42 г.). Изменению массы 0,42 г соответствует, как несложно рассчитать, содержание 3,85% масс. MgO в ПОМ MgF_2 .

Вторая (высокотемпературная) стадия термообработки, напротив, приводит к потере массы образца (до 19,60 г, т.е. всего на 0,82 г). С учетом соотношения летучести компонентов, этот эффект может быть обусловлен лишь испарением MgCl_2 , поскольку при 1000°C его летучесть весьма велика, особенно в вакууме. Несложным расчетом можно с использованием схемы (6) оценить исходное содержание Mg_2OCl_2 в ПОМ MgF_2 на уровне 17,5 % масс. Иными словами, содержание оксидных и оксохлоридных примесей составляет 21,35 %.

Химический анализ на содержание общего магния дал значение $37,86 \pm 0,18\%$ масс. ($n=5$; $P=0,95$; $S_r=0,004$), что заметно ниже по сравнению с теоретически рассчитанным значением для MgF_2 , (39,01% масс). Учитывая, что теоретически рассчитанное содержание Mg в MgO (основной примеси к MgF_2) значительно выше (60,3% масс.), это может служить свидетельством того, что вышеуказанная примесь содержится в форме соединения Mg_2OCl_2 . Действительно, теоретически рассчитанное содержание Mg в оксохлориде магния составляет 35,87% масс. Указанное выше содержание Mg в ПОМ MgF_2 , как несложно показать, получается при содержании $\sim 18,31\%$ масс. Mg_2OCl_2 в исходном ПОМ MgF_2 , что согласуется с приведенной выше оценкой по убыли массы. Содержание Mg , извлекаемого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в пробе установлено на уровне 0,68% масс. С применением фторид-селективного электрода установлено содержание фторид-ионов, извлекаемых с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на уровне $(0,12 \pm 0,02)\%$ масс., или

0,20% масс. MgF_2 . Отсюда содержание Mg, входящего в кислородсодержащие примеси, извлекаемые сульфатом аммония, составляет 0,62% масс., или 1,66 % масс. в пересчете на Mg_2OCl_2 . Таким образом, сульфатом аммония, вероятнее всего, извлекается незначительная часть ($\sim 1/60$) всех кислородсодержащих примесей. Судя по слабому извлечению с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, оксид магния, скорее всего, входит в его состав в форме твердого раствора на основе системы MgF_2 – Mg_2OCl_2 . При этом ионы Cl^- по реакции с AgNO_3 в вытяжке обнаружены не были (возможно, из-за незначительной их концентрации – на уровне предела обнаружения), что, возможно, связано с прочностью и низкой растворимостью Mg_2OCl_2 .

Испытания ПОМ MgF_2 производства КНР после фторирования и термообработки (образец №2) путем термического испарения в вакууме показали существенное улучшение технологических свойств материала: он испаряется при более низких токах нагрева, характерных для стандартных материалов, причем процесс испарения происходит спокойно, без разбрызгивания (табл.). Это положительно сказывается на эксплуатационных параметрах получаемого из него покрытия, которое приобретает удовлетворительную механическую прочность (группы 0), превышающую таковую даже для “стандартного” материала (ПОМ MgF_2 производства НМТ), составляющую 2000-2500 об. (группа 1-0).

Таблица

Результаты испытаний исходного и легированного MgF_2

№ образца	ПОМ MgF_2	Температура подложки, °C	Показатель преломления ($\lambda=500\text{nm}$)	Адгезия (чистка салфеткой со спиртом)	Механическая прочность*, об./группа	Сила тока, технологичность испарения
1	Исходный образец (производство КНР)	250	1,38	выдерживает	1000/<3	I>100А, при испарении разбрызгивается
2	Легированный образец (№ 1 после фторирования и термообработки)	250	1,38	выдерживает	3500/0	I=100А, испарение спокойное

*Согласно ОСТ3-1901-85 механическую прочность оценивали по числу оборотов на истирание, которое выдерживает покрытие при испытании на приборе СМ-55.

Таким образом, фторирование ПОМ MgF_2 и удаление кислородсодержащих примесей (MgO и Mg_2OCl_2) приводит к значительному улучшению характеристик материала с приближением их к таковым для стандартных образцов.

Литература

1. *Справочник технолога-оптика* / И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах и др. Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ие, 1983.
2. *Технологические лазеры. Справочник.* / Г.А. Абилюитов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. // Под общ. ред. Г.А. Абилюитова.– М: Машиностроение, 2, 1991.
3. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии.– М: Изд-во Химия, 2, 1967.–400 с.
4. *Mediaas H., Vindstad J.E., Østfold T.* Solubility of MgO in mixed Chloride-Fluoride melts containing MgCl₂ // *Acta Chemica Scandinavica*.– 1997. –V.51. – P.504-514.
5. *Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Кривда М.Ю.* Особливості взаємодії MgO з сульфогторидами лантанідів // *Фіз. хім. твердого тіла.* – 2011. –Т.12, №4. – С.974-979.
6. *Зінченко В.Ф., Єфрешина Н.П., Кочерба Г.І., Єрьомін О.Г., Соболев В.П., Мозкова О.В., Марків В.Я., Білявіна Н.М.* Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фізика і хімія твердого тіла.*–2001.–Т.2, №3.–С.351–360.
7. *Малинка Е.В., Зінченко В.Ф., Садовская Л.В., Стоянова И.В.* Использование спектров диффузного отражения для идентификации сложных оксидов лантанидов и р-, d-металлов // *Наукові праці. -ОНАХТ.* -2003. -вип. 25. -С.197-200.
8. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия магния.– М: Наука, 1973.–254 с.
9. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацапов С.С.* Колебательные спектры неорганических соединений.– Новосибирск: Наука, 1981.– 145 с.
10. *Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Тарасенко С.О., Мозкова О.В., Горштейн Б.А., Вітюкова К.О.* Взаємодія в системі ВаF₂ – MgF₂ та її оптичні властивості // *Укр. хім. журнал.* – 2012. –Т.78, №2. – С.101-105.

Стаття надійшла до редакції 24.01.13

**В. Ф. Зінченко¹, Є. В. Тімухін¹, О. Г. Єрьомін¹, Н. О. Чівірева¹,
В. Е. Чигринов², О. В. Мозкова², Г. І. Кочерба³**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86 Люстдорфська дорога,
м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”,
8, вул. Московська,
Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

³СНВП ”Нові матеріали і технології”,
86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ MgF₂ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

Резюме

Вивчено склад й властивості плівкоутворюючого матеріалу MgF₂, що містить оксидні домішки. Матеріал виявляє низький рівень технологічності у процесі термічного випаровування у вакуумі й експлуатаційних параметрів одержуваних покриттів. Термообробка із застосуванням у якості фторуючого агента (NH₄)₂SbF₅ призводить до видалення небажаних домішок і істотного поліпшення якості матеріалу.

Ключові слова: плівкоутворюючий матеріал, фторид магнію, легування, покриття

V. F. Zinchenko¹, Ie. V. Timukhin¹, O. G. Eremin¹, N. A. Chivireva¹,

V. E. Chygrynov², O. V. Mozkova², G. I. Kocherba³

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

²State Enterprise for Special Instrumental Making "Arsenal",
8, Moscovska Str., 02010, Kyiv, Ukraine,
borisgor@i.com.ua

³JV "New Materials and Technologies", 86 Lustdorfska Doroga Str.,
65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net;

INFLUENCE OF THE ALLOYING OF FILM-FORMING MATERIAL MgF_2 ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS

Summary

The structure and properties of film-forming material MgF_2 containing oxide impurity are studied. Material shows a low level of adaptability to manufacture in the course of the thermal evaporation in vacuum and operational parameters of received coatings. Heat treatment with application as the fluorinating agent $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ results in removal of undesirable impurity and substantial improvement of the quality of material.

Keywords: a film-forming material, magnesium fluoride, alloying, coating

УДК 541.64:542.952.6

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

Одесский национальный университет им. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: volis15@ukr.net

ПРИЧИНЫ КИНЕТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ МЕТАКРИЛОИЛАЦЕТОНАТОМ КОБАЛЬТА (II)

Рассмотрены причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, инициированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II). Показано, что аномально низкие скорости полимеризации и структурирование полимеров связано с образованием сопряженных радикалов металлохелата и полярным фактором мономера.

Ключевые слова: винил-β-дикетонаты, радикальная полимеризация, полиметилметакрилат, структурирование.

Ранее нами была изучена полимеризация стирола и метилметакрилата (ММА), инициированная рядом винил-β-дикетонатов никеля (II) и кобальта (II). В качестве винил-β-дикетонатов использовали 7-октен-2,4-дион, 3-аллилпентан-2,4-дион, 2-аллил-1-фенилбутан-2,4-дион. Во всех изученных металлокомплексах винильная группа в составе лиганда не была сопряжена с хелатным циклом [1]. При этом во всех случаях скорости полимеризации ММА многократно превышали скорости процесса для стирола. Полученные полимеры содержащие в макромолекуле β-дикетонаты никеля (II) и кобальта (II), являются макроинициаторами (МИ) и хорошо растворяются в соответствующих мономерах. Растворимость МИ на основе ПММА достигала 10%.

Позже нами были синтезированы МИ на основе стирола и 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II) (МГД-Сo(II)) [2]. Все полученные таким образом МИ могут быть использованы для получения разветвленных и привитых полимеров. В последнее время синтез разветвленных полимеров вызывает большой интерес. Так, в работе [3] авторы утверждают, что разветвленным полимерам предсказывается большое будущее как материалам специального назначения, которые обладают физико-химическими свойствами значительно превосходящими линейные аналоги. Разветвленный полистирол получали на полифункциональных инициаторах – олиго-α-этоксипероксидах. Широкое исследование надмолекулярной структуры показало, что разветвленный полистирол имеет расширенную область обратимых высокоэластических деформаций (до 200°C), по сравнению с линейным полистиролом. В работе [4] для получения разветвленного полистирола использовали мономер-нитроксил. При температуре 120°C и инициировании AIBN соотношение стирол:нитроксил составляло 200:1 и 300:1. В качестве доказательства получения разветвленного полимера приводится рост молекулярной массы (м.м.) с конверсией. При росте конверсии от 10% до 80% м.м. возрастала в ~5 раз. В работе [5] описан синтез разветвленных полимеров ТГФ и сополимеров стирол-ТГФ с

перекисными группами в боковых цепях. Гибридный сверхразветвленный полимер на основе полистирола получен авторами работы [6]. На основе полистирола и α -этоксигидропероксидов норборненовых олигоэфиров получен разветвленный полимер стирола [7]. Одним из основных параметров разветвленных полимеров является наличие надмолекулярной локальной упорядоченности в основном за счет специфических нековалентных межмолекулярных взаимодействий. Наличие полярных функциональных групп спиртовых гидроксильных, альдегидных, карбоксильных, сложноэфирных обеспечивает возникновение физической сетки. Анизотропные микродомены, образованные полярными фрагментами, которые разрушаются при нагревании и восстанавливаются при охлаждении, составляют узлы физической сетки. Наличие микрофазного разделения в образцах разветвленных полистиролов обеспечивает полимеру широкую область эластического состояния.

Полученные ранее экспериментальные данные говорят, что предложенный нами МГД-Со(II) позволяет получать разветвленные полимеры с регулируемым числом привитых цепей [8]. Об этом свидетельствует рост характеристической вязкости и м.м. полимеров с глубиной полимеризации. По сравнению с перекисными компонентами, используемыми для получения разветвленных полимеров, они образуют высокомолекулярные продукты, и процесс полимеризации идет с приемлемыми скоростями. Кроме того, МГД-Со(II) устойчив, выдерживает длительное хранение при комнатных температурах без потери активности хелатных групп.

В связи с этим мы продолжили исследования по синтезу новых МИ, позволяющих получать разветвленные полимеры. С этой целью изучена блочная полимеризация ММА, инициированная МГД-Со(II) [9]. Оказалось, что процесс полимеризации проходил с аномально низкими скоростями, а полученные при этом полимеры, являются полностью или частично сшитыми. И только при концентрации МГД-Со(II) $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л образовывались растворимые полимеры. Выяснение причин аномального поведения МГД-Со(II) при полимеризации ММА и является целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Синтез винил- β -дикетона 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [10], а кобальтовый комплекс получали по методике [11]. Радикальную полимеризацию стирола и ММА в присутствии β -дикетона (ацетилацетон, МГД) проводили в массе при температуре 80°C (для стирола) и 70°C (для ММА). Инициатор – пероксид бензоила (ПБ) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. Содержание кобальта в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Для определения использовали стандартные растворы ГСОПМ – Со производства СКТБ Физико-химического института НАНУ г. Одесса. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Была исследована полимеризация стирола и ММА с добавлением ацетилацетона (АА). Полученные результаты представлены в табл.1. Из таблицы следует, что в растворе ацетилацетона начальная скорость полимеризации меньше, чем в блоке, и при полимеризации стирола в основном соответствует зависимости $V_{\text{пол}} \sim [M]$. При полимеризации ММА начальные скорости полимеризации мало меняются с разбавлением.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации стирола и ММА в присутствии ацетилацетона. Инициатор ПБ. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 80^\circ\text{C}$ (для стирола). $T = 70^\circ\text{C}$ (для ММА)

Объемное соотношение АА:мономер	Мономер	$V_o \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	S_d , %	S_r , %
1:10	стирол	21,6	18,9	10,5	10,5
	ММА	45,3	44,8	11,2	10,5
1:5	стирол	20,5	17,5	10,9	10,9
	ММА	43,8	42,1	12,0	11,6
1:1	стирол	15,4	12,7	10,8	9,8
	ММА	42,8	40,6	10,7	10,7
5:1	стирол	13,6	8,4	11,1	10,2
	ММА	—	—	—	—

где, V_o и $V_{\text{ср}}$ – начальная и средняя скорость полимеризации;
 S_d и S_r – конверсия, определенная дилатометрическим и гравиметрическим методами.

В целом можно утверждать, что ацетилацетон не оказывает какого-либо специфического замедляющего действия, как на полимеризацию стирола, так и на полимеризацию ММА. Следовательно, цикл β -дикетона не является причиной замедления полимеризации. Величины конверсии, определенные дилатометрически и гравиметрически, практически совпадают как при полимеризации стирола, так и ММА. Этот факт говорит о том, что не образуются низкомолекулярные продукты, которые при переосаждении в спирте теряются. Следовательно, процессы ингибирования отсутствуют.

В табл.2 представлена полимеризация стирола и ММА с добавлением 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД). В этом случае наблюдаются значительные отклонения V_o и $V_{\text{ср}}$ от скоростей полимеризации в блоке. Для стирола уменьшение скорости при переходе от соотношения МГД-мономер 1:10 до 5:1 составляет 3,5 и 5,3 раза для V_o и $V_{\text{ср}}$, соответственно. А для ММА эти величины равны 12,7 и 17,5 раза. Кроме того, если при полимеризации стирола различие между S_d и S_r составило 1,1 и 1,7 раза для соотношений 1:1 и 5:1, соответственно, то при полимеризации ММА эти величины были 1,3 (соотношение 1:10), а при соотношении 5:1 выделить полимер после переосаждения вообще не удалось. Оба эти факта свидетельствуют о наличии процесса ингибирования.

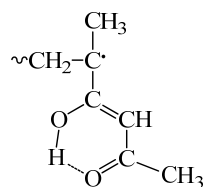
Таблица 2

**Кинетические параметры полимеризации стирола
и метилметакрилата в присутствии МГД. $C_{\text{ПБ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
 $T = 80^\circ\text{C}$ (для стирола); $T = 70^\circ\text{C}$ (для ММА)**

Объемное соотношение МГД:мономер	Мономер	$V_o \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	S_d , %	S_p , %
1:10	стирол	21,6	21,6	9,5	9,0
	ММА	9,3	8,6	10,6	8,2
1:5	стирол	16,4	16,4	10,3	8,0
	ММА	3,4	3,2	10,3	9,0
1:1	стирол	14,1	12,9	9,4	5,7
	ММА	1,5	1,2	9,2	3,0
5:1	стирол	6,1	4,1	8,4	5,0
	ММА	0,7	0,5	3,9	0
0:1	стирол	24,6	24,6	12,0	12,0
	ММА	44,3	44,3	10,0	10,0

Кроме того, нами были определены начальные скорости полимеризации стирола в присутствии МГД при 70°C . Они составили: $8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) (соотношение 1:5), $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) (1:1), $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) (5:1). Сравнение этих величин со скоростями полимеризации ММА при этой же температуре (табл.2): $3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) (1:5), $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) (1:1), $0,7 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с) (5:1) – показывает, что скорости полимеризации ММА в несколько раз меньше, чем стирола. А в случае инициирования ПБ полимеризация стирола идет более чем в 4 раза медленнее, чем ММА.

Таким образом, можно утверждать, что 5-метил-5-гексен-2,4-дион оказывает специфическое действие на полимеризацию ММА. Причиной ингибирующего действия МГД на полимеризацию ММА не является хелатный цикл β -дикетона, так как в растворе ацетилацетона такое ингибирование не наблюдается. Но в процессе полимеризации стирола и ММА растворитель МГД участвует как сомономер. При этом раскрытие двойной связи МГД приводит к образованию радикала, сопряженного с хелатным циклом:



Активность такого радикала будет существенно снижена. Это одна из причин ингибирования, что очевидно из общих представлений. Далее акцепторный радикал МГД взаимодействует с донорной двойной связью стирола. Стирол в системе Q-е Алфея-Прайса имеет полярный фактор $e = -0,8$, а для ММА $e = +0,4$. При

полимеризации стирола полярный фактор способствует процессу полимеризации, а при полимеризации ММА в растворе МГД, напротив, полярный фактор препятствует процессу полимеризации. Таким образом, причиной низких скоростей полимеризации ММА в растворе МГД будет низкая активность образованного из МГД радикала, его полярный фактор и возможность образования комплексов между МГД и мономером. Поэтому, пока в полимеризующейся системе есть мономер МГД, он будет обрывать растущие цепи и место обрыва не хелатный цикл, а двойная связь МГД. При получении полиметилметакрилатного МИ фрагменты МГД-Со(II) входят в цепь и в системе отсутствует мономер МГД, и тогда скорости прививки ММА на этот МИ в несколько раз больше, чем стирола [9].

Аналогичные результаты получены при полимеризации ММА и стирола, инициированной полистирольными МИ (табл.3). Таким образом, кинетические параметры полимеризации ММА на ПММА и полистирольных МИ подтверждают сделанный выше вывод.

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата ($T=70^{\circ}\text{C}$) и стирола* ($T=85^{\circ}\text{C}$), инициированной полистирольными МИ. $C_{\text{ми}} = 5 \text{ мас.}\%$.

МИ получены при $C_{\text{МГД-Со(II)}} \cdot 10^3 \text{ моль/л}$	$V_0 \cdot 10^5 \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5 \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$	$S_d, \%$	$W_{\text{Со}}^{\text{ПП}}, \text{ мас.}\%$
10,0	17,2	14,0	10,5	0,14
5,0	13,5	12,0	9,9	0,09
2,5	9,6	8,4	9,9	0,03
5,0*	6,1	5,6	9,8	0,05

где, $W_{\text{Со}}^{\text{ПП}}$ - содержание кобальта в привитом полимере.

Второй особенностью процесса полимеризации ММА, инициированной МГД-Со(II), является образование частично или полностью сшитых полимеров при концентрациях инициатора $\leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. При полимеризации стирола даже при концентрациях этого инициатора $20 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ образуются растворимые полимеры. Процесс частичного или полного сшивания макромолекул называют структурированием.

Структурирование – один из эффективных методов модификации полимеров. Химическое структурирование одно из наиболее распространенных. Его можно проводить с помощью пероксидов, азосоединений и органосиланов. С помощью структурирования обычно модифицируют олефины [12]. Различают сшивание полиолефинов с помощью пероксидов, азосоединений и окислительно-восстановительных систем: гидропероксид + соединения металлов переменной валентности. В этих случаях процесс идет через стадию радикалообразования.

В настоящее время наиболее применяемым методом является радикальное сшивание пероксидами. В этом процессе наряду со сшиванием идет деструкция полимера, которая является нежелательной. В связи с этим для сшивания используют многокомпонентную композицию: это инициатор, антиоксидант, предотвращающий деструкцию, и ряд других компонентов [12]. Поэтому уменьшение числа

компонентов сшивающей системы, упрощение технологии процесса, улучшение механических свойств полимеров являются предметом исследований.

Металлокомплексное сшивание один из перспективных способов структурирования полимеров. В работе [13] сшивание макромолекул проводят за счет двойных связей, а источником радикалов служат β -дикетонаты Co (III), Co (II), Mn (III), Fe (II), Cr (III), Cu (II), облученные УФ-светом. Полученные полимерные пленки для трехвалентных металлов не изменяют цвет, а для двухвалентных – изменяют. Авторы считают, что это связано с образованием внешнесферных (для трехвалентных) и внутрисферных (для двухвалентных) комплексов. Очевидно, что наряду со сшиванием, обусловленным образованием σ -связей в случае металлов переменной валентности, идет образование пространственной координационной сетки с участием иона металла. Это подтверждается результатами работ [14,15]. В результате структурирования увеличивается плотность упаковки макромолекул и плотность узлов пространственной сетки полимеров, что приводит к увеличению прочности полимеров [15].

Как показано выше, применение в качестве инициатора МГД-Co(II) позволяет получать разветвленные полимеры в одну стадию. Если полимер, полученный при иницировании МГД-Co(II), выделить на небольших глубинах (до 15%), то он будет являться макроинициатором и способен прививать боковые цепи за счет других мономеров. Процесс протекает с достаточными скоростями и большой массой привитых цепей. Но при определенных условиях, при получении разветвленных и привитых полимеров возможно протекание процесса структурирования. Этот процесс наблюдается при полимеризации ММА, иницированной МГД-Co(II), и прививке метилметакрилата на полистирольную матрицу, содержащую β -дикетонатные фрагменты. Процесс структурирования может регулироваться за счет концентрации хелатных фрагментов в МИ и величиной конверсии. Таким образом, возможно получение полностью структурированных полимеров с очень большой степенью набухания.

При полимеризации ММА, иницированной МГД-Co(II), структурирование проявляется значительно интенсивнее ввиду наличия нескольких факторов, не характерных для стирола и других β -дикетонатов. Это наличие двойных связей в ПММА, образованных за счет реакции диспропорционирования растущих радикалов. При полимеризации стирола обрыв растущих радикалов происходит только по механизму рекомбинации. Вторым фактором, характерным для ММА, является наличие карбонильных групп, которые образуют комплексы с металлами. Третий фактор – низкая активность радикалов, образованных из МГД-Co(II). Таким сопряженным радикалам не свойственно продолжать реакции роста цепи, но они легко вступают в реакции, не требующие большой энергии активации – прежде всего это реакции рекомбинации. Образование малоактивных радикалов, способных только к рекомбинации, показано для процесса окисления углеводов в присутствии диалкилдитиокарбоматов меди [16].

Комплексообразование β -дикетонатов с радикалами описано в ряде публикаций. Наиболее изучен этот процесс для ацетилацетоната Co(II) [16]. Показано, что реакция может проходить тремя путями: взаимодействие радикала с лигандом, замещение лиганда в координационной сфере металла на радикал, а также путем переноса электрона, приводящее к чередованию реакций окисления и восстановления. Благодаря этим факторам, характерным для ММА и МГД-Co(II), при полимеризации образуется химическая и физическая сетка, которая при больших

концентрациях МГД-Со(II) приводит к образованию нерастворимых полимеров. В результате структура ПММА, полученного под действием МГД-Со(II), должна быть совершенно другой, чем у полистирола.

В сравнении с описанными в литературе радикальными сшивающими агентами, где в сшиваемую систему добавляются несколько компонентов, в предложенном МИ уже присутствуют радикалообразующие группы. Кроме того, хелатные фрагменты обладают и ингибирующим действием. Следовательно, в сшиваемую систему не надо добавлять инициатор и ингибитор и таким образом упрощается технология процесса.

Таким образом, предложенный компонент МГД-Со(II) является универсальным модификатором полимерных материалов, позволяющий получать разветвленные, привитые и структурированные полимеры по значительно упрощенной методике. При полимеризации ММА, инициированной МГД-Со(II), процес структурирования проходит одновременно с процессом полимеризации и может регулироваться концентрацией инициатора.

Список литературы

1. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Бербат Т.И., Волошановский И.С. Зависимость реакционной способности винил-β-дикетонатов от строения металла и природы лиганда в радикальной полимеризации // Вопросы хим. и хим.технологии. – 2007.-№ 1. – С.89-92.
2. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, №1. – С.76-81.
3. Антонова Л.А., Губанов Э.Ф., Шугурова Н.Н. Разветвленные полистиролы, полученные на полифункциональных радикальных инициаторах // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. 2003. С.39.
4. Tao Yuefei, He Junpo, Wang Zhongmin. Synthesis of branched polystyrene and poly(styrene-*b*-4-methoxystyrene) by nitroxyl stable radical controlled polymerization // Makromolecules. – 2001. – V.34, №14. – P.4742-4748.
5. Baki Hazer. Synthesis of styrene – tetrahydrofuran branched block copolymers // Eur. Polym. J. – 1991. – V.27, №9. – P.975-978.
6. Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А. Гибридный сверхразветвленный полимер на основе полистирола и трис(пентафторфенил)германа // Высокомоле. соед. – 2001. – Т.43А, № 9. – С.1464-1471.
7. Шугурова Н.Н., Антонова Л.А., Григорьев Е.И. Микрофазное разделение в разветвленных полимерах на основе стирола и нонборненового олигоэфира // Тез. докл. 8 международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2002». – Москва-Черноголовка. 2002. – С.236.
8. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Новые макроинициаторы с β-дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомоле. соединения. Сер.А. -2006.- Т.48, № 9,- С.1573-1578.
9. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной 5-метил-5-генсиен-2,4-дионатом кобальта (II) // Вісник Одеськ. ун-ту. – Т.17. – Вип.2. Хімія.- 2012. –С.18-25
10. Teyssie Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloacetone // Makromol. Chem. – 1958. – V.26, N 3. – P.245-251.
11. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с неперделными β-дикетонатами // Укр. хим. журн. – 2001. – Т.67, № 5. – С.5-10.
12. Коновал И.В., Коноваленко Н.Г., Иванчев С.С. Пространственное структурирование полиолефинов химическими методами // Успехи химии. – 1988. – Т.57, №1. – С.134-148.
13. Низельский Ю.М., Кравчук В.А., Кривдик О.М. Зшивання полівінілметоксиметакрилату в присутності β-дикетонатів металів // Доповіді НАН України. – 1997. – №9. – С.142-146.

14. Довлетбаева И.М., Рахматуллина А.П., Кирпичников П.А. Особенности формирования узлов пространственной сетки 3d-металлокоординированных полиуретанов // Высокомолекул. соедин. – 1998. – Т.40, № 4. – С.667-671.
15. Довлетбаева И.М., Довлетбаев Р.С., Былинкин Р.А. Металлокомплексная модификация гетероцепных полимеров и их специфические свойства // Тез. докл. 8 международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2002». – Москва. 2002. – С.182.
16. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 127 с.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2013

О. В. Шевченко, И. С. Волошановский, К. В. Буренкова

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
кафедра органической химии,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail: volis15@ukr.net

ПРИЧИНЫ КИНЕТИЧНИХ ТА СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ЯКУ ІНІЦІЮВАЛИ МЕТАКРИЛОЇЛАЦЕТОНАТОМ КОБАЛЬТУ (II)

Резюме

Розглядаються причини кінетичних та структурних особливостей полімеризації метилметакрилату, яку ініціювали 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальту (II). Показано, що аномально низькі швидкості полімеризації та структурування полімерів пов'язано з утворенням спряжених радикалів металохелату і полярним фактором мономера.

Ключевые слова: вініл- β -дикетонати, радикальна полімеризація, поліметил-метакрилат, структурування.

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

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: volis15@ukr.net

THE REASONS OF KINETIC AND STRUCTURAL FEATURES OF METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION, INITIATED BY COBALT (II) METHACRYLOYLACETONATE

Summary

The reasons of kinetic and structural features of methyl methacrylate polymerization, initiated by cobalt (II) 5- methyl-5-hexene-2,4-dionate are considered. It is shown that abnormally low rates of polymerization and the formation of cross-linked polymers are connected with the formation of conjugated metal chelate radicals and with the polar factor of monomer.

Key words: vinyl- β -diketonates, radical polymerization, polymethyl methacrylate, cross-linked polymers

УДК 541.49+541.64

С. Н. Савин¹, Т. В. Ложичевская², И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹,
Е. Э. Марцинко¹, А. О. Стахов¹

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

²Одесский национальный медицинский университет,
кафедра фармацевтической химии, Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ(ФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТАМИ НА КИНЕТИКУ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СВОЙСТВА ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ

Исследованы в качестве активаторов поликонденсации фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем биметаллические комплексы Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) с лимонной (H₄Citr), винной (H₄Tart), ксиларовой (H₅Xylar), 1-гидроксиэтилидендифосфоновой (H₄Oedph) кислотами. Определены начальные скорости сополимеризации полученных олигомеров с триэтиленгликольдиметакрилатом. Предложена методика получения лакокрасочных покрытий при совместном высокотемпературном отверждении с эпоксидными смолами.

Ключевые слова: кобальт(II), германий(IV), олово(IV), гетерометаллические комплексы, поликонденсация, сополимеры

Полигликольмалеинатфталат (ПГМФ) производится промышленностью как основной компонент ненасыщенных олигоэфирных смол (НПС), в частности таких как ПН-1 или ПН-609 21М [1]. Вследствие низкой стоимости и высоких эксплуатационных характеристик в отверждённом состоянии НПС на основе ПГМФ вытесняют не только такие традиционные полимеры как полиэтилен и фенолоформальдегидные смолы, но также битум при строительстве автомобильных дорог, бетон и сталь при строительстве мостов и плотин [2]. Для инициирования процессов радикальной полимеризации при отверждении НПС используют органические пероксиды и соли жирных кислот ряда d-металлов, таких как Mn (II), Zr (IV), Ni (II), Fe (III), Co(II) [3]. Такие активаторы позволяют не только увеличить скорость сополимеризации, но и снизить температуру начала процесса с 60° до 20°C, что необходимо при производстве крупногабаритных изделий. В отличие от пероксидов, указанные соли не являются источниками свободных радикалов и не присоединяются к макромолекуле продукта сополимеризации. Это снижает глубину отверждения и, следовательно, ухудшает эксплуатационные характеристики готового продукта. Для устранения отмеченных недостатков, в работе [4] нами была изучена возможность проведения реакции поликонденсации в присутствии разнометалльных комплексов [Co(H₂O)₆][Ge(HCitr)₂], [Co(H₂O)₆][Sn(HCitr)₂], [Ni(H₂O)₆][Ge(HCitr)₂], [Ni(H₂O)₆][Sn(HCitr)₂]. В результате нам удалось доказать, что d-металлы можно вводить в молекулу ПГМФ непосредственно при синтезе. Наибольшая активность модифицированных ПГМФ (м-ПГМФ) в процессах сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) наблюдалась при использовании кобальтсодержащих комплексов [4].

В продолжение этих исследований была сформулирована цель данной работы – изучить влияние кобальтсодержащих биметаллических комплексов с рядом гидроксикарбоновых(фосфоновой) кислот (лимонной, винной, ксиларовой (тригидроксиглутаровой) и 1-гидроксиэтилендифосфоновой) на процессы поликонденсации малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидрида с этиленгликолем (ЭГ), сравнить начальные скорости сополимеризации полученных м-ПГМФ с ТГМ-3 и проверить возможность совместного отверждения с эпоксидной смолой ЭД-20 в тонком слое при высоких температурах.

В качестве активаторов поликонденсации изучены комплексы: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $M=689,6$ г/моль; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $M=735,7$ г/моль; $[\text{Co}_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $M=934,4$ г/моль; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-Xyl})_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2]$ (IV), $M=851,75$ г/моль; $\text{Co}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ (V), $M=3029,2$ г/моль, которые были получены по разработанным авторами методикам [5-8], а также ацетат кобальта (II) двухводный (ч.д.а.) для сравнения.

Экспериментальная часть

В качестве модельной системы, используемой для сравнения, синтезировали ПГМФ из МА, ФА и ЭГ по методике [9, 10]. Синтез проводили при температуре 175 °С до полного прекращения выделения воды. В случае получения модифицированного ПГМФ (м-ПГМФ) комплекс вводили в исходную смесь перед реакцией. В процессе поликонденсации (ПК), при постоянном перемешивании, комплексы полностью растворялись за 2-3 минуты. Полученный продукт ПК представлял собой вязкую, прозрачную, окрашенную жидкость.

Начальную скорость сополимеризации полученных м-ПГМФ с ТГМ-3 определяли методом дилатометрии с использованием специальных коротких (60 мм) дилатометров с широким (6 мм) горлышком. Перед помещением в термостат дилатометр центрифугировали в течение 2-3 мин при 9000 об/мин на центрифуге ЦУМ-1 для удаления воздуха. Положение мениска определяли при помощи катетометра К-6 с точностью до 0,005 мм.

Для проведения термополимеризации 0,3-0,5 г смеси м-ПГМФ с ЭД-20 наносили на предварительно взвешенную стеклянную подложку размером 25х60 мм и толщиной 2 мм, прогревали ее до 80 °С и помещали в воздушный термостат. Отверждение проводили при 150 °С в течение 5 ч. Толщину отвержденной плёнки измеряли микрометром, содержание гель-фракции – путём выдержки в 500 мл растворителя в течение 3 сут, затем высушиванием при 100 °С до постоянной массы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как видно из результатов эксперимента (рис. 1) все изученные комплексы повышают как начальную скорость, так и глубину ПК; при этом наибольшая глубина ПК наблюдается при использовании комплекса II. Вязкость полученных олигомеров существенно не отличается от немодифицированного ПГМФ, что позволяет увеличить содержание комплекса в пределах допустимой вязкости конечного продукта. Для дальнейших исследований был выбран комплекс II и получены м-ПГМФ с содержанием активатора 2,5 и 5 моль % (рис.2).

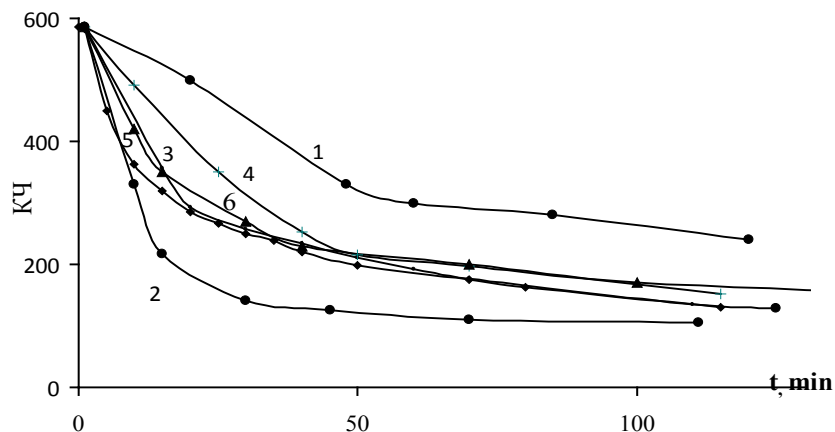


Рис. 1. Зависимость кислотного числа полиэфиров (мг КОН на 1 г смолы), синтезированных в присутствии различных количеств активаторов от продолжительности реакции (t, мин; содержание комплексов 0,5 мол % по отношению к этиленгликолю):
1- без активатора; 2- V; 3 – IV; 4- I; 5- II, 6- III

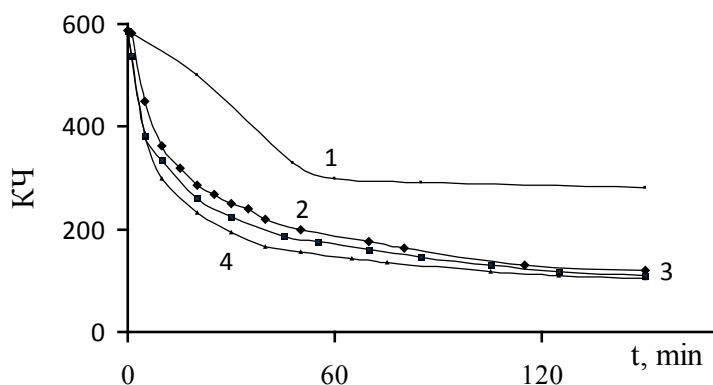


Рис. 2. Зависимость кислотного числа полиэфиров (мг КОН на 1 г смолы), синтезированных в присутствии различных количеств активатора II от продолжительности реакции (t, мин; содержание комплексов в % мол.): 1- без активатора; 2-0,5%; 3-2,5%; 4-5%

Как видно из рис. 2, при повышении содержания комплекса от 0,5%моль до 5%моль (по отношению к ЭГ) увеличиваются как начальная скорость, так и глубина ПК. Однако, даже десятикратное увеличение содержания комплекса в исходной смеси не вызвало существенного роста скорости.

Все полученные м-ПГМФ хорошо растворяются в ТГМ-3. Начальную скорость сополимеризации м-ПГМФ с ТГМ-3 определяли при соотношении компонентов 7:3, что соответствует составу наиболее распространённой из бесстирольных НПС, производимых промышленностью – ПН-609 21М. Как видно из рис 3, при использовании в качестве модификаторов ПК изученных комплексов, наблюдается повышение начальной скорости сополимеризации полученных продуктов с ТГМ-3

по сравнению с ацетатом кобальта(II). Из этого следует, что для увеличения активации процессов инициирования радикальной сополимеризации важно не только выбрать d-металл, но и в целом соединение, в виде которого его вводят в систему. Наибольшая начальная скорость наблюдается у м-ПГМФ, модифицированного комплексом германия с H_4Oedph (V), однако, в отличие от других м-ПГМФ, для данной НПС наблюдается нарушение гомогенности: через 2-3 сут после синтеза – система расслаивается на две фазы. Поэтому для дальнейших исследований использовали м-ПГМФ, модифицированную комплексом (II).

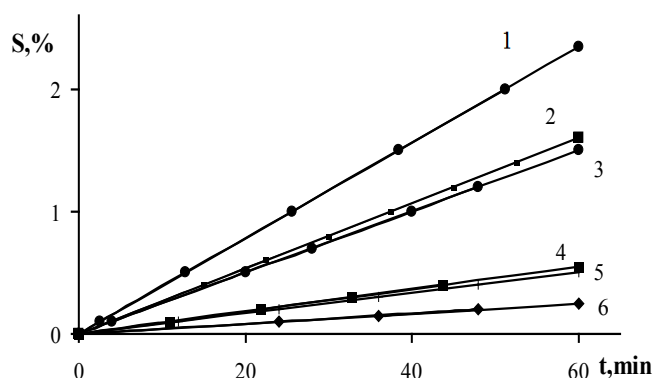


Рис. 3. Зависимость глубины сополимеризации $S, \%$ м-ПГМФ (70%) с ТГМ-3 (30%) от времени. $T=60^\circ\text{C}$, $C(\text{ПБ})=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Модификаторы ПК: 1-V; 2-IV; 3-II; 4-I; 5-III; 6- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Повышение содержания кобальта в м-ПГМФ с 0,5 до 5 моль% увеличивает начальную скорость сополимеризации в 10 раз (рис. 4), но вязкость м-ПГМФ возрастает настолько, что для полного растворения в ТГМ-3 требуется длительное, до 20-30 мин интенсивное перемешивание при $40-45^\circ\text{C}$. Как было показано в работе [4], при содержании кобальта в м-ПГМФ, модифицированного комплексом II до 10%, продукт не растворяется в ТГМ-3 даже при длительной, более 30 сут, выдержке.

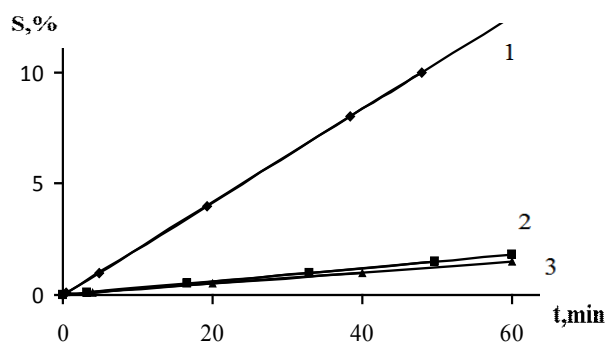


Рис. 4. Зависимость глубины сополимеризации ПГМФ с ТГМ-3 от времени; содержание м-ПГМФ 70%; $T=60^\circ\text{C}$, $C(\text{ПБ})=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; модификаторы м-ПГМФ: 1- II (5 моль%); 2- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (5 моль%); 3 – II (0.5 моль%).

Для изученных м-ПГМФ перспективным направлением исследования является определение их способности к термоокислительной полимеризации в тонких плёнках для получения лакокрасочных покрытий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Если повысить содержание кобальта в м-ПГМФ для получения сополимеров с ТГМ-3 ограничено растворимостью компонентов, то для композиций, отверждаемых в тонких плёнках при высокой температуре, вязкость может быть снижена с одной стороны, повышением температуры при смешивании компонентов, с другой – введением инертного растворителя. Как показано в работах [11, 12], в процессах термоокислительной полимеризации кобальтсодержащие добавки значительно снижают температуру, увеличивают скорость и глубину термополимеризации. В данной работе, для снижения температуры и увеличения скорости отверждения м-ПГМФ проводили в присутствии ЭД-20.

На стеклянной подложке были изготовлены образцы м-ПГМФ и его 50% раствора в ЭД-20. Минимальная температура, при которой наблюдалось образование твёрдой плёнки для м-ПГМФ составила 200-220°C, а для 50% раствора м-ПГМФ в ЭД-20 – 150°C. Толщина полученных плёнок составляла 0,2-0,3 мм. Содержание гель-фракции 99,6-99,8% свидетельствует о высокой глубине отверждения, которая обуславливает высокие физико-механические характеристики [13].

Предложенные методики могут быть использованы при разработке промышленных технологий получения термореактивных блочных полимерных композиций и лакокрасочных покрытий.

Выводы:

1. Использование изученных комплексов в количестве 0,5 моль % позволяет повысить начальную скорость поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с этиленгликолем в 5 – 7 раз и глубину поликонденсации с 55 % до 88 %.
2. Модифицирование изученными комплексами полигликольмалеинатфталатов, по сравнению с модификацией ацетатом кобальта (II), позволяет повысить их скорость сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом в 1,5 – 10 раз при содержании Co (II) 0.5%моль и в 15 раз при содержании Co (II) 5%моль.
3. Соплимеры модифицированных ненасыщенных олигоэфиров с эпоксидными смолами в соотношении компонентов 50% могут быть получены в виде плёнок толщиной до 0,5 мм при 150 °C.

Литература

1. Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства. – М.: Химия, 1968. – 254 с.
2. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие СПб. – Профессия, 2008. – 560 с.
3. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 234 с.
4. Сейфуллина И.И., Ложичевская Т.В., Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Савин С.Н. Влияние разнометаллических бисцитратогерманатов (станнатов) Co(II), Ni(II) на поликонденсацию и свойства сополимеров полигликольмалеинатфталата // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, №4. – С. 635-639.
5. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4) – лимонная кислота – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M= Mg, Mn, Co, Cu, Zn) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M= Mg, Co, Ni) // Журн. неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 588-595.

6. Чебаненко Е.А. О комплексообразовании тетраглорид германия с лимонной кислотой в водном растворе // Тезисы докладов XIV конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием. – Одесса, 2012. – С. 72.
7. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ ($M = Co, n=0$; $M = Mn, n=1$) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187-194.
8. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н., Варбанец Л.Д., Иванко Е.В. Разнометалльные оксиди-лидендифосфонаты некоторых s- и d-металлов и их влияние на активность ферментов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2005. – Т. 10, №8, – С. 5-13.
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
10. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, №2. – С.5-14.
11. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
12. Коновалов П.Г., Жебровский В.В., Шнейдерова В.В. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок. – М.: Росвузиздат, 1963. – 202 с.
13. Берлин А.А. Избранные труды. Воспоминания современников. – М., Наука, 2002. – 362 с.

Стаття надійшла до редакції 21.02.13

С. М. Савін¹, Т. В. Ложичевська², І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹,
О. Е. Марцинко¹, А. О. Стахов¹

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

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

ВПЛИВ БІМЕТАЛІЧНИХ Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) КОМПЛЕКСІВ З ГІДРОКСИКАРБОНОВИМИ(ФОСФОНОВОЮ) КИСЛОТАМИ НА КІНЕТИКУ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ

Досліджено в якості активаторів поліконденсації фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем біметалічні комплекси Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) з цитратною (H_4Cit), тартратною (H_4Tart), ксиларовою (H_4Xylar), 1-гідроксietiлдендифосфоновою (H_4Oedph) кислотами. Визначено початкові швидкості кополімеризації отриманих олігомерів з триетиленглікольдиметакрилатом. Запропоновано методику отримання лакофарбових покриттів при спільному високотемпературному твердженні з епоксидними смолами.

Ключові слова: кобальт(II), германій(IV), олово(IV), гетерометалічні комплекси, поліконденсація, кополімери.

Savin S.¹, Logichevskaya T.², Seifullina I.¹, Chebanenko¹ E., Martsinko E.¹, Stahov A.¹

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
Odessa National Medical University,
Valihovsky lane. 2, Odessa, 65082, Ukraine

**ACTION OF BIMETALLIC Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) COMPLEX
WITH A HYDROXYCARBONIC(PHOSPHONIC) ACIDS OF
KINETICS POLYCONDENSATION AND PROPERTIES OF
POLYGLYCOLMALEINATPHTALATE**

Bimetallic complexes of Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) with citric, tartaric, xylaric and 1-hydroxyethylidenediphosphonic acids as activators of polycondensation of phthalic and maleic anhydride with ethylene glycol are investigated. Initial speeds of copolymerization with the threeethylenglycoldimethacrylates, the method of obtaining coatings for high-temperature hardening with epoxy resins have been defined.

Keywords: cobalt(II), germanium(IV), tin(IV), bimetallic complexes, polycondensation, copolymers.

УДК 543:543.054:544.726

Е. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
E-mail: guzenkodom@yandex.ua

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI)

С помощью оптических и цветометрических параметров систем “водный раствор комплекса дифенилкарбазоната хрома(III) – поверхность катионообменника КУ-2-8” и “водный раствор комплекса кармоазоната хрома(III) – поверхность анионообменника АВ-17-8” установлены особенности формирования адсорбционных слоёв в присутствии неорганических ионов природных и сточных вод. Получены уравнения аппроксимации для нахождения численных значений цветоразличия исследуемых гетерогенных систем и значений функции Гуревича-Кубелки-Мунка.

Ключевые слова: хром(VI), 1,5-дифенилкарбазид, кармоазин, сорбция, химическая цветометрия.

Применение оптических методов, регистрирующих аналитический сигнал непосредственно в твёрдой фазе позволяет разрабатывать чувствительные, простые и избирательные тест-методики, основанные на анализе твёрдых окрашенных материалов [1–3]. Так, с помощью метода спектроскопии диффузного отражения (СДО) можно определять микроколичества веществ-токсикантов и оптимизировать условия комплексообразования [4, 5], изучать специфику механизмов взаимодействия ионов металлов и их комплексных соединений (с органическими или неорганическими реагентами) с модифицированной поверхностью носителя [4–8], а также представлять количественные характеристики цвета анализируемых проб с целью сведения к минимуму погрешности методики [9]. Кроме того, использование компьютерной техники позволяет разрабатывать алгоритмы оценки цвета, как результирующей характеристики отдельных цветометрических параметров (ЦП) систем для решения конкретных исследовательских и производственных задач [10].

Наряду с коэффициентом диффузного отражения, используя метод СДО, можно установить основные аналитические параметры тест-образцов: цветовое различие по светлоте (ΔL); цветовое различие по насыщенности (ΔS); цветовые координаты (Δa и Δb); разнооттеночность или цветоразличие (ΔE); цветовое различие по цветовому тону (ΔT) и т. д. [11]. Определение последних входит в задачи метода химической цветометрии, который в химико-аналитической практике используется как самостоятельный метод, так и в совокупности с другими [3, 11].

Важным этапом исследовательской работы, посвящённой разработке тест-методик определения веществ, является не только выбор оптимальных параметров системы, но и изучение влияния на процесс концентрирования неорганических ионов, обуславливающих солевой фон раствора. В работах [12, 13] на примере гетерогенных систем (ГС) “водный раствор комплекса дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)) – поверхность катионообменника КУ-2-8” и “водный раствор комплекса кармоазоната хрома(III) (КАОН-Cr(III)) – поверхность

анионообменника АВ-17-8” показано, что присутствие ряда неорганических ионов природных (ПВ) и сточных вод (СВ) влияет на кинетику формирования адсорбционных слоёв на поверхности сорбентов.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических и цветометрических параметров гетерогенных систем ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8 и КАОН-Сг(III) – АВ-17-8, реализующихся при извлечении соответствующих КС из водных растворов, содержащих неорганические ионы, присутствующие в ПВ и СВ.

Экспериментальная часть

Водные растворы соответствующих комплексных соединений (КС), готовили согласно методикам, приведенным в [14, 15], с начальной концентрацией ($c_{\text{нач}}$) хрома(VI) 0,05–0,10–0,20–0,30 мкг/мл для модельных растворов поверхностных вод (МР_{ПВ}), а для модельных растворов сточных вод (МР_{СВ}) 0,43–0,50–0,60–0,70–0,80–0,90 мкг/мл. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически при $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм (ДФКАТ-Сг(III)) и $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм (КАОН-Сг(III)) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 3\text{--}5$ см. Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы хрома(VI) и сумму неорганических ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), использовали соответствующие сухие соли, квалификации «чда». При моделировании растворов ПВ и СВ учитывали выбранные ранее интервалы концентраций неорганических ионов [12, 13].

В качестве сорбентов использовали катионообменник КУ-2-8 (Н-форма) и анионообменник АВ-17-8 (СI-форма), с диаметром зёрен сорбента (d_z) фракциями 0,40÷0,43 – 0,43÷0,50 – 0,50÷0,60 мм, массой (m_c) 0,1 – 0,3 – 0,5 г, которые помещали в стеклянные трубки (сорбционные колонки) с внутренним диаметром (d) 6 – 8 – 10 мм. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18÷20°C с фиксированной объёмной скоростью 6,0 мл/мин (система ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8) и 8,0 мл/мин (система КАОН-Сг(III) – АВ-17-8) пропускали водные растворы КС с заданными концентрациями хрома(VI), содержащие соответствующие неорганические ионы. Для количественного определения хрома(VI) регистрировали спектры диффузного отражения и ЦП соответствующих концентратов с помощью спектрофотометра СФ-56. Остаточную концентрацию ($c_{\text{ост}}$) КС в элюате контролировали фотометрическим методом при выше указанных условиях.

Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены графические зависимости ЦП образцов (концентратов) после динамического концентрирования комплексов ДФКАТ-Сг(III) на КУ-2-8 и КАОН-Сг(III) на АВ-17-8 из растворов не содержащих неорганические ионы ПВ и СВ. Необходимо отметить, что при извлечении КС ДФКАТ-Сг(III) и КАОН-Сг(III) в присутствии МР_{ПВ} и МР_{СВ}, зависимости построенные в координатах ЦП = $f(c_{\text{нач}})$ имеют форму, подобную кривым на рис. 1.

Сравнительный анализ кривых, в пределах каждой из систем, позволяет отметить идентичный ход изменения ЦП по мере увеличения $c_{\text{нач}}$ КС, что в свою очередь свидетельствует о схожих механизмах формирования адсорбционных слоёв на поверхности сорбентов [4, 6–8].

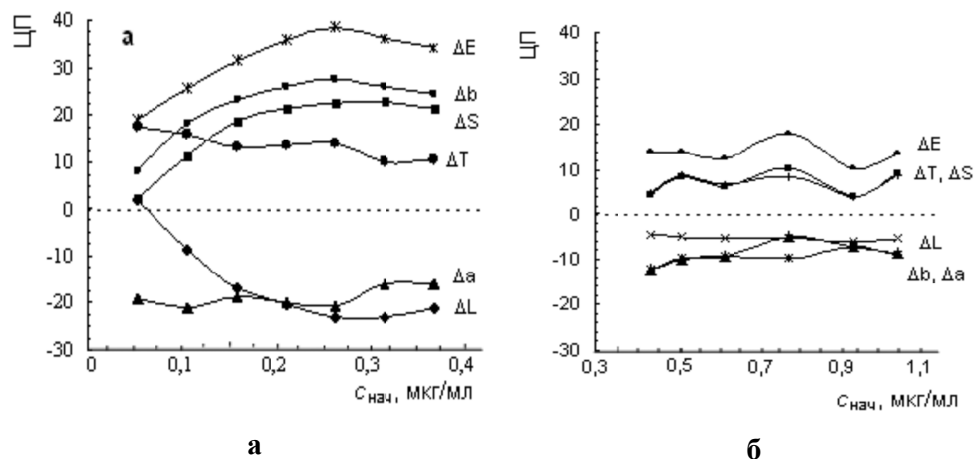


Рис. 1. Связь цветиметрических параметров концентратов с $c_{\text{нач}}$ КС:
а – ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8; **б** – КАОН-Cr(III) – АВ-17-8.

На основании полученных зависимостей представляется возможным построение рядов значимости ЦП исследуемых ГС:

$\Delta E > \Delta b > \Delta S > \Delta T > \Delta a > \Delta L$ (система ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8);

$\Delta E > \Delta T > \Delta S > \Delta b > \Delta a > \Delta L$ (система КАОН-Cr(III) – АВ-17-8).

Для обеих систем наиболее значимой является функция цветоразличия ΔE , которую учитывали при разработке визуальных тест-шкал определения хрома(VI) в модельных растворах ПВ и СВ, с учётом условия $\Delta E \geq 10$. Для построения градуировочных тест-шкал для каждой из систем, полученные концентраты анализировали по вышеуказанной методике, а затем рассчитывали значение ΔE (табл. 1) по формуле: $\Delta E = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$, где Δa , Δb – цветовые координаты, ΔL – цветовое различие по светлоте [11].

Таблица 1
Численные значения ΔE для систем ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8 и КАОН-Cr(III) – АВ-17-8

Система	$c_{\text{нач}}$, мкг/мл	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8	Холостой раствор*	10,11	13,59	13,76	18,02	22,32	27,76
	МР _{ПВ}	12,64	17,89	20,89	24,03	28,44	28,45
	МР _{СВ}	15,10	20,05	20,82	24,2	25,72	25,73
КАОН-Cr(III) – АВ-17-8	$c_{\text{нач}}$, мкг/мл	0,43	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
	Холостой раствор*	12,43	13,88	14,03	17,82	18,3	19,6
	МР _{СВ}	29,23	30,12	37,09	40,13	41,06	42,74

* раствор КС, не содержащий неорганических ионов ПВ и СВ.

Как видно из табличных данных, по мере увеличения концентрации КС, значения ΔE возрастают. Причём в случае $MP_{ПВ}$ и $MP_{СВ}$ значения ΔE увеличиваются на несколько порядков, что сопровождается углублением окраски анализируемых образцов. Последнее позволяет повысить точность определения хрома(VI) в анализируемой пробе воды при визуально-колориметрическом варианте регистрации аналитического сигнала.

В продолжение исследований, проведена математическая обработка участков цветометрических кривых, на которых наблюдаются перегибы (рис. 1). Отмеченные особенности в ходе кривых сопровождаются изменением геометрии формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионитов. Так в работе [15] показано, что при извлечении комплексов ДФКАТ-Сг(III) и КАОН-Сг(III) органополимерными ионообменниками КУ-2-8 и АВ-17-8, процесс концентрирования сопровождается переориентацией комплексных ионов относительно поверхности ионитов с планарного расположения в вертикальное. Приведенные сведения о специфике формирования адсорбционных слоёв в исследуемых ГС полностью согласуются с результатами, полученными в данной работе.

В табл. 2 приведены уравнения аппроксимации и диапазон линейности ЦП цветоразличия от начальной концентрации КС. Полученные коэффициенты корреляции (r^2) свидетельствуют о пригодности приведенных уравнений для нахождения численных значений ΔE систем без проведения многостадийных расчётов.

Таблица 2

Уравнения аппроксимаций вида $y = bx + a$ (b, a – коэффициенты) графических зависимостей $\Delta E = f(c_{нач})$

Параметр системы		Уравнения аппроксимации $\Delta E = b \cdot c_{нач} + a$	Диапазон $c_{нач}$ КС, мкг/мл	r^2
система ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8				
$d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм	$m_c = 0,3$ г, $d_k = 8$ мм	$\Delta E = 55,48 \cdot c_{нач} + 10,11$	0,05÷0,20	0,90
		$\Delta E = 31,7 \cdot c_{нач} + 14,40$	0,20÷0,30	0,89
	$m_c = 0,1$ г, $d_k = 6$ мм	$\Delta E = 57,7 \cdot c_{нач} + 8,12$	0,05÷0,015	0,96
		$\Delta E = 34,4 \cdot c_{нач} + 11,72$	0,15÷0,25	0,94
$m_c = 0,5$ г, $d_k = 10$ мм	$d_3 = 0,4 \div 0,43$ мм	$\Delta E = 86,88 \cdot c_{нач} + 6,15$	0,05÷0,20	0,97
		$\Delta E = -41,36 \cdot c_{нач} + 31,97$	0,20÷0,35	0,95
	$d_3 = 0,43 \div 0,5$ мм	$\Delta E = 67,38 \cdot c_{нач} + 5,92$	0,05÷0,30	0,95
		$\Delta E = -6,51 \cdot c_{нач} + 29,61$	0,50÷0,30	0,92
	$d_3 = 0,5 \div 0,6$ мм	$\Delta E = 96,98 \cdot c_{нач} + 15,46$	0,05÷0,25	0,97
		$\Delta E = -42,60 \cdot c_{нач} + 48,93$	0,25÷0,35	1

продолжение таблицы 2

Параметр системы		Уравнения аппроксимации $\Delta E = b \cdot c_{\text{нач}} + a$	Диапазон $c_{\text{нач}}$ КС, мкг/мл	r^2
система КАОН-Cr(III) – АВ-17-8				
$d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм	$m_c = 0,1$ г, $d_k = 6$ мм	$\Delta E = 296,76 \cdot c_{\text{нач}} - 122,75$	$0,43 \div 0,60$	0,83
		$\Delta E = -140,51 \cdot c_{\text{нач}} + 137,79$	$0,60 \div 1,00$	0,85
	$m_c = 0,3$ г, $d_k = 8$ мм	$\Delta E = 10,616 \cdot c_{\text{нач}} + 19,92$	$0,43 \div 0,60$	0,90
		$\Delta E = -33,24 \cdot c_{\text{нач}} + 45,32$	$0,60 \div 1,00$	0,87
$m_c = 0,5$ г, $d_k = 10$ мм	$d_3 = 0,4 \div 0,43$ мм	$\Delta E = 79,42 \cdot c_{\text{нач}} + 4,59$	$0,43 \div 0,75$	0,93
		$\Delta E = -20,67 \cdot c_{\text{нач}} + 34,59$	$0,75 \div 1,00$	0,91
	$d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм	$\Delta E = -1,88 \cdot c_{\text{нач}} + 14,77$	$0,43 \div 0,75$	0,87
		$\Delta E = -11,58 \cdot c_{\text{нач}} + 21,69$	$0,75 \div 1,00$	0,84
	$d_3 = 0,50 \div 0,60$ мм	$\Delta E = -26,84 \cdot c_{\text{нач}} + 45,46$	$0,43 \div 0,75$	0,88
		$\Delta E = 13,52 \cdot c_{\text{нач}} + 13,43$	$0,75 \div 1,00$	0,85

При разработке тест-методик определения хрома(VI) в полевых условиях, с использованием индикаторных трубок, важным этапом работы является подбор эксплуатационных параметров тест-системы. Учитывая это, изучено влияние геометрических параметров сорбционной колонки и фракционного состава на функцию $F(R)$, а также получены спектры диффузного отражения концентратов ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8 и КАОН-Cr(III) – АВ-17-8. По построенным графическим зависимостям $F(R) = f(c_{\text{нач}})$, найдены уравнения аппроксимации и коэффициенты корреляции, численные значения которых приведены в табл. 3. При $d_k = 8 - 6$ мм, $m_c = 0,3 - 0,1$ г и $d_3 = 0,40 \div 0,43$ и $0,05 \div 0,60$ мм экспериментальные исследования не проводились, так как при указанных условиях не соблюдается постоянство гидродинамической обстановки в сорбционной колонке [16].

Приведенные уравнения позволяют использовать их для теоретических расчётов функции $F(R)$ с учётом геометрических и гидродинамических параметров системы.

Таблица 3

Уравнения аппроксимации и диапазон определяемых концентраций ($c_{\min/\max}^{**}$) при разных условиях эксперимента

Система ДФКАТ-Сг(III)–КУ-2-8				
$m_e, \text{г}$	$d_k, \text{мм}$	$d_s, \text{мм}$		
		0,40÷0,43	0,43÷0,50	0,50÷0,60
0,5	10	$F(R) = 1,840 \cdot c_{\text{нач}} + 0,325;$ $r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,20 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 1,057 \cdot c_{\text{нач}} + 0,387; r^2 = 0,98;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,35 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 1,940 \cdot c_{\text{нач}} + 0,259;$ $r^2 = 0,98;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,25 \text{ мкг/мл}$
0,3	8	—	$F(R) = 1,290 \cdot c_{\text{нач}} + 0,338; r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,20 \text{ мкг/мл}$	—
0,1	6	—	$F(R) = 2,201 \cdot c_{\text{нач}} + 0,287; r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,05/0,15 \text{ мкг/мл}$	—
Система КАОН-Сг(III)–АВ-17-8				
$m_e, \text{г}$	$d_k, \text{мм}$	$d_s, \text{мм}$		
		0,40÷0,43	0,43÷0,50	0,50÷0,60
0,5	10	$F(R) = 0,490 \cdot c_{\text{нач}} + 0,291;$ $r^2 = 0,97;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 0,966 \cdot c_{\text{нач}} + 0,004; r^2 = 0,89;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,60 \text{ мкг/мл}$	$F(R) = 0,092 \cdot c_{\text{нач}} + 0,473;$ $r^2 = 0,97;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$
0,3	8	—	$F(R) = 0,180 \cdot c_{\text{нач}} + 0,461;$ $r^2 = 0,96;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$	—
0,1	6	—	$F(R) = 0,698 \cdot c_{\text{нач}} + 0,049;$ $r^2 = 0,99;$ $c_{\min/\max} = 0,43/0,75 \text{ мкг/мл}$	—

** диапазон минимальной и максимальной концентраций КС в растворе.

Таким образом, с применением методов СДО и химической цветометрии установлено, что при увеличении $c_{\text{нач}}$, а также в $\text{MP}_{\text{ПВ}}$ и $\text{MP}_{\text{СВ}}$ происходит изменение геометрии формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников, что влияет на выбор оптимальных условий концентрирования КС ДФКАТ-Сг(III) и КАОН-Сг(III) при разработке тест-системы в варианте индикаторной трубки.

Литература

1. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. [пер. с немецкого А.В. Гармаша]. – М.: Техносфера, 2003. – I, II т. – 416 с.
2. Брыкина Г.Д. Твёрдофазная спектрофотометрия / Г.Д. Брыкина, Д.Ю. Марченко, О.А. Шпигун // Журн. анал. химии. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 484–491.
3. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
4. Иванов В. Оптические и цветометрические характеристики комплексов эрбия с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфозо III / В. Иванов, Н. Ермакова // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 174–177.

5. *Иванов В.* Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бром-пирогаллолового красного / В. Иванов, А. Мамедова // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 167–171.
6. *Иванов В.* Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксимом / В. Иванов, Н. Ершова // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 22–26.
7. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест-определение цинка(II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим / О.А. Запорожец, Л.С. Иванько, Л.В. Быкова [и др.] // Журн. анал. хим. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 29–34.
8. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри, О.А. Свиридова [и др.] // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 131–138.
9. *Островская М.И.* О максимальной погрешности визуального тестирования воды реагентными индикаторными средствами / М.И. Островская // Журн. анал. хим. – 1999. – Т. 54, № 11. – С. 1126–1133.
10. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ / Ю.Л. Шишкин, С.Г. Дмитриенко, О.М. Медведева [и др.] // Журн. анал. хим. – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 119–124.
11. *Кириллов Е.А.* Цветоведение / Е.А. Кириллов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
12. *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М.* Влияние макросостава природных и сточных вод на извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с редокс-реагентами в динамическом режиме // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 114–118.
13. *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М.* Влияние солевых ионов природных и сточных вод на реакции взаимодействия и сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоазинном // Вестник ОНУ. Сер. Химия. – 2010. – Т. 15. – Вып. 12–13. – С. 80–85.
14. *Марченко З., Бальцезжак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: Пер. с польск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
15. *Гузенко О.М.* Твердофазно-спектрофотометричне та тест-визначення хрому(VI) у водах в динамічному режимі : дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. – Одеса, 2009. – 142 с.
16. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианова Е.В. и др.* Основы расчёта и оптимизации ионообменных процессов. – М.: Наука, 1972. – 170 с.

Стаття надійшла до редакції 23.02.13

О. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ НА СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ І ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI)

Резюме

За допомогою оптичних і кольориметричних параметрів систем “водний розчин комплексу дифенілкарбазонату хрому(III) — поверхня катіонообмінника КУ-2-8” і “водний розчин комплексу кармоазонату хрому(III) — поверхня аніонообмінника АВ-17-8” встановлені особливості формування адсорбційних шарів у присутності неорганічних іонів природних і стічних вод. Отримано рівняння апроксимації для розрахунку чисельних значень кольоророзрізнення систем, які досліджуються, і значень функції Гуревича-Кубелки-Мунка.

Ключові слова: хром(VI), 1,5-дифенілкарбазид, кармоазин, сорбція, хімічна кольориметрія.

H. M. Guzenko

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine, e-mail: guzenkodom@yandex.ua

INORGANIC IONS ON THE SORPTION-CHROMATICITY AND TEST THE DETERMINATION OF CHROMIUM(VI)

Summary

The features of the adsorption layers mechanism in the presence of inorganic ions amounts that are typical for natural and waste waters were established by using the optical and chromaticity parameters of the systems «an aqueous solution of complex 1,5-diphenylcarbazone of chromium(III) – the surface of the cation exchanger CU-2-8» and «an aqueous solution of complex chromium(III) karmoazone – the surface anion exchanger AV-17-8». The approximation equations for finding the numerical values of color difference systems and values of Gurevich-Kubelka-Munk function are obtained.

Keywords: chromium(VI), 1,5-diphenylcarbazide, karmoazin, sorption, chemical colorimetry.

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 (кегель 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 – ОBOB'ЯЗKOBІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОBOB'ЯЗKOBИХ 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; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписунок 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 посилається 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-сульфокислотой в водно-диоксановых 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., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 1995. – Vol.90, 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 нафталинсульфокислот // *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 18 Випуск 2(46)

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Редакційна колегія “Вісника ОНУ. Хімія”
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+38-048) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Верстка *В. Г. Вітвицька*

Здано в роботу 02.06.2013 р. Підписано до друку 30.06.2013 р. Формат 70×108/16.
Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,1.
Тираж 100 прим. Зам. № 792.

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