

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

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

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

Том 17, випуск 3(43) 2012

Одеса
2012

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

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

Редакційна колегія серії:

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

Мова видання: українська, російська, англійська

**Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації:
серія KB № 11461-334P від 07.07.2006**

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

ЗМІСТ

О. В. Величко, О. А. Голіченко, С. І. Нейковський, О. В. Штеменко СИНТЕЗ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЮ(III) З 3-АЦЕТИЛАМІНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ	5
І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, О. Г. Песарогло, О. П. Пожарицький УТВОРЕННЯ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІСЦИТРАТОГЕРМАНАТНИХ КИСЛОТ	13
Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, А. С. Труба, С. О. Чернишова РОЗКЛАД МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ ОЗОНУ ПРИРОДНИМИ І МОДИФІКОВАНИМИ ІОНАМИ 3d-МЕТАЛІВ СОРБЕНТАМИ	23
О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, К. В. Бевзюк, С. В. Качан, О. С. Чорний ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ЗМІШАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ	29
Г. В. Кіріак, В. С. Лясоцький, В. Ф. Шульгін, С. В. Абхаїрова, С. Б. Мешкова СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ (III) З 4-АЦИЛПІРАЗОЛ-5-ОНАМИ	37
О. В. Луганська, Н. П. Синяєва, Л. О. Омеляничик, О. М. Наріжна ЕКОАНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ	47
Г. В. Анельчик, І. І. Леоненко, Ю. В. Скрипинець, А. В. Єгорова, В. І. Павловський ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМАЗЕПАМУ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНОЛІГАНДНОЇ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ ТЬ(III)	53
А. А. Еннан, Г. М. Шихалєєва, І. І. Шихалєєв, О. Д. Чурсіна, Г. М. Кірюшкіна А. Н. Кірюшкіна ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА ЕКОСИСТЕМИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ	62
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	71

СОДЕРЖАНИЕ

Е. В. Величко, А. А. Голиченко, С. И. Нейковский, А. В. Штеменко СИНТЕЗ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ(III) С 3-АЦЕТИЛАМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ	5
И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, А. Ф. Пожарицкий ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИСЦИТРАТОГЕРМАНАТНЫХ КИСЛОТ	13
Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, А. С. Труба, С. А. Чернышева РАЗЛОЖЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ	23
А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, С. В. Качан, А. С. Чёрный ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ	29
А. В. Кирияк, В. С. Лясоцкий, В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, С. Б. Мешкова СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ (III) С 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНАМИ	37
О. В. Луганская, Н. П. Синяева, Л. О. Омелянчик, О. М. Нарижная ЕКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ	47
А. В. Анельчик, И. И. Леоненко, Ю. В. Скрипинец, А. В. Егорова, В. И. Павловский ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМАЗЕПАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Tb(III)	53
А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, И. И. Шихалеев, О. Д. Чурсина, А. Н. Кирюшкина ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКОСИСТЕМЫ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА	62
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	71

УДК 546.719:54-386

О. В. Величко, О. А. Голіченко, С. І. Нейковський, О. В. Штеменко

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
кафедра неорганічної хімії,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна

СИНТЕЗ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНІЮ(III) З 3-АЦЕТИЛАМІНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Розроблена методика синтезу цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата диренію(III) з 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбоною кислотою, досліджені спектральні та термічні властивості отриманої сполуки. Методами елементного аналізу, ЕСП-та ІЧ-спектроскопії, а також термогравіметрії підтверджені склад та будова комплексної сполуки.

Ключові слова: реній, комплексні сполуки, адамантанкарбонова кислота, почверний зв'язок.

У наших попередніх роботах [1, 2] було показано, що галогенкарбоксилати диренію(III) за рахунок наявності почверного зв'язку Re-Re [3] проявляють різні типи біологічної активності, у тому числі протипухлинну [1], антирадикальну [4], цитостабілізуючу [5] та мають низьку токсичність [6].

Використання як лігандів, адамантанкарбонових кислот, які мають високу ліпофільність, сприяє посиленню існуючих або появі нових типів біологічної активності [7-10]. Крім того, серед нітрогенвмісних похідних адамантану є відомі лікарські засоби, наприклад, ремантадин, мемантин [11, 12] та інші, тому дослідження процесу комплексоутворення похідних Re_2^{6+} з 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбоною кислотою є досить актуальним як з теоретичної точки зору, так і у плані подальших досліджень біологічної активності синтезованих комплексних сполук диренію(III).

Матеріали та методи дослідження

Для проведення досліджень як вихідну речовину використовували $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, одержаний за методикою [10], який вже містить у своєму складі біядерний комплексоутворюючий центр Re_2^{6+} з почверним зв'язком метал-метал та добре розчиняється у полярних органічних розчинниках. Ліганд – 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбонова кислота (рис. 1) була синтезована на кафедрі неорганічної хімії КНУ ім. Т.Г. Шевченка і люб'язно надана нам для досліджень д.х.н. К.В. Домасевичем.

Також використовували соляну, сірчану, оцтову кислоти, хлорид олова(II) марки “х.ч.”. Диметилсульфоксид (ДМСО) та ацетонітрил кваліфікації “ч.д.а.” застосовували без додаткового очищення, ізопропіловий спирт (ІПС), ацетон очищували згідно відомих методик [13, 14].

Елементний аналіз на реній проводили спектрофотометричним способом, на хлор – гравіметричним способом згідно стандартних методик [15,16].

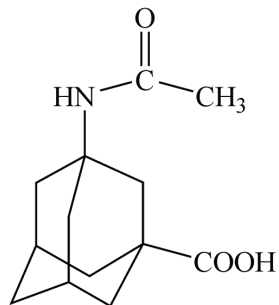


Рис. 1. Графічна формула 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбонової кислоти

Електронні спектри поглинання у діапазоні 25000–10000 см^{-1} реєстрували на спектрофотометрі СФ-46. ІЧ-спектри знімали у діапазоні 4000–400 см^{-1} в таблетках KBr на Фур'є-спектрометрі ФСМ 1201.

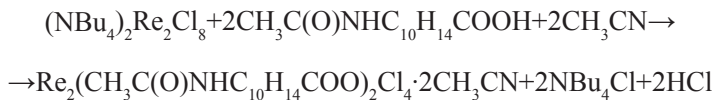
Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erday в інтервалі температур 15–700 $^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю підйому температури 5град/хв.

Для проведення досліджень як розчинник був обраний ацетонітрил, у якому добре розчиняється $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ та при нагріванні – 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбонова кислота. До того ж, ацетонітрил є електронодонорною речовиною [17] та здатен займати аксіальні положення кластеру Re_2^{6+} [18].

Результати дослідження та їх обговорення

Дослідження взаємодії $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ з 3-ацетиламіно-1-адамантанкарбоною кислотою дозволило оптимізувати умови проведення реакції: 0,1 г $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (0,0871 ммоль) та 0,1039 г $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COOH}$ (0,4383 ммоль) розчиняли в 50 мл ацетонітрилу, отриманий реакційний розчин нагрівали в інертному середовищі протягом 20 год до зміни забарвлення із зеленого на синій. Після цього, реакційний розчин охолоджували до кімнатної температури, випаровували розчинник і отриманий твердий осад перекристалізовували спочатку в ізопропіловому спирті, а потім в охолоджену ацетонітрилі для видалення надлишкової кислоти. Отримано речовину синього кольору масою 0,0722 г, вихід якої склав 78%.

Описані перетворення можна представити рівнянням:



У видимій області ЕСП ацетонітрильного розчину одержаної комплексної сполуки присутній лише один максимум поглинання при 16638 см^{-1} (рис. 2), його розташування та інтенсивність відповідає $\delta \rightarrow \delta^*$ -електронному переходу почверного зв'язку метал-метал для тетрахлориди- μ -карбоксилатів диренію(III) цис-конфігурації [3,18,17]. Таке припущення підтверджується також літературними даними про ЕСП сполук аналогічного структурного типу, будову яких для ацетатних, ізобутиратних та півалатних похідних було доведено за допомогою прямого рентгеноструктурного аналізу [20–22].

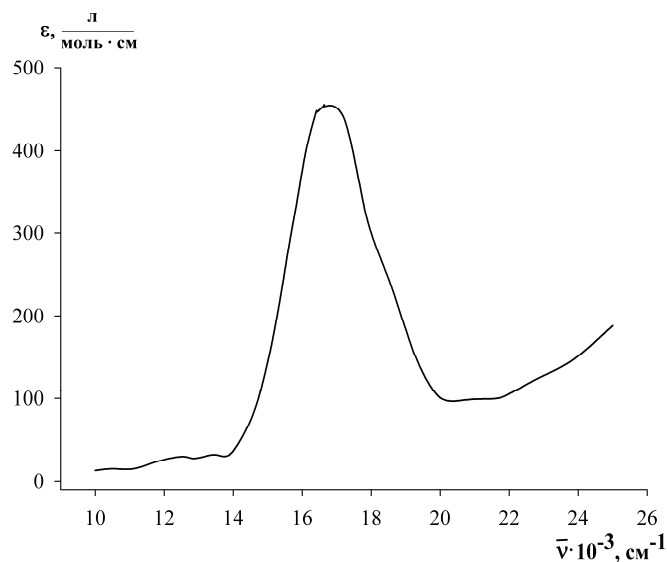


Рис. 2. ЕСП розчину цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в ацетонітрилі ($c = 4,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

В ІЧ-спектрі одержаної речовини (рис. 3) присутня лише одна інтенсивна смуга в області $1420\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентному коливанню $\nu_s(\text{CO})$ координованої карбоксильної групи і свідчить про місткову координацію цієї групи до кластеру Re_2^{6+} [17].

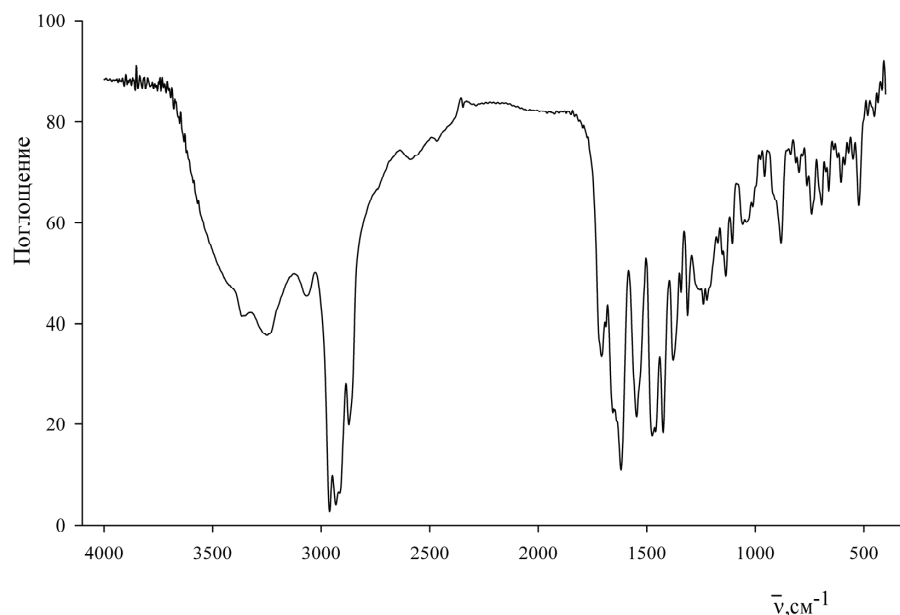


Рис. 3. ІЧ-спектр цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в KBr

У спектрі також присутні інші характеристичні смуги коливання: вузька, інтенсивна – при 1710 см^{-1} , яка відповідає коливанню $\nu(\text{CO})$ некоординованої карбонільної групи, в області 3300 см^{-1} – $\nu(\text{N-H})$ [23], інші коливання відносяться до коливань адамантанового ядра ($\nu(\text{C-C})$, $\omega(\text{CH}_2)$ (1314 см^{-1}), $\nu(\text{C-H})$ в CH_2 -групах (2871 см^{-1}), $\delta(\text{CCC})$ (529 см^{-1}) [24].

Склад одержаної сполуки підтверджений за допомогою елементного аналізу: знайдено, %: Re – 34,65; Cl – 13,09. Розраховано для $\text{cis-Re}_2(\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, %: Re – 34,83; Cl – 13,30.

На підставі даних елементного аналізу, ЕСП та ІЧ-спектроскопії для отриманої сполуки $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ можна запропонувати наступну графічну формулу (рис.4):

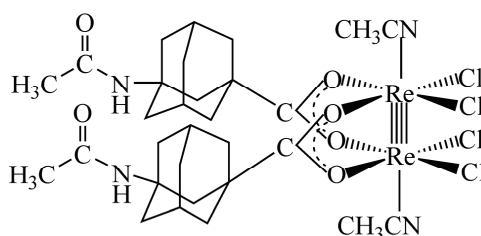


Рис.4. Графічна формула $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Для cis -ацетіламіноадамантілкарбоксилату диренію(III) також можлива заміна аксіальнозв'язаного ацетонітрилу на більш електронодонорний за шкалою Гутмана [17] ліганд. За даними ЕСП (рис.5), при додаванні до розчину $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ декількох крапель ДМСО за кімнатної температури протягом 24 годин спостерігається поступове збільшення інтенсивності максимуму поглинання зі збереженням його розташування.

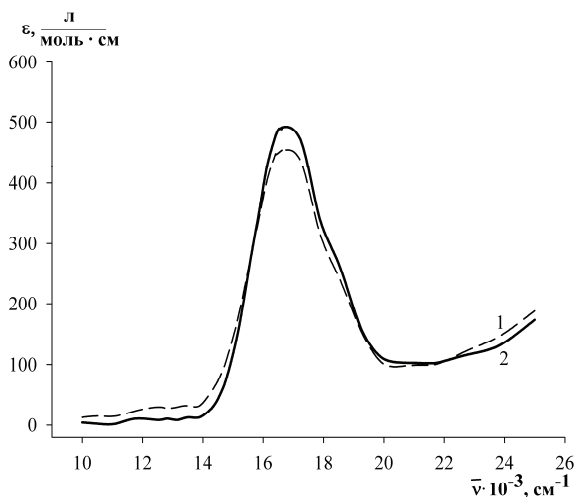


Рис. 5. ЕСП розчину $\text{cis-Re}_2(\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}$ в ацетонітрилі ($C_m^0 = 4,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 – L- CH_3CN ; 2 – L-ДМСО

Як відомо з літератури [25], така зміна спектральної картини свідчить про заміну аксiального ліганду на більш електронодонорний (в даному випадку ДМСО) зі збереженням екваторіальних лігандів кластерного комплексоутворюючого фрагмента Re_2^{6+} . Описані перетворення можуть бути представлені наступною схемою (рис.6):

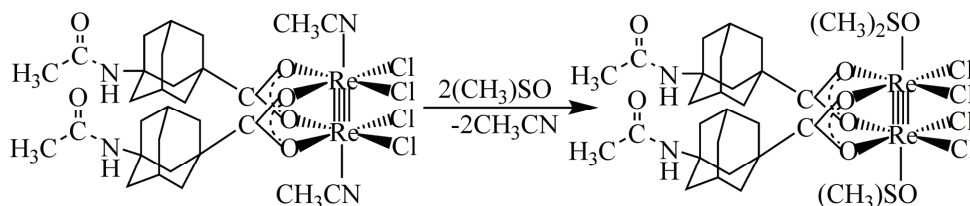


Рис. 6. Схема заміщення аксiального ліганду для цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Для підтвердження подібного висновку був проведений елементний аналіз утвореної сполуки: знайдено, %: Re – 32,49; Cl – 12,36. Розраховано для цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, %: Re – 32,57; Cl – 12,43.

Проведено дослідження термічної поведінки цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (рис. 7).

Як видно з дериватограми (рис.7) при температурі 220°C починається розкладання зразка, яке відбувається у декілька етапів і на дериватограмі спостерігається низка ефектів з безперервним зменшенням маси під час усього процесу. Твердий залишок після термічного розкладу синтезованого комплексу склав 33,5% у порівнянні з вихідним зразком. Теоретично, виходячи з молярних мас, масова доля двох атомів металічного ренію складає 34,3% по відношенню до цільового продукту, що дозволяє зробити висновок про те, що в залишку міститься лише металічний реній. Такий висновок підтверджується даними елементного аналізу про наявність 97,9% ренію в отриманому після розкладання твердому залишку.

Таким чином, згідно розробленої нами методики була синтезована комплексна сполука диренію(III) з 3-ацетіламіноадамнтанкарбоною кислотою цис-конфігурації. Будова та склад отриманого комплексу доведено за допомогою ІЧ-, ЕСП-спектроскопії, термогравіметрії, елементного аналізу.

Література

1. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dihlorotetra μ -Isobutyratodirhenium (III): Enhancement of Cisplatin Action and RBC-stabilizing Properties // *Anticancer Research*. – 2007. – V.27. – P. 2487-2492.
2. Shtemenko N. I., Berzenina O. V., Yegorova D. E., Shtemenko A. V. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity // *Chemistry and biodiversity*. – 2008. – 5. – P. 1660-1667.
3. Cotton F. A., Murillo C. A., Walton R. A. Multiple Bonds between Metal Atoms. – New York: Springer Science, 2005. – 818 p.
4. Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich. M. Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds // *Metal ions in biology and medicine*. – 2008. – V.10. – P.229-234
5. Штеменко Н.И., Пирожкова-Паталах И.В., Штеменко А.В., Голиченко А.А. Изучение влияния комплексов рения с органическими лигандами на кислотно-резистентность эритроцитов человека // *Укр. биохим.журнал*. – 2000. – Т.72, № 3. – С. 77–81.

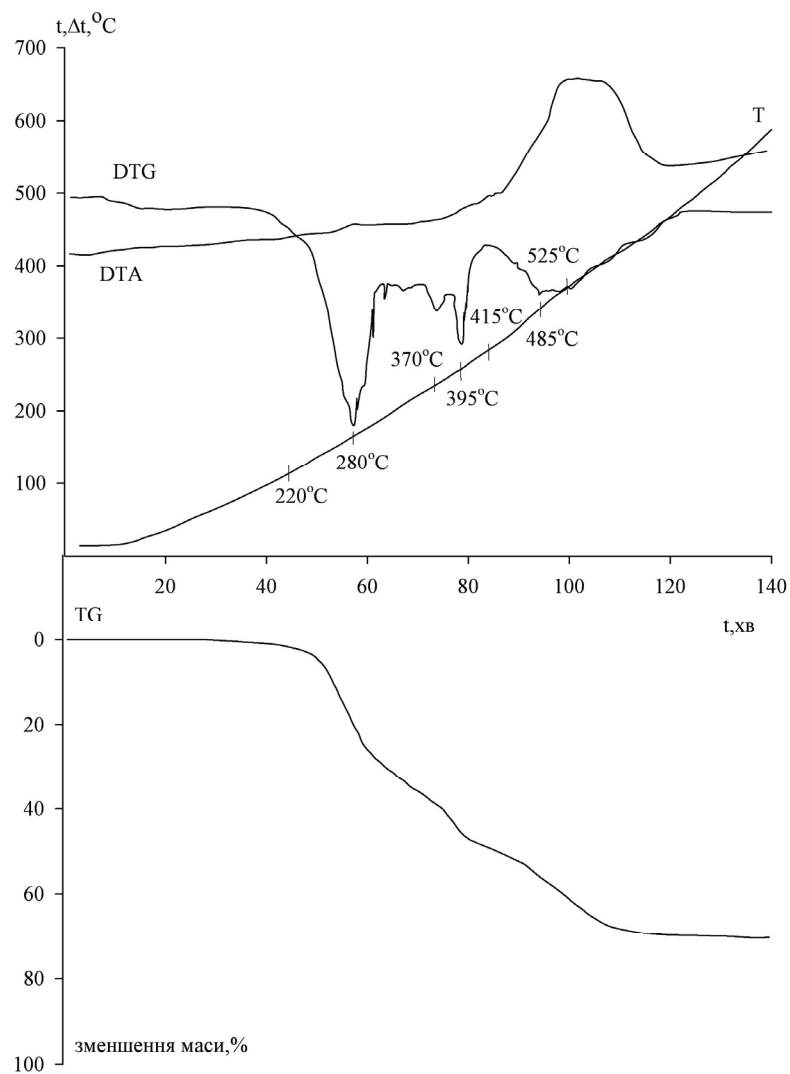


Рис. 7. Дериватограма $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_{14}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

6. Олійник С. А., Штеменко Н. І., Горчакова Н. О., Штеменко О. В. Токсикологія сполук ренію: погляд на проблему // Современные проблемы токсикологии. – 2001. – №1. – С.11-15.
7. Даниленко Г.И. Вотяков В.И., Андреева О.Т., Шашихина М.Н. и др. Синтез и биологическая активность производных адамантана V. Вирусингибирующее действие ариламидаадамантанкарбоновых кислот // Хим. фарм. журн. – 1976. – №7. – С.60-62.
8. Фридман А.Л., Моисеева И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В. Синтез и физиологическая активность некоторых адамантанкарбоновых кислот и их производных // Хим.-фарм. журнал. – 1974. – №7. – С.6-8.
9. Ковтун В.Ю., Плехотник В.М. Использование адамантанкарбоновых кислот для модификации лекарственных средств и биологически активных веществ (обзор) // Хим.-фармацевт. журн. – 1987. – Т.28, № 8. – С.931-940.
10. Штеменко О. В., Бовыкин Б. О., Кожура О. В. Синтез біядерних кластерів ренію(III) з амінокислотами // Укр. хим. жур. – 1997. – Т.63, №11. – С.35-38.
11. Багрий Е.И. Адамантаны : получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
12. Спасов А.А., Хамидова Т.В., Бугаева Л.И., Морозов И.С. Фармакологические и токсикологические свойства производных адамантана (обзор) // Хим.-фарм. журн. – 2000. – Т.43, №1. – С.3-9.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
14. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с.
15. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
16. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу / Ред. и перевод Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1966. – 1111 с.
17. Мисаилова Т. В., Котельникова А. С., Голованева И. Ф., Евстафьева О. Н., Лебедев В. Г. Взаимодействие дигидрата тетрахлордиациетатодирения с донорными основаниями // Журн. неорг. химии. – 1981. – Т. 26., Вып.3. – С.634-642.
18. Штеменко А.В., Котельникова А.С., Бовыкин Б.А., Голованева И.Ф. Синтез и свойства биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т.31, № 2. – С.399-405.
19. Shtemenko A. V., Bovykin B. A. Chemistry of binuclear Rhenium Clusters // Rhenium and Rhenium Alloys. – Pensilvania: TMS publication, 1997. – P.189-197.
20. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. Структура кристаллов соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$ // Координ. химия. – 1979. – Т.5, № 4. – С.598-600.
21. Мельник С.Г., Филинчук Я.Е., Штеменко А.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{N,N-диметилацетамид})_2]$ // Координ. химия. – 2004, № 11. – С.786-791.
22. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Кузнецов В.Г. Кристаллическая структура $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO}(\text{H}))_2(\text{H}_2\text{O})_2$ с димерным строением комплекса // Журн. струк. химии. – 1970. – Т.11, № 2. – С.313-317.
23. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 440 с.
24. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
25. Козьмин П.А., Суражская М.Д. Кристаллохимия соединений рения со связями металл-металл // Координ. химия. – 1980. – Т.6, № 5. – С.643-694.

Стаття надійшла до редакції 02.09.12

Е. В. Величко, А. А. Голиченко, С. І. Нейковский, А. В. Штеменко
ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
кафедра неорганической химии,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина

СИНТЕЗ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТА ДИРЕНИЯ(III) С 3-АЦЕТИЛАМИНО-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Резюме

Разработана методика синтеза цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения(III) с 3-ацетиламино-1-адамантанкарбоновой кислотой, исследованы спектральные и термические свойства полученного соединения. Методами элементного анализа, ЭСП- и ИК-спектроскопии, а также термогравиметрии подтверждены состав и строение комплексного соединения.

Ключевые слова: рений, комплексные соединения, адамантанкарбоновая кислота, четверная связь.

E. V. Velichko, A. A. Golichenko, S. I. Neykovsky, A. V. Shtemenko
Ukrainian State University of Chemical Technology
Department of Inorganic Chemistry
Gagarin Av. 8, Dnipropetrovs'k 49005, Ukraine

THE SYNTHESIS OF CIS-TETRACHLORODI- μ -CARBOXYLATE OF DIRHENIUM(III) WITH 3-ACETILAMINO-1- ADAMANTANECARBOXYLIC ACID

Summary

The method of synthesis of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with 3-acetilamino-1-adamantanecarboxylic acid is elaborated and studied the spectral and thermic properties of the substance. By elemental analysis, EAS and IR spectroscopy and thermogravimetric analysis confirmed the composition and structure of the resulting complex compound.

Key words: rhenium, complex, adamantanecarboxylic acid, quadruple bond.

УДК 541.49+541.64

**И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко¹, А. Г. Песарогло²,
А. Ф. Пожарицкий²**¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский государственный аграрный университет, кафедра ботаники, экологии и
химии, ул. Канатная, 99, Одесса. 65039

ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИСЦИТРАТОГЕРМАНАТНЫХ КИСЛОТ

В статье обобщены данные, в основном полученные авторами в результате исследований, выполненных на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова с участием аспирантов и студентов. Рассмотрены реакционная способность существующей в водном растворе бисцитратогерманатной кислоты и структура выделенных на ее основе координационных соединений с экзo-лигандами и с ионами s-, d-металлов. Показана возможность выделения бисцитратогидроксигерманатной кислоты в кристаллическом виде путем замены водной среды на уксуснокислую. Обращено внимание на перспективность рассмотренных соединений в плане создания на их основе терапевтически активных веществ.

Ключевые слова: диоксид германия, тетрахлорид германия, лимонная кислота, координационные соединения, биологическая активность.

Первоначально германий привлек внимание исследователей благодаря присутствию его в травах, женьшене, чесноке, алоэ, широко используемых в тибетской медицине. В 1950-е годы доктор К. Асаи (Япония) обнаружил германий в живых организмах, а затем установил, что органические соединения германия, содержащие связь германий-углерод, положительно влияют на организм человека, обеспечивают перенос кислорода в тканях организма, повышают иммунитет, проявляют противоопухолевую активность. По его теории в крови человека соединения германия ведут себя аналогично гемоглобину, участвуют в процессе переноса кислорода в тканях организма, предупреждая развитие кислородной недостаточности (гипоксии) на тканевом уровне.

По мнению многих ученых германий является жизненно необходимым (эссенциальным) микроэлементом. Норма его потребления в органической форме – не менее 0,5 мг в сутки, между тем, с пищевыми продуктами человек получает в сотни раз меньше. Дефицит германия в организме приводит к состоянию гипоксии (кислородной недостаточности), вследствие чего нарушается работа всех органов и систем. Основные проявления дефицита германия: синдром хронической усталости, снижение физической и умственной работоспособности, гиповитаминоз, хроническая и частая заболеваемость, повышенный риск развития ишемической болезни сердца, инсультов, остеопороза, вирусных заболеваний и пролиферативных процессов.

В результате опытов было установлено, что германий не только предотвращает развитие кровяной гипоксии, возникающей при уменьшении количества гемоглобина, и развивающейся при кровопотерях, отравлении окисью углерода, при радиационных воздействиях, а и способствует индукции гамма-интерферона,

основными направлениями действия которого является антивирусная и противоопухолевая защита, иммуномодулирующие и радиозащитные функции лимфатической системы [1, 2]. Единственный способ восполнить германиевый дефицит в организме – это дополнительный его прием в виде биодобавки или лекарственного средства.

Однако, по мере расширения и углубления исследований действия биологически активных добавок, содержащих органический германий, было обнаружено, что они проявляют нефро-, нейро- и легочную токсичность. Это было объяснено недостаточной чистотой полученных средств, из-за загрязнения исходными реактивами [3, 4].

Известно, что введение в организм биометаллов в виде координационных соединений (экзогенных комплексов), то есть в форме, наиболее приближенной к той, в которой металлы находятся в биологических системах, может приводить к выполнению этими соединениями функций, присущих биокоординационным соединениям естественного происхождения (эндогенных комплексов). Поэтому такие экзогенные комплексы металлов всегда менее токсичны, чем их неорганические и органические соединения. Установлено, что введение координационных соединений биометаллов позволяет достаточно эффективно регулировать их концентрацию в органах в необходимой организму форме, транспортировать лекарственное средство к очагам болезни, устранять токсическое действие катионов металлов и других веществ.

В связи с этим возникла идея использовать при создании лекарственных препаратов, содержащих германий, вместо органических *его координационные соединения с биологически активными органическими лигандами – естественными метаболитами человеческого организма.*

К ним относится лимонная (α -гидрокситрикарбоновая) кислота, непосредственный участник цикла трикарбоновых кислот – процесса, который состоит из последовательных реакций с участием специфических ферментов, обеспечивающих в живом организме окисление основных промежуточных продуктов расщепления питательных веществ.

Доказано также, что лимонная и некоторые другие органические кислоты снижают риск синтеза в организме канцерогенных нитрозаминов, а значит и риск развития онкологической патологии. Она очищает организм от вредных отравляющих веществ, выводит соли, шлаки, улучшает деятельность органов пищеварения, повышает остроту зрения, улучшает сжигание углеводов в анаэробных условиях, обладает противоопухолевым свойством, снижает повышенную кислотность желудочного сока, увеличивает выведение токсинов через кожу, повышает иммунитет, способствует увеличению содержания кальция в организме, нормализует деятельность психо-, нейро-, эндокринной и иммунной систем. Лимонная кислота и ее соли используются в медицине для улучшения энергетического обмена.

Помимо важной физиологической роли в живом организме лимонная кислота вызывает значительный интерес с точки зрения структурных особенностей [5] как потенциально четырехдентатный лиганд. В растворе в зависимости от pH она существует в различных формах. На ее основе получено большое число координационных соединений с различными биометаллами [6 -12].

Первые публикации, посвященные исследованию комплексообразования лимонной кислоты с GeO_2 , появились в 30-х годах прошлого столетия. Позднее было установлено, что в системе GeO_2 – лимонная кислота – вода образуется комплексная

цитратогерманатная кислота, более сильная, чем исходная. Однако, при этом оставались не выясненными вопросы, касающиеся областей существования в растворе отдельных форм данного комплекса в зависимости от pH и концентрации лимонной кислоты. Не ясно было, какие функциональные группы последней участвуют в связывании с германием (IV), происходит ли при этом отщепление протонов и конденсация молекул воды.

Применение надежной индикаторной системы с салицилфлуороном в роли конкурирующего лиганда [13] позволило спектрофотометрически установить, что в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ с лимонной кислотой образуются комплексы состава Ge : лиганд = 1:1 и 1:2 соответственно, то есть комплексобразование протекает ступенчато.

Для бисцитратогерманатной кислоты были определены константы кислотной ионизации ($K_1 = 2.4 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 1.9 \cdot 10^{-4}$), которые были использованы для расчета константы образования ($K_y = 1,09 \cdot 10^2$) рассматриваемого комплекса в условиях конкурирующей реакции с салицилфлуороном ($C_{\text{общ. Ge}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\mu = 0.1$, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1-2$). Константа устойчивости такого же порядка была получена и в результате ее экстракционного распределения с введением вторичного лиганда (8-оксихинолина).

Таким образом, факт существования довольно устойчивой в водном растворе бисцитратогерманатной кислоты был достоверно доказан [13], но из-за высокой растворимости в воде возникла проблема её выделения в твердом виде.

Для формирования кристаллической структуры соединений такого типа впервые на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова был применен метод введения внешнесферной органической азотсодержащей молекулы, способной связываться с бисцитратогерманатной кислотой в протонированной форме. В качестве таких лигандов были выбраны никотиновая кислота (Nic) и никотинамид (Nad), гидразид изоникотиновой кислоты (Ind) [14], дифенилгуанидин (Dphg) [15], цитозин (Ctz), пирацетам (Pam), диантипирилметан (Dam).

Эти комплексы на основе лимонной кислоты представляют собой однотипные соединения, с одинаковым молярным соотношением исходных компонентов Ge : лимонная кислота : лиганд = 1:2:2: ($\text{HNic}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HInd})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$, $\text{HCtz}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{HPam})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$, $(\text{HDam})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для определения их строения в качестве модели использованы бисцитратогерманатные комплексы с никотиновой кислотой ($\text{HNic}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дифенилгуанидином ($(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$), для которых был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА). Структурными единицами кристалла комплекса $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ являются комплексные анионы $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (рис. 1), катионы никотиновой кислоты HNic^+ и кристаллизационные молекулы воды (рис. 2) [14].

В мономерном комплексном анионе атом Ge координирован по вершинам несколько искаженного октаэдра тремя парами атомов кислорода трех сортов от двух тридентатно-хелатных лигандов: гидроксильными (O(3), O(10)), α -карбоксилатными (O(1), O(8)) и β -карбоксилатными (O(4), O(11)). Вторая – протонированная – β -ветвь CCO_2H каждого из двух лигандов в координации с атомом Ge не участвует. Происходит замыкание двух пяти- и шестичленных металлоциклов.

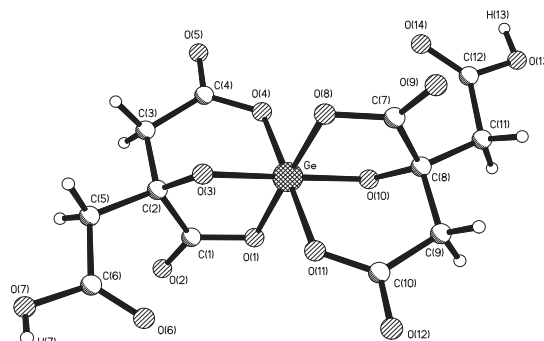


Рис. 1. Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ в структуре $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

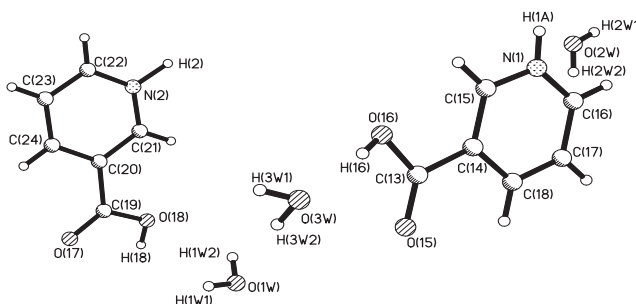


Рис. 2. Фрагмент структуры $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: два кристаллографически независимые катиона HNic^+ и три молекулы воды

При сравнении структур бисцитратогерманатов с никотиновой кислотой и дифенилгуанидином [15], установлено, что замена экзо-лиганда не приводит к существенному изменению строения комплексного аниона (рис. 3).

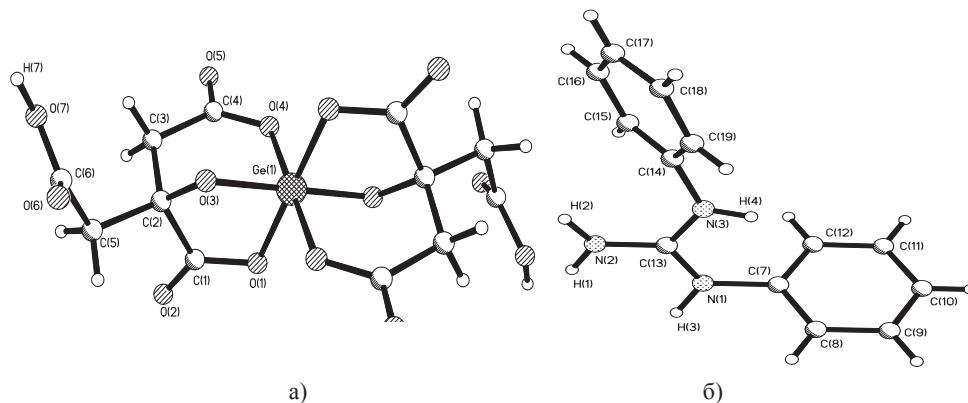


Рис. 3. Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (а) и катиона HDphg^+ (б) в структуре $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Основное различие структур состоит в расположении данного фрагмента C(5)-C(6)O(6)O(7)H(7) относительно связи C(2)-C(5). Более сильное связывание координированного лиганда с Dphg по сравнению с Nic ослабляет влияние молекул кристаллизационной воды, уменьшается их число, в структуре с Dphg они не участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей. При этом существенно меняется кристаллическая структура всего комплекса (рис. 4). Последнее очень важно для разработки концепции целенаправленного синтеза супрамолекулярных ансамблей заданного строения и функциональности.

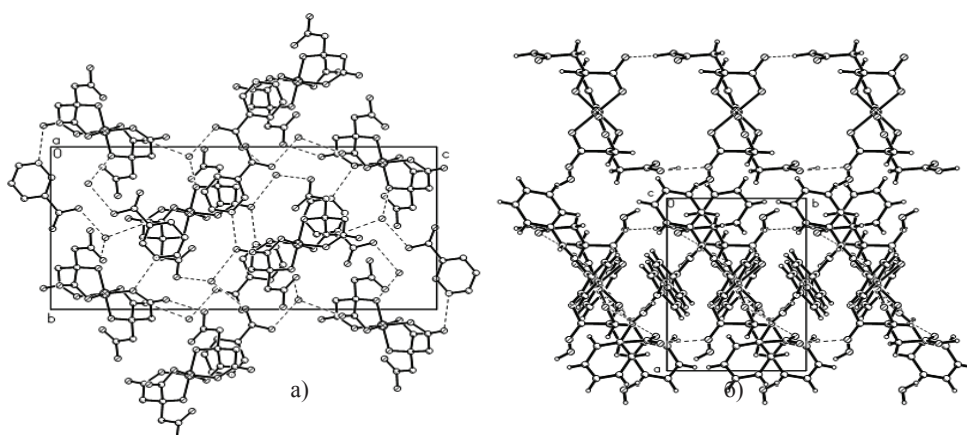
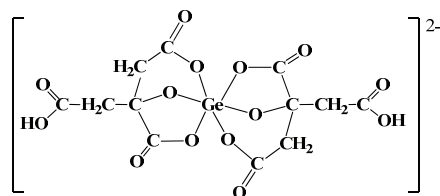


Рис. 4. Упаковка структурных элементов в кристаллах $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) и $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б)

Кислотный характер и наличие в бисцитратогерманатной кислоте $H_2[Ge(HCitrate)_2]$ свободных донорных центров, способных к образованию связей с другими металлами, определили возможность использования данного комплекса в качестве конструкционного блока для синтеза гетерометаллических координационных соединений с рядом s- и d-металлов.

Так, на основе биситратогерманатной кислоты были получены и охарактеризованы 10 координационных соединений катион-анионного типа: $M_2[Ge(HCitrate)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = K, Na$), $[M(H_2O)_6][Ge(HCitrate)_2] \cdot H_2O$ ($M = Mg, Ca, Sr$), $[M(H_2O)_6][Ge(HCitrate)_2] \cdot nH_2O$ ($M = Fe$ ($n=4$), Co , Ni ($n=2$), Cu ($n=1$), Zn ($n=3$)) [17-18].

С учетом структуры ранее полученных бис(цитрато)германатов с экзолигандами и на основании полной аналогии в составе, термической устойчивости, спектральных характеристиках был сделан вывод, что во всех перечисленных выше комплексах реализуется одинаковый комплексный анион:



Справедливость предложенной схемы строения была подтверждена в результате РСА бис(цитрато)германата железа (II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18] (рис. 5).

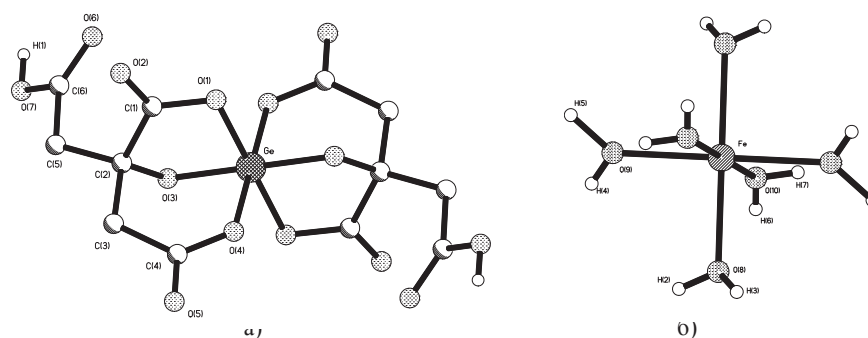


Рис. 5. Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (а) и катиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (б) в структуре $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

В отличие от указанных комплексов с барием получено соединение полимерного строения $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCitr})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [19], которое также было охарактеризовано элементным анализом, методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и РСА.

Установлено, что в структуре комплекса два кристаллографически независимых октаэдрических аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ связаны ионами Ba^{2+} в полимерную цепочку. КЧ атома Ba равно 9. Цепочки объединены между собой и с кристаллизационными молекулами воды водородными связями (рис. 6).

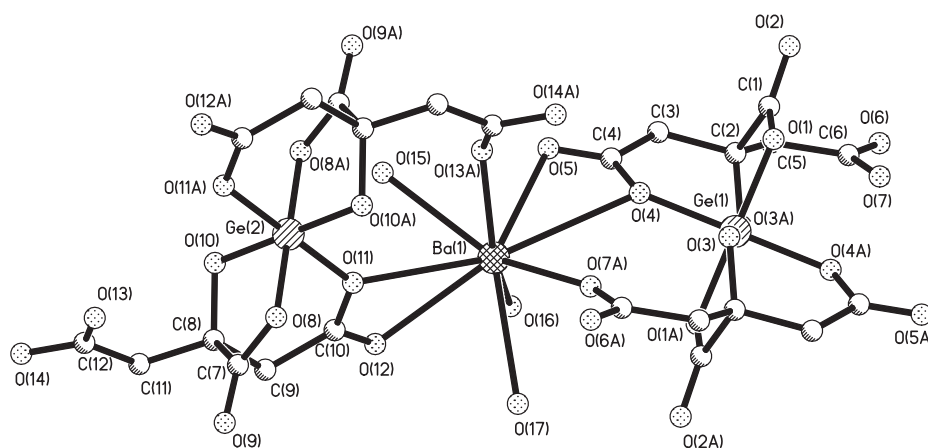


Рис. 6. Структура комплекса $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCitr})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \times 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

Итак, на основании полученных данных было доказано, что существующая в водном растворе бисцитратогерманатная кислота характеризуется высокой реакционной способностью по отношению как к экзо-лигандам, так и к ионам s-, d-металлов. Исходя из молекулярной и кристаллической структуры синтезированных разнолигандных и гетерометаллических комплексов, удалось охарактеризовать состав, пространственную организацию донорных атомов в комплексном анионе бисцитратогерманатной кислоты. По-прежнему, остался открытым вопрос о возможности её препаративного выделения. С этой целью решено было изменить стратегию синтеза указанного комплекса: заменить водный раствор уксусной кислотой и использовать в качестве комплексообразователя не GeO_2 , а GeCl_4 . В результате удалось выделить кристаллическое соединение: $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit}) (\text{H}_{2.5}\text{Cit})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20], состоящее из centrosymmetrical димерных комплексных анионов $[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{2.5}\text{Cit})(\text{OH})_2]^-$ (рис. 7а), катиона диоксония $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, молекул уксусной кислоты и воды (рис. 7б).

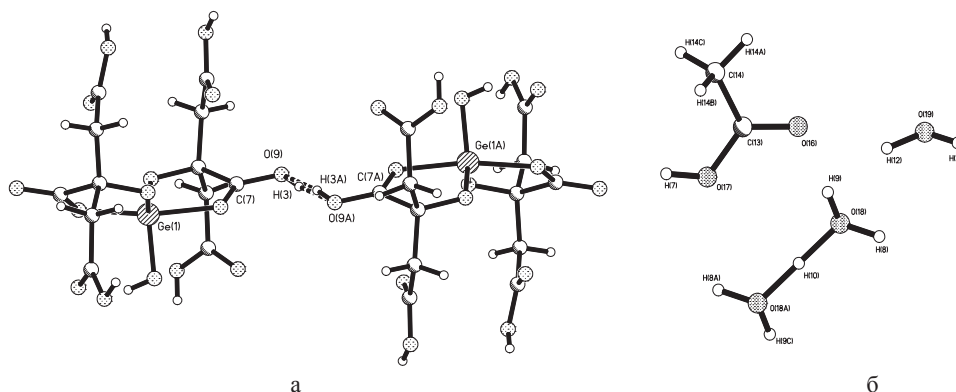
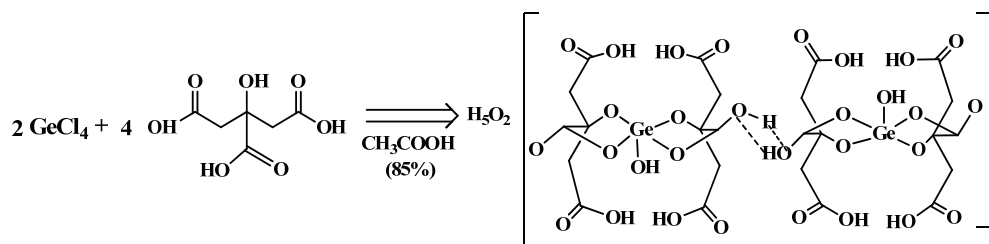


Рис. 7. Строение димерного комплексного аниона $[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{2.5}\text{Cit})(\text{OH})_2]^-$ (а) и катиона диоксония $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, молекул уксусной кислоты и воды (б)

Таким образом, реакцию комплексообразования в рассматриваемом случае можно представить следующим уравнением:



Обращает на себя внимание тот факт, что в нем, в отличие от комплексов выделенных из воды, реализуется нетривиальный для лимонной кислоты способ её координации: бидентатный моно(хелатный), а не тридентатный бис(хелатный) [18-19]. В связи с этим две боковые карбоксильные группы не участвуют в связывании

с германием, образуется, как и в воде, комплексная кислота, но не двухосновная, а четырехосновная. Координационное число германия до пяти насыщается за счёт гидроксильной группы, то есть в качестве комплексообразователя выступает гидролизованная форма GeOH^{3+} . Формируется не характерный для германия (IV) координационный полиэдр тригональная бипирамида.

Факт образования различных по составу и строению цитратогерманатных кислот указывает на перспективность дальнейшего исследования реакционной способности последней и получения на её основе новых координационных соединений с ионами s-, d- и f- металлов.

Такие соединения могут стать субстанциями для получения лекарственных препаратов нового поколения. Так, в результате доклинических испытаний острой токсичности ряда рассмотренных комплексов установлено, что они относятся к практически нетоксичным либо малотоксичным веществам. Обнаружена антимикробная активность бисцитратогерманата кобальта в отношении стафилококка, которая в 5 раз выше, чем у препаратов пенициллинового ряда, а также транквилизирующая, антидепрессивная, противосудорожная, ноотропная активности бисцитратогерманата магния.

Кроме того, показано, что комплексная бисцитратогерманатная кислота повышает биосинтез и казеинолитическую (182,1%) и эластазную (182,6%) активности фермента *Bacillus* sp. 27, а также казеинолитическую (127,6%) и гемоглобинолитическую (110,0%) активности фермента *Yarrowia lipolytica* 2061. Результаты данного исследования могут быть использованы в медицине для биосинтеза указанных протеолитических ферментов.

Литература

1. Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. – Рига.: Зинатие, 1990. – 191 с.
2. Goodman S. Organic Germanium – Powerful Healer // J. Comp. Med. – 1987. – №4. – P. 34-52.
3. <http://www.germaniumsesequioxide.com>
4. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/ds-ill.html>
5. Glusker J. P. Citrate conformation and chelation: enzymatic implications // Am. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 13. – P. 345-352.
6. Zhou Z., Deng Y., Wan H. Structural diversities of cobalt(II) coordination polymers with citric acid // American Chem. Soc. – 2005. – Vol. 5, № 3. – P. 1109-1117.
7. Zhang G., Yang G., Ma J. S. Versatile framework solids constructed from divalent transition metals and citric acid: syntheses, crystal, structures and thermal behaviors // Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 6, № 2. – P. 375-381.
8. Li W., Jin L., Zhu N., Hou X., Deng F. et. al. Structure of colloidal bismuth subcitrate (CBS) in dilute HCl: unique assembly of bismuth citrate dinuclear units ($[\text{Bi}(\text{Cit})_2\text{Bi}]^{2+}$) // Am. Chem. Soc. – 2003. – № 2. – P. 12408-12409.
9. Suerbaum S., Michetti P. Helicobacter pylori infection // New England J. of Medicine. – 2002. – P. 1175-1186.
10. O'Morain C., Borody T., Farley A. Efficacy and safety of single-triple capsules of bismuth biskalcitrate, metronidazole and tetracycline, given with omeprazole, for the eradication of Helicobacter pylori: an international multicentre study // Alimentary Pharmacology & Therapeutics. – 2003. – Vol. 17, № 3. – P. 415-420.
11. De Boer W. A. A novel therapeutic approach for Helicobacter pylori infection: the bismuth-based triple therapy monocapsule // Expert Opinion on Investigational Drugs. – 2001. – Vol. 10, № 8. – P. 1559-1566.
12. Kaliva M., Giannadaki T., Salifoglou A. A new dinuclear vanadium(V)-citrate complex from aqueous solutions. synthetic, structural, spectroscopic, and ph-dependent studies in relevance to aqueous vanadium(V)-citrate speciation // Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 41, № 15. – P. 3850-3858.
13. Пожарицкий А. Ф. Исследование комплексных соединений германия с некоторыми оксикислотами: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1974. – 129 с.

14. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э., Л. Х. Миначева и др. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, №12. – С. 2010-2017.
15. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э., Миначева Л. Х. и др. Синтез, свойства и кристаллическая структура гидрата бис(цитрато)германата дифенилгуанидиния $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 550-555.
17. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г. Получение и характеристика разнометалльных комплексов $s(\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr})$ -металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
18. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Сейфуллина И.И., Миначева Л. Х. и др. Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1247-1253.
19. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Mиначева Л. Х. et al. The Coordination Polymer Triaquabarium- μ -bis(citrato)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ // Rus. J. of Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 55, №.9. – P. 1366-1372.
20. Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Чебаненко Е.А., Марцинко Е. Э. и др. Синтез, свойства, кристаллическая и молекулярная структура димера бис(цитрато)гидроксогерманиевой (IV) кислоты $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{2.5}\text{Cit})(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 12. – С. 1974.

Стаття надійшла до редакції 08.09.12

**І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹,
О. Г. Песарогло², О. П. Пожарицький²**

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

²Одеський державний аграрний університет, кафедра ботаніки, екології та хімії,
вул. Канатна, 99, Одеса. 65039

УТВОРЕННЯ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІСЦИТРАТОГЕРМАНАТНИХ КИСЛОТ

Резюме

В статті узагальнено данні, які в основному були одержані авторами в результаті досліджень, виконаних на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова за участю аспірантів та студентів. Розглянуто реакційну здатність існуючої у водному розчині бісцитратогерманатної кислоти та структура виділених на її основі координаційних сполук з екзо-лігандами та з іонами s, d-металів. Показано можливість виділення бісцитратогерманатної кислоти у кристалічному виді шляхом заміни водного середовища на оцтовокисле. Звернуто увагу на перспективність розглянутих сполук для створення на їх основі терапевтично активних речовин.

Ключові слова: діоксид германію (IV), тетрахлорид германію (IV), лимонна кислота, координаційні сполуки, біологічна активність.

I. I. Seifullina¹, E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹, A. G. Pesaroglo²,

A. Ph. Pozharitskiy²

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

²Odessa State Agrarian University, Department of Botany, Ecology and Chemistry, Kanatnaya St., 99, Odessa, 65039

FORMATION AND REACTIONARY ABILITY OF THE BISCITRATOGERMANATIC ACID

Summary

The article summarises the data obtained by the authors from the research carried out in the laboratories of the Department of General Chemistry and Polymers, Odessa Mechnikov National University, with the assistance of students and postgraduate students. It considers the reactionary ability in the water solution of biscitratogermanatic acid and the structure of coordination compounds with exo-ligands and s-, d-metal ions singled out on its basis. The possibility is shown of singling out the crystalline form of the biscitratohydroxogermanatic acid by means of substituting the water environment for that of the acetic acid. Attention is drawn to the good potential of the considered compounds in creating therapeutically active substances on their basis.

Key words: germanium (IV) dioxide, germanium (IV) tetrachloride, citric acid, coordination compounds, biological activity.

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, А. С. Труба, С. А. Чернышева

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

РАЗЛОЖЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ

Изучена кинетика разложения микроконцентраций озона природными (базальтовый туф – П-БТ(1)*; клиноптилолит – П-Кл; трепел – П-Тр; бентонит Горбского месторождения – П-Bent(G)) и модифицированными ионами 3d-металлов сорбентами. Показано, что активность природных и модифицированных сорбентов определяется их физико-химическими свойствами. Время защитного действия для природных сорбентов убывает в ряду П-БТ(1)* > П-Кл > П-Тр > П-Bent(G); для модифицированных хлоридом марганца(II) сорбентов – в ряду $MnCl_2/П-Тр \gg MnCl_2/П-БТ(1)* > MnCl_2/П-Bent(G) > MnCl_2/П-Кл$.

Ключевые слова: озон, разложение, природные носители.

Известно, что многие вещества природного происхождения разлагают озон. Исследования по взаимодействию озона с различными твердыми поверхностями и катализаторами обобщены в работах [1,2]. Для решения задач в области санитарной очистки воздуха от газообразных токсичных веществ перспективными являются нанесенные на различные носители катализаторы.

Анализ научно-технической литературы показал, что сведения о применении природных сорбентов в качестве носителей металлокомплексных катализаторов разложения низких концентраций озона (<15 ПДК) отсутствуют.

Для оценки перспективы использования катализаторов на основе природных сорбентов для очистки воздуха от микроконцентраций озона в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека необходимо исследовать защитные свойства природных сорбентов и катализаторов на их основе.

Цель работы – оценить защитные свойства природных силикатов и металлокомплексных катализаторов на их основе в реакции разложения озона при его концентрации в газовой смеси не более 10 ПДК ($ПДК_{O_3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$).

Материалы и методики исследования

В качестве природных носителей использовали клиноптилолит, бентонит, базальтовый туф и трепел соответствующих месторождений Украины. Носители отличаются химическим и минералогическим составом, протолитическими свойствами поверхностных центров (pH_s), а также удельной поверхностью, определенной по тепловой десорбции аргона (табл. 1).

Природный носитель (П-носитель) предварительно сушили при 120-130°C до постоянной массы. Комплексы $MeX_2/П$ -носитель получали методом импрегнирования подготовленных носителей раствором, содержащим соответствующие

соли MeX_2 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}; \text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$). Рыхлые образцы сушили при 110°C в воздушной среде в течение 1,5 часов до постоянной массы.

Таблица 1

Характеристика природных сорбентов

Образец	Родовище	Химический состав, мас. %			pH_s	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ (Ar)
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3		
Клиноптилолит П-Кл	Сокирницкое (Закарпатская обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	6,45	14
Бентонит П-Bent(G)	Горбское (Закарпатская обл.) ТУ У 26.8 05792908.005: 2005	60,5	12,5	5,0	7,55	33
Базальтовый туф П-БТ(1)*	Полицкое (Ровенская обл.) $H^* = 20\text{-}30 \text{ м}$	63,6	19,6	10,5	7,65	18
Трепел П-Тр	Коноплянское (Кировоградская обл.) ТУ У 14.2-00374485-004:2005	82,1	6,8	4,5	9,80	36

H^* - глубина залегания.

Исследование кинетики разложения микроконцентраций озона природными носителями, а также комплексами $\text{MeX}_2/\text{П-носитель}$ проводили в проточной по газу термостатированной (20°C) установке, при условиях (размеры реактора, линейная скорость ОВС ($U = 3,2 \text{ см/с}$), фракционный состав образцов), когда влиянием макрокинетических факторов на скорость реакции можно пренебречь.

Результаты и их обсуждение

Из данных рис. 1 следует, что кинетика разложения озона существенно зависит от природы носителя. Так в случае бентонита конечная концентрация озона уже на первой минуте составляет $0,12 \text{ мг/м}^3$, что превышает ПДК.

Для трепела, клиноптилолита и базальтового туфа время достижения ПДК увеличивается и составляет 10, 40 и 110 минут, соответственно. Необходимо отметить, что на кинетических кривых для образцов П-Кл и П-БТ(1)* появляются начальные участки разной продолжительности, где озон на выходе не обнаруживается в течение 10 и 60 минут, соответственно. Разложение озона всеми природными сорбентами через некоторое время осуществляется в режиме близком к стационарному, когда $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$ не изменяется. При этом наибольшая степень разложения озона (77%, $C_{\text{O}_3}^{\text{K}} = 0,23 \text{ мг/м}^3$) достигается в присутствии базальтового туфа.

Известно, что разложение озона катализируют ионы 3d-металлов (Cu, Co, Mn) [3], а при закреплении их на клиноптилолите активность при $C_{\text{O}_3}^{\text{K}} = 100 \text{ мг/м}^3$ возрастает в ряду $\text{CuCl}_2 < \text{CoCl}_2 \approx \text{MnCl}_2$ [4]. Поскольку разложение озона протекает по радикально-цепному механизму, то существенным фактором, определяющим этот процесс, является соотношение $C_{\text{Me}^{2+}} / C_{\text{O}_3}$.

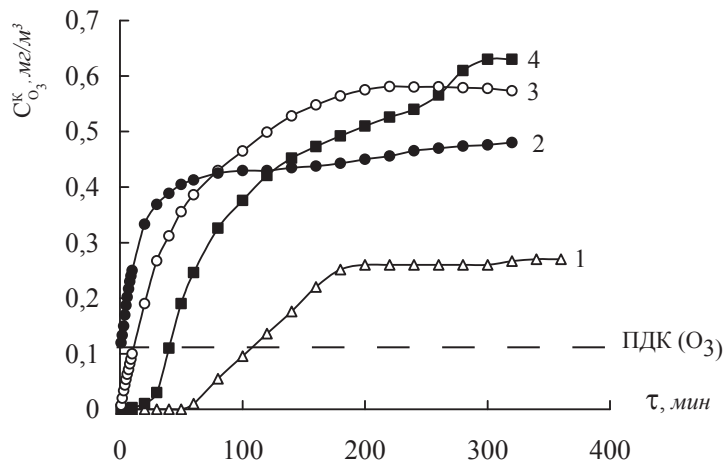


Рис. 1. Изменение конечной концентрации озона C во времени при разложении озона природными носителями:
1 – П-БТ(1)*; 2 – П-Bent(G); 3 – П-Тр; 4 – П-Кл
($C = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$).

В этой связи нами детально изучено влияние C_{MeX_2} на параметры разложения озона: τ_0 – время, в течение которого озон на выходе из реактора не обнаруживается; $\tau_{\text{ПДК}}$ – время защитного действия; C – конечная концентрация озона на момент окончания опыта; $\eta_{\text{ст}}$ – степень превращения озона в стационарном режиме реакции.

На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые разложения озона образцами $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$ при одинаковом содержании ионов металла ($C_{\text{Me(II)}} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ моль/г}$).

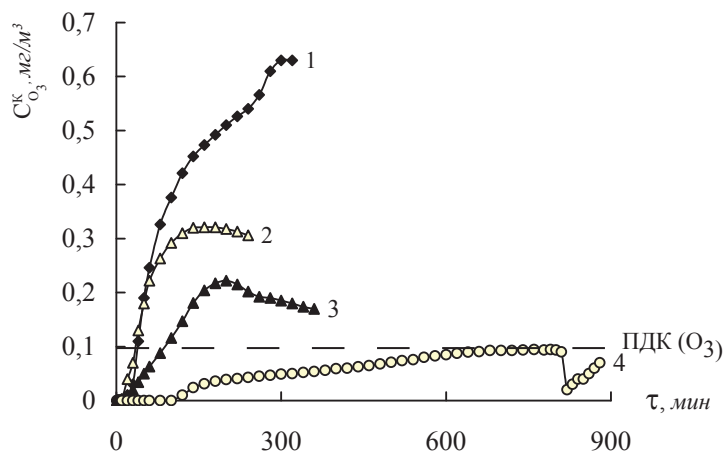


Рис.2. Изменение конечной концентрации озона C во времени при разложении озона образцами $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$: 1 – П-Кл; 2 – CoCl_2 ; 3 – $\text{Co(NO}_3)_2$; 4 – MnCl_2 .
($C = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $C = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 10 \text{ г}$)

Можно заключить, что при модифицировании клиноптилолита солями Co(II) и Mn(II) существенно снижается конечная концентрация озона, а в случае $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ в течение 800 минут не была достигнута предельно допустимая концентрация озона. Совершенно очевидно, что нитрат кобальта (II) (кривая 3) более активный, чем хлорид кобальта (II), хотя по результатам предыдущих исследований хлорид-ионы ускоряют разложение озона [5]. Очевидно, понижение активности образца $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ обусловлено влиянием анионов (Cl^- , NO_3^-) на адсорбцию Co(II) клиноптилолитом. Нами установлено, что хлорид-ионы подавляют адсорбцию Cu(II) и Co(II) клиноптилолитом [6], что приводит к блокированию активных центров носителя, а следовательно к понижению каталитической активности металлокомплексов. Установлен ряд активности образцов: $\text{П-Кл} < \text{CoCl}_2 < \text{Co(NO}_3)_2 < \text{MnCl}_2$.

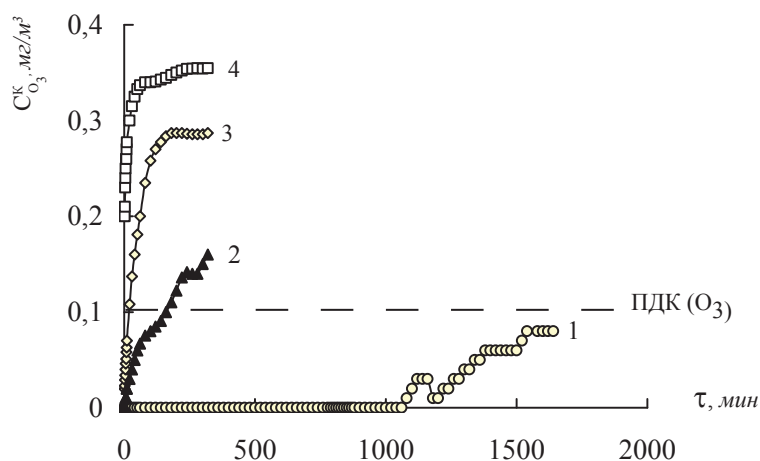


Рис.3. Изменение конечной концентрации озона C во времени при разложении озона образцами $\text{MnCl}_2/\text{П-носитель}$:
1 – П-Тр; 2 – П-БТ(1)*; 3 – П-Bent(G); 4 – П-Кл.
($C = 2,4 \cdot 10^{-4}$; моль/г; $C = 1$ мг/м³, $m_k = 2,5$ г).

В таблице 2 обобщены результаты, полученные при разложении озона образцами $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$).

Таким образом, наилучшие показатели в реакции разложения озона демонстрирует образец $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ ($C_{\text{Mn(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г). Предварительные опыты показали, что при нанесении хлорида марганца на природный трепел на протяжении более 10 часов озон на выходе не обнаруживается, что свидетельствует о существенном возрастании активности катализатора $\text{MnCl}_2/\text{П-Тр}$. Для того, чтобы установить влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенного MnCl_2 , нами в этой серии опытов была использована навеска катализатора равная 2,5 г, что соответствует времени контакта (τ' , с) 0,125 (П-Bent(G)); (П-БТ(1)*)); 0,156 (П-Кл); 0,219 (П-Тр). На рис. 3 представлены выходные кривые разложения озона образцами $\text{MnCl}_2/\text{П-носитель}$.

Таблица 2

Влияние концентрации Me(II) на показатели разложения микроконцентраций озона $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$ -катализаторами ($C_{\text{O}_3}^{\text{K}} = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_{\text{K}} = 10 \text{ г}$)

$C_{\text{Me(II)}} 10^5, \text{ моль/г}$	$\tau_0, \text{ мин}$	$\tau_{\text{пдк}}, \text{ мин}$	$C_{\text{O}_3}^{\text{K}}, \text{ мг/м}^3$	$\eta_{\text{сг}}, \%$
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$				
0,12	10	30	0,44	61
1,2	3	20	0,6	59
24	10	35	0,3	68
$\text{Co(NO}_3)_2/\text{П-Кл}$				
0,12	60	120	0,35	66
1,2	120	170	0,23	77
24	10	90	0,17	81
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$				
0,12	20	80	0,16	88
1,2	20	40	0,35	74
24	120	>800	0,08	90

Видно, что даже после 30 часов катализатор $\text{MnCl}_2/\text{П-Тр}$ обеспечивает очистку воздуха от озона ниже ПДК. Катализатор $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ(1)}^*$ при времени контакта 0,125 с в течение 150 минут обнаруживает защитные свойства. Остальные образцы менее активны и в стационарном режиме $C_{\text{O}_3}^{\text{K}} > \text{ПДК}_{\text{O}_3}$. Установлен такой ряд активности образцов: $\text{MnCl}_2/\text{П-Тр} > \text{MnCl}_2/\text{БТ(1)}^* > \text{MnCl}_2/\text{П-Bent(G)} > \text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$. Аналогичная последовательность обнаружена нами при исследовании кинетики разложения озона при $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 100 \text{ мг/м}^3$ и времени контакта ($\tau', \text{ с}$) 0,81 с (П-Тр); 0,47 с (П-Bent(G)); 0,44 с (П-Кл). Таким образом, полученная закономерность определяется физико-химическими свойствами носителей – трепел обладает более простой структурой, имеет большие значения удельной поверхности (по аргону) и равновесного pH суспензии (pH_s).

Литература

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с.
2. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т.6, вип.7-8. – С.13-22.

3. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металло-комплексными соединениями // Изв.вузов. Химия и хим. технология. –1999. – Т.42, вып.4. – С.3-18.
4. Ракитська Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Труба А.С., Китайська В.В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісник Льв. Нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – вип. 51. – С. 135-140.
5. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизированный Cu(II)-SiO₂-катализатор разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42, вып.1. – С. 46-49.
6. Ракитська Т. Л., Раскола Л. А., Кіосе Т. О., Захарія О. М., Китайська В.В. Адсорбція іонів 3d-металів природним та кислотно-модифікованим кліноптилолітом// Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, – вип 3. – С. 85-90.

Стаття надійшла до редакції 03.09.12

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, А. С. Труба, С. О. Чернышева

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

РОЗКЛАД МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ ОЗОНУ ПРИРОДНИМИ І МОДИФІКОВАНИМИ ІОНАМИ 3d-МЕТАЛІВ СОРБЕНТАМИ

Резюме

Вивчено кінетику розкладу мікроконцентрацій озону природними і модифікованими іонами 3d-металів сорбентами. Показано, що активність природних (базальтовий туф – П-БТ(1)*; кліноптилоліт – П-Кл; трепел – П-Тр; бентоніт Горбського родовища – П-Bent(G)) і модифікованих сорбентів визначається їх фізико-хімічними властивостями. Час захисної дії для природних сорбентів убавляє в ряду П-БТ(1)* > П-Кл > П-Тр > П-Bent(G); для модифікованих хлоридом мангану(II) сорбентів – в ряду MnCl₂/П-Тр >> MnCl₂/П-БТ(1)* > MnCl₂/П-Bent(G) > MnCl₂/П-Кл.

Ключові слова: озон, розклад, природні носії.

T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola, A. S. Truba, S. A. Chernysheva

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

DECOMPOSITION OF OZONE MICROCONCENTRATIONS BY NATURAL AND METAL MODIFIED SORBENTS

Summary

The kinetics of decomposition of ozone microconcentrations by natural and 3d metal modified sorbents has been studied. The activity of the natural and modified sorbents has been found to be determined by their physicochemical properties. In the case of natural sorbents, their protection time decreases in the following sequence: N-BT(1)* > N-CLI > N-Tr > N-Bent(G), whereas, for the sorbents modified with manganese(II) chloride, the sequence is MnCl₂/N-Tr >> MnCl₂/N-BT(1)* > MnCl₂/N-Bent(G) > MnCl₂/N-CLI.

Key words: ozone, decomposition, natural sorbents.

УДК: 543.4:535.6

A. N. Chebotaryov, D. V. Snigur, K. V. Bevziuk, S. V. Kachan, O. S. Chernyi

Odessa I.I.Mechnikov National University,

Department of analytical chemistry,

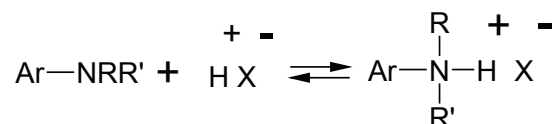
Dvoryanskaya str. 2, 65082, Odessa, alexch@ukr.net

THE ELECTRON DONATING PROPERTIES
OF NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN MIXED MEDIA

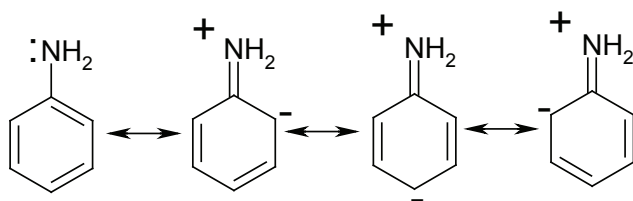
The thermodynamic ionization constants of aniline, pyridine and octylamine in water-dimethylformamide and water-dioxane media were determined by potentiometric titration method. Mathematical models that adequately describe the change of the nitrogen-containing organic bases pK were constructed by varying characteristics of chemical systems.

Key words: nitrogen-containing organic bases, ionization constants, mathematical modeling.

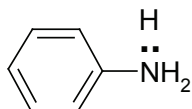
The nitrogen-containing organic bases (**NOB**) have pronounced electron donating properties, manifested in their basic nature. The basic properties of NOB are caused by the existence of nitrogen atom lone electron pair. Aliphatic amines are strong bases that easily attach a proton. Aromatic amines are weaker bases, than the aliphatic. Proton is connecting to the nitrogen atom:



Nitrogen atom in aniline is attached to sp^2 - hybridized carbon atom, however, what is more important is that its lone electron pair can interact with delocalized π -orbitals of aromatic rings.

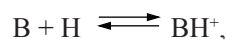


Any such interaction in anilinium-cation that was produced by protonation of aniline is prohibited, if it's leading to stabilization, because e-pair on nitrogen atom ceases to be free:



As a result an aniline molecule is more stable than anilinium-cation. Because of this, protonating isn't "profitable" for aniline energetically. In the case of heteroaromatic NOB, e.g. pyridine, nitrogen atom is in sp^2 - hybridized state and gives one electron to the system of 6π -electrons and at the same time a lone pair of electrons remains in the nitrogen atom (located on sp^2 - hybridized orbital), so that pyridine is base. Its basicity is lower than the basicity of aliphatic amines. That low basicity is typical for the bases where nitrogen atom is connected by multiple connections. This is explained by the fact that nitrogen atom lone electron pair is located on the orbital increasingly approaching in nature to the s-orbital, as the multiplicity of relations in it. This electron pair moves closer to the nucleus of nitrogen atom, in consequence of which it becomes less available for making connection with proton, and that leads to a basicity decrease in connection.

According to the Brønsted-Lowry theory of protolytic equilibrium in solutions NOB can be described by the following scheme:



and can be described the corresponding ionization constant (**pK**). The pK values are defined only in the aqueous or non-aqueous solvents for many amines. The study of NOB electron donating abilities changes in mixed media of different nature is especially interesting, because it is necessary to operate their pK values in a wide range of temperatures and organic solvents content, that are affecting their power figures, to create simple differentiated methods for NOB determination. The acquisition of required experimental data is difficult because of e.g. measurements at the level of devices uncertainty, which leads to the questionable reliability of the obtained results. In these cases, the actual problem is the creating of mathematical models [1] describing the protolytic properties changes of researched nitrogen-containing toxicants by varying the composition and characteristics of the solution [2, 3].

We have chosen the representatives of the different NOB classes: aniline (**AN**), pyridine (**Py**) and octylamine (**OA**) as objects of study, because of their heavy tonnage production, widespread use in various industries. The main aim of this work was the protolytic properties study of NOB data in mixed media, as well as the identification of existing mathematical regularities.

Materials and methods

Previously all NOB were distilled under vacuum, the purity of obtained fractions was controlled by the refraction index. The series of 0,1M water-organic NOB solutions with the content of dioxane (DO) or dimethylformamide (DMF) 10, 20, 40, 50, 70 vol.% were preparing for pK determination in mixed solvents. All the measurements were carried out in isothermal conditions and the range of temperatures of $20 \div 40^\circ\text{C}$ degrees, every 5°C degrees. Ionometer И-130 and electrode pair (glass electrode ЭСЛ-43-07 and silver chloride reference electrode ЭБЛ-1М3), previously was calibrated with standard buffer solutions. We introduced NOB solution (20ml 0,01M) in the dry glass, let down the electrodes and titrated by 0,1M chloride acid solution of 0,1 ml doses, and near the point of equivalence of 0,05ml. The given temperature was maintained with accuracy of $\pm 0,1^\circ\text{C}$ degrees by thermostat UTU-4. The equilibrium was established after titrant adding, and then we were taking readings and continuing titration until the establishment of permanent pH values. The pK values were determined according to Albert and Sergeant [4].

The dielectric permittivity of studied water-organic solutions was calculated according to Silberstein equation at the corresponding temperature (table 1):

$$\epsilon' = \frac{V}{100} \epsilon_1 + \frac{100 - V}{100} \epsilon_2,$$

where ϵ' - dielectric permittivity of the solution, V and ϵ_1 - the volume and dielectric permittivity of the organic solvent, $100 - V$ and ϵ_2 - volume and dielectric permittivity of water.

Table 1

Dielectric permittivity of water-dimethylformamide and water-dioxane solutions

The c-n. of org. solv., %	Dielectric permittivity									
	H ₂ O-DMF					H ₂ O-DO				
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
10	76,93	74,18	72,51	70,94	69,24	72,38	70,74	69,14	67,67	66,05
20	71,67	70,01	68,43	66,96	65,40	64,59	63,14	61,70	60,39	58,94
40	63,17	61,68	60,29	58,98	57,65	49,02	47,92	46,82	45,85	44,73
50	58,92	57,53	56,37	55,00	53,78	41,24	40,32	39,39	38,57	37,63
70	50,41	49,19	48,08	47,02	46,03	25,60	25,11	24,51	24,02	23,41

The amendment was introduced that taking into account the composition of water-organic systems, because of different scales of acidity for aqueous and non-aqueous solutions [5]. All used reagents had qualifications not lower than «for analysis». The received results were treated by methods of mathematical statistics.

Results and discussion

As a result of our research work we investigated the acid-basic NOB properties in the water-dimethylformamide (H₂O-DMF) and water-dioxane (H₂O-DO) solutions by varying the content of organic solvent and the temperature of the system and determined the pK values (table 2).

It was showed that the changes of acid-basic properties of studied NOB are described by the equations of the surface of the first order on the basis of the data (table 3) using mathematical modeling methods.

The obtained mathematical models are characterized by the small value of the relative error, on average not exceeding 3,63%, and this allows us to conclude that they adequately describe changes in acid-base properties of studied NOB by varying the temperature and composition of the system.

Table 2

The ionization constants of nitrogen-containing organic bases in mixed media

The c-n. of org. solv., %	pK									
	H ₂ O-DMF					H ₂ O-DO				
	20°	25°	30°	35°	40°	20°	25°	30°	35°	40°
Aniline										
10	3,51±0,03	3,55±0,07	3,59±0,05	3,66±0,03	3,71±0,06	3,61±0,02	3,67±0,01	3,70±0,01	3,76±0,04	3,78±0,03
20	3,37±0,02	3,40±0,04	3,47±0,01	3,52±0,02	3,57±0,06	3,53±0,02	3,59±0,03	3,67±0,03	3,72±0,05	3,76±0,03
40	3,27±0,01	3,33±0,04	3,37±0,03	3,43±0,02	3,45±0,03	3,26±0,03	3,30±0,06	3,35±0,04	3,39±0,02	3,43±0,03
50	3,19±0,02	3,21±0,03	3,28±0,03	3,33±0,05	3,39±0,03	3,07±0,04	3,15±0,03	3,21±0,04	3,24±0,06	3,29±0,03
70	2,92±0,06	2,97±0,04	3,01±0,02	3,05±0,03	3,13±0,05	2,67±0,06	2,72±0,05	2,79±0,03	2,82±0,02	2,87±0,04
Pyridine										
10	3,76±0,02	3,85±0,02	3,93±0,06	3,99±0,03	4,01±0,03	3,83±0,05	3,73±0,03	3,61±0,05	3,45±0,01	3,31±0,03
20	3,68±0,06	3,74±0,03	3,81±0,05	3,85±0,02	3,92±0,04	3,71±0,07	3,54±0,05	3,35±0,07	3,22±0,02	3,08±0,08
40	3,46±0,03	3,53±0,03	3,62±0,04	3,65±0,05	3,71±0,03	3,20±0,05	3,10±0,02	2,92±0,03	2,84±0,05	2,63±0,03
50	3,33±0,05	3,38±0,02	3,42±0,03	3,48±0,04	3,53±0,05	3,03±0,02	2,94±0,03	2,75±0,05	2,64±0,03	2,38±0,06
70	3,14±0,04	3,21±0,02	3,26±0,07	3,30±0,06	3,34±0,04	2,67±0,07	2,51±0,05	2,40±0,03	2,28±0,02	2,13±0,04
Octylamine										
10	9,04±0,05	8,90±0,03	8,85±0,01	8,80±0,03	8,74±0,06	9,96±0,04	9,75±0,07	9,47±0,01	9,15±0,04	8,94±0,02
20	8,97±0,07	8,86±0,03	8,82±0,02	8,75±0,01	8,67±0,06	9,01±0,03	8,70±0,02	8,45±0,02	8,18±0,04	8,04±0,07
40	8,92±0,05	8,83±0,01	8,81±0,03	8,72±0,03	8,63±0,05	8,91±0,03	8,65±0,04	8,40±0,01	8,13±0,05	7,91±0,02
50	8,87±0,07	8,79±0,05	8,75±0,02	8,68±0,02	8,60±0,01	8,85±0,02	8,49±0,02	8,33±0,01	8,10±0,03	7,76±0,05
70	8,82±0,03	8,75±0,06	8,69±0,04	8,62±0,03	8,57±0,05	8,60±0,03	8,38±0,02	8,21±0,06	7,90±0,05	7,62±0,05

Data analysis of mathematical models has showed that the temperature and the content of organic solvent in the solution influence equally on pK values of AN and Py in these systems, but the temperature significantly influences on pK values of AO. The coefficients' value and the signs point at orientation of the functional relation of $pK = f(T, C)$, which is the surface of the first order (i.e. plane) in three-dimensional space.

Table 3

The relation between electron-donor properties of nitrogen-containing organic bases, the concentration of the organic component in mixed media and temperature of system

H ₂ O – DMF		H ₂ O – DO	
Mathematical model	D ₀ , %	Mathematical model	D ₀ , %
Aniline			
$pK = 3,4083 - 0,0098C + 0,0100t$	1,66	$pK = 3,5967 - 0,0157C + 0,0085t$	2,56
Pyridine			
$pK = 3,6133 - 0,0103C + 0,0125t$	1,02	$pK = 4,5633 - 0,0193C - 0,0270t$	1,51
Octylamine			
$pK = 9,3267 - 0,0037C - 0,01250t$	1,3	$pK = 11,1667 - 0,0227C - 0,0490t$	3,63

The graphic dependence of NOB from the inverse of the dielectric permittivity was built of H₂O-DMF (Fig. 1 a,b,c) and H₂O-DO (Fig. 2 a,b,c) solutions to study the influence of nature and physico-chemical features of medium on the acid-base properties of NOB.

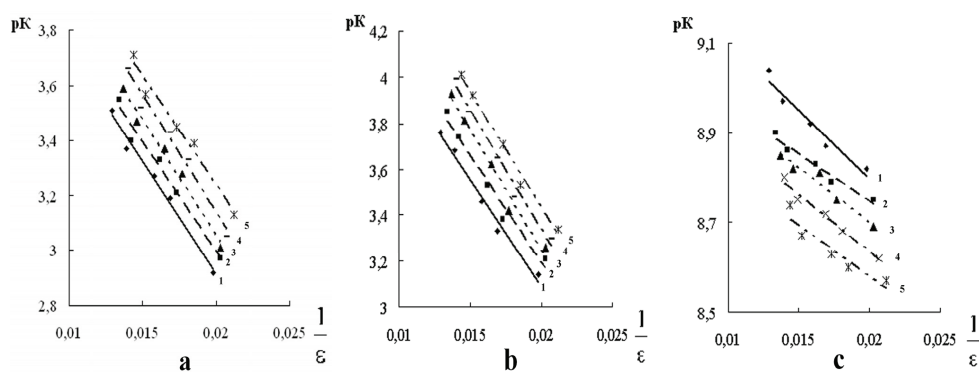


Fig. 1. The relation between NOB pK and the inverse of the dielectric permittivity of: a – system H₂O-DMF-AN; б – system H₂O-DMF-Py, в – system H₂O-DMF-OA; 1-20; 2-25; 3-30; 4-35; 5-40°C.

The dependence of NOB pK values and $1/\epsilon$ in the H₂O-DMF solutions (figure 1 a,b,c) tends to linear ($R^2 0,96\div 0,98$) for all temperatures, which corresponds with the Izmailov

theory [6]. The linear dependence shows the fact that the change of the components ratio and, as a result, the whole dielectric permittivity of the medium did not lead to significant changes in solvation characteristics of the DMF regarding studied NOB irrespective of their nature.

The depending series AN→Py→OA on fig. 2 (a, b, c) gradually distorted down to the lack of linearity (R^2 0,36÷0,45) for OA in the system H₂O-DO (fig. 2 c), that can be associated with substitute of solvent DMF to DO, which has some physical and chemical characteristics and solvation ability. It significantly influences on changes of pK values of DO dielectric permittivity. Of special note is that the traced functional dependence in system H₂O-DO-AN(fig.2a) significantly disturbed in the case of H₂O-DO-Py (fig. 2b), and for system H₂O-DO-OA (fig. 2c) there has been a change in the course of the curve, which manifests itself in the presence of two distinct areas of different directions with respect to the x-axis. So the first area is characterized by a sharp decrease in pK value of (the content is up DO<40 vol.%) and almost parallel to the vertical axis, and the second one with almost a straight-line course and a slight angle on the x-axis is accompanied by a smooth pK change of NOB. Such behavior of Py and OA can be explained by analyzing the number of hydrophilic-lipophylic balance (HLB) [7] of studied NOB.

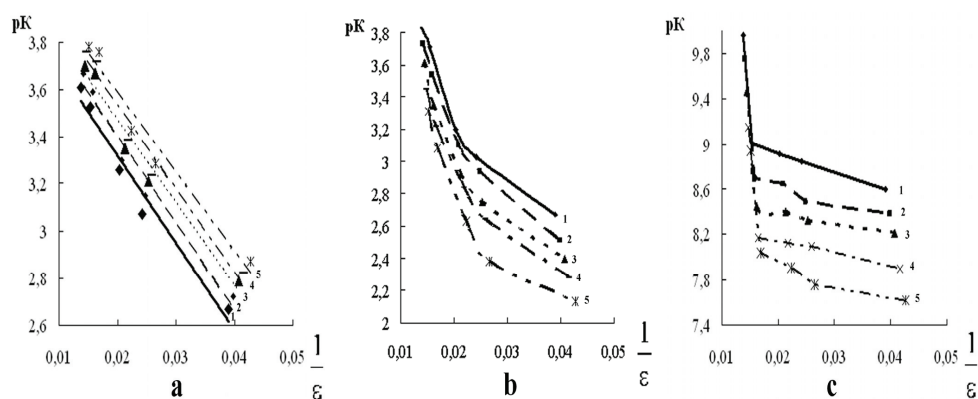


Fig. 2. The relation between NOB pK and the inverse of the dielectric permittivity of: a – system H₂O-DO-AN; б – system H₂O-DO-Py, в – system H₂O-DO-OA; 1-20; 2-25; 3-30; 4-35; 5-40°C.

In series of Py→AN→OA the value of HLB respectively decreases (3,54→3,44→2,48). Although, the HLB value for Py is a few bigger than for AN and we would expect the linear dependence for both amines in the H₂O-DO solutions. However, we have also to take into account the geometry of molecules, which influences on behavior of solvation processes and the distortion of functional dependence progress for Py (fig 2b). In the case of OA the smallest HLB value causes affinity to the interaction of the OA carbon chain with apolar DO. The capability of AO to change their spatial configuration that depends on the nature of media also influences on the process of its solvation, which leads to the significant weakening of electron-donor properties of OA (table 2).

So the thermodynamic ionization constants of AN, Py and OA were defined by potentiometric titration method in H₂O-DMF and H₂O-DO media by different concentrations of organic solvent in the temperature range of 20÷40°C degrees. It

was shown that the studied NOB nature, physico-chemical properties of media and the temperature influenced on nature and electron-donor ability ratio of change. The mathematical models were constructed, which adequately describe the change of the pK by varying characteristics of the system. On the basis of the obtained models the influence of the organic solvent content and the temperature of system on protolytic properties of studied NOB. It was established, that the linearity of $pK=f(1/\epsilon)$ is observed only in those mixed media, the changing composition of which didn't lead to significant changes in the solvation characteristics of components of the media.

References

1. *Soltys M.M., Zakordons'kyj V.P.* Matematychnе modeljuvannja u himii ta himichnij tehnologii' [Mathematical modeling in chemistry and chemical engineering]. L'viv, 2011. 327 p.
2. *Kreshkov A.P.* Analiticheskaja himija nevodnyh rastvorov [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, 1982. 256 p.
3. *Fialkov Ju.A.* Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija himicheskim processom [Solvent as a means to control a chemical process]. Saint Petersburg, 1990. – 240 p.
4. *Albert A., Sargent E.* Ionization constants of acids and bases. New York, 1962. 178p.
5. *H. M. Irving and H. S. Rossotti* The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents. J. Chem. Soc., 1954, p. 2904-2910
6. *Mchedlov-Petrosjan N.O.* Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. Har'kov, 2004. – 326 p.
7. *Mchedlov-Petrosjan M.O., Lebid' V.I., Glazkova O.M., Lebid' O.V.* Koloïdna himija [Colloid chemistry]. Har'kov, 2010. – 500 p.

О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, К. В. Бевзюк, С. В. Качан, О. С. Чорний

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

ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ЗМІШАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Резюме

Методом потенціометричного титрування визначені термодинамічні константи іонізації аніліну, піридину і октиламіну в водно-диметилформамідних і водно-діоксанових середовищах. Побудовано математичні моделі, які адекватно описують зміну величин рК нітрогеновмісних органічних основ при варіюванні характеристик хімічних систем.

Ключові слова: нітрогеновмісні органічні основи, константи іонізації, математичне моделювання.

А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, С. В. Качан, А. С. Чёрный
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

Резюме

Методом потенциометрического титрования определены термодинамические константы ионизации анилина, пиридина и октиламина в водно-диметилформамидных и водно-диоксановых средах. Построены математические модели, адекватно описывающие изменения величин рК азотсодержащих органических оснований при варьировании характеристик химических систем.

Ключевые слова: азотсодержащие органические основания, константы ионизации, математическое моделирование.

УДК 535.37:546.6

**А. В. Кириак¹, В. С. Лясоцкий¹, В. Ф. Шульгин², С. В. Абхаирова²,
С. Б. Мешкова¹**

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Отдел аналитической химии и физико-химии координационных соединений
Люстдорфская дорога 86, г. Одесса, 65080, Украина
e-mail: s_meshkova@ukr.net

²Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского,
кафедра общей химии.
Проспект академика Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007,
Автономная Республика Крым, Украина

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ (III) С 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНАМИ

Установлены оптимальные условия комплексообразования ионов лантанидов (III) с 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-оном (L) и его производными, определены молярные соотношения лантанид:лиганд в комплексах и их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что при введении дополнительных лигандов, органических растворителей и ПАВ наблюдается увеличение интенсивности люминесценции до 100 раз.

Ключевые слова: ацилпиразолы, лантаниды (III), люминесценция

В последнее десятилетие интенсивное развитие приобрели исследования свойств комплексных соединений лантанидов (Ln), а также других металлов с ацилпиразолонами в связи с возможным использованием их в качестве светоэмиссионных слоёв в электролюминесцентных устройствах [1-3]. Органические светодиоды (OLED – Organic Light Emitting Diodes) находят всё более широкое применение для создания плоских цветных информационных экранов и эффективных источников света. Именно электролюминесцентные органические светодиоды, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую, позволят в ближайшем будущем создавать плоские, лёгкие, дешёвые дисплеи и информационные табло, по основным показателям превосходящие жидкокристаллические аналоги, а также перейти на органические и гибридные светодиодные источники освещения вместо люминесцентных ламп и ламп накаливания.

Наиболее перспективными для создания электролюминесцентных устройств являются комплексы Ln с органическими лигандами разных классов: β -дикетонами, пиразолонами и их производными [1-4]. В силу специфики электронного строения элементов этого ряда излучение их комплексов характеризуется «чистым» цветом – зеленым в случае тербия, красным для соединений европия и т.д. Применение их для изготовления OLED началось 10-15 лет назад и с каждым годом число работ в этом направлении увеличивается.

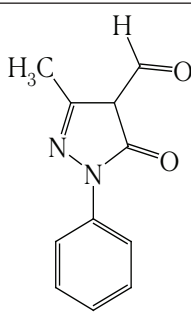
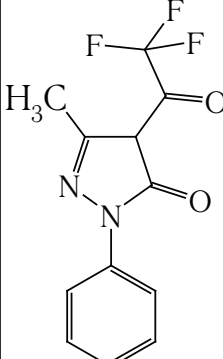
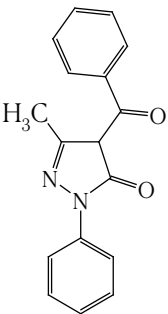
Задачей данной работы является изучение условий комплексообразования и спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений ионов Ln(III) с некоторыми 4-ацилпиразол-5-онами.

Материалы и методы исследования

Формулы исследованных в работе 4-ацилпиразол-5-онов приведены в табл. 1. Водные растворы ацилпиразолонов (HL1, HL2, HL3) ($1 \cdot 10^{-2}$ М) готовили из точных навесок соответствующих препаратов с добавлением раствора NaOH до pH=7. Исходные растворы перхлоратов Ln(III) (0.1 М) готовили растворением их оксидов (99.99%), прокалённых при 650-700°C до постоянной массы, в HClO₄ (х. ч.) с последующим титрованием стандартным раствором ЭДТА (ГСО-2960-84). Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора.

Таблица 1

Перечень 4-ацил-пиразол-5-онов, использованных в работе

Обозначение	Формула		Название	M _r , г/моль
	Структурная	Брутто		
HL1		C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-он	202
HL2		C ₁₂ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃	1-фенил-3-метил-4-трифторацетилпиразол-5-он	272
HL3		C ₁₇ H ₁₆ F ₃ N ₂ O ₃	1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он	280

Растворы комплексов готовили следующим образом. К раствору перхлората лантанида добавляли 10-кратный избыток лиганда, буфер с соответствующим pH для образования комплекса лантанида (III) с каждым лигандом. Объем раствора доводили дистиллированной водой до 10 мл и оставляли на 20-30 мин.

Методика выделения комплексов в твердом виде. К 6 мл спиртового раствора лиганда ($C_L = 1 \cdot 10^{-1}$ М) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке добавляли по каплям 2 мл водного раствора лантанида ($C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-1}$ М). Соотношение компонентов в комплексе – 1:3. Необходимое значение pH создавали, добавляя по каплям 1 мл буферного раствора с оптимальным значением pH. Время перемешивания 1 час. Раствор с осадком оставляли на 12 часов, после этого осадок отфильтровывали, промывали бидистиллятом и сушили на фильтре сначала на воздухе, а затем при 70-80°C в сушильном шкафу (1 час) и хранили в эксикаторе.

Применяемые в работе ацетатно-аммиачные буферы готовили из 0.1 М растворов уксусной кислоты и аммиака [5]. Концентрации растворов уксусной кислоты и аммиака устанавливали с помощью титрованных растворов щелочи или хлорной кислоты. Контроль pH осуществляли с использованием pH-метр-милливольтметра pH-150МА.

Спектры поглощения исследуемых лигандов и комплексов Ln(III) с ними регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin-Elmer), используя кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции лигандов и комплексов, включая комплексы Gd(III) для нахождения энергии триплетных уровней лигандов (E_{T_1}), проводили на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22» (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с безозоновой ксеноновой лампой (450W), который для измерений в ИК-области спектра снабжен фотоспротивлением InGaAs (DSS-IGAO20L, Electro-Optical Systems, Inc.), охлаждаемым жидким азотом.

Спектры люминесценции ионов Ln(III) регистрировали также на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Санкт-Петербург) с фотоумножителем ФЭУ-79 в области 500-750 нм в случае самария (III) ($\lambda_{max} = 645$ нм), европия (III) ($\lambda_{max} = 612$ нм), тербия (III) ($\lambda_{max} = 545$ нм) и диспрозия (III) ($\lambda_{max} = 574$ нм), а также с фотоумножителем ФЭУ-62 в области 800-1250 нм в случае самария (III) ($\lambda_{max} = 950$ нм). Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светофильтром УФС-1 излучение с $\lambda = 365$ нм. Запись спектров осуществляли с использованием потенциометра КСП-4. Для регистрации спектров растворов использовали кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см, а для твердых образцов (на спектрофлуориметре «Fluorolog FL 3-22») – специальные кюветы с площадью излучающей поверхности 75 мм².

ИК-спектры комплексов регистрировали на спектрометре FTIR-8400S («Shimadzu») с использованием запresseванных в матрицу KBr образцов исследуемых соединений.

Термогравиметры записывали на Q-дериwатографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 град/мин, держатель образца – керамический тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия.

Результаты и их обсуждение

Известно, что для наблюдения сенсibilизированной люминесценции ионов Ln(III) в комплексах с органическими лигандами необходимо наличие эффективного поглощения УФ-излучения и перенос энергии возбуждения от лиганда к иону Ln(III), излучающий уровень которого должен находиться ниже T_1 -уровня лиганда.

Как видно из данных табл. 2, в случае всех трех лигандов молярные коэффициенты поглощения достаточно высокие, а энергии триплетных уровней таковы, что возможен перенос энергии от лигандов к ионам лантанидов.

Таблица 2
Спектрально-люминесцентные характеристики 4-ацилпиразол-5-онов и их комплексов с Sm(III), Eu(III), Tb(III) и Dy(III) в растворах

Лиганд	$\lambda_{\text{погл.}}, \text{нм}$	$\epsilon, \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{возб.}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{флуор.}}, \text{нм}$	$E_{S_1}, \text{см}^{-1}$	$E_{T_1}, \text{см}^{-1}$	pH _{опт.}	$I_{\text{люм.}}, \text{отн. ед. при } \lambda_{\text{счп}}$			
								Sm	Eu	Tb	Dy
HL1	261.6	7.9	363	407	24570	21280	7.0	440	5	71	-
HL2	240.0	1.2	358	335	29850	24630	5.5	5	495	82	-
HL3	252.6	2.9	368	408	24510	24150	2.0	4110	1330	204	71

$$(C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}; C_L = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M})$$

Найдено, что максимальная интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм.}}$) наблюдается при 10-кратном избытке лиганда, спустя 15 минут после сливания реагентов, и остается постоянной в течение часа. Установленное методом изомолярной серии (в системе Eu:L) соотношение компонентов для комплексов Ln(III) со всеми лигандами составляет 1:3. Найденные значения оптимальных pH комплексообразования и интенсивности люминесценции приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что наибольшей интенсивностью люминесценции в ряду изучаемых лантанидов характеризуются комплексы с L3, при этом, как видно из рис. 1, в случае L1 и L3 $I_{\text{люм.}}$ комплекса Sm(III) выше Eu(III). Подобные явления описаны были в статье [6], однако без объяснения причин этого нетипичного поведения.

Для усиления интенсивности люминесценции изучаемых комплексов использовали классические приемы: введение органических растворителей, вторых лигандов и поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Результаты исследования влияния органических растворителей - этилового спирта (EtOH), диоксана (ДО), ацетонитрила (АН), диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА) на люминесценцию комплексов Sm(L1)₃ и Eu(L2)₃ приведены на рис. 2. Из них следует, что для комплекса Sm с HL1 в случае всех растворителей при концентрации 30 об. %, кроме ДМФА, происходит увеличение интенсивности излучения в 1.4-1.8 раза. При добавлении ДМСО (50 об. %), интенсивность люминесценции комплекса увеличивается в 3.5 раза. В случае комплекса Eu с HL2 уже при добавлении 20 об. % органических растворителей происходит снижение люминесценции за счет разрушения взвеси [7], в результате чего

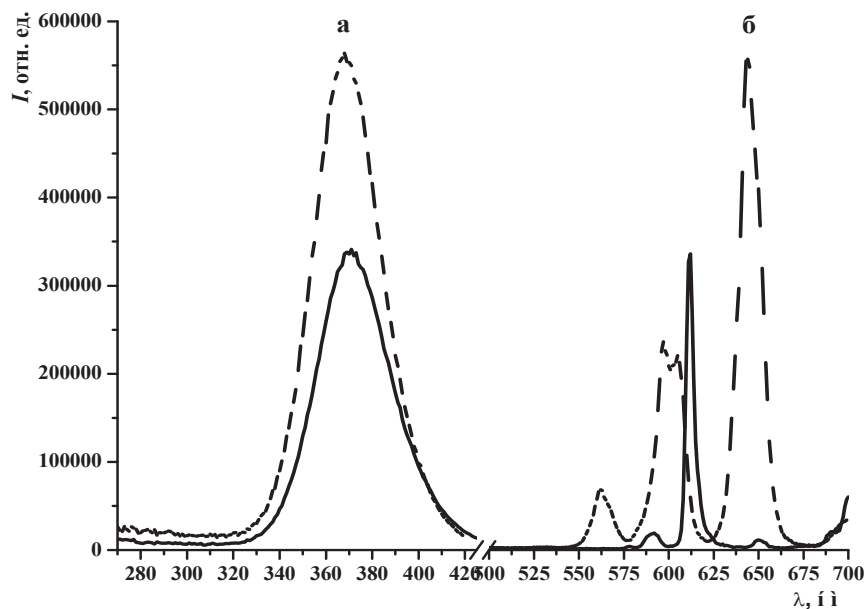


Рис. 1. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) комплексов Sm(III) (пунктиром) и Eu(III) (сплошная линия) с лигандом L3. ($C_{\text{Sm, Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{\text{HL3}} = 1 \cdot 10^{-3}$ M, условия регистрации спектров идентичны).

возрастает диффузия молекул комплексов в растворе и, следовательно, увеличиваются межмолекулярные потери энергии. Аналогичная картина наблюдается и для комплекса Sm с HL3.

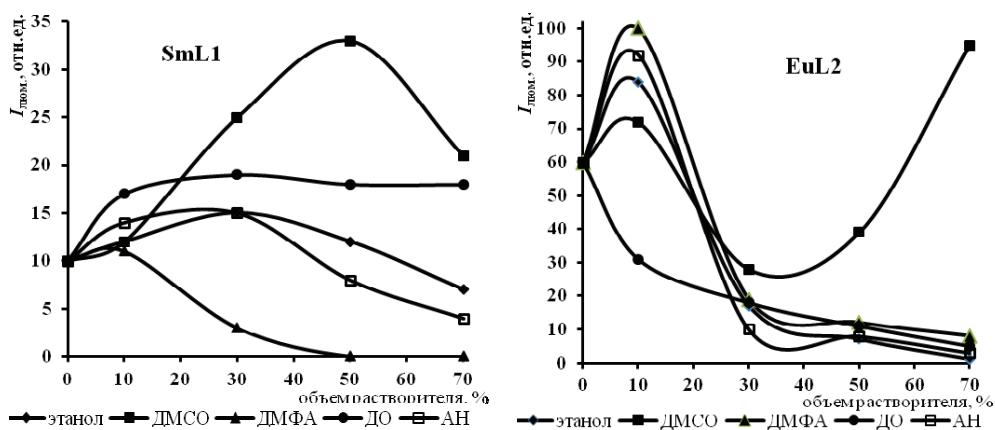


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Sm с HL1 (а) и Eu с HL2 (б) от концентрации органических растворителей. ($C_{\text{Ln}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M; $C_{\text{HL}} = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $\lambda_{\text{люм. Sm}} = 646$ нм, $\lambda_{\text{люм. Eu}} = 612$ нм, условия регистрации одинаковые).

В табл. 3 приведены значения увеличения интенсивности люминесценции комплексов Sm(III) и Eu(III) с исследуемыми ацилпиразолонами в присутствии дополнительных лигандов. Из данных таблицы следует, что введение экстралиганда в комплексы Ln(III) с 4-ацилпиразол-5-онами приводит к незначительному изменению люминесценции, за исключением комплекса Sm с HL1, интенсивность люминесценции которого в присутствии ТОФО увеличивается на 2 порядка.

Влияние ПАВ на интенсивность люминесценции исследуемых комплексов представлено в табл. 4. В случае комплекса Sm с HL3 различные по природе ПАВ при разных концентрациях либо не оказывают влияния, либо понижают интенсивность его люминесценции. В этих условиях наблюдается незначительное (от 1.2 до 2.8 раз) увеличение интенсивности люминесценции комплекса Eu с HL2. Только в случае комплекса Sm с HL1 наблюдается существенное (до 43 раз) увеличение интенсивности люминесценции в присутствии хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) до критической концентрации мицеллообразования с образованием ионного ассоциата, в котором соотношение компонентов Sm:HL1:ЦПХ = 1:4:1.

Таблица 3
Влияние дополнительного лиганда на интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) с HL1 - HL3

Комплекс	Увеличение интенсивности люминесценции (n раз)					
	ДАПМ	ДАФМ	ТОФО	ТФФО	α, α' -дип	Фен
Sm(L1) ₃	1.7	1.0	101.3	1.3	0.5	1.3
Eu(L2) ₃	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	1.3
Sm(L3) ₃	1.1	1.1	0.4	1.2	1.0	1.0

Примечание: ДАПМ – диантипирилпропилметан, ДАФМ – диантипирилфенилметан, ТОФО – триоктилфосфиноксид, ТФФО – трифенилфосфиноксид, Фен – 1,10-фенантролин, α, α' -дип – α, α' -дипиридил и ФПТХ – 5-фенил-2-пиридин-2-ил-5,6-дигидро-[1,2,4]-триазоло-[1,5]-хиназолин. ($C_{Ln}=1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ М; $\lambda_{\text{люм. Sm}} = 646$ нм, $\lambda_{\text{люм. Eu}} = 612$ нм, условия регистрации одинаковые).

Согласно литературным данным, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5 существует в виде нескольких таутомерных форм [6]. Известно также, что 4-ацилпиразол-5-оны образуют координационные соединения как в молекулярной, так и в анионной форме [5]. В ИК-спектре комплекса Sm(III) с HL1 исчезают две полосы с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям кислорода альдегидной группы в разных молекулярных формах пролиганда. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около 1635 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод–азот. Кроме того, появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области 1324–1348 см^{-1} , отсутствующая в спектре свободного пиразолона. По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы в депротонированной енольной форме исследуемого лиганда. Молекулы комплексов включают также кристаллизационную воду, на что указывает присутствие в ИК-спектре полосы в области 3000-3300 см^{-1} .

Таблица 4
Влияние ПАВ на интенсивность люминесценции комплексов Ln(III) с HL1 - HL3.

Увеличение в n раз интенсивности люминесценции в присутствии ПАВ																		
Комплекс	ЦТА			ЦПХ			Этоний			Додецилсульфат Na			Тритон X-100			Бридж-35		
	<	ККМ	>	<	ККМ	>	<	ККМ	>	<	ККМ	>	<	ККМ	>	<	ККМ	>
Sm(L1) ₃	5.8	9.3	9.3	43.0	8.2	6.0	4.1	4.4	2.6	1.4	1.2	0.8	3.9	4.4	4.8	1.5	1.6	1.4
Eu(L2)3	1.2	1.3	1.3	2.4	1.6	1.2	2.3	2.8	2.3	1.5	1.5	1.0	1.2	0.2	-	1.1	1.2	1.1
Sm(L3)3	1.0	1.0	0.9	1.0	0.8	0.3	1.2	1.0	1.0	0.9	0.6	0.2	0.8	0.7	0.7	1.0	0.6	0.1

Примечание: ЦТА – цетилтриметиламмоний, ЦПХ – цетилипидиний хлорид.
($C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Lig} = 1 \cdot 10^{-3}$ M, условия регистрации одинаковые)

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплекса Sm с HL1 происходит в довольно широком интервале температур (60–190°C) и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА. При повышении температуры до 125–180°C теоретическая и найденная убыль массы совпадают, что соответствует потере двух молекул H₂O. В интервале температур 150–270°C на кривой ТГА наблюдается область стабильности, связанная с десольватацией соединения. Повышение температуры до 270–310°C приводит к медленной потере массы, вызванной экзотермической деструкцией лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Далее процесс сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 510–570°C и заканчивается при 650–750°C, что даёт основание полагать наличие двух разных экзотермических эффектов, следующих друг за другом.

По данным элементного и термогравиметрического анализа состав комплекса отвечает формуле Sm(L1)₃·2H₂O.

Найдено, %	C	H	Sm
Для C ₃₃ H ₃₄ N ₆ O ₈ Sm	50.19	4.39	18.90
Вычислено, %	49.97	4.29	18.98

Была изучена также фотолюминесценция комплексов Sm(III) с исследуемыми 4-ацилпиразол-5-онами в твердом виде. Полученные данные приведены на рис. 3, из которого видно, что по интенсивности люминесценции твердые комплексы располагаются в ряд: $I_{L1} \approx I_{L3} \gg I_{L2}$, тогда как для растворов распределение иное и имеет вид $I_{L3} > I_{L1} > I_{L2}$.

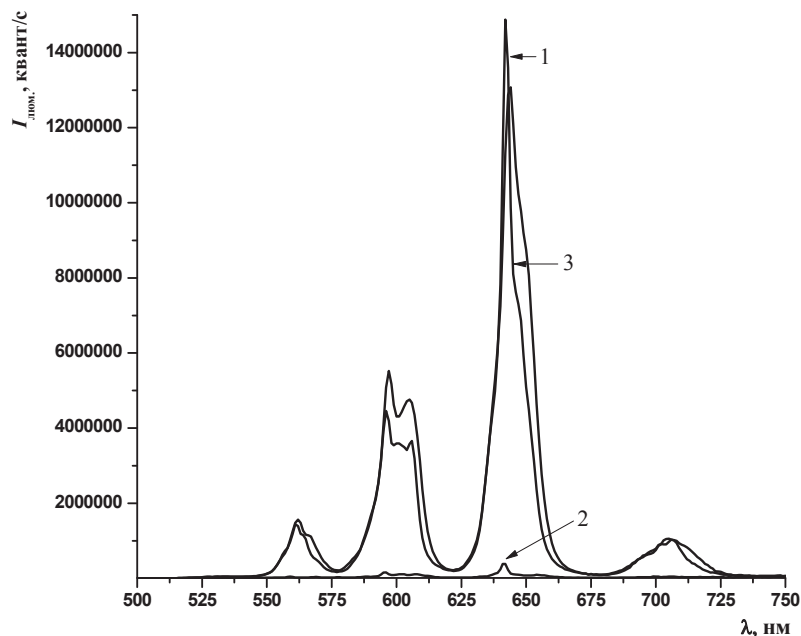


Рис. 3. Спектры люминесценции твердых комплексов Sm(III) с ацилпиразолонами HL1 – HL3: 1 – Sm(L1)₃, 2 – Sm(L2)₃, 3 – Sm(L3)₃. Условия регистрации идентичные.

Таким образом, по результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- на основании данных элементного и термогравиметрического анализов установлен состав комплекса $\text{Sm}(\text{L}1)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- в растворах при введении дополнительных лигандов, органических растворителей и ПАВ возрастает интенсивность люминесценции комплексов с HL1 и HL2, в некоторых случаях на два порядка величины;
- из исследуемых реагентов (HL1-HL3) наибольшая интенсивность люминесценции всех Ln(III) наблюдается в случае комплексных соединений с HL3 как в растворе, так и в твердом виде.

Литература

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. - 2005. Т. 74, № 12. - С. 1193-1215.
2. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future // New J. Chem. - 2011. V. 35, P. 1165-1176.
3. Kido J., Okamoto Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357-2368.
4. Мешкова С.Б., Матийчук В.С., Потопник М.А. и др. ИК-люминесценция комплексных соединений неодима(III) и иттербия(III) с ацилпиразолонами в растворах // Журн. Неорган. химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 955-961.
5. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах; Киев, 1955, стр. 97.
6. Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R. et al. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acetylpyrazol-5-ones // Y. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002 - № 7. - P. 1409-1415.
7. Полужков Н.С., Кононенко Л.И., Ефрешина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. - Киев: Наук. думка, 1989. - 254 с.

Стаття надійшла до редакції 05.09.12

**Г. В. Кіріяк¹, В. С. Лясоцький¹, В. Ф. Шульгін², С. В. Абхаїрова²,
С. Б. Мешкова¹**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
Відділ аналітичної хімії і фізико-хімії координаційних сполук
Люстдорфська дорога 86, м. Одеса, 65080, Україна,
e-mail: s_meshkova@ukr.net

²Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського
Кафедра загальної хімії
Проспект академіка Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007,
Автономна Республіка Крим, Україна

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ (III) З 4-АЦИЛПІРАЗОЛ-5-ОНАМИ

Резюме

Встановлено оптимальні умови комплексоутворення іонів лантанідів (III) з 1-феніл-3-метил-4-форміл-піразол-5-оном (L) і його похідними, визначені молярні

співвідношення лантанід:ліганд та їх спектрально-люмінесцентні властивості. Показано, що при введенні додаткових лігандів, органічних розчинників і ПАР спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції до 100 разів.

Ключові слова: ацилпіразолони, лантаніди (III), люмінесценція.

**A. V. Kiriyak¹, V. S. Liasotskyi¹, V. F. Shul'gin², S. V. Abkhairova²,
S. B. Meshkova¹**

¹A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine
Department of analytical chemistry and physical chemistry of coordination compounds
Lyustdorskaya Doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine
e-mail: s_meshkova@ukr.net

²Taurida National V.I. Vernadsky University
The department of general chemistry
Academician Vernadsky Ave. 4, Simferopol, Crimean Autonomous Republic, 95007,
Ukraine

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPLEXES OF LANTHANIDES (III) WITH 4-ACYLPIRAZOL-5-ONES

Summary

The optimal conditions for complexation of lanthanide (III) ions with 1-phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazol-5-one (L) and its derivatives, the molar ratio lanthanide:ligand in the complexes and their spectral-luminescent properties were established. It is shown that the introduction of additional ligands, organic solvents and surfactants increases the luminescence intensity up to 100 times.

Key words: acylpyrazolones, lanthanide (III), luminescence

УДК: 543.396:632.95:547-304.9

О. В. Луганська¹, Н. П. Синяєва¹, Л. О. Омелянчик¹, О. М. Наріжна²¹Запорізький національний університет, Біологічний факультет, кафедра хімії
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, Україна, 69600²Державне підприємство «Український державний науково-дослідний
інститут пластичних мас»
вул. Ільча, 97, м. Донецьк, Україна, 83059, bleeding74@mail.ru

ЕКОАНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Показано можливість використання розроблених іоноселективних електродів (плівкового в звичайному виконанні й твердоконтактного з мембранним покриттям) як індикаторних і запропоновано методики прямого потенціометричного визначення похідних триазину в торгових формах, сільськогосподарській продукції та об'єктах навколишнього середовища.

Ключові слова: іоноселективні електроди, пестициди триазинового ряду, метод прямої потенціометрії.

У зв'язку з розвитком екологічного контролю особливе значення набула проблема визначення мікрокількостей різних токсикантів. Серед чутливих методів визначення пестицидів виявляє інтерес потенціометричний метод з використанням іоноселективних електродів (ІСЕ), що дозволяє визначати вміст на рівні нижче гранично допустимих концентрацій. Розробка нових ІСЕ для контролю пестицидів у процесі їх виробництва та об'єктів навколишнього середовища має важливе практичне значення. Актуальність цієї проблеми обумовлена ще й недостатньо високими аналітичними і метрологічними характеристиками, що застосовують в аналітичній практиці для визначення токсикантів [1,2]. Пряма потенціометрія з використанням ІСЕ є одним з перспективних методів визначення пестицидів, що обумовлено сполученням хороших аналітичних параметрів методу (експресність, точність, селективність, чутливість) з доступністю і невисокою вартістю обладнання. Однак, можливості використання цього методу в екоаналітичному контролі реалізовані в недостатній мірі. Вирішення такого завдання показано на прикладах кількісного визначення вмісту суворо контрольованих пестицидів триазинового ряду – гранстару і атразину за допомогою розроблених ІСЕ.

Матеріали та методи дослідження

У роботі використані: гранстар – метилсульфурон, метил-2[3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)-3-метил-уреїдосульфоніл] бензоат; атразин - 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропиламіно-сінт-триазин, вміст основної речовини не менше 98%. Молібдофосфатна кислота(МФК) х.ч., трихлорметан х.ч., натрій гідроксид х.ч., натрій сульфат безводний ч.д.а., хлоридна кислота х.ч., 0,3 М розчин крижаної ацетатної кислоти ч.д.а., гранстар у вигляді 75% сухої плинної суспензії (с.п.с.), 50% змочуваний порошок атразину (з.п.), 2, 4-дихлорфеноксиацетатної кислоти

50% водний концентрат (2,4-Д 50% в.к.), лантагран-комбі 36% концентрат суспензії (к.с.), що містить 16% атразину і 20% пиридату.

В якості електродноактивної речовини (ЕАР) застосовували синтезовану малорозчинну сполуку органічних катіонів триазинів з гетерополіаніоном (ГПА) 12-молібдофосфатної гетерополікісноти $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ типу $(\text{OK})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Пластифіковані дибутилфталатом полівінілхлоридні мембрани синтезували за відомою методикою [3].

Вихідні $1 \cdot 10^{-2}$ М розчини триазинів готували за точною наважкою, розчиняючи останню в 3-5 мл крижаної ацетатної кислоти і розбавляючи 0,3 М розчином HCl до відповідного об'єму. Робочі розчини $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М готували наступним розведенням, використовуючи як розчинник 0,3 М HCl . рН розчинів підтримували 0,5.

Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента, складеного з твердоконтактного або плівкового електрода (внутрішнє заповнення – 10^{-3} М розчин триазину; внутрішній електрод – дріт Ag/AgCl у насиченому KCl) і хлорсрібного електрода порівняння ЭВЛ-1МЗ , заповненого насиченим розчином калій хлориду, проводили за допомогою іономера ЭВ-74 . Електрод марки ЭСЛ-43-07 використовували для визначення рН.

Результати та їх обговорення

У табл. 1 приведені основні параметри функціонування електродів: інтервал лінійності і крутизна електродної функції, час відгуку, дрейф потенціалу, час експлуатації.

Таблиця 1

Електрохімічні характеристики іоноселективних електродів

Параметри	Гранстар – ІСЕ		Атразин – ІСЕ	
	плівковий	твердо-контактний	плівковий	твердо-контактний
Діапазон лінійності відгуку, моль/л	$1 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-2}$
Нахил, мВ/рС	$53,0 \pm 1,0$	$49,0 \pm 2,5$	$54,0 \pm 1,5$	$50,5 \pm 2,5$
Межа виявлення, моль/л	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Час відгуку, с	30	20	25 - 30	15 - 20
Час життя, міс	4–5	2–3	4–5	2–3

Досліджувані електроди апробовані в якості індикаторних для прямого потенціометричного визначення гранстара в торговій формі (75% с.п.с.), а також у пробах зерна ячменю чи пшениці, соломи, ґрунтах, оброблених як 75% с.п.с., так і баковою сумішшю гербіцидів (75% с.п.с. + 2,4-Д 50% в.к.) (табл. 2).

Таблиця 2

Результати визначення гранстару методом прямої потенціометрії (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Методи					
	градуйованого графіка		стандартних добавок		подвійних стандартних добавок	
	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²
75% с.п.с.	96,6 ± 5,4	4,7	99,8 ± 2,4	2,1	100,1 ± 2,6	2,3
Оброблено 75% с.п.с. : солома	90,1 ± 6,8	6,6	91,7 ± 3,1	2,9	92,2 ± 3,4	3,2
зерно	87,6 ± 5,9	5,9	89,6 ± 3,7	3,6	89,9 ± 4,0	3,9
грунт	85,2 ± 6,7	6,8	87,0 ± 4,1	4,1	87,2 ± 4,5	4,5
Оброблено 75% с.п.с. + 50% в.к 2,4 —Д: солома	89,9 ± 5,8	5,6	91,9 ± 3,2	3,0	92,0 ± 3,7	3,5
зерно	88,3 ± 6,4	6,3	89,0 ± 3,6	3,5	89,8 ± 4,0	3,9
грунт	85,0 ± 6,7	6,9	86,5 ± 4,0	4,0	87,3 ± 4,4	4,4

Атразин визначали в 50% з.п., а також у воді, зернах кукурудзи і ґрунтах, оброблених 50% з.п. і 36% к.с. лентагран-комбі (табл. 3).

Таблиця 3

Результати визначення атразину методом прямої потенціометрії (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Методи					
	градуйованого графіка		стандартних добавок		подвійних стандартних добавок	
	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²
50% з.п.	99,7 ± 4,6	4,0	99,9 ± 2,3	2,0	99,8 ± 2,5	2,2
Оброблено 50% з.п.: вода	85,8 ± 5,5	5,6	87,6 ± 3,3	3,3	88,4 ± 3,9	3,8
грунт	83,5 ± 5,9	6,2	85,0 ± 3,9	4,0	85,8 ± 4,1	4,2
зерно	87,3 ± 7,7	7,6	89,6 ± 5,4	5,2	90,2 ± 6,0	5,8
Оброблено лентагран-комбі 36% к.с. ґрунт	83,0 ± 6,1	6,4	84,9 ± 4,0	4,1	85,2 ± 4,3	4,4
зерно	86,2 ± 7,8	7,9	88,7 ± 5,5	5,4	89,4 ± 6,2	6,0

Методика визначення триазинів (гранстату та атразину) в рослинному матеріалі, ґрунті та воді. *Вода.* В аналізованій воді (1 л) створювали лужне середовище, додаючи по краплях 4 М розчин NaOH до pH 8-10, і екстрагували, струшуючи в ділильній лійці зі 100 мл трихлорметану протягом 5 хв. Екстракт фільтрували в колбу через шар безводного натрій сульфату. Екстракцію повторювали з 50 мл свіжого розчинника. Випарюючи, концентрували розчин до 0,5-1 мл.

Ґрунт і рослинний матеріал. Пробу зерна ячменю чи пшениці, кукурудзи подрібнювали за допомогою млинки для кави. Повітряно-сухий ґрунт розтирали та просіювали через сито. 100 г подрібненого матеріалу вносили в конічну колбу з притертою пробкою і двічі екстрагували трихлорметаном порціями 150 і 100 мл протягом 30 хв на механічному струшувачі. Екстракти фільтрували в круглодонну колбу через паперовий фільтр «синя стрічка».

Очищення. Об'єднаний екстракт (≈ 250 мл) випарювали до об'єму 1-2 мл. У колбу доливали 25 мл 0,3 М HCl. Розчин фільтрували через щільний паперовий фільтр в ділильну лійку на 250 мл і промивали колбу і фільтр двома порціями 0,3 М HCl по 15 мл. В об'єднаному розчині створювали лужне середовище натрій гідроксидом до pH 8-10 (універсальний індикатор). Триазини вилучали з водного розчину подвійною екстракцією трихлорметаном порціями по 30 мл протягом 3-5 хв щоразу. Після розділення шарів водну фазу відкидали, а об'єднаний екстракт зливали через шар безводного натрій сульфату. Випарюванням концентрували розчин до 0,5-1 мл. Водні екстракти очищення не вимагали.

Визначення за допомогою твердоконтактного електрода. Залишок кількісно за допомогою трихлорметану переносили в мікрокомірку і сушили на повітрі. Сухий залишок розчиняли в 50 мкл 0,3 М HCl, яку вводили дозатором, і вимірювали потенціал ІСЕ. Концентрацію триазину знаходили за калібрувальним графіком.

Визначення з використанням плівкового електрода. Висушений на повітрі залишок розчиняли в 5,0 мл 0,3 М HCl, вимірювали електродний потенціал (E_1), дозатором вводили добавки $8 \cdot 10^{-3}$ М стандартного розчину триазину по 0,2 мл, після кожної добавки вимірювали електродний потенціал (E_2 , E_3). Концентрацію триазину C_x в аналізованій пробі визначали методом стандартних добавок при відомій крутизні електродної функції та методом подвійних стандартних добавок, використовуючи табличні дані, що пов'язують параметр $R = (E_3 - E_1) / (E_2 - E_1)$ зі співвідношенням $C_x / \Delta C$ [4].

Методика визначення триазинів в торгових формах. Наважку торгової форми (0,0053 г 75% с.п.с. гранстату; 0,0043 г 50% з.п. атразину) розчиняли в 100 мл 0,3 М HCl. Аліквоту розчину 50 мкл вміщували в комірку, вимірювали потенціал твердоконтактного електрода, й розраховували концентрацію за калібрувальним графіком.

Аліквоту (5,0 мл) вводили в електрохімічну комірку, й вимірювали потенціал плівкового ІСЕ (E_1), далі визначали препарат методом стандартних і подвійних стандартних добавок, як описано вище.

Межа виявлення гранстату при роботі з твердоконтактним ІСЕ становить 0,1 мкг, з плівковим – 7,9 мкг. Нижня межа визначуваних вмістів у пробах – 0,004 та 0,2 мг/кг відповідно для твердоконтактного і плівкового гранстар-селективних електродів.

Методики прямого потенціометричного визначення атразину забезпечують межу виявлення 3,2 мкг при роботі з плівковим і 0,02 мкг – з твердоконтактним

ІСЕ, а нижня межа визначуваних вмістів у пробах – 0,1 і 0,001 мг/кг відповідно для плівкового і твердоконтактного електродів, оборотних до атразину.

Якщо оцінювати аналітичні можливості розроблених атразин – ІСЕ різних конструкцій, то треба відзначити, що обидва види придатні для прямого потенціометричного визначення препаратів в різних об'єктах, однак безперечними перевагами твердоконтактного електрода є більш низькі значення межі виявлення та нижньої межі визначуваних вмістів у пробах.

Оцінити систематичну похибку методик аналізу можна шляхом співставлення результатів, одержаних за розробленими методиками, з результатами, одержаними іншим методом [5].

Результати значення атразину у ґрунті (обробленому 50% з.п.) методом прямої потенціометрії порівняли з результатами його визначення спектрофотометричним методом [2] (табл. 4).

Поряд з оцінками затрат часу, необхідного обладнання, вартості реактивів і т.д., вирішальну роль відіграє питання про відтворюваність результатів аналізу, що залежить від випадкових помилок. Треба визначити, чи зумовлена різниця значень S випадковими коливаннями, чи одна з методик має кращу відтворюваність. Для цього порівняли дисперсії обох методів за F -критерієм. Розраховували значення $F_{\text{експ}} = 46,38/10,60 = 4,38$ та $F_{\text{табл}} = 46,38/14,25 = 3,25$ і порівнювали його з табличним. Оскільки $F_{\text{експ}} > F_{\text{табл}} (P, f_1, f_2)$, то розбіжності S порівнюваних методик значущі, і за інших однакових умов потенціометричним методом одержані дані, що характеризуються кращою відтворюваністю.

Таблиця 4

Результати визначення атразину у ґрунті методами прямої потенціометрії та спектрофотометричним ($n = 10$, $P = 0,95$)

Методика	Атразин – ІСЕ	Знайдено, $(\bar{x} \pm \delta)$, %	S^2	S	S_r
Пряма потенціометрія Спектрофотометрія	Плівковий	$85,7 \pm 2,3$	10,60	3,26	0,04
	Твердоконтактний	$83,9 \pm 2,7$	14,25	3,78	0,05
		$83,0 \pm 4,9$	46,38	6,81	0,08

Близькість середніх результатів визначення атразину дозволяють зробити висновки про правильність даних, одержаних при аналізі за допомогою розроблених методик. Величини довірчих інтервалів для методик визначення препарату за допомогою атразин–ІСЕ різних конструкцій менші, ніж величина довірчого інтервалу результатів спектрофотометричного визначення атразину, отже, одержані більш надійні результати.

Метрологічні характеристики розроблених методик іонометричного контролю похідних триазину в торгових формах, воді, ґрунті та сільськогосподарській продукції свідчать про високу відтворюваність і правильність результатів аналізу. Запропоновані методики характеризуються високою чутливістю, точністю, експресністю і можуть бути рекомендовані для апробації в агрохімічних лабораторіях.

Література

1. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т.2. – М.: ВО "Агропромиздат", 1992. – 414 с.
2. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М.: Колос, 1977. – 368 с.
3. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 238 с.
4. Камман К. Работа с ионселективными электродами. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
5. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Стаття надійшла до редакції 25.06.12

О. В. Луганская¹, Н. П. Синяева¹, Л. О. Омелянчик¹, О. М. Нарижная²

¹Запорожский национальный университет, биологический факультет, кафедра химии
ул. Жуковского, 66, г. Запорожье, Украина, 69600

²Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс»
ул. Ильича, 97, г. Донецк, Украина, 83059, bleeding74@mail.ru

ЕКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Резюме

Показана возможность использования разработанных ионоселективных электродов (плёночного в обычном исполнении и твердоконтактного с мембранным покрытием) как индикаторные и предложены методики прямого потенциометрического определения производных триазина в торговых формах, сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды.

Ключевые слова: ионоселективные электроды, пестициды триазинового ряда, метод прямой потенциометрии.

O. V. Luganska¹, N. P. Sinyaeva¹, L. O. Omel'yanchik¹, O. M. Narizhna²

¹Zaporizhzhya National University

Department of chemistry

Zhukovsky str., 66, Zaporizhzhya, Ukraine, 69600

²The state enterprise «Ukrainian state scientific-research Institute of Plastics»

Ilyicha str., 97, Doneck, Ukraine, 83059, bleeding74@mail.ru

ECOANALYTICAL CONTROL OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN THE REAL OBJECTS BY THE METHOD OF DIRECT POTENTIOMETRY

Summary

It is show that devised ion-selective electrodes (ordinary film electrodes and solid-state membrane-coated electrodes) can be used as the indicator ones. The procedures of the direct potentiometric determination of thiazine derivatives in trade forms, agricultural production and object of environment are proposed.

Key words: ion-selective electrodes, pesticides of thiazine series, method of direct potentiometry.

УДК 541.49: 543.426: 546.65

**А. В. Анельчик¹, И. И. Леоненко², Ю. В. Скрипинец², А. В. Егорова²,
В. И. Павловский²**¹ОДО „ИНТЕРХИМ”

Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина

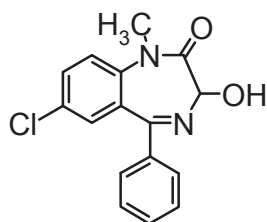
E-mail address: yegorova@interchem.com.ua

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМАЗЕПАМА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСНОГО
СОЕДИНЕНИЯ Tb(III)**

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики комплекса Tb(III) с представителем лекарственных препаратов бензодиазепинового ряда темазепамом (L). Максимальная интенсивность 4f-люминесценции наблюдается в присутствии анионного детергента — лаурилсульфата натрия (ЛС). Для люминесцентного определения L в качестве аналитической формы предложен разнолигандный комплекс Tb(III):L:ЛС = 1:1:2. Разработана методика люминесцентного определения темазепама в таблетированной лекарственной форме с пределом обнаружения 0,25 мкг/мл.

Ключевые слова: сенсibilизированная люминесценция, тербий, темазепам, разнолигандный комплекс.

Темазепам (L, 7-Хлор-1,3-дигидро-3-гидрокси-1-метил-5-фенил-2H-1,4-бензодиазепин-2-он) — седативный препарат бензодиазепинового ряда, применяемый при нарушении сна различного генеза, премедикации при подготовке к оперативным вмешательствам и диагностическим процедурам. По химическому строению является 3-гидроксипроизводным 1,4-бензодиазепина [1].



Темазепам, L

Широкое применение в медицинской практике анксиолитиков бензодиазепинового ряда и требования аналитического контроля качества этих препаратов обуславливают необходимость разработки простых, экспрессных и высокочувствительных методик их определения в дозированных лекарственных формах и биожидкостях. Ранее предложены различные методы определения темазепама в биожидкостях (высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием [2–5], ВЭЖХ [6, 7]) и дозированных лекарственных формах (дифференциальная спектрофотометрия [8], спектрофотометрия [9], вольтамперометрия

[10, 11], флуориметрия [12]). Фармакопея США рекомендует проводить определение основного вещества в дозированных лекарственных препаратах, содержащих темазепам, методом ВЭЖХ [13]. Однако, большинство известных ВЭЖХ-методик определения темазепама трудоемки, а спектрофотометрические и вольтамперометрические не всегда обеспечивают нужную чувствительность.

Комплексные соединения ионов лантанидов Ln(III) широко применяют для люминесцентного определения биологически активных соединений (БАС), выступающих в качестве лигандов [14–17]. Эффективность 4f-люминесценции таких комплексов определяется наличием функциональных групп в БАС, ответственных за процесс комплексообразования, а так же зависит от соответствия энергий триплетных уровней лигандов и возбужденных уровней ионов лантанидов. Возможность определения БАС без отделения их от биоматрицы позволяет использовать сенсibilизированную люминесценцию лантанидов (СЛЛ) в анализе различных биологических объектов [18].

В данной работе показана возможность определения темазепама с помощью сенсibilизированной люминесценции ионов Tb(III) в дозированной лекарственной форме. Для этой цели предложена новая аналитическая форма – разнолигандный комплекс (РЛК) $\text{Tb(III):L:LC} = 1:1:2$.

Материалы и методы

В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а., бидистиллированную воду, фармацевтическую субстанцию темазепама, исходный раствор которой (1×10^{-3} моль/л) получали растворением точной навески в этаноле. Точные навески поверхностно-активных (ПАВ) и донорно-активных (ДАВ) веществ растворяли в воде.

Стандартный раствор хлорида тербия (0,01 моль/л) готовили из его оксида высокой чистоты. Концентрацию металла определяли комплексонометрически.

Необходимые значения pH среды создавали с помощью 40%-ного водного раствора уротропина и ацетатно-аммиачных буферных растворов.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, а также кривые ее затухания регистрировали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) с ксеноновой лампой 150 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C). Спектры люминесценции ионов тербия (III) регистрировали в области 450 – 650 нм с $\lambda_{\text{макс}} = 490, 545, 590$ и 620 нм (переходы $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, соответственно).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu) с использованием кварцевых кювет ($l = 1$ см). Значения времен жизни возбужденного состояния ионов тербия вычисляли с использованием программного обеспечения Cary Eclipse. Значения энергии триплетного уровня L определяли из спектров фосфоресценции его гадолиниевого комплекса при 77°K [19].

Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра Lab 850 (Schott Instruments GmbH, Germany) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов.

Результаты и их обсуждение

Спектрально-люминесцентные характеристики. Установлены спектрально-люминесцентные характеристики темазепама и его комплексного соединения с тербием (III).

Спектр поглощения L в этанольном растворе характеризуется наличием двух полос в УФ-области спектра с максимумами при 229 нм и 305 нм с молярными коэффициентами светопоглощения: $\varepsilon = 29800 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ и $\varepsilon = 2050 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$, соответственно. Энергия триплетного уровня (T) L (23360 см^{-1}) выше энергии первого возбужденного уровня Tb(III) (5D_4 ; 20500 см^{-1}). Это означает, что при комплексообразовании возможен перенос энергии возбуждения от лиганда L к иону Tb(III).

Установлено, что большинство органических растворителей, в том числе этанол, не влияют на интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) комплекса; ацетон практически полностью гасит $I_{\text{люм}}$ комплекса, а диметилформамид и диметилсульфоксид – незначительно увеличивают. Так как темазепам практически нерастворим в воде, но легко растворим в этаноле, вся дальнейшая работа выполнена в водно-этанольной среде.

Методом ограниченного логарифмирования определено соотношение компонентов в двойном комплексном соединении Tb(III) : L = 1 : 2. Установлено, что в случае координационно-ненасыщенного комплексного соединения (в избытке металла) Tb(III) : L = 1:1 интенсивность 4f-люминесценции зависит от введения поверхностно-активных (ПАВ) и донорно-активных веществ (ДАВ) (рис. 1).

Из рисунка 1 видно, что ДАВ, а также катионные и неионогенные ПАВ не оказывают значительного влияния на $I_{\text{люм}}$ комплекса. Значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ наблюдается только в присутствии анионных ПАВ. Наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ для комплекса Tb(III) – L (~7,5 раз) достигается в присутствии ЛС в результате образования РЛК: Tb(III):L:ЛС=1:1:2, соотношение компонентов в котором определено методом ограниченного логарифмирования. В пользу образования РЛК, кроме значительного увеличения $I_{\text{люм}}$ (рис. 2, а), также свидетельствует увеличение времени жизни его люминесценции (рис. 2, б).

Образование РЛК наблюдается в широком интервале pH 3,0 – 10,5 с максимумом $I_{\text{люм}}$ при pH 7,0 (рис. 3). Оптимальное pH раствора создают добавлением 40%-ного раствора уротропина.

Интенсивность люминесценции максимальна через 10 мин после смешивания компонентов и постоянна в течение 2 ч.

На основании люминесцентных свойств комплексов в качестве аналитической формы для определения темазепама в дозированной лекарственной форме (таблетках «Сигнопам») выбран РЛК Tb(III) – L – ЛС. Для подтверждения правильности результатов люминесцентного способа разработана также альтернативная методика спектрофотометрического определения темазепама по его собственному поглощению при 229 нм.

Методики количественного определения

Содержание темазепама в таблетках «Сигнопам» определяли методом стандартного образца. Для валидации разработанных методик по показателям линейности и диапазонам использования приведены соответствующие градуировочные графики.

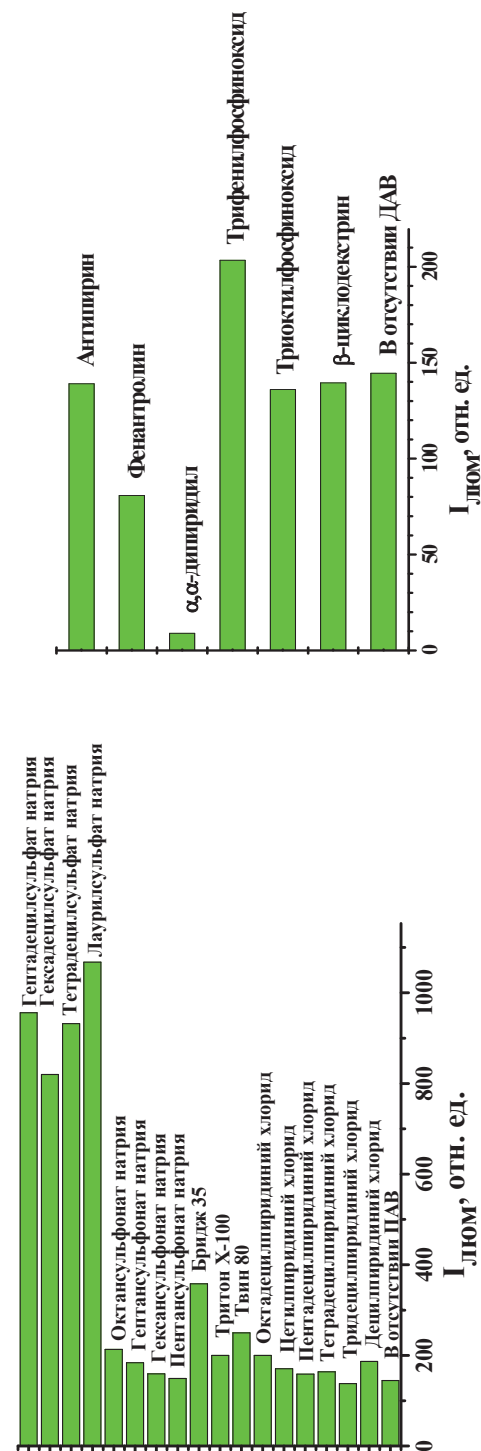


Рис. 1. Влияние ПАВ и ДАВ на $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – L ($C_{\text{Тб}} = C_{\text{ПАВ}} = C_{\text{ДАВ}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Тритон X-100}} = C_{\text{Твин 80}} = 0,1\%$; $C_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л).

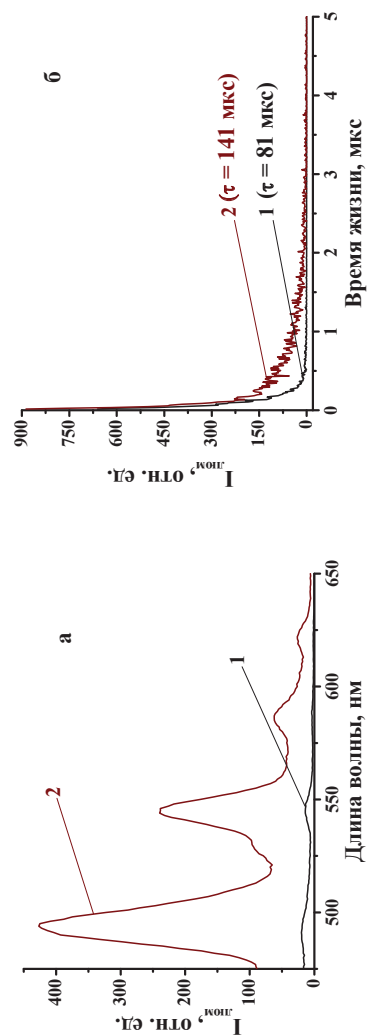


Рис. 2. Спектры люминесценции (а) и кривые затухания люминесценции (б) комплексов: Tb(III) – L (1) и Tb(III) – L – ДАВ (2) ($C_{\text{Тб}} = C_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

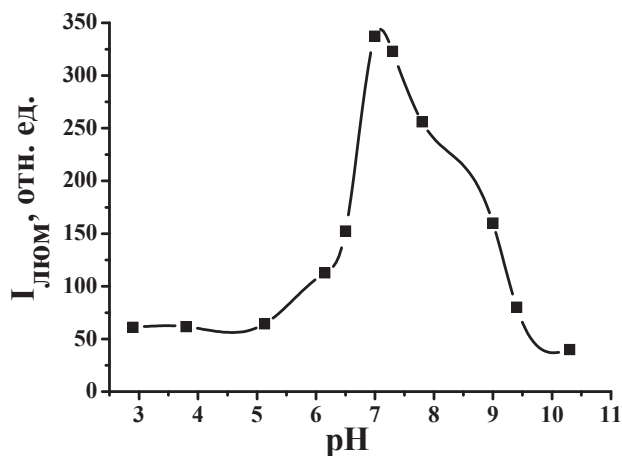


Рис. 3. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – L – ЛС от pH среды ($C_{\text{Tb}} = C_{\text{ЛС}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{L}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л)

Градуировочный график для люминесцентного определения

В ряд мерных колб вместимостью 10,0 мл помещают 1,0 мл 0,01 моль/л раствора хлорида тербия, прибавляют 0,5; 1,0 мл стандартного раствора темазепама (10 мкг/мл) и 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0 мл стандартного раствора темазепама (100 мкг/мл), доводят объем до 2,0 мл этанолом; затем прибавляют 0,3 мл 40%-ного водного раствора уротропина, 1,0 мл 0,01 моль/л раствора ЛС. Растворы доводят до метки водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют интенсивность люминесценции при $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм) (рис. 4, а). Градуировочный график линейен в интервале концентраций 0,5 – 20,0 мкг/мл с коэффициентом корреляции 0,9962 (рис. 4, б).

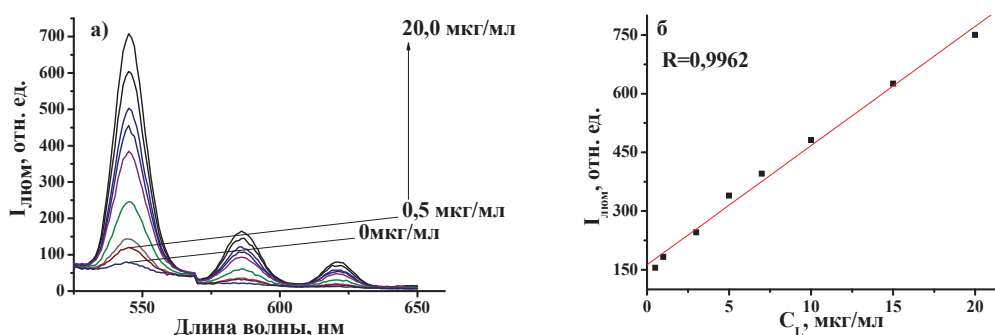


Рис. 4. Спектры люминесценции (а) комплекса Tb(III) – L – ЛС и градуировочный график (б) для определения L ($C_{\text{Tb}} = C_{\text{ЛС}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л)

Градуировочный график для спектрофотометрического определения

В ряд мерных колб вместимостью 10,0 мл помещают 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора темазепама (100 мкг/мл), доводят объем до метки этанолом и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученных растворов в максимуме при длине волны 229 нм (рис. 5, а). Градуировочный график линеен в интервале концентраций 1,0 – 25,0 мкг/мл с коэффициентом корреляции 0,9997 (рис. 5, б).

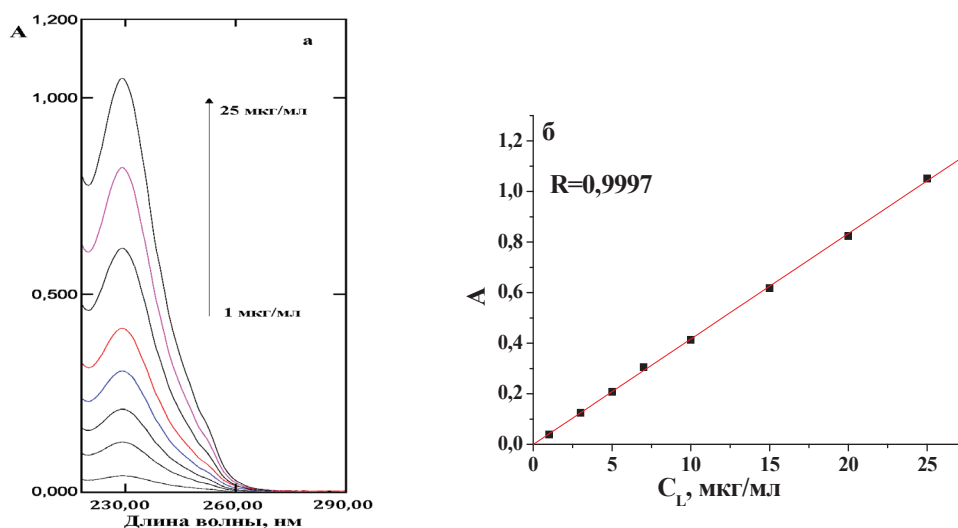


Рис. 5. Спектры поглощения (а) этанольных растворов темазепама и градуировочный график (б) для его определения

Ход анализа

Одну таблетку препарата «Сигнопам», содержащую по спецификации 10 мг темазепама, помещают в мерную колбу объемом 100,0 мл, прибавляют 0,5 мл дистиллированной воды, перемешивают в течение 5 мин., прибавляют 70 мл этанола, перемешивают на магнитной мешалке в течение 15 мин при нагревании (70°C), охлаждают. Доводят до метки тем же растворителем, перемешивают и фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, “Sartorius”, Германия). 1,0 мл фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 10,0 мл. Прибавляют все реагенты, как описано при построении соответствующего градуировочного графика, и измеряют интенсивность люминесценции ($I_{\text{пр}}$) при $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм) или оптическую плотность (A_l) в максимуме при длине волны 229 нм.

Параллельно измеряют интенсивность люминесценции ($I_{\text{ст}}$) или оптическую плотность (A_0) раствора рабочего стандартного образца (РСО) темазепама. Для этого 0,010 г L (m_0) растворяют в 100,0 мл этанола. Аликвоту 1,0 мл полученного раствора (100 мкг/мл) помещают в мерную колбу вместимостью 10,0 мл, прибавляют все реагенты, как описано при построении соответствующего градуировоч-

ного графика. Измеряют интенсивность люминесценции ($I_{\text{ст}}$) в указанных выше условиях или оптическую плотность (A_0).

Для люминесцентного определения готовят раствор контрольного опыта, который содержит 1,0 мл этанола и все компоненты, кроме стандартного раствора темазепама, и измеряют интенсивность люминесценции (I_0) в указанных выше условиях. При расчете интенсивностей люминесценции исследуемого раствора и раствора РСО учитывают $I_{\text{люм}}$ контрольного опыта.

Содержание темазепама в одной таблетке (г) рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1(A_1) \cdot m_0 \cdot 0,1 \cdot 100 \cdot 10}{I_2(A_0) \cdot 100 \cdot 10 \cdot 0,1} = \frac{I_1(A_1) \cdot m_0}{I_2(A_0)},$$

где: I_1 – интенсивность люминесценции исследуемого раствора ($I_{\text{пр}} - I_0$);
 I_2 – интенсивность люминесценции раствора РСО L ($I_{\text{ст}} - I_0$).

Результаты определения темазепама в таблетках представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения однородности содержания темазепама в таблетках «Сигнопам»
 10,0 мг, Тархотинский фармацевтический завод «Polfa» (Польша) (P=0,95; n=5)

Содержание, мг	Люминесцентный метод		Спектрофотометрический метод	
	Найдено, мг	S_r , %	Найдено, мг	S_r , %
10,00	9,75	3,81	10,28	3,57
	9,84		9,64	
	9,73		9,86	
	10,52		10,45	
	10,41		9,72	
	$X_{\text{ср}} = 10,05 \pm 0,48$		$X_{\text{ср}} = 9,99 \pm 0,44$	

Разработанная люминесцентная методика использована для выполнения теста «Однородность дозирования» лекарственной формы (таблетки «Сигнопам»). Предлагаемая методика характеризуется удовлетворительными метрологическими характеристиками и простотой выполнения.

Литература

1. Машиковский М. Д. Лекарственные средства. – М.: «Новая Волна», 2006. – С. 30.
2. Gunn J., Kriger S., Terrell A.R. Simultaneous determination and quantification of 12 benzodiazepines in serum or whole blood using UPLC/MS/MS // *Methods Mol. Biol.* – 2010. – Vol. 603. – P.107–119.
3. Marin S.J., Coles R., Merrell M., McMillin G.A. Quantitation of benzodiazepines in urine, serum, plasma, and meconium by LC-MS/MS // *J. Anal. Toxicol.* – 2008. – Vol. 32, №7. – P. 491–498.
4. Rust K.Y., Baumgartner M.R., Meggiolaro N., Kraemer T. Detection and validated quantification of 21 benzodiazepines and 3 “z-drugs” in human hair by LC-MS/MS // *Forensic Sci. Int.* – 2012. – Vol. 10. – P. 64–72.
5. Moore C., Coulter C., Crompton K., Zumwalt M. Determination of benzodiazepines in oral fluid using LC-MS/MS // *J. Anal. Toxicol.* – 2007. – Vol. 31, №9. – P. 596–600.

6. Scott K. S., Oliver J. S. Development of a Supercritical Fluid Extraction Method for the Determination of Temazepam in Whole Blood // J. Anal. Toxicol. – 1997. – Vol. 21. – P. 297–300.
7. El-Gizawy S. M. Simultaneous Determination of Diazepam, Oxazepam and Temazepam in Spiked Urine By HPLC // Anal. Let. – 2000. – Vol. 33, №4. – P. 629–438.
8. Kashmiri M. A., Awan S.I., Yaqoob N. Quantative and qualitative determination of temazepam in pure and pharmaceutical samples by first order derivative spectrophotometry / Jour. Chem. Soc. Pak. – 2005. – Vol. 27, № 1. – P. 33–37.
9. El-Brashy A., Aly F.A., Belal F. Determination of 1,4-Benzodiazepines in Drug Dosage Forms by Difference Spectrometry // Microchim. Acta. – 1993. – Vol. 110. – P. 55–60.
10. Chan H. K., Fogg A. G. Polarographic determination of temazepam in soft gelatin capsule formulations // Analyst – 1981. – Vol. 106. – P. 768–775.
11. Tyszczyk K. Determination of Diazepam, Temazepam and Oxazepam at the Lead Film Electrode by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry // Electroanalysis – 2010. – Vol. 22, № 17-18. – P. 1975–1974.
12. Walash M.I., Belal F., Metwally M.E., Hefnawy M.M. A selective fluorimetric method for the determination of some 1,4-benzodiazepine drugs containing a hydroxyl group at C-3 // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1994. – Vol. 12, № 11. – P. 1417–1423.
13. The United States Pharmacopeia 30 – 2007. – P. 3290.
14. Goëmez-Hens A., Aguilar-Caballeros M. Terbium-sensitized luminescence: a selective and versatile analytical approach // Trends Anal. Chem. – 2002. – Vol. 21, № 2. – P. 131 – 141.
15. Rieutord A., Prognon P., Brion F., Mahuzier G. Liquid chromatographic determination using lanthanides as time-resolved luminescence probes for drugs and xenobiotics: advantages and limitation // Analyst. – 1997. – Vol. 122, № 5. – P. 59–66.
16. Eliseeva S.V. and Bunzli J.-C. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – P. 189 – 227.
17. Єгорова А.В., Скрипинець Ю.В., Александрова Д.И., Антонович В.П. Сенсibiliзована люмінесценція іонів лантанидів і її застосування в біоаналізі (огляд) // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2010. – Т.5, №4. – С.180 – 203.
18. Бельтюкова С.В., Єгорова А.В., Теслюк О.И. Використання f-f люмінесценції іонів Eu(III) і Tb(III) в аналізі лікарських препаратів // Укр. хім. журн. – 2000. – Т.66, №10. – С. 115 – 121.
19. Паркер С. Фотолюмінесценція розчинів. М.: Мир, 1972. – 503 с.

Стаття надійшла до редакції 13.09.12

Г. В. Анельчик¹, І. І. Леоненко², Ю. В. Скрипинець², А. В. Єгорова²,
В. І. Павловський²

¹ТДВ „ІНТЕРХІМ”

вул. Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,

вул. Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМАЗЕПАМУ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНОЛІГАНДНОЇ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ Tb(III)

Вивчені спектрально-люмінесцентні характеристики комплексу Tb(III) з представником лікарських препаратів бензодіазепінового ряду темазепамом (L). Максимальна інтенсивність 4f-люмінесценції спостерігається у присутності аніонного детергента – лаурилсульфату натрію (ЛС). Для люмінесцентного визначення L в якості аналітичної форми запропоновано різнолігандний комплекс Tb(III):L:ЛС = 1:1:2. Розроблена методика люмінесцентного визначення темазепаму в таблетованій лікарській формі з межею виявлення 0,25 мкг/мл.

Ключові слова: сенсibiliзована люмінесценція, тербій, темазепам, різнолігандний комплекс.

**A. V. Anelchyk¹, I. I. Leonenko², Yu. V. Scripinets², A. V. Yegorova²,
V. I. Pavlovsky²**

¹«INTERCHEM SLC»

Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

²A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute

of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

LUMINESCENCE DETERMINATION OF TEMAZEPAM WITH THE USE OF Tb(III) TERNARY COMPLEX

Summary

Sensitized luminescence of Tb(III) ions has been studied. It has been shown that the intramolecular transfer of excitation energy from the molecule of ligand to lanthanide ion was observed. Spectral-luminescent characteristics of Tb(III) complex with the representative of benzodiazepines drugs temazepam (L) have been investigated.

The interaction of the Tb(III) – L complex has been examined by using UV-visible absorption and luminescence spectroscopy. The maximum intensity of 4f-luminescence has been observed in presence of the anionic detergent sodium dodecyl sulfate (DS). The Tb(III) – L – DS complex shows an up to 7,5-fold enhancement of luminescence intensity upon addition of DS. The life time (81 μ s) has been found for Tb(III) – L in absence of DS which increase up to 141 μ s, in presence of DS. The ternary complex Tb(III):L:DS = 1:1:2 has been proposed for luminescence determination of temazepam as an analytical form.

Optimal conditions have been found at concentrations of Tb(III) and L ($C_{Tb} = 1 \times 10^{-3}$ mol/l; $C_L = 1 \times 10^{-4}$ mol/l) at pH 7,0. Under these conditions, the luminescence intensity is linearly dependent on the concentration of L between 0,5-20,0 μ g/ml. The method for luminescent determination of temazepam has been developed in dosage form – tablets with limit of determination 0,25 μ g/ml.

Key words: sensibilized luminescence, terbium, temazepam, ternary complex.

УДК 504.3.52.003.1

**А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, И. И. Шихалеев, О. Д. Чурсина,
А. Н. Кирюшкина**

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул. Преображенская, 3, г. Одесса. 65082, Украина, e-mail: i.i.monitoring@rambler.ru

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКОСИСТЕМЫ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

На основе данных комплексных системных наблюдений за содержанием тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, V, Mn) рассмотрены закономерности их распределения в различных звеньях экосистемы Куяльницкого лимана (вода-донные отложения-почва-растения), выявлены наиболее загрязненные участки акватории и прибрежной зоны лимана. В основе эколого-геохимической оценки распределения микроэлементов в природной экосистеме лимана лежит сопоставление их концентраций с показателями естественного фона.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные отложения, поверхностные воды, почвенно-растительный покров, Куяльницкий лиман, распределение, экологическая геохимия.

Куяльницкий лиман (Кл) относится к группе лиманов закрытого типа и входит в число уникальных природных объектов Северо-Западного Причерноморья, известных своими лечебными грязями, целебной рапой, источниками минеральной воды [1-2]. По данным экспертов, только илы лимана оцениваются приблизительно в 7,5 млрд. долл. США. Результаты комплексных сезонных исследований компонентов природной среды в бассейне Кл, осуществляемых нами с 2000 г. показали, что сегодня экосистема лимана находится под угрозой уничтожения [3]. С целью сохранения этого уникального рекреационного объекта, рационального использования и широкомасштабного вовлечения в хозяйственный оборот его природного ресурсного потенциала в интересах г. Одесса и Одесского региона, возникает необходимость в глубоких системных исследованиях, направленных на выявление негативных процессов, происходящих в экосистеме лимана. В этой связи особую актуальность приобретают вопросы количественной оценки уровня загрязнения основных звеньев природной экосистемы Кл.

В данной работе на основании обобщения результатов исследований основных звеньев водной и наземной экосистемы Кл рассмотрены закономерности распределения и накопления в миграционной цепи «вода - донные отложения - почва - растения» широко распространенных в окружающей природной среде токсичных элементов (Cu, Cr, Mn, V, Pb, Cd, Zn).

Материалы и методы

Материалом для работы послужили результаты микроэлементного анализа основных природных компонентов экосистемы Кл (воды, донных отложений, почвы и произрастающих на них доминантных для побережья лимана галофитных растений – сообществ “*Salicornia Europa*”).

Расположение станций отбора проб исследуемых природных компонентов в акватории и прибрежной зоне КЛ представлено на карте-схеме рис. 1.

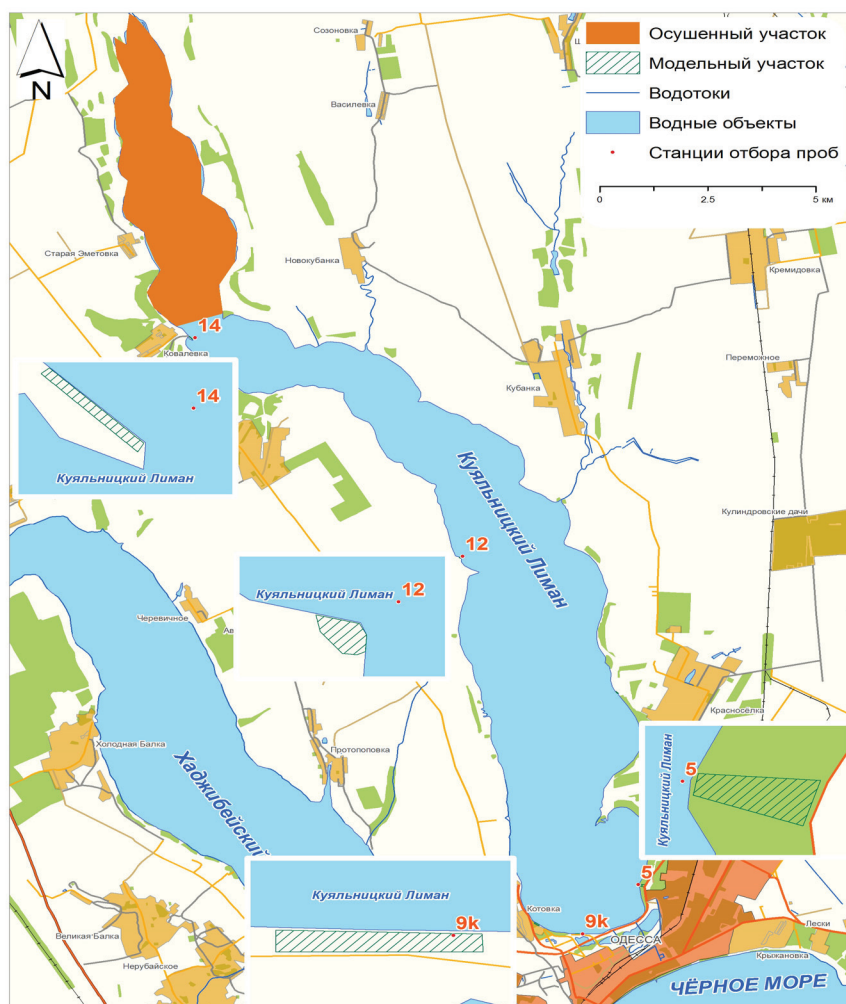


Рис.1. Карта-схема района исследований с указанием станций отбора проб

Станции отбора проб воды, донных отложений и модельные участки для отбора проб почв и произрастающих на них растений, расположены вдоль южной оконечности (ст.5, 9к), центральной (ст.12) и северной (ст.14) частей акватории и прибрежной зоны лимана на расстоянии от уреза воды до 200 м. Отбор проб природных компонентов осуществлялся одновременно в период с марта по октябрь 2012 г. Учитывая мелководность лимана и хорошую перемешиваемость водных масс, пробы воды отбирались с одного горизонта, донных отложений с поверхностного слоя (0-20 см). Пробы доминантных для побережья КЛ галофитных растений – сообществ *“Salicornia Europa”* отбирались с прикорневой почвой.

Определение валовых и подвижных форм Cu, Mn, Zn, Cr, Cd, Pb, V в исследуемых природных компонентах осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с электротермической атомизацией [4]. Измерения выполнены на спектрофотометре «Сатурн 3» с приставкой «Графит-2». При определении валовых форм металлов образцы проб озоляли и растворяли в 10% азотной кислоте. Подвижные формы металлов извлекались аммонийным буферным раствором с $pH = 4,8$. Параллельно в подготовленных для анализа образцах донных отложений, почв и растений определяли содержание гигроскопической влажности [5]. Результаты определений использовали для расчета содержания металлов в природных компонентах с учетом их влажности.

Оценка современного экологического состояния природной экосистемы Кл проводилась с использованием геохимических критериев по [6-8], позволяющих оценить техногенное загрязнение его экосистемы тяжелыми металлами и их миграционную активность. В качестве показателя аккумулирующей способности основных компонентов (донные отложения, почва, растения) экосистемы Кл использовали коэффициент концентрации (КК), рассчитанный как отношение среднего содержания металла в исследуемом компоненте к его природному фону (т.е. кларку в исследуемом компоненте). Для донных отложений мы использовали величины кларков элементов в земной коре, для почв и растений – величины кларков в почвах по А.П. Виноградову [9,10], для воды – величины кларков поверхностных вод [6]. Для характеристики миграционной способности металлов использовали коэффициент водной миграции (K_w), равный отношению содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в земной коре [9]. При расчете суммы солей принята средняя за период исследования минерализация воды в лимане, равная 274 г/дм³. Вынос металлов из почв оценивали по коэффициенту биоаккумуляции K_a , отражающему увеличение содержания элемента в зольном остатке солеросовых сообществ в сравнении с почвой, на которой они произрастают [11].

В отобранных образцах проб природных компонентов определяли также содержание главных ионов, pH среды, общей минерализации, которые оказывают существенное влияние на миграционную активность металлов в экосистеме. Анализ проводили по общепринятым методикам.

Всего для микроэлементного анализа отобрано более 100 проб природных компонентов в бассейне Кл. Статистические расчеты выполнялись с использованием встроенных функций компьютерной программы Excel.

Параллельно с отбором проб осуществлялись измерения уровня воды в лимане и расхода водотоков, впадающих в лиман. Результаты исследований по каждой из станций наблюдений в бассейне Куяльницкого лимана хранятся в картографической электронной базе геоданных.

Результаты и их обсуждение

Основной особенностью гидрологического режима Кл являются резкие колебания уровня и солёности, что сопровождается оголением дна лимана или затоплением прибрежных участков. В настоящее время в условиях наблюдаемого потепления климата и катастрофического уменьшения объемов поступлений поверхностного руслового стока в лиман [3], гидрологический режим лимана фактически определяется объемами поступления атмосферных осадков и процессами испарения. Следует отметить, что в последние 5 лет, особенно в летние периоды при солёности

воды, превышающей 270 ‰, когда происходит осаждение солей, интенсифицируются процессы испарений воды, так как при этих условиях испарение практически зависит только от температурного режима. Местные реки, когда-то питавшие лиман (река Большой Куяльник, водохранилище на реке Кошкова, реки Долдока и Кубанка), как показано нами ранее [3, 12], в настоящее время не играют существенной роли в стабилизации уровня воды в лимане. Режим рек нарушен до такой степени, что движение по руслам наблюдается, в основном, только в весеннее половодье. Отрицательные экологические последствия не ограничились только акваторией лимана, а охватили обширные пространства прибрежной полосы, о чем свидетельствуют результаты аэрофотосъемки акватории и побережья КЛ, проведенной нами 29 сентября 2012 г. (рис. 2-3). Береговая линия в южной оконечности лимана местами ушла на 500 м, все северная оконечность лимана превратилась практически в «пустыню». В настоящее время площадь «осушки» уже достигает порядка 30 км² и процесс этот, как показали результаты многолетних исследований, при прогнозируемом потеплении климата будет идти стремительными темпами.



Рис. 2. Фрагменты состояния южной акватории и побережья Куяльницкого лимана в районе ст. 5, 9к (см. рис. 1).

К августу 2012 г. площадь зеркала воды в лимане сократилась до 23 км², объем уменьшился до 15 млн. м³ (при уровне 660 см БС), а соленость в южной части лимана (ст. 5, рис. 1) достигла отметки 360 ‰, в северной (ст. 14, рис. 1) – 400 ‰. Катастрофически снизились объемы поверхностного руслового стока: в июне 2012 г. прекратился сток воды из рек Большой Куяльник, Кубанка, из системы Корсунцовских прудов, а расход вод из системы прудов Пересыпи составлял 3,0–3,5 м³/час.

Соленость воды в лимане в настоящее время достигла практически критических пределов. Результаты наблюдений последнего десятилетия показывают, что в настоящее время лиман превратился практически в бес-сточное озеро и вступил в регрессивную фазу обводнения, когда происходит переход в более высокие разряды солености, вплоть до выпадения твердых солевых отложений NaCl, NaHCO₃,

$MgCl_2$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ и др. Осаждение солей мы наблюдали в акватории Кл уже в первой декаде июля 2012 г. Так как Кл мелководный, на нем сильнее отражаются происходящие в настоящее время колебания климата.

Сложившиеся экстремальные условия состояния экосистемы Кл превысили адаптационные возможности многих гидробионтов [13,14]. Так, в интервале солености воды в лимане 135-300‰ нами фиксировались микроскопические водоросли *Dunaliella salina* Teodor, причем массовое их развитие было характерно для периодов большей водности года (2004-2006 гг.) при солености воды до 200‰. Экстремально высокий уровень солености и высокие температуры воды, наблюдавшиеся еще в начале мая, привели и к массовой гибели молоди солеустойчивого рачка *Artemia salina* – постоянного обитателя лимана.



Рис. 3. Фрагменты состояния акватории лимана и побережья в северной части лимана в районе ст. 14 (см. рис.1).

Осолонение и уплотнение подстилаемой поверхности прибрежной зоны, существенно изменяет и почвенно-растительный покров. В приустьевой полосе побережья Кл (на расстоянии 50-200 м) на отдельных участках находятся солончаковые луга. Среди галофитной растительности здесь доминируют сообщества солероса европейского (*Salicornia Europa*). Почвы под солеросами характеризуются высокой засоленностью (от 0,6% до 9,3 %) и относятся к типу солончаковых. Для почв модельных площадок (рис.1) характерен хлоридный тип засоления. Содержание хлоридов доминирует над содержанием сульфатов, что связано с особенностями химического состава рапы лимана. Среди основных ионов в рапе, донных отложениях и почвах прибрежной зоны преобладают Cl^- и Na^+ , величина pH в рапе и водных вытяжках донных отложений и почв изменяется в диапазоне от слабо кислой до слабо щелочной (6,98-8,07). По критериям минерализации вода Кл относится к классу соленых вод, категории ультрагалинных.

Образцы исследованных проб донных отложений по текстуре представляют собой ил и мелкозернистый песок, илистый и мелкозернистый песок, почв – суглинки с вкраплениями мелкозернистого песка и обломочного материала.

Микрокомпонентный состав и коэффициенты концентрации исследованного ряда микрокомпонентов по компонентам природной экосистемы Кл представлены в табл. 1 и табл. 2, соответственно. По данным среднееголетних за 2000-2012 гг.

Таблица 1
Валовое содержание химических элементов по компонентам природной экосистемы Кл
(по результатам исследований 2012 г.)

природный компонент	Cu	Mn	Pb	Cd	Cr	V	Zn
Вода, мг/дм ³	<u>0,0353-0,1550</u> 0,0718	<u>0,066-0,213</u> 0,178	<u>0,0277-0,0653</u> 0,0471	<u>0,0029-0,0076</u> 0,0050	<u>0,0289-0,1365</u> 0,0538	<u>1,44-3,66</u> 2,15	<u>0,02198-0,03540</u> 0,03360
Донные отложения, г/кг сух. в-ва	<u>2,70-18,45</u> 6,24	<u>0,684-2,588</u> 1,562	<u>1,34-10,97</u> 3,27	<u>0,197-0,405</u> 0,280	<u>1,094-2,894</u> 1,375	<u>2,03-14,26</u> 7,62	<u>47,61-139,38</u> 73,97
Соль, мг/кг сух. в-ва	<u>37,60-53,45</u> 35,95	<u>10,70-15,28</u> 13,31	<u>55,67-70,39</u> 63,75	<u>1,98-3,07</u> 2,56	<u>3,30-3,79</u> 3,51	<u>10,75-22,34</u> 14,79	<u>130,23-627,54</u> 296,08
Почвы, мг/кг сух. в-ва	<u>6,30-20,02</u> 12,59	<u>2,69-8,07</u> 4,59	<u>4,15-5,23</u> 4,85	<u>0,50-1,76</u> 0,75	<u>1,87-2,31</u> 2,03	<u>14,58-21,62</u> 18,60	<u>59,53-381,41</u> 94,59
<i>Salicornia Europa</i> , мг/кг сух. в-ва	<u>3,74-14,92</u> 7,84	<u>3,99-6,15</u> 5,24	<u>0,89-2,85</u> 1,81	<u>0,237-0,622</u> 0,433	<u>0,58-3,08</u> 1,91	<u>36,52-60,88</u> 50,68	<u>163,80-409,41</u> 262,54

Примечание: в числителе – пределы изменений, в знаменателе – среднее значение

исследований, донные отложения Кл, как правило, характеризуются повышенными концентрациями большинства исследованных металлов по сравнению с почвами (рис.4). В текущем году, как видно из табл. 1 и рис.4, исследуемые металлы в донных отложениях находятся в пониженных концентрациях по сравнению с почвами, что вероятнее всего, связано с осаждением солей, обладающих высокой сорбционной емкостью (табл. 1) и выполняющих роль геохимического барьера на пути осаждения металлов с водной толщи и концентрирования элементов на границе «донные отложения-соль».

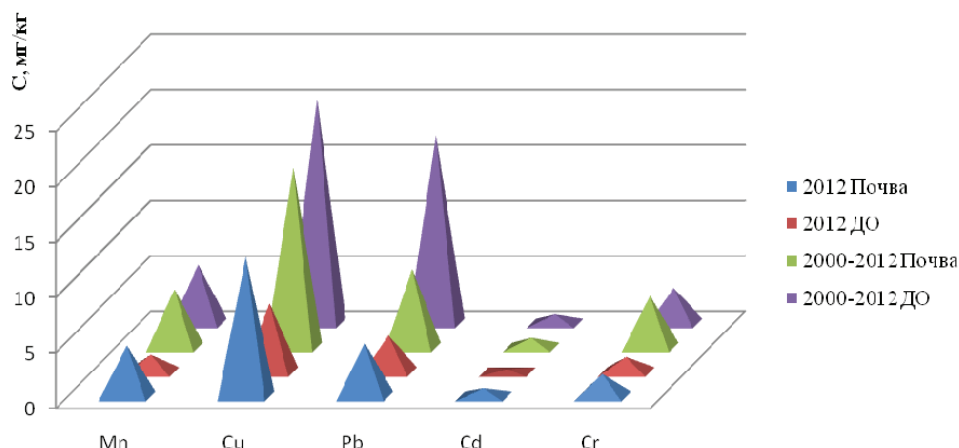


Рис.4. Динамика изменений содержания металлов в поверхностном слое донных отложений (ДО) Кл и почв прибрежной зоны (по данным среднееголетних исследований за период 2000-2012 гг. и средним за 2012 г.)

Применение коэффициентов концентрации позволяет оценить степень концентрирования металлов в цепи компонентов природной экосистемы Кл (рис. 5, табл. 2).

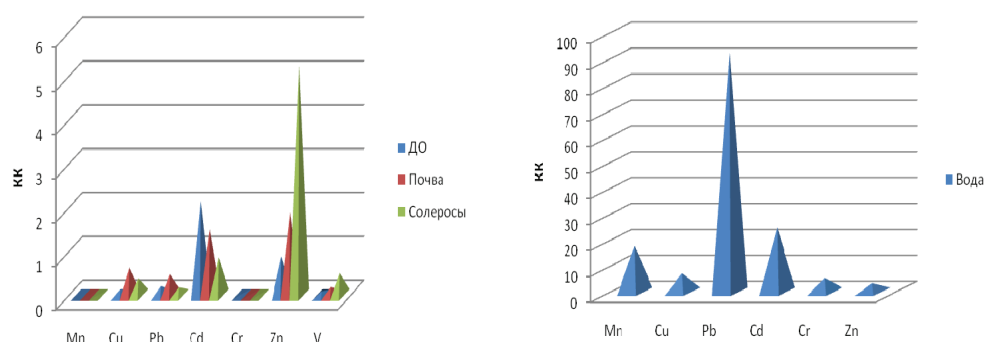


Рис. 5. Коэффициенты концентраций (КК) металлов в различных компонентах природной экосистемы Кл (по усредненным данным за 2012 г.)

Таблица 2

Фоновые значения (кларки) и коэффициенты концентрации (КК) тяжелых металлов по компонентам природной экосистемы Кл

Исследуемый элемент	Кларки лито-, гидросферы			КК по компонентам экосистемы Кл				К _н [9]	К _а [6]
	для земной коры, мг/кг [9]	для почв, мг/кг [10]	для поверхн. вод, мг/дм ³ [11]	вода	донные отложения	почва	зола растений <i>Salicornia</i> Europa		
Mn	1000	850	0,01	17,8	0,0016	0,005	0,006	0,0006	1,4
Cu	47	20	0,007	10,3	0,133	0,63	0,392	0,005	6,2
Pb	16	10	0,001	47,1	0,21	0,485	0,18	0,103	0,4
Cd	0,13	0,5	0,0002	25,0	2,15	1,51	0,866	0,135	0,6
Cr	83	200	0,005	10,8	0,017	0,01	0,0096	0,002	0,9
V	90	100	-	-	0,085	0,186	0,507	0,001	2,7
Zn	83	50	0,01	3,4	0,89	1,89	5,25	0,084	2,8

Примечание: расчет проводили по средним за 2012 г. концентрациям исследуемых металлов (табл.1).

Из приведенных в табл.2 и на рис. 5 данных видно, что местный геохимический фон донных отложений лимана характеризуется избыточными концентрациями Cd. Незначительно ниже кларка земной коры содержание Zn. Накопление Pb, Cu и V выражено слабо. По сравнению с мировым кларком почв [10], исследованные участки почв побережья лимана характеризуются избыточными концентрациями Zn и Cd.

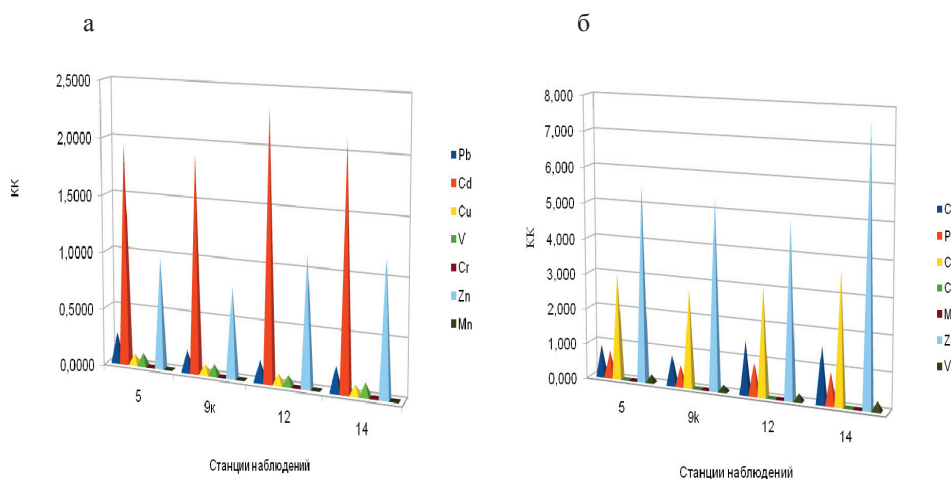


Рис.6. Коэффициенты концентрации (КК) элементов по станциям наблюдений:
а– в донных отложениях, б – в почвах

Наибольшее концентрирование биогенных металлов Zn, Cu и V фиксируется в золе растений. Причем, рассчитанные для растений *Salicornia Europa* коэффициенты концентрации указывают на пятикратное превышение содержания Zn по сравнению с мировым кларком почв, шестикратное превышение Cu и практически трехкратные превышения содержаний Zn и V по сравнению с их средним содержанием в почвах, на которых они произрастают (см. КК и K_a , табл.2).

В водах гиперсоленого Кл наибольшее превышение по сравнению с кларком элементов в поверхностных водах выявлено для Pb и Cd, наименьшее характерно для цинка. По величине коэффициента водной миграции K_v (табл.2) водомиграционная активность металлов убывает в следующем ряду: $Cd > Pb > V > Cu > Cr > Zn > Mn$.

Пространственное распределение микрокомпонентов по значениям КК в донных отложениях и почвах по станциям наблюдений, расположенным вдоль южной оконечности и правобережья лимана (рис.1) представлено на диаграммах рис. 6. Отмечен временной, «пульсирующий» характер «всплесков» содержаний отдельных элементов.

Выводы

Расчет коэффициентов концентрации (кларков концентрации) показал, что в водной экосистеме лимана наблюдаются превышения естественного фона (кларка) по кадмию и свинцу, в наземной экосистеме – по кадмию и цинку. Накопление этих металлов обусловлено значительным поступлением с водосборной площади, с атмосферным переносом в результате близости расположения транспортных магистралей и промышленных объектов энергетического и нефтеперевалочного комплексов [3,15], а также может быть связано с аккумуляцией их гидробионтами и наземной растительностью. Полученные данные свидетельствуют о том, что акватория лимана и прибрежная зона испытывают постоянное воздействие антропогенных факторов.

По соотношению концентраций металлов в компонентах экосистемы можно судить о направленности процесса обмена металлами между отдельными компонентами и их аккумуляции в отдельных звеньях экосистемы.

Анализ основных компонентов природной экосистемы Кл с использованием коэффициентов концентрации показал различие соотношений ряда металлов на границе вода-донные отложения-прибрежная почва-растения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурксер Е.С. Одесские лиманы (гидрохимические исследования). Серия петрографии, минералогии и геохимии.-1953.- Вып.2.-143 с.
2. Брусиловский Е.М. Одесские лиманы и их лечебные средства.-Одесса-Москва: Изд. журн. «Терапевтическое обозрение», 1914.-167 с.
3. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В., Герасимюк В.П., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н. Дegrаdация водной экосистемы Куяльницкого лимана и пути ее восстановления / Причорноморський екологічний бюлетень.- Одеса, 2012, № 1 (43).- С.75-85.
4. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах.– Новосибирск: Наука,1986. – 543 с.
5. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. – 627 с.
6. Добровольский В.В. География микроэлементов: Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. – 272 с.
7. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высш.шк., 1979. – 423 с.

8. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990.
9. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962, №7. - С.555-571.
10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957.- 238 с.
11. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Издат.центр «Академия», 2003. - 307 с.
12. Сизо А.В., Кирюшкина А.Н., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В. К вопросу о гидролого-гическом режиме и геоморфологии Куяльницкого лимана/ Сб.докл.и ст. «Экологические проблемы Черного моря» / за заг. ред. В.М.Небрат. - Одеса: ІНВАЦ, 2011. - С. 288-291.
13. Герасимюк В.П., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А. Современное видовое разнообразие альгофлоры Куяльницкого лимана и сопредельных водоемов/Международный научно-технический журн.Альгология.- 2011. - Т.21, № 2. - С. 226-240.
14. Герасимюк В.П., Шихалеева Г.Н. Таксономический состав водорослей Куяльницкого лимана и прилегающих к нему водоемов / ГУ Международная конференция «Актуальные проблемы современной альгологии» (23-25 мая 2012 г. г. Киев).- Киев, 2012.- с.73-74.

Стаття надійшла до редакції 09.09.12

А. А. Эннан, Г. М. Шихалеева, І. І. Шихалеев, О. Д. Чурсіна, Г. М. Кірюшкіна
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини
вул.Преображенська, 3, м.Одеса. 65082, Україна, e-mail: i.i.monitoring@rambler.ru

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА ЕКОСИСТЕМИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

За даними комплексних системних спостережень за вмістом важких металів (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, V, Mn) розглянуті закономірності їх розподілу в різних ланцюгах екосистеми Куяльницького лиману (вода-донні відкладення-грунти-рослини), виявлені ділянки локального забруднення. За основу еколого-геохімічної оцінки стану екосистеми лиману покладено співставлення вмісту мікроелементів у окремих природних компонентах з показниками природного фону геосистем (кларка-ми літо -, гідросфери).

Ключові слова: мікроелементи, метали, донні відкладення, вода, ґрунти, рослинність, розподіл, геохімічна оцінка.

**A. A. Ennan, G. N. Shykhalyeyeva, I. I. Shykhalyeyev, O. D. Chursina,
A. N. Kiryushkina**
Physical-Chemical Institute of the Environment and Human Protection
3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: i.i.monitoring@rambler.ru

ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL ECOSYSTEM ASSESSMENT OF KUYALNIK ESTUARY

Summary

Based on complex systemic observation of the heavy metals contents (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, V, Mn) examined a mechanism of their distribution in the various parts of Kuyalnik estuary ecosystem (water-sediment-soil-plants), identified the most polluted parts of coastal area and the estuary. The basis of ecological and geochemical evaluation of trace elements distribution in natural ecosystem of the estuary is comparison with indicators of the natural background.

Key words: heavy metals, sediment, surface water, soil and vegetation cover, Kuyalnik estuary, distribution, environmental geochemistry.

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 (рисунки 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 РУКОПISY. 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).

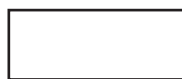
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

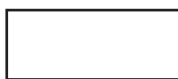
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графи, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

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

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



a



б

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. Андреев 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 17 Випуск 3(43)

Українською, російською та англійською мовами

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

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

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

Верстка Вітвицька В.Г.

Підписано до друку 15.11.2012 р. Формат 70×108/16.
Папір офсетний. Гарнітура Newton. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,13.
Тираж 100 прим. Зам. № 575.

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