

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

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

Том 18, випуск 4(48) 2013

Одеса
ОНУ
2013

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

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

Відповідальний за випуск – Р.Є. Хома

Редакційна колегія серії:

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

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

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 2 від 29 жовтня 2013 р.

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

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіусе, А. А. Еннан, Г. М. Джига, В. Я. Волкова, Х. О. Голубчик СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. ІІІ. НАНЕСЕНІ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ.....	5
Л. М. Солдаткіна, В. В. Менчук, М. А. Заврічко АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕБЕЛ КУКУРУДЗИ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАНІЛІНОМ	13
Ю. М. Куриленко, В. І. Унрод, С. П. Бененко, В. Л. Демченко, Б. Бужевский, А. Ф. Тимчук ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ТА ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ	21
В. А. Бачеріков АНТИФОЛАТИ ДЛЯ ПРОТИРАКОВОЇ ХІМІОТЕРАПІЇ. ЧАСТИНА ІІ	26
Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін СИНТЕЗ АНГІДРИДУ ТА ІМІДУ 3-ФТОРО-1,8-НАФТАЛІНДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ	34
С. М. Савін МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ У СФЕРИЧНИХ ШАРАХ	38
І. І. Леоненко, Ю. В. Скрипинець, А. В. Єгорова, Г. В. Анельчик СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АБІРАТЕРОНУ АЦЕТАТУ	46
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Т. М. Кладько АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ ТОНКОДИСПЕРГІРОВАННИМИ ВОСКАМИ	54
Р. Є. Хома ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ N-ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ.....	63
О. М. Чеботарьов ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНИЙ СКЛАД ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТЕТРАФТОРОБОРНОЇ КИСЛОТИ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1: ГІДРОЛІЗ ТЕТРАФТОРОБОРНОЇ КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ	70
І. І. Шихалєєв, О. В. Карєбін, Г. М. Шихалєєва БАГАТОРІЧНА ДИНАМІКА ВМІСТУ СПОЛУК КРЕМНІЮ В ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ БАСЕЙНУ ВОДОЗБОРУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ	87
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	97

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. А. Эннан, А. М. Джига, В. Я. Волкова, К. О. Голубчик СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. III. НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ	5
Л. М. Солдаткина, В. В. Менчук, М. А. Завричко АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕБЛЕЙ КУКУРУЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ.....	13
Ю. Н. Куриленко, В. И. Унрод, С. П. Бененко, В. Л. Демченко, Б. Бужевский, А. Ф. Тымчук ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА.....	21
В. А. Бачериков АНТИФОЛАТЫ ДЛЯ ПРОТИВОРАКОВОЙ ХИМИОТЕРАПИИ. ЧАСТЬ II.	26
Н. Ф. Федько, В. Ф. Аникин СИНТЕЗ АНГИДРИДА И ИМИДА 3-ФТОРО-1,8-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	34
С. Н. Савин МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ В СФЕРИЧЕСКИХ СЛОЯХ	38
И. И. Леоненко, Ю. В. Скрипинец, А. В. Егорова, А. В. Анельчик СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБИРАТЕРОНА АЦЕТАТА	46
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Т. Н. Кладько АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ВОСКАМИ.....	54
Р. Е. Хома ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ.....	63
А. Н. Чеботарев ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ. СООБЩЕНИЕ 1: ГИДРОЛИЗ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.....	70
И. И. Шихалеев, А. В. Каребин, Г. Н. Шихалеева МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАСЕЙНА ВОДОСБОРА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА.....	87
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	97

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

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе^{1,2}, А. А. Эннан², А. М. Джига¹, В. Я. Волкова¹, К. О. Голубчик^{1,2}¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

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

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. III. НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

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

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление, нанесенные металлокомплексные катализаторы.

Состав и активность нанесенных металлокомплексных катализаторов окисления монооксида углерода

За последние пять лет доля публикаций, касающихся разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов (табл. 1), меньше, чем в случае металлических, оксидных и оксидно-металлических катализаторов. Как правило, в своем составе такие катализаторы содержат соли палладия(II) и меди(II) (табл. 1) [1-5] и только один состав [1] дополнен нитратом железа(III).

Как в новых работах, так и в предыдущих [6-16] изменение каталитической активности Pd(II)-Cu(II)-комплексов осуществляется, главным образом, за счет варьирования природы прекурсоров палладия и меди, а также природы носителя. Метод нанесения компонентов – импрегнирование по влагеомкости водным раствором соответствующих солей с последующей сушкой при температуре не выше 100 °С. Наиболее часто употребляемыми носителями являются носители Al₂O₃ и АУ, а в последнее время углеродные материалы марок «Карбопон» и «Бусофит», характеризующиеся развитой удельной поверхностью [1]. Однако применение этих носителей и дополнительное введение в состав катализатора дополнительно железа(III) дает низкую степень превращения СО, а именно 57 и 28 %, что при эффективном времени контакта $\tau' = 0,36$ с и $C_{CO}^H = 375$ мг/м³, соответствует конечной концентрации СО, равной 161 и 270 мг/м³, т.е. намного выше ПДК рабочей зоны (табл. 1).

Катализатор Pd(II)-Cu(II)-Fe(III)/АУ [1] (табл. 1) при $\tau' = 3,21$ с, $C_{CO}^H = 6250$ мг/м³ и температуре 20 °С не обеспечивает очистки воздуха до ПДК – на выходе

Таблица 1
Катализаторы окисления СО, содержащие металлокомплексные соединения

Состав катализатора	Характеристика носителя	m_k , г	C_{CO} , мг/м ³	ω , г ⁻¹ или w_{yt} , мл/г·ч	τ' , с	Степень окисления СО, (η , %)	Температура эксплуатации (Т, °С)	Время стабильной работы, ч	Лит. источник
Pd(II)-Cu(II)-Fe(III)/УМ УМ=АУ 0,35 масс. % Pd 5,25 масс. % Cu 0,28 масс. % Fe	УМ=АУ (зернистый) $S_y = 950$ м ² /г $d_y = 1-2$ мм d_3	2,5	6250	$\omega = 1120$	3,21	98	20	2,5	[1]
УМ = Карбонит, Бусофит 1,25 масс. % Pd 6,25 масс. % Cu 0,50 масс. % Fe	УМ = Карбонит $S_y = 780$ м ² /г $d_y = 5-10$ мкм УМ = Бусофит $S_y = 670$ м ² /г $d_y = 5-10$ мкм d_3	1,0 1,0	375 375	$\omega = 10000$ $\omega = 10000$	0,36 0,36	57 28	20 20	- -	[1]
PdCl ₂ -CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ 1,7 масс. % Pd 3,3 масс. % Cu Импрегнирование носителя водным раствором	$d_3 = 0,25-0,42$ мм	0,2	1875	$w_{yt} = 15000$	-	100	0	-	[2,3]
Импрегнирование носителя спиртовым раствором				$w_{yt} = 15000$		100	-10	30 (при 25 °С)	
PdCl ₂ -CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ 1,7 масс. % Pd 3,3 масс. % Cu Метод импрегнирования спиртовым раствором (изопропанолом)		0,2	1875	мл/г·ч	-	100 100	60 25	30 5	[4]
PdCl ₂ -CuCl ₂ /АУ 1,7 масс. % Pd 6,5 масс. % Cu Метод импрегнирования водным раствором	АУ $S_y = 953$ м ² /г $S_{yAУ} (400)$ $S_y = 1012$ м ² /г $S_{yAУ} (H_2O)$ $S_y = 1153$ м ² /г $S_{yAУ} (H_3PO_4)$ $S_y = 1016$ м ² /г S_{yt}	-	1875	$\omega = 24000$	0,15	45 58 76 65			[5]

125 мг/м³. Другой пример [5] также демонстрирует низкую степень превращения СО в присутствии катализатора PdCl₂-CuCl₂/AY – всего 45 %; после прокаливания носителя при 400 °С, обработки пероксидом водорода или фосфорной кислотой активность катализаторов возрастает, но конечная концентрация остается достаточно высокой (табл. 1.4 [5]).

Авторы [2-4] предложили новый метод нанесения Pd(II) и Cu(II), суть которого состоит в переводе компонентов катализатора в аммиачные комплексы, которые методом импрегнирования из водного или органического растворителя наносят на носитель Al₂O₃, сушат на воздухе, а затем прокаливают при 300 °С в течение 2 часов. Метод получил название «NH₃ coordination-impregnation» (аббревиатура CI) – в нашем переводе «импрегнирование через стадию NH₃-координации». Полученные катализаторы (табл. 1 [2-4]) обеспечивают 100%-ную очистку воздуха в области температур от 0 до -30 °С. При этом, чем меньше C^H_{CO}, тем при более отрицательной температуре η = 100 %.

Результаты наших исследований за последние годы в области создания нанесенных палладий-медных катализаторов низкотемпературного окисления СО [17-26] обобщены в табл. 2. Во всех случаях катализатор включает одни и те же компоненты K₂PdCl₄, Cu(NO₃)₂ и KBr, нанесенные методом импрегнирования по влагоемкости на природные материалы различного минералогического, фазового и химического состава [21, 24, 25, 27, 28].

В качестве природных материалов используются базальтовый туф (БТ); цеолиты – клиноптилолит (П-Кл) и морденит (П-Морд); бентониты различных месторождений: Дашуковского (П-Бент(Д)) и Горбского (П-Бент(Г)); трепел из двух месторождений: Коноплянского (П-Тр(К)) и Могилев-Подольского (П-Тр(М-П)). Природные материалы активировали кислотно-термальным методом, используя 3М (БТ, Кл, Морд) или 1М (Бент, Тр) HNO₃, образцы кипятили в течение 6 (БТ, Кл, Морд) или 1 (Бент, Тр) часа. В табл. 2 в качестве критерия активности катализатора использовали степень окисления СО в стационарном режиме – параметр η не зависит от времени реакции.

Кроме того, приводится значение C^K_{CO} в стационарном режиме, для сравнения со значением ПДК_{CO}=20 мг/м³ для рабочей зоны. Видно, что только катализатор, полученный с применением П-Тр(К), обеспечивает очистку воздуха от СО ниже ПДК в стационарном режиме (C^K_{CO} = 14 мг/м³). После кислотно-термального активирования носителя (Н-Тр(К)-1) степень окисления СО возрастает до 98% (C^K_{CO} = 5,0 мг/м³). Обращает на себя внимание существенное влияние происхождения бентонита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализаторов. При этом катализатор на основе Бент(Д), даже с применением кислотно-модифицированного носителя (Н-Бент(Д)-1), менее активен (η = 84 %), чем катализатор на основе П-Бент(Г) (η = 87 %). Взаимосвязь между физико-химическими свойствами указанных бентонитов и каталитической активностью Pd(II)-Cu(II)-катализаторов обсуждена в работе [25].

Кислотное модифицирование базальтового туфа привело к существенному увеличению активности катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6. В то же время катализаторы с использованием носителей Н-Кл-6 и Н-Морд-6, даже при большем содержании палладия(II) и меди(II), обеспечивают низкую степень окисления СО – 53 и 40 %, соответственно.

Таким образом, показано, что активность Pd(II)-Cu(II)-катализаторов окисления СО существенно зависит от природы носителей, что обусловлено различием

Таблица 2

**Нанесенные на природные и модифицированные материалы Pd(II)-Cu(II)-катализаторы
низкотемпературного окисления монооксида углерода**
 $m_k = 10 \text{ г}$; $C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3$; $w = 1 \text{ л/мин}$; $w_{уд} = 6000 \text{ мл/г} \cdot \text{ч}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Состав катализатора*	Носитель	В стационарном режиме		Лит. источник
		C_{CO}^K , мг/м ³	η , %	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-БТ $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /Н-БТ-6 $C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ (моль/г)	П-БТ – природный базальтовый туф Н-БТ-6 – базальтовый туф, модифицированный 3М HNO_3 при 100 °С в течение 6 часов	230 20	23 93,3	[17-20]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-Кл $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /Н-Кл-6 $C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ (моль/г)	П-Кл – природный клиноптилолит. Н-Кл-6 – кислотномодифицированный клиноптилолит (3М HNO_3 при 100 °С в течение 6 часов)	300 140	0 53	[21-23] [21-24]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-Морд $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /Н-Морд-6 $C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ (моль/г)	П-Морд – природный морденит. Н-Морд-6 – кислотномодифицированный морденит (3М HNO_3 при 100 °С в течение 6 часов)	300 180	0 40	[24]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-Бент(Д)	П-Бент(Д) – природный бентонит Дашуковско-го месторождения	300	0	[25]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /Н-Бент(Д)-1	Н-Бент (Д)-1 – бентонит, модифицированный 1М HNO_3 при 100 °С в течение 1 часа	48	84	[25]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-Бент (Г) $C_{Pd(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ (моль/г)	П-Бент (Г) – природный бентонит Горбского месторождения	38	87	[25]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-Тр(К)	П-Тр(К) – природный трепел Коноплянского месторождения	14	95	[26]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /Н-Тр(К)-1	Н-Тр(К)-1 – трепел, модифицированный 1М HNO_3 при 100 °С в течение 1 часа	5	98	[26]
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /П-Тр(М-П)	П-Тр(М-П) – природный трепел Могилев-Подольского месторождения	47	84,3	
$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2$ /Н-Тр(М-П)-1 $C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ (моль/г)	Н-Тр(М-П)-1 – трепел, модифицированный 1М HNO_3 при 100 °С в течение 1 часа	27	91	

* Во всех образцах содержится бромид калия, $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ (моль/г)

их физико-химических свойств, влияющих на состав поверхностных палладий-медных комплексов [17-26].

В табл. 3 представлены сравнительные данные по двум наиболее активным и стабильным Pd(II)-Cu(II)-катализаторам, полученным методом импрегнирования через стадию NH_3 -координации [2, 3; табл. 1] и импрегнирования по влагоемкости через стадию созревания катализатора в течении 24 часов [29] и предварительного прокаливания трепела при 300 °С в течение 1 часа. С учетом удельного объемного расхода ГВС ($w_{\text{уд}}$) рассчитана масса катализатора, необходимая для снаряжения противогазового патрона в СИЗОД при объемном расходе воздуха 30 л/мин (табл. 3).

Таблица 3

Показатели активности и стабильности работы нанесенных катализаторов окисления монооксида углерода при 25 °С.

Показатель	Катализатор Pd(II)-Cu(II)/Al ₂ O ₃ [2,3]	Катализатор Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К) [26]
Содержание K ₂ PdCl ₄ в пересчете на палладий, масс. %	1,7	0,32
Содержание Cu(NO ₃) ₂ в пересчете на медь, масс. %	3,3	1,85
Содержание КВг, масс. %	-	0,79
Масса катализатора, г	0,2	6,0
Объемный расход ГВС, w, мл/мин	50,0	1000
Удельный объемный расход ГВС, $w_{\text{уд}}$, мл/гч	15000	10000
Эффективное время контакта ГВС с катализатором (τ'), с	-	0,71
Начальная концентрация СО ($C_{\text{СО}}^{\text{K}}$), мг/м ³	1875	300
Конечная концентрация СО ($C_{\text{СО}}^{\text{K}}$), мг/м ³	0	3
Степень окисления СО (η), %	100	98,2
Время стабильной работы катализатора, ч	30 (при $\phi_{\text{ГВС}}=16,6\%$) 5 (при $\phi_{\text{ГВС}}=96,6\%$)	>90 (при $\phi_{\text{ГВС}}=76\%$)
Расчетная масса катализатора при объемном расходе воздуха 30 л/мин, кг	0,120	0,180

Разработанный нами [29] Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К) катализатор окисления монооксида углерода имеет ряд преимуществ перед известным Pd(II)-Cu(II)/Al₂O₃-катализатором [2,3]: содержание благородного металла палладия в 5 раз меньше;

при повышенной влажности ($\phi_{\text{ГВС}} = 76\%$) стабильно более 90 часов обеспечивает очистку воздуха от СО ниже ПДК; известный катализатор при $\phi_{\text{ГВС}} = 16,6\%$ в течение 30 часов понижает активность от 100 до 80 %, при этом $C_{\text{CO}}^{\text{К}} = 370 \text{ мг/м}^3$ (~18 ПДК), а при $\phi_{\text{ГВС}} = 96,6\%$ активен только 5 часов. Из сравнения показателей следует, что известный катализатор в 1,5 раза активнее предлагаемого нами, поэтому масса катализатора для снаряжения противогазового патрона в 1,5 раза меньше. Но при этом следует учитывать повышенное содержание палладия (1,7 масс. %) и более сложную методику получения известного катализатора.

Литература

1. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Khaminets S.G., Wilson K., Egiazarov Yu.G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // Kinet. Catal. – 2008. – Vol. 49, N 4. – P. 545-551.
2. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 6. – P. 8433-8435.
3. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y., Gong X. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst // Catal. Today. – 2011. – Vol. 175, N 1. – P. 558-567.
4. Shen Y.-X., Guo Y., Wang L., Wang Y.-Q., Guo Y.-L., Gong X.-Q., Lu G.-Z. The stability and deactivation of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture // Catal. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 1, N 7. – P. 1202-1207.
5. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // Catal. Today. – 2010. – Vol. 153. – P. 184-188.
6. Choi K.I., Vannice M.A. Oxidation over Pd and Cu catalysts. Unreduced PdCl₂ and CuCl₂ dispersed on alumina or carbon // J. Catal. – 1991. – Vol. 127. – P. 465-488.
7. Choi K.I., Vannice M.A. Oxidation over Pd and Cu catalysts. Unreduced bimetallic PdCl₂-CuCl₂ dispersed on Al₂O₃ or carbon // J. Catal. – 1991. – Vol. 127. – P. 489-511.
8. Kim K.D., Nam I.-S., Chung J.S., Lee J.S., Ryu S.G., Yang Y.S. Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation. Effects of catalyst composition and reaction conditions // Appl. Catal. B: Environ. – 1994. – Vol. 5 – P. 103-115.
9. Lee J.S., Choi S.H., Kim K.D., Nomura M. Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation. XAFS characterization // Appl. Catal. B: Environ. – 1996. – Vol. 7. – P. 199-212.
10. Choi S.H., Lee J.S. XAFS characterization of supported PdCl₂-CuCl₂ Catalysts for CO oxidation // React. Kinet. Catal. Lett. – 1996. – Vol. 57, N 2. – P. 227-236.
11. Koh D.J., Song J.H., Ham S.-W., Nam I.-S., Chang R.-W., Park E.D., Lee J.S., Kim Y.G. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // Korean J. Chem. Eng. – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486-490.
12. Lee J.S., Park E.D., Song B.J. Process development for low temperature CO oxidation in the presence of water and halogen compounds // Catal. Today. – 1999. – Vol. 54. – P. 57-64.
13. Park E.D., Lee J.S. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // J. Catal. – 1998. – Vol. 180. – P. 123-131.
14. Park E.D., Choi S.H., Lee J.S. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low-temperature CO oxidation // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 5586-5594.
15. Park E.D., Lee J.S. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported Wacker-type catalysts // J. Catal. – 2000. – Vol. 193. – P. 5-15.
16. Dyakonov A.J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts // Appl. Catal. B: Environ. – 2003. – Vol. 45. – P. 257-267.
17. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204-208.
18. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3-4. – С. 80-85.
19. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Куосе Т.А., Грищук Г.В., Волкова В.Я. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в

- реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
20. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низкотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, вип. 11. – С. 5-14.
21. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
22. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Олексенко Л.П., Вербецкая Т.Г., Зрютина А.М., Каменева А.В. Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотно-модифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, вип. 4. – С. 5-11.
23. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
24. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Л.И. Резник Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215-222.
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V., Volkova V.Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304.
26. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Эннан А.А. Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – В печати.
27. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Кюсе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 118-123.
28. Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Кюсе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф. Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т. 12, вип. 2. – С. 99-110.

Стаття надійшла до редакції 25.09.13

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

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

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

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. ІІІ. НАНЕСЕНІ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНІ КАТАЛІЗАТОРИ

Резюме

Проаналізовані оригінальні, опубліковані в 2006-2012 роках роботи в області, розробки каталізаторів низкотемпературного (не вище 100 °С) окиснення монооксиду вуглецю. Серія статей містить у собі інформацію про металеві, оксидні і оксидно-металеві, а та-

кож нанесені металокомплексні (дана стаття) каталізатори. Проведене порівняння кращих закордонних і вітчизняних каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю.

Ключові слова: монооксид вуглецю, низькотемпературне окиснення, нанесені металокомплексні каталізатори

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

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

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

THE STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF LOW-TEMPERATURE CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION OF RESPIRATORY PURPOSE. III. SUPPORTED METAL-COMPLEX CATALYSTS

Summary

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

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

УДК 544.723:544.273.21:547.551

Л. М. Солдаткина, В. В. Менчук, М. А. Завричко

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕБЛЕЙ КУКУРУЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ

Получен адсорбент на основе стеблей кукурузы путем их модифицирования полианилином и изучены его адсорбционные свойства на примере анионных красителей (кислотный красный, кислотный оранжевый и прямой бордо). Установлено, что стебли кукурузы, модифицированные полианилином, являются эффективным дешевым адсорбентом для выделения анионных красителей из их водных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, анионные красители, стебли кукурузы, полианилин.

В настоящее время во многих странах мира одной из наиболее актуальных проблем является рациональное использование агропромышленных растительных отходов, поскольку большая часть их является невостребованной и часто сжигается [1]. Один из путей решения этой проблемы – создание на основе ежегодно возобновляемых растительных отходов новых адсорбентов альтернативных активным углям [2]. Для получения адсорбентов с высокой адсорбционной способностью растительные отходы обрабатывают механическими, физическими или химическими способами, однако наиболее эффективным является химический способ, основанный на модифицировании поверхности растительных отходов.

Авторы работ [3,4] получили адсорбенты, модифицировав полианилином рисовую шелуху, при разных условиях синтеза полимера. Установлено, что для полученных адсорбентов характерна высокая адсорбционная способность по отношению к катионам цинка и хрома. Модифицированные полианилином еловые опилки [5-6] проявляют высокую адсорбционную способность по отношению к анионным и катионным красителям. Модификация полианилином эвкалиптовых опилок позволила [4] получить эффективный адсорбент для выделения катионов хрома.

Выбор полианилина в качестве модификатора растительных отходов при создании новых адсорбентов обусловлен тем, что этот полимер, благодаря наличию системы сопряженных связей и особенностям химического состава, проявляет хорошие адсорбционные свойства по отношению к катионам и анионам, характеризуется нетоксичностью, нерастворимостью в воде и низкой себестоимостью.

Анализ работ [3-6] показал, что методики химического синтеза полианилина на растительных отходах простые, протекают в мягких условиях, но отличаются природой окислителя, молярным соотношением мономер-окислитель, температурой, временем полимеризации, природой реагентов, применяемых для промывки полученных адсорбентов. Изменяя условия химического синтеза полианилина, можно сознательно управлять процессом осаждения полианилина на различных растительных материалах и создавать адсорбенты с

заданными физико-химическими свойствами. К сожалению сведения по созданию модифицированных полианилином адсорбентов на основе стеблей или соломы зерновых культур, распространенных в Украине, отсутствуют в литературе.

Цель данной работы – получить модифицированный полианилином адсорбент на основе стеблей кукурузы и исследовать его адсорбционные свойства на примере анионных красителей.

Материалы и методы исследования

Отбор стеблей кукурузы произведен в Измаильском районе Одесской области в августе 2012 г. Стебли кукурузы высушивали при температуре 20-25 °С, измельчали на электрической универсальной дробилке КДУ-2.5 и просеивали для получения частиц с размером < 250 мкм.

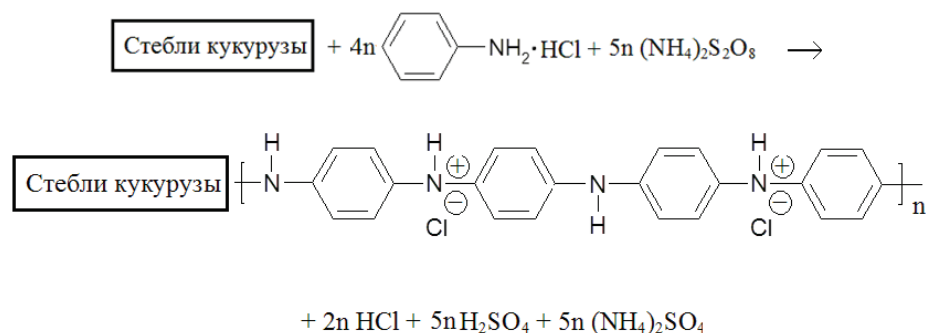
Согласно [7] в состав стеблей кукурузы входит (масс. %): целлюлоза – 43,2; лигнин – 8,4; гемицеллюлозы – 26,7.

Немодифицированные стебли кукурузы (СК). К измельченному растительному сырью (10 г) добавляли дистиллированную воду (модуль 1:20) выдерживали в течение 48 ч при 20 °С, промывали образец адсорбента дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Стебли кукурузы, модифицированные полианилином (СК-ПАН). К измельченному сырью кукурузы (10 г) добавляли 0,2 М водный раствор $C_6H_8NH_2 \cdot HCl$ в 0,1М растворе HCl (модуль 1:20). Выдерживали полученную смесь в течение 3 ч при 20 °С, затем жидкость отделяли от твердой фазы и прибавляли к твердой фазе небольшими порциями при интенсивном перемешивании 0,2 М водный раствор $(NH_4)_2S_2O_8$ (200 см³). Полимеризацию проводили в течение 5 ч при 20 °С. Образец адсорбента промывали дистиллированной водой, затем 1М водным раствором HCl и снова дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Методика получения стеблей кукурузы, модифицированных ПАН, отличалась от методики получения еловых опилок, модифицированных ПАН, изложенной в работе [6]: 1) использовали в качестве мономера солянокислую соль анилина, а не токсичный анилин; 2) перед полимеризацией растительный материал находился в контакте с раствором солянокислого анилина в течение 3 ч, а не 12 ч; 3) при полимеризации молярное соотношение мономер:окислитель составило 1:1, а не 2:1.

Модифицирование стеблей кукурузы с помощью ПАН можно описать следующей схемой



В табл.1 представлены основные характеристики немодифицированных и модифицированных стеблей кукурузы. Влажность и содержание углерода, водорода, азота в адсорбентах определяли с помощью анализатора TruSpec CHN (Leco, USA). Удельную поверхность ($S_{уд}$) адсорбентов рассчитывали по кислотному оранжевому, используя уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра [8]. Значение pH точки нулевого заряда ($pH_{тнз}$) определяли по методике [9], а насыпную массу (Δ) по методике [10].

Таблица 1

Основные характеристики адсорбентов

Адсорбент	Влажность, %	ω , масс. %			$S_{уд}$, м ² /г	$pH_{тнз}$	Δ , см ³ /г
		C	H	N			
СК	8,7	47,64	5,88	1,02	15,1	6,7	0,09
СК-ПАН	9,1	50,61	5,82	2,42	29,3	3,0	0,11

В данной работе адсорбционные свойства адсорбентов изучали на примере анионных красителей, широко применяемых на предприятиях текстильной промышленности для окрашивания тканей [11]. Основные характеристики анионных красителей представлены в табл.2. Ван-дер-ваальсовую площадь молекул красителей (s) рассчитывали с помощью программного пакета ChemAxon Marvin 5.2.

Адсорбцию красителей проводили в статических условиях. В стеклянные колбы, содержащие исследуемый водный раствор анионного красителя, добавляли адсорбент. Содержимое колб встряхивали в аппарате для встряхивания с частотой колебаний 150 кол/мин в течение 1 ч при 20 °С (кроме кинетических исследований). Концентрация красителей 1×10^{-4} М, расход адсорбента 10 г/л (кроме кинетических исследований). После отделения водной фазы от адсорбента определяли остаточное содержание красителя в водной фазе фотоколориметрически на приборе КФК-2-УХЛ 4.2.

Таблица 2

Основные характеристики красителей

Краситель	Структурная формула	М, моль/г	s, нм ²
прямой бордо (ПБ)		712	1,87
кислотный красный (КК)		458	1,19
кислотный оранжевый (КО)		350	0,58

Значение pH исследуемых растворов красителей измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для корректирования значения pH растворов использовали 1 М растворы соляной кислоты и гидроксида натрия.

Величины удельной адсорбции красителей (A) и степень адсорбционного выделения (α) рассчитывали по уравнениям

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V,$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 – начальная концентрация красителя до адсорбции; C – концентрация красителя после адсорбции; m – масса адсорбента; V – объем раствора.

Результаты и их обсуждение

Важным фактором, оказывающим существенное влияние на адсорбцию извлекаемых веществ, является значение pH очищаемой воды. В ряде случаев, регулируя значение pH воды, можно интенсифицировать адсорбционный процесс очистки.

Проведенные исследования показали (рис. 1, а), что для анионных красителей наблюдается резкое уменьшение степени адсорбционного выделения на немодифицированном адсорбенте СК в интервале значений pH от 2 до 8. Модифицированный адсорбент СК-ПАН позволяет достичь высокой степени адсорбционного выделения анионных красителей в интервале значений pH от 2 до 6 (рис.1, б).

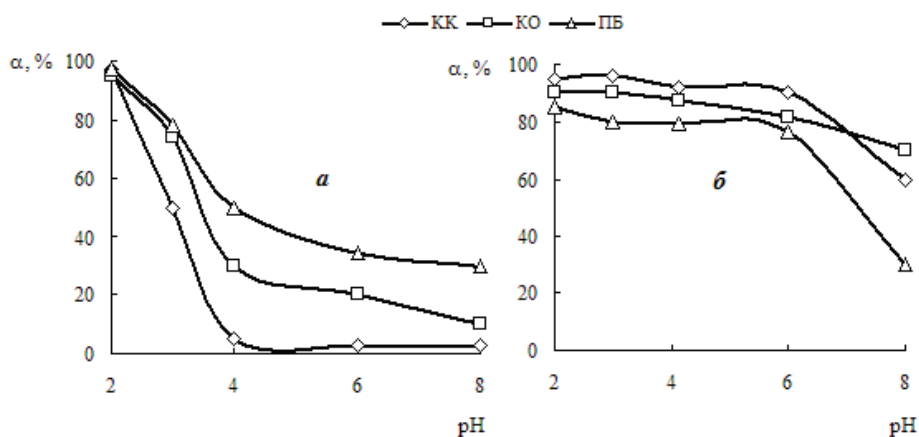


Рис.1. Влияние pH на степень адсорбционного выделения (α) анионных красителей на адсорбентах: СК – а; СК-ПАН – б.

Из табл. 1 видно, что модифицирование стеблей кукурузы с помощью полианилина увеличивает удельную поверхность адсорбента ~ в 2 раза и содержание азота ~ в 2,4 раза по сравнению с немодифицированным адсорбентом СК. Высокая степень выделения анионных красителей на модифицированном адсорбенте СК-ПАН, по-видимому, обусловлена тем, что органические анионы красителей взаимодействуют электростатически с протонированными атомами азота адсорбента и образуют водородные связи с непротонированными атомами азота адсорбента.

Установлено (рис.2), что оптимальным расходом модифицированного адсорбента СК-ПАН является расход 10 г/л: именно при таком расходе достигается максимальная степень выделения анионных красителей. Последующее увеличение расхода модифицированного адсорбента до 25 г/л не оказывает существенного влияния на эффективность адсорбционной очистки. В работе [6] показано, что при выделении метилоранжа оптимальный расход еловых опилок, модифицированных полианилином, составил 16 г/л.

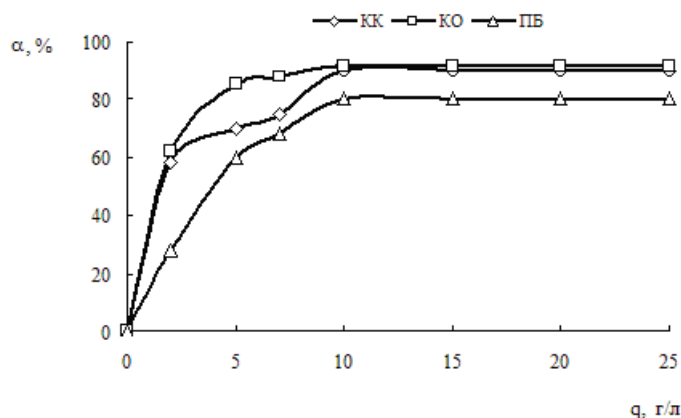


Рис. 2. Влияние расхода адсорбента (q) на степень выделения (α) анионных красителей.

Из рис. 3 видно, что на модифицированном адсорбенте СК-ПАН адсорбционное равновесие устанавливается в течение 60 мин для кислотных красителей и в течение 150 мин для прямого красителя. Необходимо учитывать, что площадь анионов прямых красителей значительно больше площади анионов кислотных красителей (табл. 2). Кроме этого анионы прямых красителей в отличие от анионов кислотных обладают сильно выраженной способностью к агрегатообразованию [12]. В связи с этими факторами, для достижения равновесия в системе «адсорбент СК-ПАН – раствор прямого красителя» требуется больше времени, чем в системе адсорбент «СК-ПАН – раствор кислотного красителя».

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН проанализированы с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка.

Интегральные уравнения кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка соответственно имеют вид

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t,$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot t,$$

где A – адсорбция в момент времени t ; A_p – равновесная адсорбция; k_1 – константа скорости адсорбции для модели псевдопервого порядка; k_2 – константа скорости адсорбции для модели псевдоторого порядка.

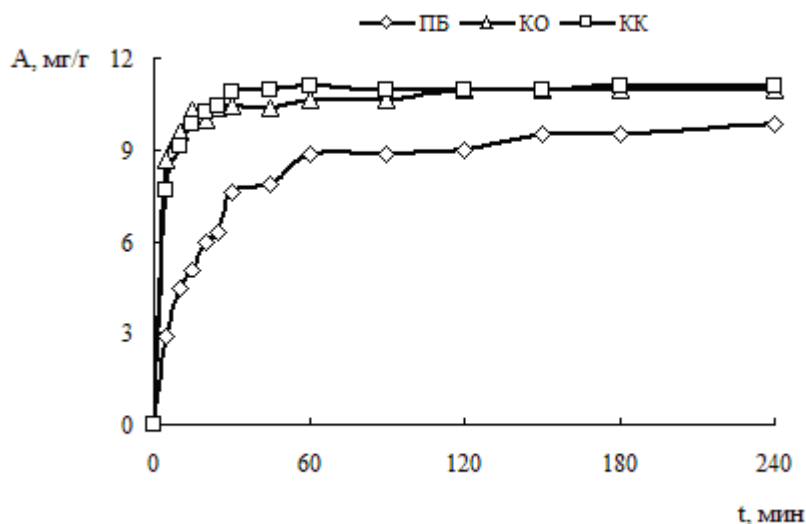


Рис.3. Кинетические кривые адсорбции анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН: C (красителей) = 2×10^{-4} моль/л, расход адсорбента 20 г/л, pH=4.

Графическое решение интегральных уравнений кинетических моделей псевдопервого и псевдоторого порядка позволило рассчитать константы скорости и равновесную адсорбцию для анионных красителей на модифицированном адсорбенте СК-ПАН, которые представлены в табл. 3.

Установлено, что полученные экспериментальные кинетические кривые хорошо описываются уравнением псевдоторого порядка: значения равновесной адсорбции исследованных анионных красителей близки к экспериментально найденным значениям, при этом значения величин достоверности аппроксимации (R^2) для линейной формы кинетического уравнения псевдоторого порядка достаточно высоки. Согласно [3,13] применимость уравнения псевдоторого порядка для описания кинетических кривых позволяет рассматривать адсорбцию анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН как хемосорбционный процесс.

Таблица 3

Кинетика адсорбции анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН

Краситель	$A_p^{\text{эксп}},$ мг/г	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка		
		$A_p^{\text{расч}},$ мг/г	$k_1,$ мин ⁻¹	R ²	$A_p^{\text{расч}},$ мг/г	$k_2,$ г/мг×мин	R ²
КК	11,1	4,8	0,090	0,9675	11,1	0,058	0,9999
КО	10,9	1,6	0,030	0,7377	11,0	0,057	0,9999
ПБ	9,5	5,4	0,020	0,8534	10,3	0,007	0,9993

Таким образом, проведенные исследования показали, что новый модифицированный адсорбент СК-ПАН на основе стеблей кукурузы, полученный с помощью полимеризации анилина в присутствии персульфата аммония, эффективен для выделения анионных красителей из водных растворов и может быть рекомендован для очистки сточных вод предприятий текстильной промышленности.

Литература

1. Степанов Л.П., Моисеева М.Н., Цыганок Е.Н., Коренькова Е.А. Экологические последствия сжигания сельскохозяйственных отходов на состояние плодородия пахотных почв // Ж. Орловского госуд. аграрного университета. – 2012. – Т.35, № 2. – С.93-96.
2. Gupta V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review// J. of Environmental Management. – 2009. – Vol.90, № 8. – P. 2313–2342.
3. Ghorbani M., Eisazadeh H., Ghoreyshi A.A. Removal of zinc ions from aqueous solution using polyaniline nanocomposite coated on rice husk // Iranica J. of Energy & Environment. – 2012. – Vol. 3, № 1. – P. 66-71.
4. Kanwal F., Rehman R., Mahmud T., Anwar J., Ilyas R. Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (III) adsorption by composites of polyaniline with rice husk and sawdust// J. Chil. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 57, № 1. – P.1058-1063.
5. Ansari R., Mosayebzadeh Z., Banimahd Keivani M., Mohammad-Khah A. Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solutions using Polyaniline Conducting Polymer as a Novel Adsorbent// J.Adv.Sci.Res. 2011. – Vol. 2, № 2. – P. 27-34.
6. Ansari R., Mosayebzadeh Z. Application of polyaniline an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters// Chemical Papers. – 2011. – Vol. 65, № 1. – P.1-8.
7. Коветто К. Технология No-Till, стерня и питание почвы. – <http://www.viktoriy.ru/page06122008>.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
9. Somasekhara Reddy M.C., Sivaramakrishna L., Varada Reddy A. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium// J. of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 203-204. – P. 118-127.
10. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
11. Ефимов А. Я., Таварткиладзе И.М., Ткаченко Л.И. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – К.: Техника, 1985. – 232 с.
12. Козановский А.М., Лунашук Ф.Г., Клименко Н.А., Ропот В.М. Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов// Коллоидн. ж. – 1979. – Т.41, № 1. – С.134 – 137.
13. Kavitha D., Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. – P.14– 21.

Стаття надійшла до редакції 03.10.13

Л. М. Солдаткіна, В. В. Менчук, М. А. Завричко
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕБЕЛ КУКУРУДЗИ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАНІЛІНОМ

Резюме

Отримано адсорбент на основі стебел кукурудзи шляхом їх модифікування поліаніліном і вивчено його адсорбційні властивості на прикладі аніонних барвників (кислотний червоний, кислотний помаранчевий і прямий бордо). Встановлено, що стебла кукурудзи, модифіковані поліаніліном, є ефективним недорогим адсорбентом для вилучення аніонних барвників з водних розчинів в інтервалі значень рН від 2 до 6, оптимальна витрата адсорбенту 10 г/л. Показано, що кінетичні адсорбційні криві добре описуються кінетичним рівнянням псевдодругого порядку.

Ключові слова: адсорбція, адсорбент, аніонні барвники, стебла кукурудзи, поліанілін.

L. M. Soldatkina, V. V. Menchuk, M. A. Zavrychko
I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloid Chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

ADSORPTION PROPERTIES OF POLYANILINE MODIFIED CORN STALKS

Summary

An adsorbent from corn stalks by their modification with polyaniline has been obtained. Adsorption properties of this adsorbent have been studied for removal anionic dyes (Acid Red, Acid Orange and Direct Claret). It was established that polyaniline modified corn stalks may be an effective low-cost adsorbent for the removal of anionic dyes from aqueous solutions in the pH range from 2 to 6, and the optimal adsorbent dosage is 10 g/L. Adsorption kinetic curves are well described by the kinetic equation of pseudo-second order.

Keywords: adsorption, adsorbent, anionic dyes, corn stalks, polyaniline.

УДК 541.64:539.3:537.8

Ю. М. Куриленко¹, В. І. Унрод¹, С. П. Бененко¹, В. Л. Демченко²,
Б. Бужевский³, А. Ф. Тимчук⁴

¹Черкаський державний технологічний університет, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Україна

³Торунський університет ім. Коперніка; Польща

⁴Одеський національний університет імені І.І. Мечникова; Україна

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ТА ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Отримано композити на основі хітозану та водорозчинного мономеру N-вінілпіролідону в присутності ініціатора полімеризації – персульфату амонію. Проведено віскозиметричні дослідження розчинів хітозану в присутності ініціатору полімеризації. Підібрано оптимальні умови синтезу щеплених кополімерів хітозану з N-вінілпіролідонем (температура, pH, співвідношення компонентів).

Ключові слова: хітозан, N-вінілпіролідон, ініціатор полімеризації, полімерний композит.

Вступ

В останні роки значно зріс науковий інтерес до вивчення структури, властивостей і модифікації хітозану (ХТЗ) – продукту деацетилювання природного полісахариду хітину, що займає за поширеністю друге місце після целюлози. Унікальний комплекс властивостей хітозану (високі реакційна і сорбційна здатність, розчинність в розбавлених органічних і деяких неорганічних кислотах, біологічна активність, біосумісність, відсутність токсичності, гіпоалергенність і т.д.) дозволяють віднести його до числа найбільш перспективних полімерних матеріалів майбутнього [1]. Для повномасштабного використання хітозану в різних галузях необхідно проведення його модифікації, що, зокрема, пов'язано з нерозчинністю у водних середовищах і крихкістю цього полімеру. З метою збільшення розчинності полісахариду у водних середовищах, підвищення фізико – механічних показників плівкових матеріалів на його основі, транспортних властивостей мембран для розділення рідких і газових сумішей, регулювання вологостійкості при отриманні гелів проводять його хімічну модифікацію шляхом взаємодії з вініловими мономерами [2,3]. Серед водорозчинних мономерів особливої уваги заслуговує N-вінілпіролідон (ВП), тому що полімери на його основі знаходять широке застосування в медицині, сільському господарстві та промисловості [4]. Тому слід очікувати, що поєднання властивостей хітозану і полівінілпіролідону (ПВП) в одній композиції перспективно для створення ряду багатофункціональних матеріалів [5,6] для використання в медичній практиці в якості гіпоалергенних матеріалів з регульованим вологопоглинанням для обробки ранових поверхонь, носіїв лікарських препаратів, біологічно активних речовин; в практиці очистки стічних вод підприємств як вискоєфективних катіоноактивних флокулянтів та інших галузях.

Найбільш зручним способом для суміщення вихідних компонентів є отримання щеплених та блоксополімерів ПВП і хітозану, а також створення сумішевих

композицій на основі гомополімерів [7]. Закономірності перебігу прищепленої і блок-сополімеризації водорозчинних мономерів вінілового ряду -N- вінілпіролідону на хітозан та формування заданої структури, вивчення комплексу фізико-механічних властивостей, отриманих кополімерів практично не досліджено. В цьому контексті нами поставлено мета: підібрати оптимальні умови синтезу (температура, рН, співвідношення компонентів) щеплених кополімерів хітозану з ВП в умовах незначної деструкції ланцюгів полісахариду.

Матеріали та методи досліджень

В експериментальній роботі використовували хітозан (ВАТ «Біопрогрес», Щелково) з молярними масами $8.7 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^5$ і ступенем деацетилювання 80-82 %. Масова частка мінеральних речовин не перевищувала 0,6 %; вологи – 6,0 %; нерозчинних речовин 0,1 %. ВП переганяли під вакуумом, відбирали фракцію з температурою кипіння 354,1-354,8 °C при тиску 666,5 Па, вміст основної речовини 98.9 %. В якості ініціатора використовували персульфат амонію (ПСА). Глибину перетворення ВП контролювали ваговим методом. Методами екстракції та ІЧ – спектроскопії очищених продуктів доводили утворення сополімерів. В'язкість розбавлених розчинів полімерів визначали за допомогою капілярного віскозиметра.

Результати та їх обговорення

На основі літературних даних відомо, що пероксиди та їх похідні, що використовуються в синтезі полімерних композитів, спроможні розривати глікозидний зв'язок в молекулі ХТЗ в результаті генерування первинних радикалів на другому вуглецевому атомі піранозного кільця (пов'язаного з аміногрупою) з подальшим перегрупуванням. У цьому випадку спостерігається зниження молекулярної маси полімерів, що підтверджується віскозиметричними дослідженнями. Зниження молекулярної маси полісахариду, що відбувається при взаємодії ХТЗ з персульфатом амонію, негативно позначається на фізико-механічних властивостях одержуваних продуктів. Було досліджено вплив різних концентрацій ініціатора на деструкцію ланцюгів полісахариду (рис. 1) шляхом визначення зміни динамічної в'язкості розчинів хітозану в присутності ПСА в кислому середовищі. На основі здобутих експериментальних даних показано, що при концентрації ПСА більше 10^{-2} моль/л відбувається значна деструкція макроланцюга хітозану – практично на протязі двох годин в'язкість утвореного розчину зменшується в 9 разів. Зменшення концентрації ПСА до 10^{-4} моль/л запобігає деструкції макромолекули хітозану, що підтверджується незначною зміною в'язкості досліджуваних розчинів з часом.

Підвищення температури реакційної суміші від 323 К до 353 К суттєво посилює деструкцію полімерного ланцюгу хітозану (рис. 2). В процесі полімеризації спостерігалось істотне зниження молекулярної маси полісахариду від 140 000 до 30 000. Подальше зменшення молекулярної маси (до 3000) призводить до утворення водорозчинного полімеру.

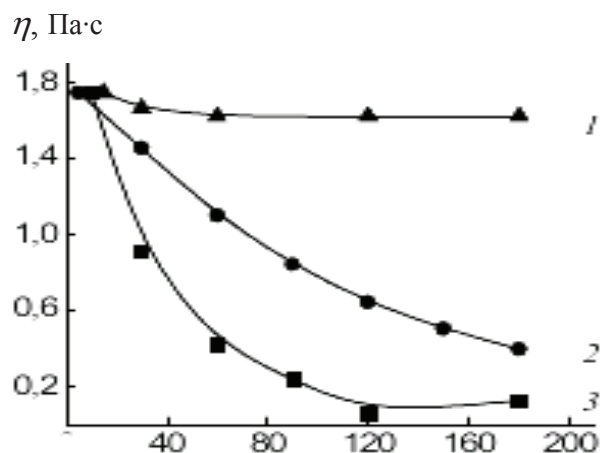


Рис. 1. Залежність в'язкості розчинів хітозану від часу в присутності різних концентрацій персульфату амонію C , моль/л: 1 – $1,0 \cdot 10^{-4}$; 2 – $1,4 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1,0 \cdot 10^{-2}$. Концентрація хітозану $0,186$ моль /л; $pH = 4,2$; $T = 293$ К.

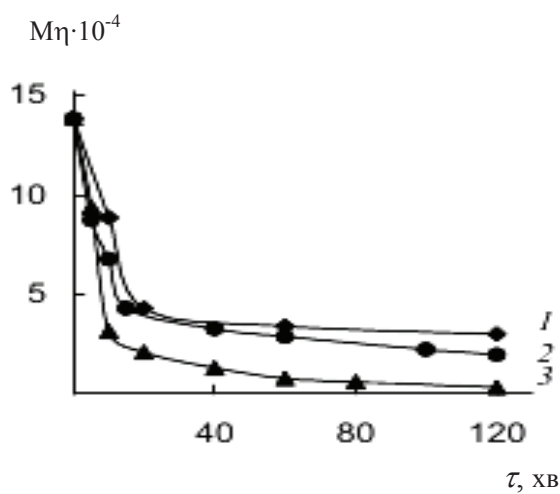


Рис. 2. Зміна молекулярної маси хітозану в присутності ініціатора персульфату амонію з часом в залежності від температури T, K : 1 – 323; 2 – 333; 3 – 353. Концентрація хітозану $0,186$ моль/л. Концентрація персульфату амонію $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таким чином, встановлені оптимальні умови (концентрація ініціатору і температура) прищепленої полімеризації ВП в розчинах хітозану, за яких деструкція ланцюгів полісахариду незначна.

Висновки

Проведено прищеплену сополімеризацію водорозчинних мономерів вінілового ряду N-вінілпіролідону на хітозан в присутності ініціатору – персульфату амонію.

Визначено оптимальну концентрацію ініціатору персульфату амонію та температуру полімеризації для отримання полімерних композитів з певними властивостями, що у подальшому можуть бути використані для отримання матеріалів з регульованими вологопоглинаючими властивостями.

Література

1. *Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение.* / Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. М: Наука – 2002.-359с.
2. *Yui T., Kobayashi H., Kitamura S., Imada K.* Conformational analysis of chitobiose and chitosan // *Biopolymers.* - 1994. – Vol. 34 – P. 203-208.
3. *Takashi N., Ryousuke M., Katsuhiko N., Takashi N.* Elastic modulus of the crystalline regions of chitin and chitosan // *J. Polym. Sci. B.* -1999.- Vol. 37, № 11.- P. 1191-1196.
4. *Демченко В.Л., Бененко С.П.* Мікрогетерогенна структура та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3) сформованих у постійному магнітному полі // *Вісник ЧДТУ.* – 2010. – №3. – С.126-130.
5. *Куриленко Ю.М., Унрод В.І., Бужевский Б., Качмарек Б., Штомпель В.І., Демченко В.Л., Бененко С.П.* Створення хітозанових плівок, модифікованих альгінатом натрію // *Сб. матеріалів міжнародної научно-практичної конференції «Динамика современной науки».*- Софія: «Бял.ГРАД-БГ».- 2013.- Т. 10. – С. 40-43.
6. *В.І. Штомпель, С.П. Бененко, В.І. Унрод, Т.А. Поліщук, Ю.Ю.Керча.* Особливості структури поліелектролітних комплексів на основі хітозану і поліметакрилової кислоти//*Доповіді НАН України.*- 2013.-№1. – С.137-142.
7. *Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Кирьянов К.В., Дроздов Ю.Н., Прусакова И.И.* Структура и свойства привитых сополимеров и смесей гомополимеров винилпирролидона и хитозана // *Высокомолек. соед. Сер. А.* – 2005. – Т. 47, № 6. – С. 990-999.

Стаття надійшла до редакції 12.09.13

**Ю. Н. Куриленко¹, В. И. Унрод¹, С. П. Бененко¹, В. Л. Демченко²,
Б. Бужевский³, А. Ф. Тимчук⁴**

¹Черкасский государственный технологический университет, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

³Торунский университет им. Коперника, Польша

⁴Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Резюме

Получены композиции на основе хитозана и водорастворимого мономера N-винилпирролидона в присутствии инициатора полимеризации – персульфата аммония. Проведены вискозиметрические исследования растворов хитозана в присутствии персульфата аммония. Подобраны оптимальные условия синтеза сополимеров хитозана и N-винилпирролидона (температура, pH, соотношение компонентов).

Ключевые слова: хитозан, N-винилпирролидон, инициатор полимеризации, полимерный композит.

J. Kurilenko¹, V. Unrod¹, S. Benenko¹, V. Demchenko²,

B. Buszevski³, A. Tymchuck⁴

¹Cherkassy State Technological university, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

³Torun University by Kopernik, Poland

⁴I.I. Mechnikov Odessa National University, Ukraine

PREPARATION OF THE POLYMERIC COMPOSITES OF BASED ON CHITOSAN AND POLYVINYLPIRROLIDONE

Summary

The process of the preparing compositions based on chitosan and water-soluble monomer N-vinylpyrrolidone in the presence of ammonium persulfate polymerization initiator are determined. The viscometric studies in the presence of chitosan solutions of ammonium persulfate are conducted. The optimum conditions for the synthesis of copolymers with chitosan and polyvinylpyrrolidone (temperature, pH, mixing ratio) are proposed.

Keywords: chitosan, polyvinylpyrrolidone, polymerization initiator, polymeric composite.

УДК 577.181.7:542.913:616-006:577.164.1

В. А. Бачериков

Кафедра общей и клинической фармакологии,
ОМИ Международного гуманитарного университета,
Фонтанская дорога, 23А, г. Одесса, 65049, Украина
E-mail: valeriy_bacherikov@yahoo.com

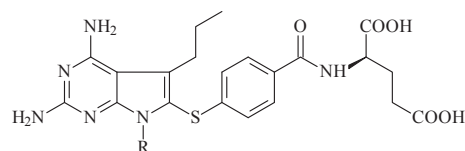
**АНТИФОЛАТЫ ДЛЯ ПРОТИВОРАКОВОЙ ХИМИОТЕРАПИИ.
ЧАСТЬ II.**

В обзоре рассмотрены структуры основных противораковых антифолатов, их внутриклеточные ферментные цели, механизмы их противоопухолевого действия. Подробно обсуждены фолатные антиметаболиты, полученные в последнее десятилетие и тенденции в поиске высокоэффективных ингибиторов метаболических путей фолиевой кислоты. Рассмотрены достоинства и ограничения антифолатов, которые могут быть использованы в дизайне новых препаратов противоопухолевой химиотерапии.

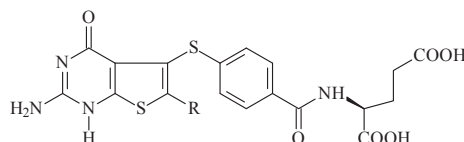
Ключевые слова: антифолаты, антиметаболиты, противораковая химиотерапия.

В первой части этого обзора [1] мы рассматривали перспективную стратегию дизайна и синтеза классических и неклассических антифолатов, разработанную группой А. Gangjee. Эта стратегия заключается в том, что одновременно исследуется группа соединений, имеющая одинаковый птеридиновый фрагмент или его аналог к которому присоединяется заместитель несущий остаток глутаминовой кислоты, т. е. классические антифолаты, и группа соединений не имеющая в своем составе глутаминового остатка, т.е. неклассические антифолаты. Предполагается, что неклассические антифолаты, являясь более липофильными соединениями, легче проникают в клетки посредством простой диффузии и не требуют особых транспортных систем.

В первой части данного обзора были также рассмотрены классические аналоги N-[4-[(2,4-диамино-5-пропил-7Н-пирроло[2,3-*d*]пиримидин-6-ил)сульфанил]бензоил]-L-глутамовой кислоты (**22**, Рис. 1) и N-[4-[(2-амино-6-метил-4-оксо-3,4-дигидротиено[2,3-*d*]пиримидин-5-ил)сульфанил]бензоил]-L-глутамовой кислоты (**23a**, Рис. 1).



22: N-[4-[(2,4-Диамино-5-пропил-7Н-пирроло
[2,3-*d*]пиримидин-6-ил)сульфанил]бензоил]-
L-глутамовая кислота



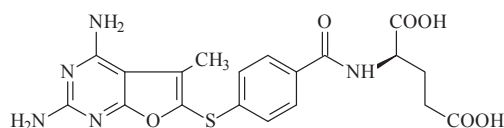
23a: N-[4-[(2-Амино-6-метил-4-оксо-3,4-дигидротиено
[2,3-*d*]пиримидин-5-ил)сульфанил]бензоил]-
L-глутамовая кислота; R = CH₃
23b: R = C₂H₅.

Рис. 1. Активные антиметаболиты, полученные подбором заместителей у C5 и C6.

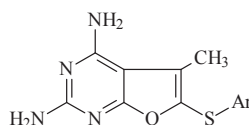
Наиболее активными неклассическими антифолатами группы этил-замещенных аналогов **22** и **23** оказались соединения с электроноакцепторными заместителями в бензольном ядре – 4-нитрофенил аналог ($IC_{50}=0.26 \mu M$) и 4-бромфенил-производное ($IC_{50}=0.26 \mu M$). Изучение взаимоотношений структура-свойство для группы этих неклассических антифолатов выявило предпочтительность электроноакцепторного заместителя в пара-положении бензольного ядра для эффективного ингибирования человеческого ДГФР [2].

Дальнейшая стратегия в синтезе фолатных антиметаболитов была нацелена на поиск соединений обладающих высокой ингибирующей активностью одновременно против обоих ферментов, дигидрофолат редуктазы [ДГФР, ЕС:1.5.1.3] и тимидилат синтазы [ТС, ЕС:1.5.1.3 2.1.1.45].

Поиск соединений обладающих двойственной ингибирующей активностью против ТС–ДГФР среди 2,4-диамино-фуро[2,3-d]пиримидинов привел к синтезу N-[4-[(2,4-диамино-5-метил-фуро[2,3-d]пиримидин-6-ил)тио]-бензоил]-L-глутамовой кислоты (**24**, Рис 2) и близких неклассических аналогов [3]. Соединение **24** было первым из группы классических 2,4-диамино-фуро[2,3-d]пиримидиновых антифолатов, которые обладают двойной ТС–ДГФР ингибирующей активностью, и которая была в 1,5 раза сильнее, по сравнению с активностью клинически используемых пеметрекседа (**28**, Рис. 4) и 5 раз более эффективнее, чем таковая ралтитрекседа **18**¹ [3].



24: N-[4-[(2,4-Диамино-5-метил-фуро[2,3-d]пиримидин-6-ил)тио]бензоил]-L-глутамовая кислота



25: 2,4-Диамино-5-метил-6-(1-арилтио)-фуро[2,3-d]пиримидин; Ar = 1-Naf, 2-Naf, 2',6'-dimethylphenylsulfanyl, 4'-methoxyphenylsulfanyl, etc.

Рис. 2. Классические и неклассические антифолаты с фуро[2,3-d]пиримидин-тиоарилловым фрагментом в молекуле.

Соединения этой группы, относящиеся к неклассическим антифолатам (**25**, Рис. 2) были не активны по отношению к человеческим и *E. coli* ТС и ДГФР со значениями $IC_{50} > 2 \times 10^{-5}$ М. Однако, многие из полученных соединений **25** были активны и избирательно ингибировали ДГФР патогенных *P. carinii*, *T. gondii*, и *M. avium* [3].

В поисках эффективных фолатных антиметаболитов были синтезированы и исследованы соединения с более жесткой молекулярной структурой, чем в соединениях **23**, классические антиметаболиты, содержащие в составе молекулы трициклический бензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидиновый остов, соединенный с бензоил или изоиндолил глутаматным фрагментом (соединения **26**, **27**, Рис. 3) [4].

¹ Формулы 18, 28 см. в Части I [1] данного обзора.

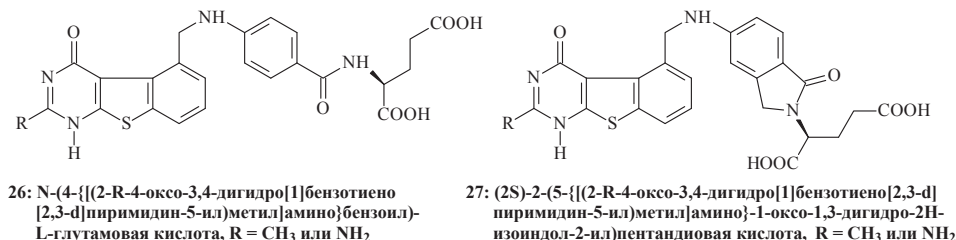


Рис. 3. Классические антифолаты с бензо[4,5]тиено[2,3-d]пиримидинамино-арилглутамовым фрагментом в молекуле.

Оказалось, что соединения с метильной группой у C2 ингибируют только фермент ТС. Замещение метильной на amino группу увеличивает эффективность ингибирования ТС ($IC_{50} = 0.26-0.8 \mu M$) и приводит к возникновению высокой ингибирующей эффективности по отношению к ДГФР ($IC_{50} = 0.09-0.1 \mu M$) [4].

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры тройственного комплекса **26**, НАДФН и человеческого ДГФР показало, что также как и в случае других высокоактивных антифолатов, трициклические производные связываются с активным центром фермента в «фолатной» ориентации [4].

Прогресс в химиотерапии рака антиметаболитами ускорился после обнаружения новых классов антифолатов, нацеленных на α -фолатные рецепторы (α -ФР), ассоциированных с двунаправленной транспортной системой переноса циркуляторного 5-метилтетрагидрофолата [5, 6] (*reduced-folate carrier* (RFC) system, *система переноса восстановленного фолата*, СПВФ), также способной переносить антифолаты.

При раковом заболевании наблюдается сверхэкспрессия ФР и белков СПВФ клетками опухоли, что позволяет использовать высокую избирательность соответствующих препаратов для лечения заболевания [7].

Противораковые препараты и антиметаболиты такого типа чаще всего являются многоцелевыми антифолатами, ингибирующим ТС, ДГФР, ГАРФТ, ключевые фолат-зависимые ферменты метаболических путей биосинтеза пуриновых и тимидиновых нуклеотидов и транспортируются фолатными транспортными системами клеток.

После поступления в клетку, препараты данного типа должны эффективно превращается в полиглутаматные формы с помощью фермента ФПС, что увеличивает их концентрацию и $T_{1/2}$, что в свою очередь, увеличивает продолжительность их действия. Считается, что полиглутаминированные производные лучше удерживаются в клетках и поэтому являются более сильными ингибиторами целевых ферментов.

Препаратами, транспортируемыми СПВФ являются МТК **3**¹, ратлитрексед **18**, пеметрексед (**28**), плевитрексед (**29**, BGC9331) и соединения (**30**, BGC638, BGC945, см. Рис. 4) [8, 9]. Причем недавно было обнаружено, что соединение **28** ингибирует также серин гидроксиметил трансферазу (СГМТ), фермент катализирующий превращение тетрагидрофолата в N⁵,N¹⁰-метилтен-тетрагидрофолат и глицин [10].

¹ Формулу 3 см. в Части I [1] данного обзора.

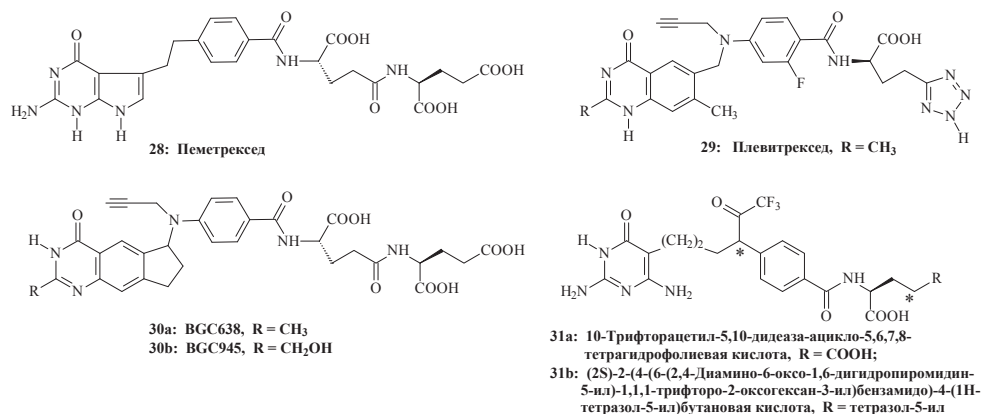


Рис. 4. Антиметаболиты активные к α -ФР и белкам СПВФ.

Соединение **31a** (Рис. 4) и его аналоги обладают высокой способностью ингибировать ГАРФТ [11, 12], один из ключевых верментов синтеза пуринов «*de novo*», катализирующего первую стадию одноуглеродного переноса формила, где в качестве кофактора участвует формил тетрагидрофолат [13]. Отмечено, что активность этой группы соединений не зависит от уровня экспрессии полиглутамат синтазы и полиглутаминирования [12].

Асимметрический синтез изомеров другой группы классических аналогов **31** с такими заместителями у C10, как SCH₃, OCH₃ или OH и изучение их биологической активности показали [14], что оба диастереоизомера подавляют рост опухолевых клеток путем ингибирования ГАРФТ, однако из-за наличия в молекуле глутаматного фрагмента активность этих соединений коррелировала со способностью к внутриклеточному полиглутаминированию с помощью ФПГС, но не зависела от транспорта переносчиком восстановленного фолата.

Ряд классических 6-замещенных пирроло[2,3-d]пиримидиновых антифолатов с углеродным мостиком от одного до шести атомов углерода между гетероциклическим ядром и бензоил-L-глутаматным фрагментом (соединения **32**, Рис. 5) проявили низкую субстратную активность по отношению к СПВФ и соответственно низкую способность подавлять рост СПВФ экспрессирующих клеток [15, 16, 17]. Эти соединения проявили высокое сродство к связыванию с α - и β -формами ФР соответствующих ФР-экспрессирующих раковых клеток. Было обнаружено, что соединения **32**, а также их близкие аналоги с тиеноиловым заместителем в боковой цепи [18] ингибировали рост опухолевых клеток КВ, а в качестве их главной внутриклеточной мишени был идентифицирован ГАРФТ [17, 18].

Изучение активности этих соединений в ингибировании пролиферации клеток СНО и HeLa, экспрессирующих протонно-связанный фолатный переносчик (ПСФП)¹ или СПВФ показало, что только соединения **32** с углеродным мостиком с двумя, тремя и четырьмя атомами проявили существенное ингибирование пролиферации, причем соединение с мостиком в два атома углерода было в 10 раз более эффективнее, чем остальные производные [17, 19].

¹ proton-coupled folate transporter (PCFT) англ.

Близкие по структуре классические 6-замещенные тieno[2,3-d]пиримидиновые антифолатовые ингибиторы (**33**, Рис. 3) исследовали на подавление роста раковых клеток KB и IGROV1, экспрессирующих ФР, а также клеток СНО, которые эспрессируют ФР, но не белки СПВФ и ПСФП [20]. Было обнаружено, что механизм противоопухолевой активности состоял в двойном ингибировании ферментов ГАРТ и, вероятно, рибонуклеотид формил трансферазы (РНФТ, ЕС 2.1.2.3.), катализирующего образование 5-формаидо-1-(5-фосфо-D-рибозил)имидазол-4-карбоксамида. Эти соединения были субстратами клеточного транспорта, регулируемого ФР, но не СПВФ и ПСФП, что указывало на отсутствии прямой зависимости между экспрессией и количеством ФР по сравнению с таковыми для ПСФП, и что резко отличало их от соединений **32** [20].

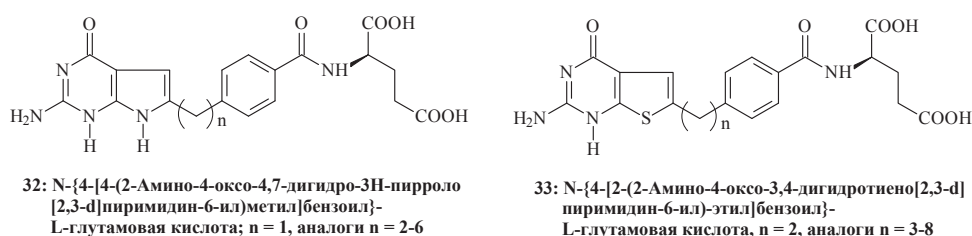


Рис. 5. Структуры активных 6-замещенных пирроло[2,3-d]пиримидинов и тieno[2,3-d]пиримидиновых антифолатов.

Из этих результатов следовало, что пирроло[2,3-d]пиримидиновый фрагмент антифолатов больше способствует ингибированию РНФТ, а введение тиюфеноилового кольца в боковую цепь еще более улучшало ингибирующие свойства анти-метаболитов, а также позволило выделить из этого ряда ведущее соединение **34** (n=1, Рис.6) [18].

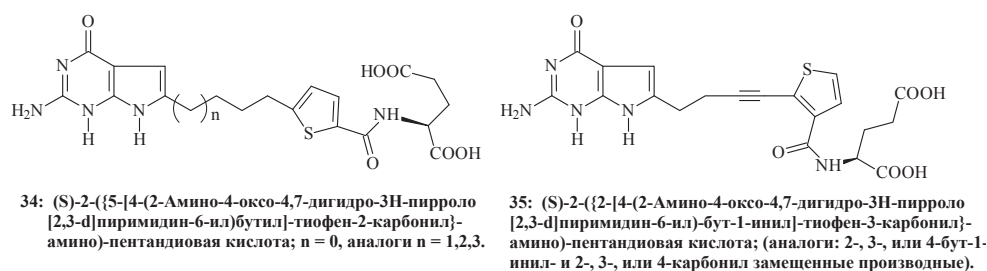


Рис. 6. Наиболее активные представители пирроло[2,3-d]пиримидин-тиофеноиламид-L-глутаминовых антифолатов.

Тем не менее, исследователи отмечают, что недостаток селективности по отношению к транспортерам фолата является главной причиной токсичности и неудач химиотерапии при клиническом использовании антифолатов. В этой

связи предпринимаются усилия по дальнейшему синтезу производных в ряду пирроло[2,3-d]пиримидин-тиеноиловых антифолатов, что иногда приводит к обнаружению еще более активных соединений. Среди этих производных, соединение **34** с цепочкой из трех метиленовых фрагментов ($n=0$, Рис. 6) оказалось наиболее активным [21].

Однако, исследованные недавно соединения с более жесткой цепочкой между 2-амино-4-оксо-4,7-дигидро-3Н-пирроло[2,3-d]пиримидиновым фрагментом и тиофеноиламидо-глутаматным заместителем, а именно бут-1-иниловым заместителем при различном замещении тиофенового кольца (**35**, Рис. 6) не подавляли рост исследованных раковых клеток, хотя и ингибировали ФР экспрессирующие клетки RT16 CHO [22].

Заключение

В последнее десятилетие дизайн, синтез и исследования в области противораковой активности фолатовых антиметаболитов перешли на качественно новый уровень. Тенденции в поиске новых препаратов сфокусировались на нескольких направлениях. Это прежде всего поиск препаратов способных эффективно ингибировать как ТС так и ДГФР в наномолярных дозах и с наименьшим уровнем токсичности. Из других параметров также контролировалась возможность возникновения резистентности и мультирезистентности к используемым препаратам. Исследования ферментов из различных источников и их взаимодействия с антиметаболитами с помощью рентгеновской кристаллографии, в сочетании с молекулярным моделированием, исследованиями в области количественных взаимоотношений структура – свойство, направленный органический синтез привели к созданию сотен активных препаратов, некоторые из которых достигли рынка или проходят клинические испытания. В круг влияния на метаболизм теперь включены препараты взаимодействующие с фолатными рецепторами и системами транспорта фолата.

Большое значение в поиске новых антифолатов имеют также дальнейшие открытия в области ключевых метаболических путей фолиевой кислоты, что позволяет определить точные биологические цели воздействия и предложить новые перспективы для открытия противораковых лекарств.

Литература

1. Бачеригов В.А. Антифолаты для противораковой химиотерапии. Часть I. // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2013. – Vol. 18 (3). – P. 1-20.
2. Gangjee A., Li W., Kisliuk R.L., Cody V., Pace J., Piraino J., Makin J. Design, synthesis, and X-ray crystal structure of classical and nonclassical 2-amino-4-oxo-5-substituted-6-ethylthieno[2,3-d]pyrimidines as dual thymidylate synthase and dihydrofolate reductase inhibitors and as potential antitumor agents. // J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 52 (15). – P. 4892-4902.
3. Gangjee A., Jain H.D., Phan J., Guo X., Queener S.F., Kisliuk R.L. 2,4-Diamino-5-methyl-6-substituted arylthio-furo[2,3-d]pyrimidines as novel classical and nonclassical antifolates as potential dual thymidylate synthase and dihydrofolate reductase inhibitors. // Bioorg. Med. Chem. – 2010. – Vol. 18 (2). – P. 953-961.
4. Zhang X., Zhou X., Kisliuk R.L., Piraino J., Cody V., Gangjee A. Design, synthesis, biological evaluation and X-ray crystal structure of novel classical 6,5,6-tricyclic benzo[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidines as dual thymidylate synthase and dihydrofolate reductase inhibitors. // Bioorg. Med. Chem. – 2011. – Vol. 19 (11). – P. 3585-3594.
5. Kamen B.A., Smith A.K. A review of folate receptor alpha cycling and 5-methyltetrahydrofolate accumulation with an emphasis on cell models in vitro. // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2004. – Vol. 56 (8). – P. 1085-1097.

6. Low P.S., Henne W.A., Doorneweerd D.D. Discovery and development of folic-acid-based receptor targeting for imaging and therapy of cancer and inflammatory diseases. // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 41 (1). – P. 120-129.
7. Kelemen L.E. The role of folate receptor alpha in cancer development, progression and treatment: cause, consequence or innocent bystander? // *Int. J. Cancer.* – 2006. – Vol. 119 (2). – P. 243-250.
8. Theti D.S., Jackman A.L. The role of alpha-folate receptor-mediated transport in the antitumor activity of antifolate drugs. // *Clin. Cancer Res.* – 2004. – Vol. 10 (3). – P. 1080-1089.
9. Gibbs D.D., Theti D.S., Wood N., Green M., Raynaud F., Valenti M., Forster M.D., Mitchell F., Bavetsias V., Henderson E., Jackman A.L. BGC 945, a novel tumor-selective thymidylate synthase inhibitor targeted to alpha-folate receptor-overexpressing tumors. // *Cancer Res.* – 2005. – Vol. 65 (24). – P. 11721-11728.
10. Daidone F., Florio R., Rinaldo S., Contestabile R., di Salvo M.L., Cutruzzola F., Bossa F., Paiardini A. In silico and in vitro validation of serine hydroxymethyltransferase as a chemotherapeutic target of the antifolate drug pemetrexed. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 46 (5). – P. 1616-1621.
11. Zhang Y., Desharnais J., Marsilje T.H., Li C., Hedrick M.P., Gooljarsingh L.T., Tavassoli A., Benkovic S.J., Olson A.J., Boger D.L., Wilson I.A. Rational design, synthesis, evaluation, and crystal structure of a potent inhibitor of human GAR Tfase: 10-(trifluoroacetyl)-5,10-dideazaacyclic-5,6,7,8-tetrahydrofolic acid. // *Biochemistry.* – 2003. – Vol. 42 (20). – P. 6043-6056.
12. DeMartino J.K., Hwang I., Xu L., Wilson I.A., Boger D.L. Discovery of a potent, nonpolyglutamatable inhibitor of glycinamide ribonucleotide transformylase. // *J. Med. Chem.* – 2006. – Vol. 49 (10). – P. 2998-3002.
13. Warren L., Buchanan J.M. Biosynthesis of the purines. XIX. 2-Amino-N-ribosylacetamide 5'-phosphate (glycinamide ribotide) transformylase. // *J. Biol. Chem.* – 1957. – Vol. 229 (2). – P. 613-626.
14. DeMartino J.K., Hwang I., Connelly S., Wilson I.A., Boger D.L. Asymmetric synthesis of inhibitors of glycinamide ribonucleotide transformylase. // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51 (17). – P. 5441-5448.
15. Gangjee A., Zeng Y., McGuire J.J., Mehraein F., Kisliuk R.L. Synthesis of classical, three-carbon-bridged 5-substituted furo[2,3-d]pyrimidine and 6-substituted pyrrolo[2,3-d]pyrimidine analogues as antifolates. // *J. Med. Chem.* – 2004. – Vol. 47 (27). – P. 6893-6901.
16. Gangjee A., Yang J., McGuire J.J., Kisliuk R.L. Synthesis and evaluation of a classical 2,4-diamino-5-substituted-furo[2,3-d]pyrimidine and a 2-amino-4-oxo-6-substituted-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine as antifolates. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2006. – Vol. 14 (24). – P. 8590-8598.
17. Deng Y., Wang Y., Cherian C., Hou Z., Buck S.A., Matherly L.H., Gangjee A. Synthesis and discovery of high affinity folate receptor-specific glycinamide ribonucleotide formyltransferase inhibitors with antitumor activity. // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51 (16). – P. 5052-5063.
18. Wang L., Cherian C., Desmoulin S.K., Polin L., Deng Y., Wu J., Hou Z., White K., Kushner J., Matherly L.H., Gangjee A. Synthesis and antitumor activity of a novel series of 6-substituted pyrrolo[2,3-d]pyrimidine thienoyl antifolate inhibitors of purine biosynthesis with selectivity for high affinity folate receptors and the proton-coupled folate transporter over the reduced folate carrier for cellular entry. // *J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 53 (3). – P. 1306-1318.
19. Desmoulin S.K., Wang Y., Wu J., Stout M., Hou Z., Fulterer A., Chang M.-H., Romero M.F., Cherian C., Gangjee A., Matherly L.H. Targeting the Proton-Coupled Folate Transporter for Selective Delivery of 6-Substituted Pyrrolo[2,3-d]Pyrimidine Antifolate Inhibitors of De Novo Purine Biosynthesis in the Chemotherapy of Solid Tumors. // *Molecular Pharmacology.* – 2010. – Vol. 78 (4). – P. 577-587.
20. Deng Y., Zhou X., Kugel Desmoulin S., Wu J., Cherian C., Hou Z., Matherly L.H., Gangjee A. Synthesis and biological activity of a novel series of 6-substituted thieno[2,3-d]pyrimidine antifolate inhibitors of purine biosynthesis with selectivity for high affinity folate receptors over the reduced folate carrier and proton-coupled folate transporter for cellular entry. // *J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 52 (9). – P. 2940-2951.
21. Wang L., Desmoulin S.K., Cherian C., Polin L., White K., Kushner J., Fulterer A., Chang M.H., Mitchell-Ryan S., Stout M., Romero M.F., Hou Z., Matherly L.H., Gangjee A. Synthesis, biological, and antitumor activity of a highly potent 6-substituted pyrrolo[2,3-d]pyrimidine thienoyl antifolate inhibitor with proton-coupled folate transporter and folate receptor selectivity over the reduced folate carrier that inhibits beta-glycinamide ribonucleotide formyltransferase. // *J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 54 (20). – P. 7150-7164.
22. Wang L., Cherian C., Kugel Desmoulin S., Mitchell-Ryan S., Hou Z., Matherly L.H., Gangjee A. Synthesis and Biological Activity of 6-Substituted Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine Thienoyl Regioisomers as Inhibitors of de Novo Purine Biosynthesis with Selectivity for Cellular Uptake by High Affinity Folate Receptors and the Proton-Coupled Folate Transporter over the Reduced Folate Carrier. // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 55 (4). – P. 1758-1770.

Стаття надійшла до редакції 18.08.13

В. А. Бачеріков

Кафедра загальної та клінічної фармакології,
ОМІ Міжнародного гуманітарного університету
Фонтанський шлях, 23А, м. Одеса, 65049, Україна
E-mail: valeriy_bacherikov@yahoo.com

**АНТИФОЛАТЫ ДЛЯ ПРОТИРАКОВОЇ ХІМІОТЕРАПІЇ.
ЧАСТИНА II**

Резюме

В огляді розглянуто структури основних протиракових антифолатів, їх внутрішньоклітинні ферментні цілі, механізми їх протипухлинної дії. Детально обговорено фолатні антиметаболіти, отримані в останнє десятиліття і тенденції в пошуку вискоєфективних інгібіторів метаболічних шляхів фолієвої кислоти. Розглянуто переваги і обмеження антифолатів, які можуть бути використані в дизайні нових препаратів протипухлинної хіміотерапії.

Ключові слова: антифолаты, антиметаболіти, протипухлинна хіміотерапія.

V. A. Bacherikov

Department of General and Clinical Pharmacology,
OMI International Humanitarian University
Fontans'ka road, 23A, Odessa, 65049, Ukraine
E-mail: valeriy_bacherikov@yahoo.com

**ANTIFOLATES FOR ANTICANCER CHEMOTHERAPY.
PART II**

Summary

In the review the structure of the basic antifolate antagonists, their intracellular enzyme targets, and their mechanisms of antitumor activity were considered. Folate antimetabolites, which were discovered in the last decade and trends in finding powerful inhibitors of folic acid metabolic pathways, were discussed in details. The advantages and limitations of antifolates that can be used for the design of new drugs for antitumor chemotherapy were considered.

Keywords: antifolates, antimetabolites, antitumor chemotherapy.

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько, В. Ф. АнікінОдеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua**СИНТЕЗ АНГІДРИДУ ТА ІМІДУ 3-ФТОРО-1,8-
НАФТАЛІНДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ**

Послідовністю перетворень “нафталевий ангідрид – 3-нітронафталевий ангідрид – 3-амінонафталевий ангідрид – 3-фторонафталевий ангідрид – 3-фторонафталімід” отримано ангідрид та імід 3-фторо-1,8-нафталіндикарбонОВОЇ кислоти.

Ключові слова: нафталевий ангідрид, нафталімід, аценафтен.

Похідні імиду нафталевої кислоти знайшли застосування як ефективні люмінофори та біологічно активні речовини. Найвищу біологічну активність мають заміщені в положенні 3 нафталіміди. Завдяки високій цитотоксичній активності по відношенню до клітин різних пухлин та вірусів, ряд таких речовин запатентовані як субстанції протиракових та антивірусних препаратів [1-4].

Відомі два шляхи отримання 3-заміщених нафталевих ангідридів – окисленням відповідних 4-похідних аценафтену і прямим введенням замісника у положення 3 нафталевого ангідриду. Подальший аммоноліз в обох випадках призводить до цільових 3-заміщених нафталімідів.

В ряду 3-галогенонафталімідів не описаним в літературі залишається 3-фторонафталімід.

Враховуючи сказане, метою роботи став пошук можливості отримання 3-фторонафталімиду з використанням як вихідної речовини нафталевого ангідриду.

Матеріали і методи дослідження

Для синтезованих сполук ЯМР ^1H спектри виміряні на спектрометрі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник $\text{DMSO-}d_6$, еталон-TMS. ІЧ спектри сполук отримані на спектрометрах Perkin Elmer Frontier FT-IR та NICOLET 6700 FT-IR. Контроль за проходженням реакцій та чистотою синтезованих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silicagel 60 F_{254} фірми Merck з наступним проявленням в УФ світлі, як елюент використовували хлороформ. Температури плавлення сполук виміряні в відкритому капілярі.

Нафталевий ангідрид (1H,3H-нафто-[1,8-cd]піран-1,3-діон) (IIa). До розчину 3 г (0.02 моль) аценафтену в 50 мл оцтової кислоти, порціями при перемішуванні додавали 15 г безводного біхромату натрію. Реакційну суміш кип'ятили 6 год. Після закінчення процесу, реакційну суміш розбавили 100 мл води. Осад відфільтрували, внесли його в 50 мл 10%-го розчину карбонату натрію, кип'ятили 30 хв, фільтрували гарячим, фільтрат підкислювали 10% розчином хлоридної кислоти до значення рН 3. Осад відфільтрували, промили водою і сушили при 120 °С. Отриманий продукт кристалізували з оцтової кислоти. Отримали 2.85 г (72%) нафталевого ангідриду у вигляді світло-жовтих кристалів, т.пл. 274 – 275 °С [5].

3-Нітронафталевий ангідрид (5-нітро-1H,3H-нафто-[1,8-cd]піран-1,3-діон) (IIIa). 3 г (0.015 моль) нафталенового ангідриду розчинили в 30 мл концентрованої сульфатної кислоти і порціями додавали 1.3 г (0.015 моль) нітрату натрію. Нагрівали 1.5 год на водяній бані. Далі реакційну суміш вилили на лід, осад відфільтрували, промили водою до нейтрального середовища, сушили при 110 °С. Після перекристалізації з оцтової кислоти отримали 2.85 г (78%) 3-нітронафталенового ангідриду у вигляді жовтих голок з т.пл. 242-244 °С [5].

3-Амінонафталевий ангідрид (5-аміно-1H,3H-нафто-[1,8-cd]піран-1,3-діон) (IVa). 1 г (0.004 моль) 3-нітронафталенового ангідриду розчинили в 100 мл етанолу при нагріванні. Додали 50 мл гарячої води. Порціями при перемішуванні додали 0.55 г дітроніту натрію. Реакційну суміш кип'ятили 3 год, потім випарювали на водяній бані. До залишку додали 10 мл хлоридної кислоти, осад відфільтрували. Отримали 0.65 г (64%) 3-амінонафталенового ангідриду у вигляді помаранчевих пластинок, т.пл. 290-292 °С (гідрохлорид).

3-Фторонафталевий ангідрид (5-фторо-1H,3H-нафто-[1,8-cd]піран-1,3-діон) (Va). До 0.5 г (0.002 моль) 3-амінонафталенового ангідриду додали 2 мл хлоридної кислоти і 10 мл води. Нагрівали до кипіння, потім охолодили до 0 °С при перемішуванні. Прикапували при 0 °С розчин 0.14 г (0.002 моль) нітриту атрію в 10 мл води при інтенсивному перемішуванні. Перемішували ще 30 хв і фільтрували при охолодженні льодом. Фільтрат охолодили до -5 °С і додали 2 мл концентрованої борофтороводневої кислоти HBF_4 , реакційну суміш витримали при -5 °С ще 30 хв, відфільтрували осад зеленого кольору, промили осад холодним метанолом. Отриманий тетрафтороборат солі діазонію сушили на повітрі, потім в екзикаторі. Далі термічний розклад соль діазонію. Залишок в перегінній колбі кристалізували з оцтової кислоти. Отримали 0.13 г (27%) 3-фторонафталенового ангідриду у вигляді світло-жовтих кристалів, т.пл. 221-222 °С. ІЧ спектр (cm^{-1} , в KBr): 852, 1016, 1095, 1228, 1300, 1338, 1504, 1564, 1590, 1734, 1780, 3030. ^1H ЯМР спектр (DMSO-d_6 , δ , м.д., відносно ТМС, J, Гц): 8.62 д (1H), $J_{\text{H-F}}=12.4$ (H²); 8.69 д (1H), $J_{\text{H-F}}=12.4$ (H⁴); 8.09 д (1H), $J_{\text{S}_6}=8.0$ (H⁵); 8.06 дд (1H), $J_{\text{S}_6}=8.0$, $J_{\text{67}}=8.4$ (H⁶); 8.47 д (1H), $J_{\text{67}}=8.4$ (H⁷).

3-Фторонафталімід (5-фторо-1H-бенз[de]ізохінолін-1,3(2H)-діон) (Vb).

0.1 г ($5 \cdot 10^{-4}$) моль 3-фторонафталенового ангідриду і 10 мл водного розчину амоніаку нагрівали на водяній бані протягом 3 год. Розбавили реакційну суміш 10 мл води. Осад відфільтрували, промили водою, сушили при 110 °С. Після перекристалізації з оцтової кислоти отримали 0.95 г (95%) 3-фторонафталіміду у вигляді світло-жовтих кристалів, т.пл. 305-307 °С. ІЧ спектр, cm^{-1} (в KBr): 850, 968, 1015, 1100, 1266, 1350, 1574, 1592, 1680, 1728, 3032, 3170. ^1H ЯМР спектр (DMSO-d_6 , δ , м.д., відносно ТМС, J, Гц): 8.50 д (1H), $J_{\text{H-F}}=8.8$ (H²); 8.56 д (1H), $J_{\text{H-F}}=8.8$ (H⁴); 8.00 д (1H), $J_{\text{S}_6}=8.0$ (H⁵); 7.98 дд (1H), $J_{\text{S}_6}=8.0$, $J_{\text{67}}=8.4$ (H⁶); 8.35 д (1H), $J_{\text{67}}=8.4$ (H⁷); 11.62 с (NH).

Результати та їх обговорення

Можливий шлях отримання 3-фторонафталіміду складається з наступних стадій: 1) нітрування нафталенового ангідриду; 2) відновлення 3-нітронафталенового ангідриду; 3) введення фтору за борфтордіазонієвим методом Шимана; 4) амоноліз 3-фторонафталенового ангідриду (схема 1).

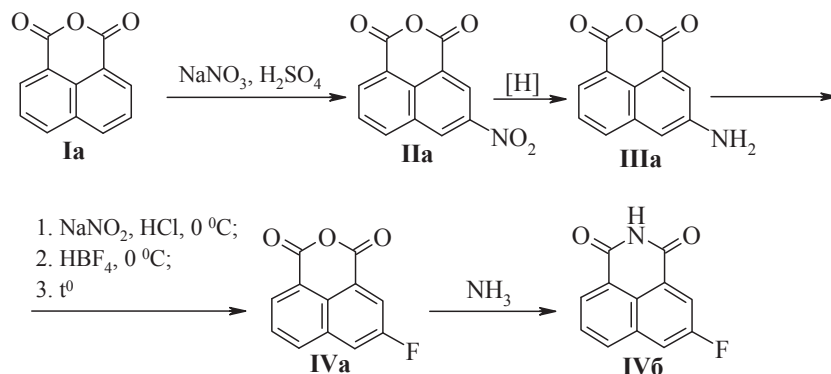


Схема 1

Нітрування нафталенового ангідриду проводили в системі “нітрат натрію – концентрована сульфатна кислота”. Вихід ангідриду (IIa) склав 78%.

3-Амінонафталевий ангідрид (IIIa) (у вигляді гідрохлориду) був отриманий відновленням 3-нітронафталенового ангідриду (IIa). Як відновна система був використаний дітіоніт натрію у водно-спиртовому середовищі, що згідно з літературними даними часто з успіхом застосовується для отримання амінопохідних аценафтену. Вихід продукту реакції відновлення (IIIa) склав 64%.

Отриманням 3-амінонафталенового ангідриду (IIIa) у вигляді гідрохлориду вдалося уникнути протікання реакції його гомоконденсації, так як ангідрид (IIIa) є біфункціональною сполукою, що містить активну ангідридну групу і вільну аміногрупу.

3-Фторонафталевий ангідрид був синтезований діазотуванням 3-амінонафталенового ангідриду, отриманням тетрафтороборату відповідної солі діазонію і далі термічним розкладом цієї солей (за методом Шимана). Вихід продукту реакції склав 27 %.

3-Фторонафталімід (IVb) був отриманий аммонолізом 3-фторонафталенового ангідриду (IVa) водним розчином амоніаку з виходом 90%.

3-Фторонафталевий ангідрид (IVa) і 3-фторонафталімід (IVb) є кристалічними речовинами світло-жовтого кольору з температурами плавлення $290\text{--}292^\circ\text{C}$ і $339\text{--}341^\circ\text{C}$ відповідно.

Будова 3-фторонафталенового ангідриду (IVa) і 3-амінонафталіміду (IVb) була доведена методами ІЧ і ЯМР ^1H спектроскопії.

В ІЧ спектрах 3-фторонафталенового ангідриду і 3-фторонафталіміду спостерігаються інтенсивні смуги поглинання при $1095\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням зв'язку C-F. Смуги поглинання при 1780 і 1734 см^{-1} в ІЧ спектрі ангідриду (IVa) відповідають валентним коливанням карбонільних груп ангідридного фрагменту. В ІЧ спектрі іміду (IVb) спостерігаються дві смуги поглинання при 1728 і 1680 см^{-1} , характерні для валентних коливань карбонільних груп імідного циклу. Наявність NH-зв'язку в 3-фторонафталіміді підтверджується поглинанням в області 3170 см^{-1} .

Сpektри ЯМР повністю підтверджують будову синтезованих сполук. Група сигналів ароматичних протонів знаходиться в області 8-8.7 м.д. Протони H^2 і H^4 , взаємодіючи з ядрами фтору в положенні 3, проявляються у вигляді дублетів з

константою спин-спінової взаємодії $J_{\text{H-F}}$ 12.4 Гц. Сигнал протону H^6 спостерігається у вигляді дублету дублетів, взаємодіючи з магнітно нееквівалентними H^5 і H^7 , що проявляються у вигляді дублетів. Сигнал імідного протону сполуки (IVб) проявляється як синглет в області 11.62 м.д.

Література

1. *Photochemically Activated Antiviral Halogenated 1,8-Naphthalimides: Synthesis of N,N-bis-{2-[5-bromo-2-[1- ^{14}C]hexyl-1H-benz[de]isoquinolin-1,3(2H)-dion-6-yl]amino}ethyl}-hexanediamide* / B.A.Hayes, S.Gupta, S.C.Chang [et al] // J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. – 1996. – Vol. 38, № 7. – P. 607-612.
2. *(R) and (S) RS 56532: Mixed 5-HT₃ and 5-HT₄ Receptor Ligands with Opposing Enantiomeric Selectivity* / R.M.Eglen, D.W.Bonhaus, R.D.Clark [et al] // Neuropharmacology. – 1994. – Vol 33, № 3/4. – P. 515-526.
3. *Synthesis of new amonafide analogues via coupling reaction and their cytotoxic evaluation and DNA-binding studies* / L. Xie, Y. Xu, F. Wang, J. [at al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2009. – V. 17, № 2. – P. 804-810.
4. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation* / S. Tan, H. Yin, Z. Chen [et al] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2013. – V.62, №4. – P. 130-138.
5. *Дашевский М.М. Аценафтен* / М.М. Дашевский. – М.: Химия, 1966. – 460 с.

Стаття надійшла до редакції 18.09.13

Н. Ф. Федько, В. Ф. Аникин

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

СИНТЕЗ АНГИДРИДА И ИМИДА 3-ФТОРО-1,8-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ангидрид и имид 3-фторо-1,8-нафталіндикарбонової кислоти синтезированы последовательностью превращений “нафталевый ангидрид – 3-нитронафталевый ангидрид – 3-аминонафталевый ангидрид – 3-фторонафталевый ангидрид – 3-фторонафталимид”.

Ключевые слова: нафталевый ангидрид, нафталимид, аценафтен.

N. F. Fed'ko, V. F. Anikin

Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine

SYNTHESIS OF 3-FLUORO-1,8-NAPHTHALIC ANHYDRIDE AND 3-FLUORO-1,8-NAPHTHALIMIDE

The anhydride and imide of 3-fluoro-1,8-naphthalenedicarboxylic acid were synthesized by the sequence “naphthalic anhydride – 3-nitronaphthalic anhydride 3-aminonaphthalic anhydride – 3-fluoronaphthalic anhydride – 3-fluoronaphthalimide”.

Key words: naphthalic anhydride, naphthalimide, acenaphthene.

УДК 519.6: 541.6

С. Н. Савин

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ В СФЕРИЧЕСКИХ СЛОЯХ

Предложено решение нелинейной нестационарной задачи расчета распределения температурного поля в объеме неоднородного шара методом конечных элементов на примере реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с полиэтиленполиамином. Выполнены расчетные исследования зависимости температуры от времени в экстремальных точках образцов в форме шара. Расчетные данные сопоставлены с экспериментальными измерениями.

Ключевые слова: метод конечных элементов, эпоксидный, отверждение.

Введение

Эпоксидные смолы (ЭС) находят широкое применение в промышленности. В качестве низкотемпературных отвердителей ЭС наиболее распространены диамины. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) обеспечивает отверждение ЭД-20 в диапазоне температур от 20 до 80°C. При этом полученный полимер обладает высокими эксплуатационными характеристиками. Сложность моделирования процессов отверждения состоит в том, что мощность тепловыделения нелинейно зависит от распределения температуры по объему системы.

Целью настоящей работы было решение задачи расчета распределения температуры в объеме заполненной эпоксидной системой сферы, с учётом тепловыделения в процессе её отверждения.

Расчетная часть

При разработке математической модели температурного поля шара, заполненного отверждающейся ЭС, неоднородный шар можно представить как систему кусочно-однородных сферических слоев (рис.1).

В пределах каждой сферы теплофизические параметры материала шара (коэффициент теплопроводности, мощность тепловыделения, удельная теплоемкость) принимаются постоянными и равномерно распределенными по объему сферы. Шар нагревается изнутри ($q(r)$ – мощность тепловыделения) и конвективно охлаждается через поверхность с коэффициентом конвекции α . Температура окружающей среды: T_0 .

Уравнение теплопроводности в сферических координатах [1, стр. 228]:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot r^2 \right) = -q(r, t) \cdot r^2 + \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot r^2. \quad (1)$$

Функция $q(r, t)$ показывает распределение по объему шара мощности тепловыделения. Его источником является термохимическая реакция полимери-

зации эпоксидной смолы. Часть подводимого тепла накапливается теплоемкостью тела внутри объема шара. Этот процесс характеризуется вторым слагаемым $\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot r^2$ в правой части уравнения (1). Другая часть тепла перераспределяется по объему шара, так как теплопроводность λ оказывает сопротивление тепловому потоку, движущемуся от источников тепловыделения внутри шара к его поверхности охлаждения, где тепло удаляется в соответствии с заданными краевыми условиями. Рассмотрим решение уравнения (1) в установившемся режиме, когда $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. Общее решение задачи теплопроводности в установившемся режиме в пределах i -той сферы имеет вид [1, стр. 228]:

$$T_i(r) = -\frac{1}{\lambda_i} \cdot \frac{q_i \cdot r^2}{6} + \frac{A_i}{r} + B_i, \quad (2)$$

где A_i и B_i – постоянные интегрирования, которые определяются из краевых и граничных условий. Опуская промежуточные алгебраические преобразования, запишем окончательные выражения для постоянных интегрирования:

$$A_1 = 0; A_i = -\frac{(q_i - q_{i-1}) \cdot r_i^3}{3 \cdot \lambda_i} + \frac{\lambda_{i-1}}{\lambda_i} A_{i-1};$$

$$B_n = \frac{1}{3 \cdot r_{n+1}^2 \cdot \alpha} \cdot \sum_{j=1}^n q_j \cdot r_j^3 + T_0 + \frac{1}{\lambda_n} \cdot \frac{q_n \cdot r_{n+1}^2}{6} - \frac{A_n}{r_{n+1}}; B_{i-1} = \frac{q_{i-1} \cdot r_i^3}{6 \cdot \lambda_{i-1}} - \frac{q_i \cdot r_i^3}{6 \cdot \lambda_i} + \frac{A_i - A_{i-1}}{r_i} + B_i.$$

Таким образом, для стационарного режима при заданной зависимости распределения мощности тепловыделения $q(r)$, рассматриваемая задача имеет численно-аналитическое решение в виде функции (2) и рекуррентных формул для вычисления постоянных интегрирования A_i и B_i . Точность решения определяется точностью ступенчатой аппроксимации функции $q(r)$ при разбиении неоднородного шара на однородные сферы.

Более сложной является нестационарная задача, когда процесс тепловыделения изменяется во времени, например, при нагревании или остывании шара. Кроме того, мощность тепловыделения $q(r, t)$ является нелинейной функцией температуры отверждающейся смолы. Зависимость удельной мощности тепловыделения от температуры следует из уравнения Вант-Гоффа [2]:

$$q = q_0 \cdot \gamma^{0.1 \cdot (T + T_0)}, \quad (3)$$

где T_0 – температура окружающей среды, °C;

T – превышение температуры рассматриваемой точки объема эпоксидной смолы над температурой окружающей среды;

q_0 – значение удельной мощности тепловыделения при $T_0 = 0$ °C;

γ – коэффициент Вант-Гоффа, не зависящая от температуры константа для данной реакции [3].

Решение нестационарной нелинейной задачи расчета температурного поля осуществляется методом конечных элементов [3, 4]. Кусочно-однородная область разбивается на отдельные подобласти или элементы. Это разбиение выполняется точно так же, как и при рассмотренном выше кусочно-аналитическом решении стационарной задачи. В пределах каждого элемента искомая функция $T(r, t)$ аппроксимируется аналитическими функциями. Это могут быть линейная функция, квадратичные или кубические полиномы. В данной работе был выбран квадратичный полином Лагранжа.

Выделим отдельный i -тый элемент и введем понятия координатных функций в локальных и глобальных координатах (рис. 1). Для аппроксимации искомой функции $T(r, t)$ в пределах конечного элемента выбираем квадратичные параболы. Координатные функции в локальных координатах строим по трем точкам квадратичной параболы (рис. 1).

$$N_1(\xi) = 0.5 \cdot (\xi - 1) \cdot \xi; N_2(\xi) = 1 - \xi^2; N_3(\xi) = 0.5 \cdot (\xi + 1) \cdot \xi. \quad (4)$$

Построение координатных функций выполняется эвристически по единому требованию. В рассматриваемом j -том узле значение $N_j(\xi_j) = 1$, во всех остальных узлах $N_j(\xi_j) = 0$.

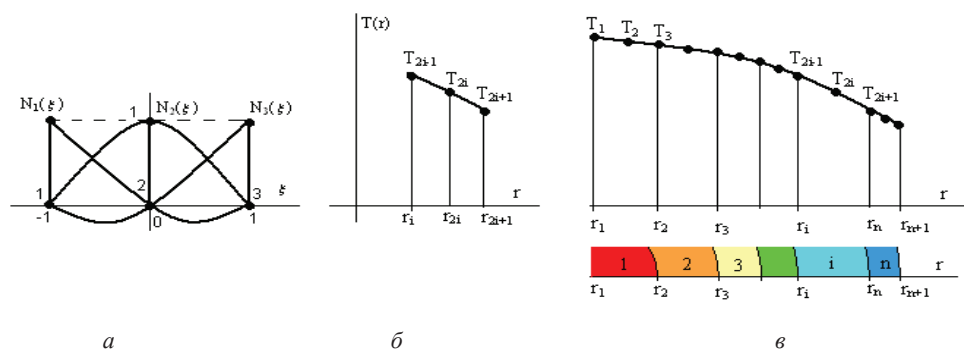


Рис. 1. Аппроксимация искомой функции квадратичными конечными элементами.

а – графики координатных функций в локальных координатах;

б – распределение узловых точек конечного элемента в глобальных координатах;

в – структура распределения узловых точек по границам отдельных сфер.

Значения координаты r , искомой функции $T(r)$ и мощности тепловыделения $q(r)$ в глобальных координатах i -го элемента вычисляются через координатные функции и значения этих величин в узлах рассматриваемого конечного элемента.

$$r = \sum_{j=1}^3 N_j(\xi) \cdot r_j, \text{ где } r_j = r_1 \text{ при } j = 1; r_j = 0.5 \cdot (r_{i+1} + r_i) \text{ при } j = 2; r_j = r_{i+1} \text{ при } j = 3.$$

$$T(r) = \sum_{j=1}^3 N_j(\xi) \cdot T_{2(i-1)+j}; q(r) = \sum_{j=1}^3 N_j(\xi) \cdot q_{2(i-1)+j}.$$

Если требуется вычислить $T(r_g)$ в заданной точке шара r_g , то сначала необходимо определить номер конечного элемента i , в пределах которого находится точка r_g , вычислить значение локальной координаты ξ_g , соответствующей расчетной точке r_g ,

$\xi_g = (2 \cdot r_g - r_i - r_{i+1}) / (r_{i+1} - r_i)$ и с помощью координатных функций вычислить:

$$T(r_g) = N_1(\xi_g) \cdot T_{2i-1} + N_2(\xi_g) \cdot T_{2i} + N_3(\xi_g) \cdot T_{2i+1}.$$

С помощью координатных функций уравнение теплопроводности в сферических координатах вида (1) относительно функции $T(r,t)$ преобразуется в систему линейных алгебраических уравнений, неизвестными которой являются значения этой функции в узлах аппроксимации:

$$[K] \cdot \{T\} = \{F\} + [C] \cdot \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} \right\}. \quad (5)$$

Компоненты матриц в системе уравнений (6) также вычисляются через координатные функции по формулам:

- для матрицы коэффициентов
$$k_{ij}^3 = \frac{2 \cdot \lambda}{r_{i+1} - r_i} \cdot \int_{-1}^1 \frac{dN_i}{d\xi} \cdot \frac{dN_j}{d\xi} \cdot r^2 \cdot d\xi;$$

- для матрицы свободных членов
$$f_i^3 = - (r_{i+1} - r_i) \cdot \int_{-1}^1 N_i \cdot q(r) \cdot r^2 \cdot d\xi;$$

- для матрицы теплоемкостей
$$c_{ij}^3 = \rho_i \cdot c_i \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot \int_{-1}^1 N_i \cdot N_j \cdot r^2 \cdot d\xi.$$

Вывод системы уравнений (5) и выражений для компонентов матриц этого уравнения вытекает из условия минимизации энергетического функционала, соответствующего полной энергии всей системы. Для учета краевых условий Ньютона на поверхности конвективного охлаждения шара, энергетический функционал следует дополнить мощностью теплового потока, уходящего с поверхности шара в окружающую среду $P_{2n+1} = 4 \cdot \pi \cdot r_{n+1}^2 \cdot \alpha \cdot T_{2n+1}$. Откуда следует, что последняя клетка матрицы коэффициентов $[K]$ дополняется слагаемым $\alpha \cdot r_{n+1}^2$.

Интегрирование выражений для компонентов матриц системы уравнений (5) рационально выполнять численно с помощью квадратурных формул Гаусса [5, 6]. Они имеют следующий вид:

$$J = \int_{-1}^1 \varphi(\xi) \cdot d\xi = \sum_{m=1}^n \varphi(\xi_m) \cdot w_m, \quad (6)$$

где n – порядок квадратуры, ξ_m – узлы квадратур, w_m – веса квадратур.

В данной работе использовалась квадратура третьего порядка ($n = 3$), узлы которой: ($\xi_1 = -0.7746$, $\xi_2 = 0$, $\xi_3 = 0.7746$) и веса: ($w_1 = 0.55556$, $w_2 = 0.88889$, $w_3 = 0.55556$).

В соответствие (6) запишем в квадратурах Гаусса:

$$k_{ij}^3 = \frac{2 \cdot \lambda}{r_{i+1} - r_i} \cdot \sum_{m=1}^3 \frac{dN_i}{d\xi} \cdot \frac{dN_j}{d\xi} \cdot r_m^2 \cdot W_m, \quad \dot{r}_i = - (r_{i+1} - r_i) \cdot \sum_{m=1}^3 N_i(\xi_m) \cdot q(r_m) \cdot r_m^2 \cdot W_m,$$

$$c_{ij}^3 = \rho_i \cdot c_i \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot \sum_{m=1}^3 N_i(\xi_m) \cdot N_j(\xi_m) \cdot r_m^2 \cdot W_m.$$

Здесь: $r_m = N_1(\xi_m) \cdot r_i + N_2(\xi_m) \cdot 0.5 \cdot (r_i + r_{i+1}) + N_3(\xi_m) \cdot r_{i+1}$.

При решении нестационарной задачи использовалась итерационная схема Кранка-Николсона [7] в матричной форме:

$$\left[\frac{1}{2}[K] + \frac{1}{\Delta t}[C] \right] \cdot \{T_{k+1}\} = \{F_j\} - \left[\frac{1}{2}[K] - \frac{1}{\Delta t}[C] \right] \cdot \{T_k\}. \quad (7)$$

Здесь на каждом шаге итерационного процесса уточняются и компоненты матрицы свободных членов $\{F_j\}$. Этим учитывается нелинейность задачи: $q(r) = q_0 \cdot \gamma^{0.1 \cdot (T + T_0)}$

$$\dot{r}_i = - (r_{i+1} - r_i) \cdot \int_{-1}^1 N_i \cdot q(r) \cdot r^2 \cdot d\xi.$$

Для каждого конечного элемента вычисляется энергия тепловыделения: $W = T \cdot c \cdot \rho$. Итерационный процесс прекращается при выполнении одного из двух условий. Первое: в самой горячей точке плотность энергии тепловыделения достигает значения $W = \Delta T_m \cdot c \cdot \rho$. При этом условии заканчивается реакция отверждения и, вследствие этого, прекращается дальнейшее выделение тепла. Контроль условия завершения реакции осуществляется по уровню запаса полной энергии в пределах каждого конечного элемента согласно (7). Второе условие: в самой горячей точке температура достигает критического значения $T_j = 110^\circ \text{C}$. В этом случае система закипает, полимер разрушается и дальнейшие вычисления теряют смысл.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемой олигомерной системы использовали эпоксициановую смолу ЭД-20, отверждаемую полиэтиленполиамином (ПЭПА) в соотношении 0,84:0,16. Компоненты были взвешены с точностью до 0,05 г, перемешивали 1-2 мин и заливали в сферическую форму из фенолоформальдегидного полимера. Толщина стенки формы во всех случаях составляла 0,5 мм. В центре формы была зафиксирована стеклянная трубка, диаметром 3 мм, заполненная вазелиновым маслом. В трубке был установлен термодатчик, измеряющий температуру с точностью $\pm 0,5^\circ \text{C}$. После герметизации, форма была установлена на тонких пластиковых ножках под слоем воды в водяном термостате. Температура окружающей среды отклонялась от заданных значений не более чем на $0,5^\circ \text{C}$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для исследований была определена температурная зависимость в центре сферической формы диаметром 50 см³. Необходимые для расчета константы были определены по методикам, приведёнными в работе [8]: $\alpha = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$ – коэффициент конвекции на поверхности шара; $q_0 = 19440 \text{ Вт}/\text{м}^3$ – удельная мощность тепловыделения при 20 °С; $\lambda_0 = 0,7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot ^\circ\text{С}^{-1}$ – коэффициент теплопроводности эпоксидной системы в начале отверждения; $\lambda = 0,345 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot ^\circ\text{С}^{-1}$ коэффициент теплопроводности твердого эпоксиды; $\gamma = 2,05$ – коэффициент Вант-Гоффа. Шаг интегрирования по времени был принят: $\Delta t = 30 \text{ с}$.

Предварительные расчёты показывают оптимальный выбор температуры окружающей среды (воды в термостате) $T_0 = 18 \text{ }^\circ\text{С}$ для сферы объёмом 50 см³ при начальной температуре системы 22 °С (рис. 2). Как видно из рис. 3, расчётные данные согласуются с экспериментальными.

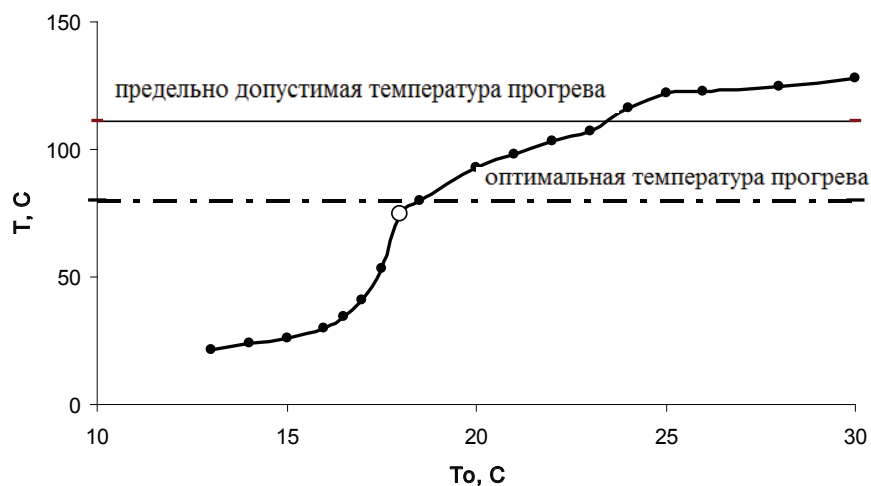


Рис. 2. Зависимость максимально достижимой температуры в процессе отверждения ЭД-20+16% ПЭПА в сферической форме от температуры окружающей среды.

Объём системы 50 см³; начальная температура системы $T = 22^\circ\text{С}$.

Коэффициент конвекции $\alpha = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$; ● – расчет; о – эксперимент.

Как видно из рис. 2, разогрев системы существенно зависит от температуры окружающей среды. При $T_0 = 18^\circ\text{С}$ реакция завершается за 90 мин, при $T_0 < 15^\circ\text{С}$ – более 300 мин, а при $T_0 > 23^\circ\text{С}$ система закипает и образец разрушается.

Предложенный метод позволяет достаточно точно, до 2-3°С прогнозировать температуру в любой области системы, в любой момент времени отверждения. Как видно из рис. 3, расчётные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

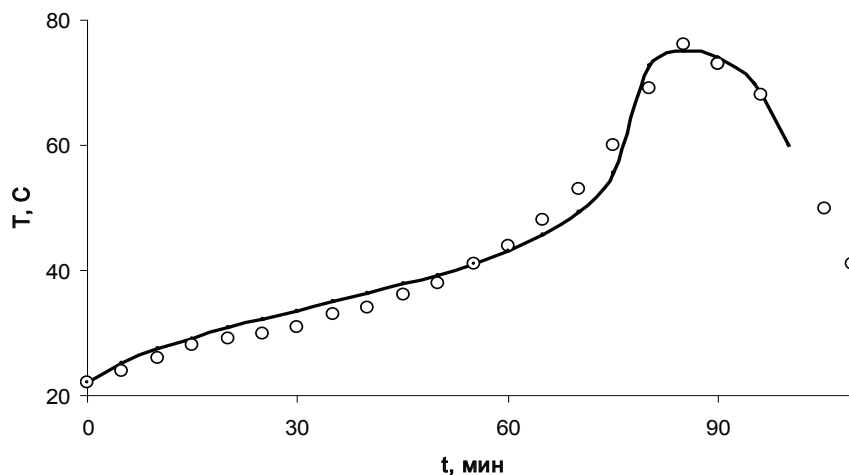


Рис. 3. Зависимость температуры в центре шара системы ЭД-20 16% ПЭПА от времени. Объем формы 50 см³; начальная температура системы T = 22°C.

Коэффициент конвекции $\alpha = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$; ● – расчет; ○ – эксперимент.

Предложенный метод расчета температурных кривых крайне чувствителен к изменению таких теплофизических параметров, как коэффициент Вант-Гоффа, тепловой коэффициент реакции отверждения, коэффициент конвекции. Это позволяет использовать его для экспериментального определения одной из этих констант, при известном значении остальных. Таким образом, предложенные методики могут быть использованы для решения как инженерных, так и научных задач.

Выводы

1. Использование итерационной схемы расчета теплового поля методом конечных элементов для термореактивных олигомерных систем в сферической форме даёт возможность с высокой точностью определить температурные зависимости от времени реакции в заданных областях системы.

2. Экстремальный характер зависимости максимального нагрева олигомерной системы в сферической форме позволяет контролировать процесс отверждения путём изменения внешних факторов, при условии предварительных расчетов кинетических кривых отверждения.

Литература

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Высшая школа, 1964. – 488 с.
2. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел. – М.: Наука, 1974. – 293 с.
3. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
4. Зенкевич О.С. Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1975. – 542 с.
5. Бахвалов Н. С. Численные методы. -М.: Наука, 1975. -632 с.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1968. – 720 с.

7. Бек Дж., Блакуэлл Б., Сент-Клэр Ч. мл. Некорректные обратные задачи теплопроводности. Пер. с англ. Артюхина Е.А., Павловца И.И. – М.: Мир, 1989. – 312 с.
8. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71-81.

Стаття надійшла до редакції 14.09.13

С. М. Савін

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

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ У СФЕРИЧНИХ ШАРАХ

Запропоновано рішення нелінійної нестационарної задачі розрахунку розподілення температурного поля в об'ємі сферичного зразка методом кінцевих елементів на прикладі реакції епоксидної смоли ЕД-20 з поліетіленполіаміном. Виконані розрахункові дослідження залежності температури від часу в екстремальних точках зразків у формі кулі. Розрахункові дані зіставлені з дослідними вимірами.

Ключові слова: метод кінцевих елементів, епоксидний, відтвердження.

S. Savin

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

A DESIGN OF PROCESSES OF HOT-SETTING OF EPOXY RESINS IN THE SPHERICAL LAYERS

Summary

Solution of nonlinear non-stationary task of calculation is offered distributing of the temperature field in the volume of spherical standard by the finite element method on the example of reaction of epoxy resin ED-20 with polyethylenpolyamines. Calculation researches of dependence are executed temperatures from time in the extreme points of standards in spherical form. Calculation information is confronted with experimental measuring.

Keywords: the finite element method, epoxy, hardened.

УДК 543.426: 546.65: 615.07.

И. И. Леоненко¹, Ю. В. Скрипинец¹, А. В. Егорова¹, А. В. Анельчик²¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

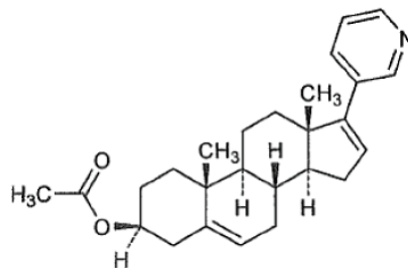
²ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБИРАТЕРОНА АЦЕТАТА**

Предложены методики спектрофотометрического (СФ) и флуориметрического (Фл) определения нового противоопухолевого препарата абиратерона ацетата (АА). СФ методика основана на измерении светопоглощения этанольного раствора АА при длине волны 253 нм. Градуировочный график (ГГ) линейен в интервале концентраций АА 1.0–30.0 мкг/мл, предел обнаружения (ПО) равен 0.35 мкг/мл.

Разработаны два варианта Фл определения АА: по его собственной люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}=253$ нм; $\lambda_{\text{люм}}=350$ нм) и по тушению абиратероном ацетатом сенсibilизированной люминесценции комплекса Tb(III). ГГ в случае нативной флуоресценции линейен в интервале 0.05–7.0 мкг/мл, ГГ в координатах Штерна-Фольмера линейен в интервале концентраций 0.05–70.0 мкг/мл. ПО в обеих люминесцентных методиках равен 0.017 мкг/мл.

Ключевые слова: спектрофотометрия, флуориметрия, сенсibilизированная люминесценция тербия (III), абиратерона ацетат.

Абиратерона ацетат (АА) – антиандрогенный нестероидный препарат с противоопухолевой активностью [1,2].



Абиратерона ацетат (17-(пиридин-3-ил)-андроста-5,16-диен-3 β -ил ацетат)

В Фармакопее США [1] описана процедура определения АА в его субстанции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектором. Аналогичный метод [3] валидирован для определения содержания АА в плазме крови крыс после предварительного экстракционного извлечения АА и диклофенака (внутреннего стандарта). Определения проводили на системе Waters Alliance в изократическом режиме на колонке Betasil C18 (подвижная фаза ацетонитрил-вода-дигидрофосфат калия = 55:5:40, pH 3,0, скорость потока 1.00 мл/мин, детектирование при 255 нм, время анализа – 10 мин).

Разработаны и валидированы методики ВЭЖХ определения АА с tandemным масс-спектрометрическим детектором в плазме крови человека и крыс [4, 5] с нижними пределами определения 0.2 нг/мл [4] и 0.1 нг/мл [5].

Необходимо отметить, что достижение уникальных по селективности и чувствительности параметров определения с помощью ВЭЖХ требует использования сложного и дорогостоящего оборудования.

На основе комплексов включения АА в β -циклодекстрин предложена более простая методика спектрофлуориметрического определения абиратерона ацетата и его метаболита в лекарственных формах и биожидкостях человека с помощью градуировочного графика, линейного в интервале концентраций 0.20–6.0 мкг/мл, и ПО, равным 0.07 мкг/мл [6].

В данной работе показаны новые возможности высокочувствительного определения абиратерона ацетата спектрофотометрически, по его собственной люминесценции, а также по тушению ним интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) зонда – комплекса Tb(III)–R, где в качестве сенсibilизатора R использован 1-бутил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты-(4-метил-пиридин-2-ил)-амид, синтезированный по [7].

Материалы и методы

В работе использовали стандартный раствор хлорида тербия (0.01 моль/л), который готовили из соответствующего оксида высокой чистоты. Концентрацию металла определяли комплексонометрически.

Стандартный раствор реагента-сенсibilизатора R – 1-бутил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты-(4-метил-пиридин-2-ил)-амида (1×10^{-3} моль/л) готовили растворением точной навески препарата в диметилформамиде.

Стандартный раствор АА (1000 мкг/мл) готовили растворением точной навески фармацевтической субстанции в этиловом спирте. Его разбавлением этанолом готовили рабочие растворы АА (1.0 мкг/мл, 10.0 мкг/мл, 100.0 мкг/мл). В работе использовали реактивы квалификации ч.д.а. и х.ч., вода – бидистиллированная.

40%-ный водный раствор уротропина готовили растворением 200.0 г уротропина в воде, с последующим доведением хлористоводородной кислотой до pH 7.5 и доведением полученного раствора водой до объема 500 мл.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC «Shimadzu» (Япония) с использованием кварцевых кювет ($l = 1$ см).

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, а также кривые ее затухания регистрировали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse «Varian» (Австралия) с ксеноновой лампой 150 W. Значения времен жизни возбужденного состояния ионов тербия вычисляли с использованием программного обеспечения Cary Eclipse.

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. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23°C).

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения этанольного раствора АА (рис. 1, а) характеризуется наличием интенсивной полосы в УФ-области спектра с максимумом поглощения при $\lambda = 253$ нм, удельный коэффициент поглощения $E_{1\text{см}}^{1\%} = 226.87 \pm 7.32$ ($S_r = 1.3\%$).

Спектрофотометрическое определение АА

Градуировочный график

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 10.0 мл вносили по 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0 мл рабочего раствора АА (100 мкг/мл). Растворы доводили до 10.0 мл этиловым спиртом и перемешивали. Измеряли оптическую плотность А при $\lambda = 253$ нм (рис. 1, а).

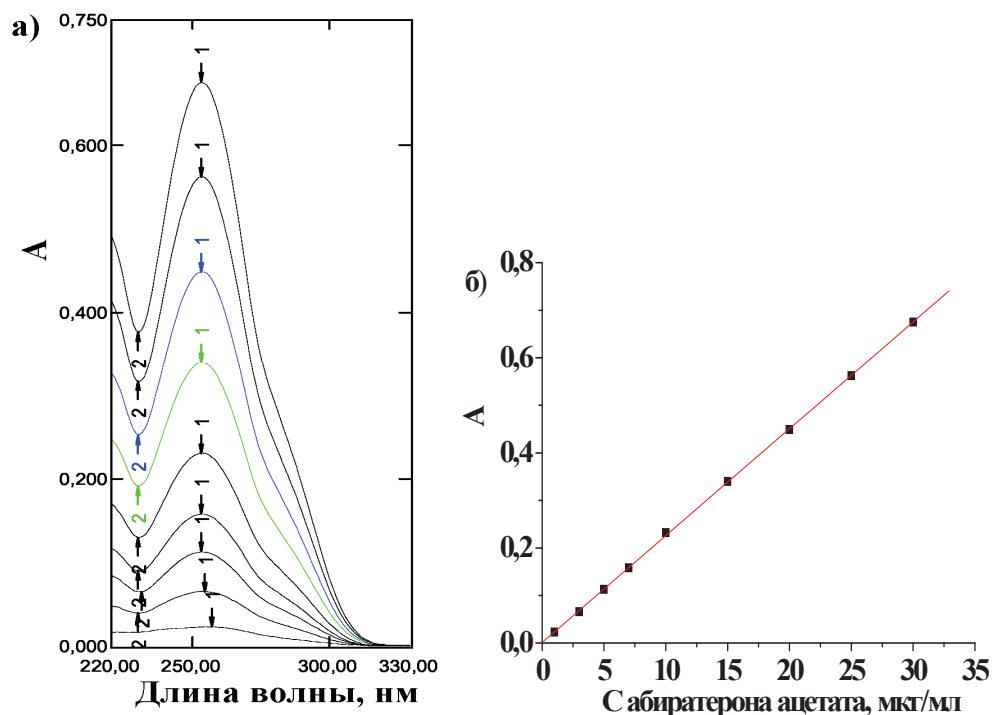


Рис. 1. Спектры поглощения растворов различной концентрации АА (а) и градуировочный график для его определения СФ-методом (б).

Зависимость А от $C_{\text{АА}}$ (рис. 1, б) описывается уравнением $A = 0.0013 + 0.0225 C_{\text{АА}}$ ($R = 0.9999$) и линейна в интервале концентраций АА 1.0–30.0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.35 мкг/мл.

Люминесцентное определение АА по собственной люминесценции

Как видно из рис 2, максимум возбуждения люминесценции АА наблюдается при $\lambda = 253$ нм и совпадает с максимумом длины волны в спектре его поглощения (рис. 1, а).

Градуировочный график

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 10.0 мл вносили по 0.5; 1.0 мл рабочего раствора АА (1.0 мкг/мл), 0.3; 0.5; 0.8 мл рабочего раствора АА (10.0 мкг/мл) и по 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7 мл рабочего раствора АА (100.0 мкг/мл). Растворы доводили до 10.0 мл этиловым спиртом и перемешивали. Параллельно измеряли $I_{\text{люм}}$ этилового спирта в этих условиях ($I_{\text{хол}}$). Через 5 минут измеряли $I_{\text{люм}}$ ($I_{\text{АА}}$) при $\lambda_{\text{эмис}} = 350$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 253$ нм) (рис. 3, а).

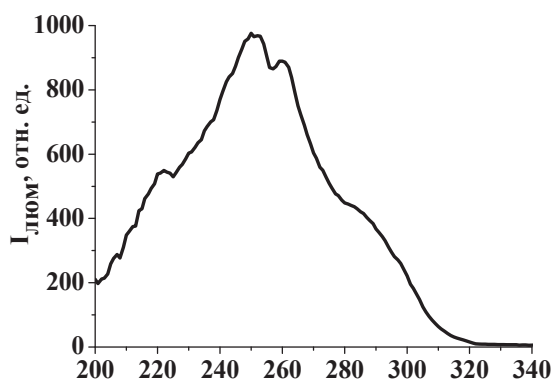


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции АА ($\lambda_{\text{эмис}} = 350$ нм; щели 5-5; усиление 620).

По полученным данным с учетом холостой пробы ($I_{\text{АА}} - I_{\text{хол}}$) строили градуировочный график, который описывается уравнением $I_{\text{люм}} = 0.727 + 137.054 C_{\text{АА}}$ ($R = 0.9979$) и линейен в интервале концентраций АА 0.05–7.0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.017 мкг/мл (рис. 3, б).

С увеличением концентрации АА (>7.0 мкг/мл) наблюдается концентрационное тушение его люминесценции.

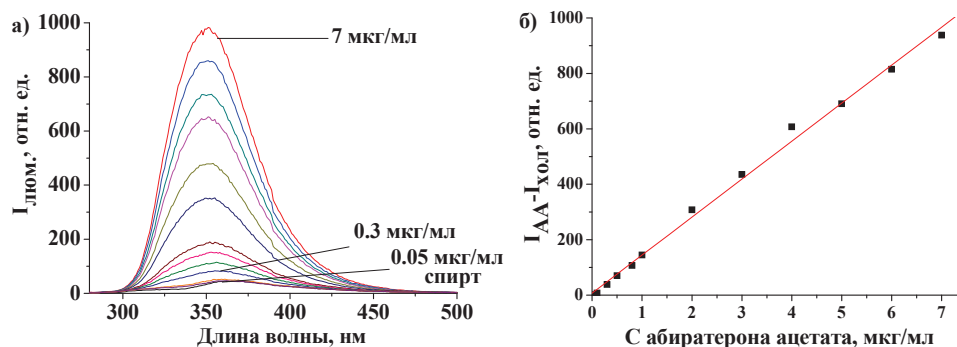


Рис. 3. Спектры собственной люминесценции (а) и градуировочный график для люминесцентного определения АА (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 253$ нм; щели 5-5; усиление 620).

Люминесцентное определение АА по тушению эмиссии зонда Tb(III)-R

Ранее нами был предложен люминесцентный зонд на основе комплекса Tb(III)-R (R=1-бутил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты-(4-метил-пиридин-2-ил)-амида) [8, 9] для определения лекарственных препаратов по тушению ими интенсивности люминесценции комплекса. Установлено, что в оптимальных условиях образования комплекса Tb(III)-R (pH = 7.0-9.5) при введении разных количеств абиратерона ацетата наблюдается уменьшение 4f-люминесценции (рис. 4, а).

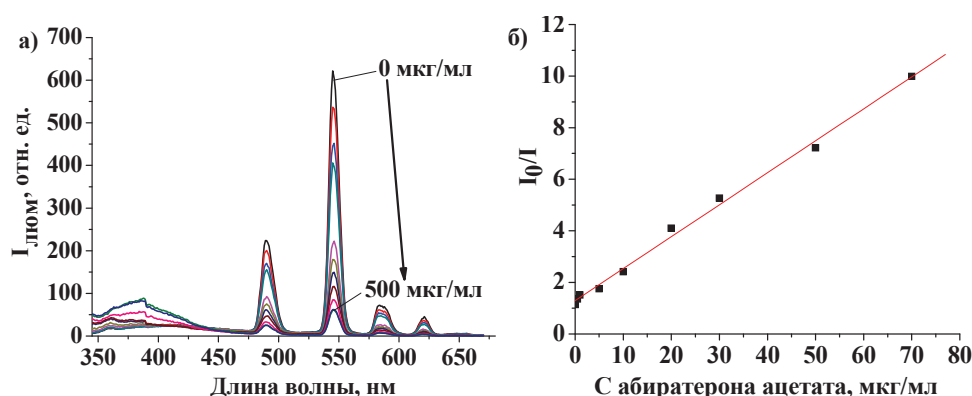


Рис. 4. Спектры люминесценции комплекса Tb(III)-R в присутствии различных концентраций АА (а) и градуировочный график в координатах Штерна-Фольмера (б) для его люминесцентного определения ($C_{\text{Tb(III)}} = C_R = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, pH = 7.5; $\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм, щели 5-5; усиление 650).

Градуировочный график

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 10.0 мл вносили по 0.5 мл рабочего раствора АА (1.0 мкг/мл); по 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.7 мл рабочего раствора АА (10.0 мкг/мл) и 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 мл рабочего раствора АА (100.0 мкг/мл) и 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.70; 1.0 мл рабочего раствора АА (1000 мкг/мл). Содержание этилового спирта во всех растворах составляет 1.0 мл (10%, об/об). В каждую колбу добавляли по 1.0 мл 1×10^{-4} моль/л раствора хлорида тербия (III), 0.1 мл 1×10^{-3} моль/л раствора R, 0.4 мл 40%-ного раствора уротропина. Параллельно готовили раствор контрольной пробы, который содержит все компоненты, кроме АА. Растворы доводили до 10.0 мл водой и перемешивали. Через 5 минут измеряли $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм). По полученным данным строили градуировочный график в координатах Штерна-Фольмера (рис. 4, б), который описывается уравнением $I_0/I = 1.293 + 0.124 C_{\text{АА}}$ ($R = 0.9979$) и линеен в интервале концентраций 0.05–70.0 мкг/мл.

Обнаруженный нами эффект тушения предложен для люминесцентного определения абиратерона ацетата с пределом его обнаружения 0.017 мкг/мл.

Ход анализа

Таблетки «Зитига» (ZYTIGA, Patheon Inc., Канада) (абиратерона ацетата 250 мг)

Для трех предложенных вариантов СФ и Фл определения АА представлен общий ход анализа. Для заключительной стадии измерения аналитических сигналов (оптической плотности и $I_{\text{люм}}$) в табл. 1 приведены аликвоты конечного анализируемого раствора и вместимости мерных колб для окончательного разбавления.

20 предварительно взвешенных таблеток препарата растирают в ступке до порошкообразного состояния. Навеску порошка, эквивалентную средней массе таблетки, помещают в мерную колбу вместимостью 250.0 мл, растворяют в 70 мл этилового спирта и доводят до метки тем же растворителем (1000 мкг/мл, раствор А). Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

10.0 мл полученного фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 100.0 мл и доводят до метки тем же растворителем (100 мкг/мл, раствор Б).

V_1 мл раствора помещают в мерную колбу вместимостью V_2 мл, прибавляют все реагенты как при построении градуировочных графиков и проводят соответствующие измерения.

Таблица 1
Аликвоты анализируемого раствора (V_1) и объемы мерных колб (V_2) для окончательного разбавле

Метод	V_1 , мл	V_2 , мл
СФ	10.0 (раствор Б)	50.0
Собственная флуоресценция	5.0 (раствор Б)	100.0
Сенсибилизированная люминесценция	0.3 (раствор А)	10.0

Параллельно готовят для каждой методики аналогичные растворы рабочего стандартного образца АА и проводят соответствующие измерения как при построении градуировочных графиков.

Растворы использовали свежеприготовленными.

Разработанные методики использованы для выполнения теста «Количественное определение» таблетированной лекарственной формы «Зитига» (ZYTIGA, Patheon Inc., Канада). Результаты определения АА представлены в табл. 2. Предлагаемые методики характеризуются удовлетворительными метрологическими характеристиками и простотой выполнения.

Выводы

Разработаны методики СФ и два варианта Фл определения нового противоопухолевого препарата абиратерона ацетата (АА): по его собственной люминесценции и по тушению абиратероном ацетатом сенсибилизированной люминесценции комплекса Tb(III).

Таблица 2

Результаты определения абиратерона ацетата в таблетках «Зитига»
(«ZYTIGA, Patheon Inc.», Канада) по 250 мг (n = 5, P = 0.95)

Метод	X, мг	$X_{\text{ср}} \pm \Delta X$	S_r
СФ	254	250.2 ± 3.6	0.011
	252		
	248		
	247		
	250		
Собственная флуоресценция	251	250.8 ± 6.1	0.020
	254		
	247		
	257		
	245		
Сенсибилизированная люминесценция	249	249.4 ± 8.5	0.027
	245		
	254		
	258		
	241		

Предложенные методики экспрессны, обладают удовлетворительными метрологическими характеристиками и могут быть использованы в тестах «Растворение», для определения остаточных количеств абиратерона ацетата в смывах с поверхностей фармооборудования при контроле качества его очистки.

Литература

1. The United States Pharmacopeia – 2013 (<http://www.usp.org>).
2. *Moreira V. M. A., Vasaitis T. S., Njar V. C. O., Salvador J. A. R.* Synthesis and evaluation of novel 17-indazole androstene derivatives designed as CYP17 inhibitors – 2007. – Vol. 72. – P. 939–948.
3. *Kumar S. V., Rudresha G., Gurav S., Zainuddin M., Dewang P., Kethiri R.R., Rajagopal S., Mullangi R.* Validated RP-HPLC/UV method for the quantitation of abiraterone in rat plasma and its application to a pharmacokinetic study in rats // J. Fluoresc. – 2013. – Vol. 27, №2. – P. 203–207.
4. *Gurav S., Punde R., Farooqui J., Zainuddin M., Rajagopal S., Mullangi R.* Development and validation of a highly sensitive method for the determination of abiraterone in rat and human plasma by LC-MS/MS-ESI: application to a pharmacokinetic study / Biomed. chromatography – 2012. – Vol. 26, №6. –P. 761–768.
5. *Wani T. A.* Highly sensitive ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the determination of abiraterone in human plasma / Anal. Methods – 2013. – Vol. 5. – P. 3693–3699.
6. *Gong A, Zhu X.* β -cyclodextrin sensitized spectrofluorimetry for the determination of abiraterone acetate and abiraterone / J. Fluoresc. – 2013. – Vol. 23, №6. –P. 1279–1286.
7. *Українець І. В., Ель Каяль С. А., Горохова О. В., Сидоренко Л. В.* Синтез та протитуберкульозна активність метилзаміщених піридил-2-амідів 1-R-2-оксо-4-гідроксихінолін-3-карбонових кислот // Фармацевтичний журнал. – 2004. – № 4. – С. 47–53.
8. *Леоненко І.І., Александрова Д.І., Егорова А.В., Антонович В.П., Українець І.В.* Определение прогестерона с использованием эффекта тушения комплексного соединения Tb(III) / Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010 – Т. 15, Вип. 2. – С. 29–39.
9. *Leonenko I., Aleksandrova D., Yegorova A.* Determination of carvedilol by its quenching effect on the luminescence of terbium complex in dosage form / Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research. – 2011. – Vol. 68, № 3. – P. 325–330.

Стаття надійшла до редакції 28.10.13

І. І. Леоненко¹, Ю. В. Скрипинець¹, А. В. Єгорова¹, Г. В. Анельчик²

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

²ТДВ «ІНТЕРХІМ», Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АБІРАТЕРОНУ АЦЕТАТУ

Запропоновано методики спектрофотометричного (СФ) та флуориметричного (Фл) визначення нового протипухлинного препарату абіратерону ацетату (АА). СФ методика заснована на вимірюванні світлопоглинання етанольного розчину АА за довжини хвилі 253 нм. Градувальний графік (ГГ) лінійний в інтервалі концентрацій АА 1.0-30.0 мкг/мл, межа виявлення (МВ) дорівнює 0.35 мкг/мл.

Розроблено два варіанти Фл визначення АА: за його власною люмінесценцією ($\lambda_{\text{збудж}}=253$ нм; $\lambda_{\text{люм}}=350$ нм) та за гасінням абіратероном ацетатом сенсibilізованої люмінесценції комплексу Tb(III). ГГ у разі нативної флуоресценції лінійний в інтервалі 0.05-7.0 мкг/мл, ГГ в координатах Штерна-Фольмера лінійний в інтервалі концентрацій 0.05-70.0 мкг/мл. МВ в обох люмінесцентних методиках дорівнює 0.017 мкг/мл.

Ключові слова: спектрофотометрія, флуориметрія, сенсibilізована люмінесценція тербію(III), абіратерону ацетат

I. I. Leonenko¹, Yu. V. Skripinets¹, A. V. Yegorova¹, G. V. Anelchik²

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

²“INTERCHEM”, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

SPECTROPHOTOMETRIC AND LUMINESCENCE DETERMINATION OF ABIRATERONE ACETATE

The methods of the spectrophotometric (SP) and fluorimetric (FL) determination of a new anticancer drug, abiraterone acetate (AA) have been proposed. SP method is based on measurement of light absorbance of ethanol solution of AA at a wavelength 253 nm. The calibration graph (CG) is linear in the concentration range 1.0–30.0 AA $\mu\text{g/ml}$, the limit of detection (LOD) is 0.35 $\mu\text{g/ml}$.

Two versions of FL determination of AA: on its native luminescence ($\lambda_{\text{ex}}=253$ nm; $\lambda_{\text{lum}}=350$ nm) and on quenching sensitized luminescence of the terbium(III) complex by abiraterone acetate have been developed. CG in the case of native fluorescence is linear in the range of 0.05–7.0 $\mu\text{g/ml}$, Stern-Folmer calibration curve is linear in the interval of concentrations of AA 0.5–70 $\mu\text{g/ml}$. LOD of both fluorescent methods is 0.017 $\mu\text{g/ml}$.

Key words: spectrophotometry, fluorimetry, sensitized luminescence of terbium (III), abiraterone acetate

УДК 544.723:547-326:549.623.5.9

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Т. Н. Кладько

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

Кафедра физической и коллоидной химии

ул. Дворянская 2, Одесса, 65026, Украина

e-mail: ¹v.sazonova@onu.edu.ua, ² marina_kozhemyak@onu.edu.ua

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ВОСКАМИ

Изучена кинетика адсорбции ионов лантана высокодисперсными частицами торфяного и буроугольного восков. Показано, что скорость адсорбции на торфяном воске ($3,5 \div 1,9$ ммоль/(г·мин)) выше, чем на буроугольном ($1,8 \div 1,3$ ммоль/(г·мин)). Найдено, что изотермы адсорбции имеют сложный S-образный вид. Значения емкости монослоя и константы адсорбционного равновесия в случае торфяного (255 ммоль/г и 1224,5 л/моль, соответственно) воска выше, чем в случае буроугольного (85,5 ммоль/г и 296,0 л/моль, соответственно). Определены основные коллоидно-химические характеристики суспензий восков: наивероятнейший радиус частиц (4-5 мкм), их электрокинетический потенциал (-50 мВ в случае торфяного воска и -5 мВ – в случае буроугольного) и pH изoeлектрического состояния частиц восков (5,5-5,7).

Ключевые слова: адсорбция, торфяной и буроугольный воски, емкость монослоя, электрокинетический потенциал, изoeлектрическое состояние частиц.

Выделение ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) из водных сред тесно связано с проблемой очистки сточных вод промышленных предприятий и химических лабораторий от токсичных веществ (ПДК ионов РЗЭ в воде открытых водоемов составляет 0,01 – 0,05 мг/л [1]) и рекуперации РЗЭ, как ценных компонентов растворов.

Эффективным методом выделения небольших количеств (20-100 мг/л) ионов цветных металлов из больших объемов сточных вод является флотация с носителем. Суть метода заключается в предварительном захвате ионов частицами носителя (благодаря адсорбции или соосаждению) и последующей флотации «нагруженных» частиц [2]. В качестве носителей обычно используют ионообменные смолы, труднорастворимые оксиды, гидроксиды, сульфиды и смешанные ферроцианиды поливалентных металлов. Однако эти носители, наряду с достоинствами, имеют один общий недостаток – их флотационное выделение из сточной воды возможно лишь при условии введения в нее специально подобранных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поэтому поиск носителей ионов цветных металлов, обладающих природной (естественной) способностью флотироваться в отсутствие ПАВ, является актуальной задачей.

Опыт показывает [3-4], что перспективными носителями такого типа, сочетающих в себе свойства химических осадителей и флотационных собирателей ионов цветных металлов, являются природные воски, в том числе, торфяной и буроугольный. Однако широкое внедрение флотации с носителями, обладающими природной флотационной активностью, в практику очистки сточных вод, препятствует недостаточная изученность механизма адсорбции ионов цветных металлов на поверхности носителей и коллоидно-химических свойств их частиц. Последнее

обусловлено тем, что коллоидно-химические свойства частиц носителей играет важную роль как на стадии адсорбции извлекаемых ионов, так и на стадии гетерокоагуляционного взаимодействия частиц носителей с пузырьками воздуха. Особенно большое значение имеет размер частиц и их электрокинетический (ζ) потенциал. Именно эти величины входят в уравнение расчета энергии взаимодействия частиц с пузырьками воздуха в зависимости от расстояния между ними [5].

Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об использовании восков для флотационного выделения ионов редких, в том числе редкоземельных металлов и закономерностях их адсорбции на частицах восков.

Целью данной работы явилось изучение закономерностей и механизма адсорбции ионов лантана высокодисперсными частицами торфяного и буроугольного восков и определение их основных коллоидно-химических характеристик.

Объекты исследования и методики эксперимента

Объектами исследования служили разбавленные $((2,2 - 7,2) \cdot 10^{-4} \text{М})$ растворы хлорида лантана, содержащие от 30 до 100 мг лантана в литре. Растворы готовили растворением в дистиллированной воде соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.». Адсорбентами служили торфяной и буроугольный воски в виде их высокодисперсных 1%-ных водных суспензий.

Диспергирование восков в воде осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц в течение 3 мин. После диспергирования полученные суспензии охлаждали до комнатной температуры ($18 - 20^\circ \text{C}$).

Определение среднего размера (радиуса) частиц в исследуемых суспензиях и нахождение функции распределения частиц по размерам проводили с помощью дисперсионного анализа с использованием бинокулярного микроскопа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного сеткой Горяева [6]. Подсчет частиц выбранной фракции вели от наружной кромки квадрата сетки до внутренней. Подсчет производили в 8 произвольно выбранных квадратах. Число частиц данной фракции, выраженное в процентах от общего числа частиц, находили по уравнению $Q_i = (n_i / \sum n_i) \cdot 100\%$ (n_i – число частиц суспензии фракции i ; $\sum n_i$ – общее число частиц суспензии всех фракций).

Электрокинетический (ζ) потенциал частиц восков определяли методом микроэлектрофореза в электрофоретической ячейке типа ячейки Абрамсона-Дорфмана [7] сечением $(0,6 \div 0,8) \cdot 10^{-6} \text{м}^2$ и длиной $6,0 \cdot 10^{-2} \text{м}$. Electroдами служили покрытые платиновой чернью платиновые проволоки диаметром $5,0 \cdot 10^{-5} \text{м}$, что позволяло уменьшить поляризацию электродов. Постоянное напряжение (120 В) на измерительную ячейку подавали с помощью источника питания ПВЭФ-1. Силу тока измеряли микро- и миллиамперметрами типа М903/1 и М903/2. Путь, пройденный частицами, отмечали по шкале окуляра, калиброванной по объект-микрометру. Для наблюдения за частицами использовали микроскоп марки БИОЛАМ Р2У4.2 (ЛОМО). Поскольку основным условием точного измерения скорости электрофореза частиц является учет электроосмоса, то измерение проводили на $1/5$ глубины ячейки (стационарный, ближний к наблюдателю, уровень), где скорость электроосмоса равна нулю [8]. Расчет величины ζ -потенциала осуществляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского [7].

Адсорбцию ионов лантана частицами восков проводили в статических условиях при отношении объема раствора к массе сорбента $\gamma=25$. Колбу, содержащую раствор хлорида лантана, после добавления в нее адсорбента закрывали притертой пробкой и встряхивали на аппарате АБУ-6С. После встряхивания центрифугированием отделяли водный слой от осадка и определяли содержание лантана в водной фазе. Анализ осуществляли комплексонометрически в присутствии индикатора арсеназо I по методике, описанной в работе [9]. Величину адсорбции рассчитывали по известному уравнению [10].

Результаты исследования и их анализ

Проведенные исследования показали, что при ультразвуковом диспергировании восков в воде образуются полидисперсные суспензии, содержащие близкие по размеру сферические частицы, средний радиус которых равняется 4-5 мкм (рис.1).

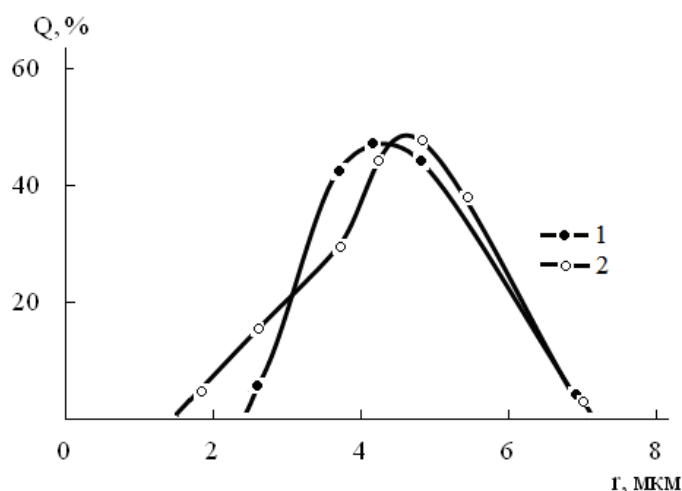


Рис. 1. Кривые распределения частиц буроугольного (1) и торфяного (2) восков по размерам

Изоэлектрическое состояние частиц торфяного и буроугольного восков имеет место в интервале pH 5,5 – 5,7. При pH 6 (естественное pH суспензий восков) ζ -потенциал частиц торфяного воска равен -50 мВ, а буроугольного -5 мВ.

Известно, что важнейшей характеристикой адсорбции является ее скорость. Анализ кинетических кривых адсорбции ионов лантана частицами восков (рис.2) показало, что время достижения адсорбционного равновесия в случае буроугольного воска составляет 30 минут, а торфяного – 40.

Значения скорости адсорбции V , найденные путем графического решения уравнения $V = \frac{dA}{dt}$ [11], приведены в табл. 1.

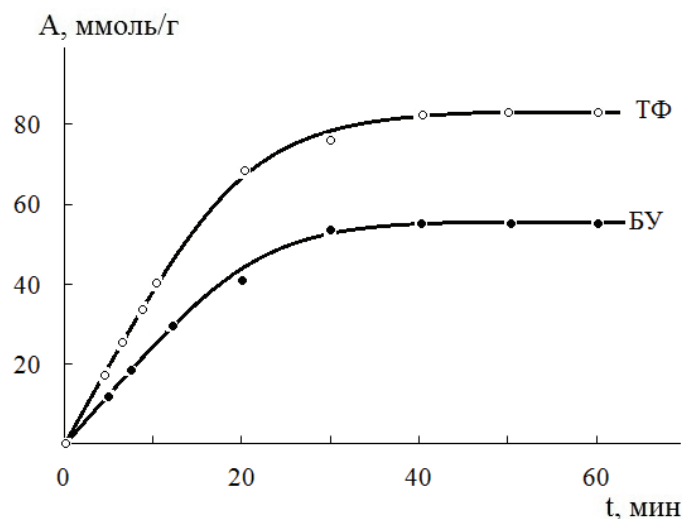


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов лантана на поверхности частиц торфяного (ТФ) и буроугольного (БУ) восков.

Более высокую скорость адсорбции в случае торфяного воска легко объяснить, если учесть, что отрицательный ζ -потенциал частиц торфяного воска значительно выше, чем буроугольного, поскольку торфяной воск содержит в своем составе, а, следовательно, и на поверхности, больше карбоновых кислот (27,8% жирных и 52,9% оксикислот), чем буроугольный (20,5% жирных) [12] с которыми при адсорбции взаимодействуют ионы лантана.

Таблица 1
Скорость адсорбции (V , моль/(г·мин)) ионов лантана частицами восков
(А-10 мин, В- 20 мин)

Воск	А	В
Торфяной	3,5	1,9
Буроугольный	1,8	1,1

Добавление в суспензии восков все возрастающих количеств хлорида лантана сопровождается сначала перезарядкой частиц, затем увеличением их положительного ζ -потенциала вследствие адсорбции на них ионов лантана и последующим уменьшением в результате сжатия двойного электрического слоя частиц восков (рис.3). Таким образом, катионы лантана являются специфически адсорбированными, поскольку они изменяют знак ζ -потенциала частиц восков [13].

Изотермы адсорбции, полученные на основании экспериментальных данных, имеют сложный S-образный вид, обусловленный, очевидно, неоднородностью поверхности адсорбентов (рис. 4).

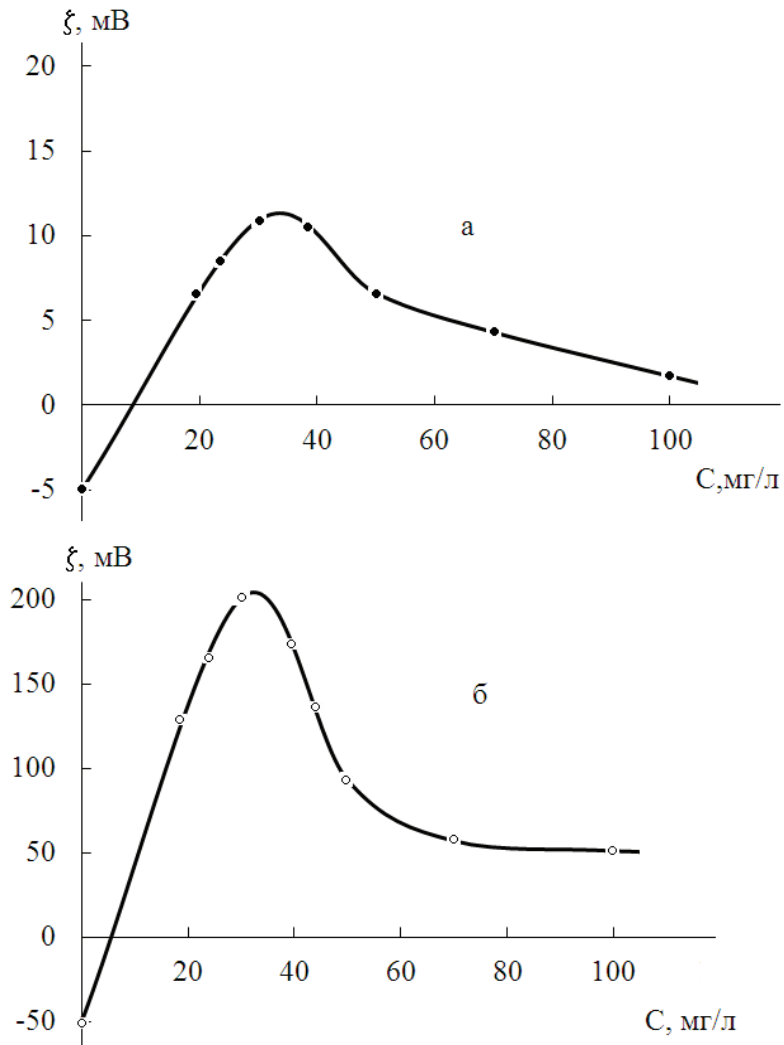


Рис. 3. Влияние концентрации LaCl_3 в суспензиях бурогоугольного (а) и торфяного (б) восков на ζ -потенциал их частиц

Механизм адсорбции связан, в основном, с образованием на поверхности частиц восков химических соединений – алкилкарбоксилатов лантана – продуктов взаимодействия катионов лантана с поверхностными карбоксильными группами жирных и оксикислот, а в случае торфяного воска также с электростатическим притяжением катионов лантана к атомам кислорода гидроксильных групп оксикислот. Вид изотерм адсорбции дает основание допустить возможность образования полимерных форм поверхностных соединений [13].

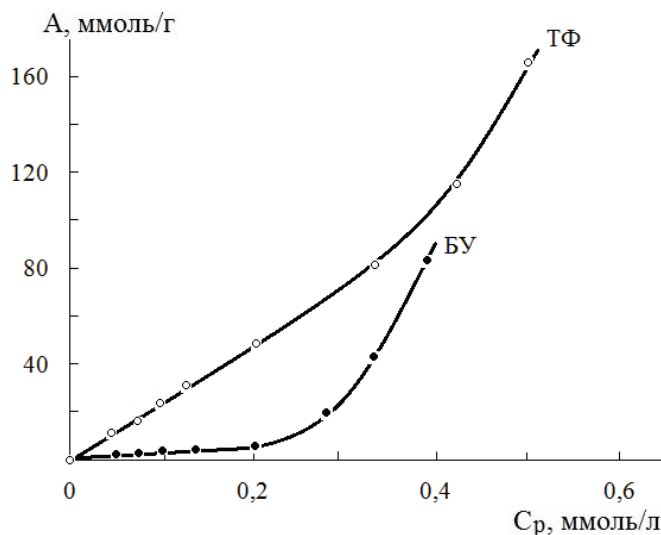


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов лантана на поверхности торфяного (ТФ) и буроугольного (БУ) восков.

На начальной стадии изотермы адсорбции следуют уравнению Лэнгмюра в линеаризированной форме [11]:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot C_p$$

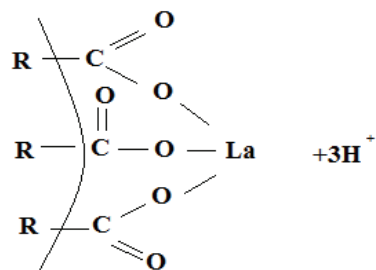
что позволило рассчитать значения предельной адсорбции (емкости монослоя) A_{∞} и константы адсорбционного равновесия β , не учитывающей влияния растворителя на процесс адсорбции (табл. 2).

Таблица 2

Константы уравнения Лэнгмюра для адсорбции ионов лантана торфяным и буроугольным восками

Воск	A_{∞} , ммоль/г	β , л/моль	R^2
Торфяной	255,0	1224,6	0,9902
Буроугольный	85,5	296,0	0,9870

Уравнение Лэнгмюра описывает локализованную адсорбцию, поэтому можно полагать, что ионы лантана достаточно прочно закрепляются на поверхности частиц восков за счет химического взаимодействия с карбоксильными группами. В результате такого взаимодействия ионы водорода вытесняются в объемную фазу и pH среды уменьшается.



Это подтверждается результатами косвенных экспериментов по рН-метрическому титрованию растворов хлорида лантана растворами гептановой (C_7), октановой (C_8) и нонановой (C_9) кислот (рис. 5).

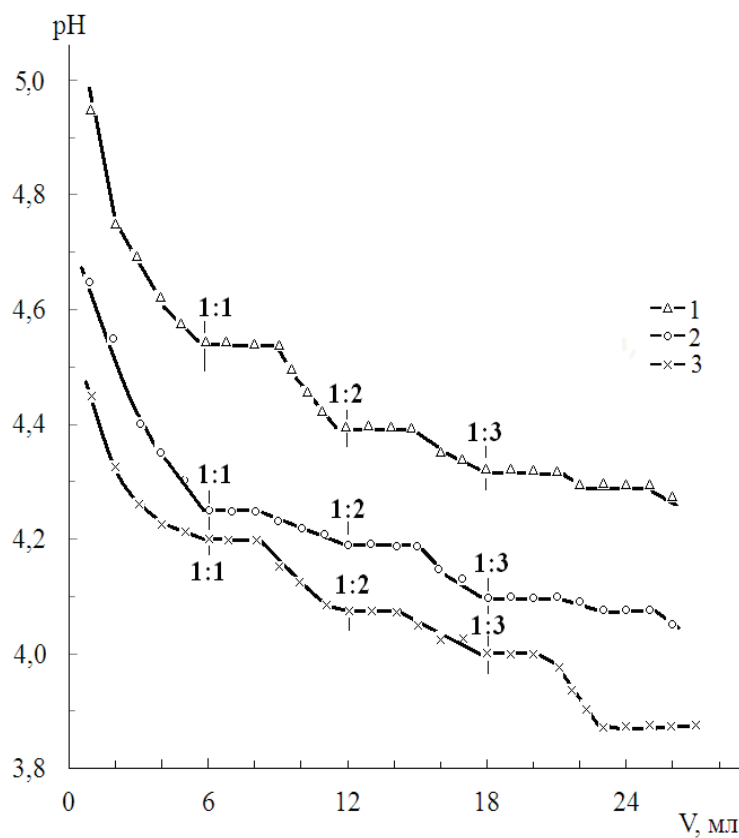
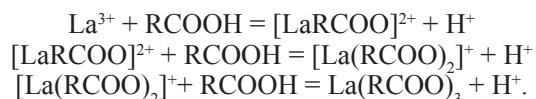


Рис. 5. Кривые рН-метрического титрования $3,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ раствора хлорида лантана $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ растворами нонановой ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$) (1), октановой ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$) (2) и гептановой ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$) (3) кислот.

Из рисунка видно, что кривые зависимости $pH=f(V_{RCOOH})$ имеют ступенчатый характер, обусловленный последовательным протеканием реакций:



Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность и достаточно высокая эффективность использования тонкодиспергированных торфяного и буроугольного восков в качестве адсорбентов и, следовательно, флотационных носителей ионов лантана при их извлечении из водных сред. Найдены основные коллоидно-химические характеристики восков, изучена кинетика адсорбции и сделано предположение о механизме адсорбции.

В заключение отметим, что дисперсную фазу суспензий восков, содержащую адсорбированный лантан, можно извлечь из суспензии флотацией, подвергнуть ее термической обработке и получить чистый оксид лантана.

Литература

1. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1979. – 160 с.
2. Гольман А.М. Ионная флотация – М.: Недра, 1982. – 144 с.
3. Скрылев Л.Д. Тонкодиспергированный буроугольный воск как флотационный собиратель ионов никеля / Скрылев Л. Д., Костик В. В., Бельдий М. Г., Бабинцев С. К. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1991. – № 1. – с. 14-19.
4. Скрылев Л.Д. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воск флотационный собиратель ионов тяжелых металлов / Скрылев Л. Д., Бельдий М. Г., Бабинцев С. К., Костик В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1992. – Т. 35, № 11-12. – с. 75-79.
5. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация. Водоочистка. Обогащение. – М.: Химия, 1986. – 111 с.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Айвазов Б. В. – М. : Высшая школа. 1986 – 205 с.
7. Григоров О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П и др. – М.-Л. : Химия. – 1964. – 332 с.
8. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С Воюцкого и Р. Р Панича. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
9. Кузнецов В.И. Цветная реакция на редкоземельные элементы // Журн. аналит. химии. – 1952. – Т. 7, № 4. – с. 226 – 232.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975 – 511 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс Коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 399 с.
12. Белькевич П.И. Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги М.: Наука и техника, 1980.–176 с.
13. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел /Под ред. Г Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 18.09.13

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Т. М. Кладько
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ ТОНКОДИСПЕРГІРОВАННИМИ ВОСКАМИ

Резюме

Вивчено кінетику адсорбції іонів лантану високодисперсними частинками торф'яного і буровугільного воску. Показано, що швидкість адсорбції на торф'яному воску ($3,5 \div 1,9$ ммоль/(г·хв)) вище, ніж на буровугільному ($1,8 \div 1,3$ ммоль/(г·хв)). Знайдено, що ізотерми адсорбції мають складний S-подібний вигляд. Значення ємності моношару і константи адсорбційної рівноваги у випадку торф'яного (255 ммоль/г та 1224,5 л/моль, відповідно) воску вище, ніж у випадку буровугільного (85,5 ммоль/г та 296,0 л/моль, відповідно). Визначено основні колоїдно-хімічні характеристики суспензій восків: найімовірніший радіус частинок (4-5 мкм), їх електрокінетичний потенціал (-50 мВ у разі торф'яного воску та -5 мВ – у разі буровугільного) і рН ізоелектричного стану частинок восків (5,5-5,7).

Ключові слова: адсорбція, торф'яний і буровугільний воски, ємність моношару, електрокінетичний потенціал, ізоелектрична стан часток.

V. F. Sazonova¹, M. A. Kojemyak², T. N. Kladko
Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa 65026, Ukraine
e-mail: ¹v.sazonova@onu.edu.ua, ²marina_kozhemyak@onu.edu.ua

ADSORPTION OF LANTHANUM IONS BY FINELY DISPERSED WAXES

Summary

The kinetics of the adsorption of lanthanum ions superfine particles of peat and lignite waxes. It has been shown that the rate of adsorption on a peat wax ($3,5 \div 1,9$ mmol/(g·min)) is higher than lignite ($1,8 \div 1,3$ mmol/(g·min)). Found that the adsorption isotherms are complex S-shaped form. And the capacitance values of the monolayer adsorption equilibrium constant in the case of peat (255 mmol/g and 1224,5 l/mol, respectively), the wax is higher than in the case of brown coal (85,5 mmol/g and 296,0 l/mol, respectively). The main characteristics of the colloid-chemical suspensions waxes: the most probable radius of the particles (4-5 microns), their zeta potential (-50 mV in the case of peat wax – 5mV and – in the case of lignite wax) and the pH of the isoelectric state of the wax particles (5,5-5,7).

Keywords: adsorption, peat and lignite waxes, monolayer capacity, zeta potential, isoelectric state of the particles.

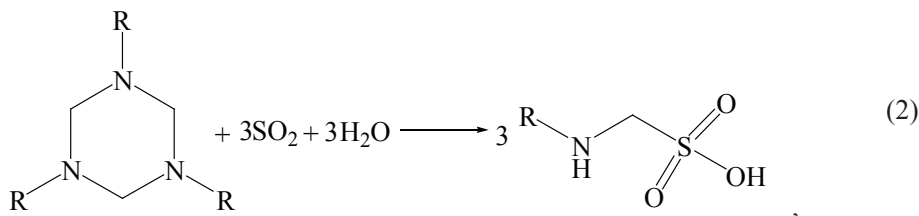
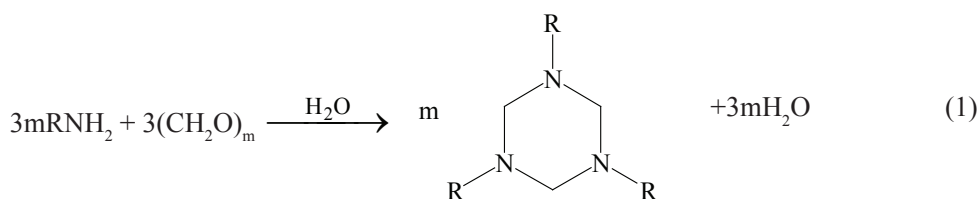
Р. Е. Хома^{1,2}¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082
e-mail: rek@onu.edu.ua**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ПРОИЗВОДНЫХ
АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

На основании pH-метрических исследований определены концентрационные зависимости силы N-производных аминометансульфокислоты. Установлено, что по силе сульфокислоты располагаются в ряд $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > (\text{HOCH}_2)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Проведена оценка границ pH буферного действия их растворов и их буферные емкости.

Ключевые слова: N-производные аминометансульфокислоты, буферные растворы, константа ионизации.

В биологических исследованиях для регулирования pH среды широкое применение нашли буферные растворы Н. Гуда [1, 2]. В основном, это системы на основе соединений цвиттерионного строения, в частности аминокансульфокислоты, их производные и соли [1-6]. Буферные свойства растворов авторы [4-7] характеризуют, используя электрохимические методы.

Ранее для водных растворов аминометансульфокислоты (АМСК) были установлены температурная и концентрационная зависимости константы ионизации АМСК, а также температурная – предельной молярной электропроводности ее водных растворов [7]. Значения констант ионизации в литературе приведены лишь для АМСК ($\text{pK}_a = 5,75 \div 6,01$) [4, 8] и некоторых ее N-производных ($\text{pK}_a = 3,9 \div 7,9$) [6]. Авторами [9, 10] по оригинальной методике синтезирован ряд новых N-производных АМСК (R-АМСК) – перспективных компонентов буферных растворов Н.Гуда:



где R – HOCH_2CH_2 (I), $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}$ (II), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (III), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (IV) и C_6H_5 (V). По данным РСА, в случае с Tris выделен продукт гидролиза целевого соединения – гидроксиметансульфонат *трис*(оксиметил)аминометана, как и в случае [6]. С целью установления pK_a , границы pH буферного действия и оценки буферной емкости растворов R-АМСК (I) – (V) были проведены pH-метрическое исследование их поведения при 293 К.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали N-(гидроксиэтил)аминосulьфокиcлоту (I), гидроксиметансульфонат *трис*(оксиметил)аминометана (II), N-(*трет*-бутил)аминосulьфокиcлоту (III), N-бензиламинометансульфокиcлоту (IV) и N-фениламинометансульфокиcлоту (V), синтезированные по методике [9, 10]. Дополнительную очистку дистиллированной воды от органических примесей,

растворенных кислорода и оксида углерода (IV), а также ионов NH_4^+ и Cl^- проводили по методике [11].

Потенциометрические измерения проводили с помощью pH-метра марки pH-121. В качестве электродов использовали стеклянный марки ЭСЛ 43-07 и хлорсеребряный марки ЭВЛ 1МЗ.

Для установления pK_a соединений I – V было проведено pH-метрическое титрование их 0,001 М водных растворов 0,01 М водным раствором NaOH (рис. 1) при 293 К.

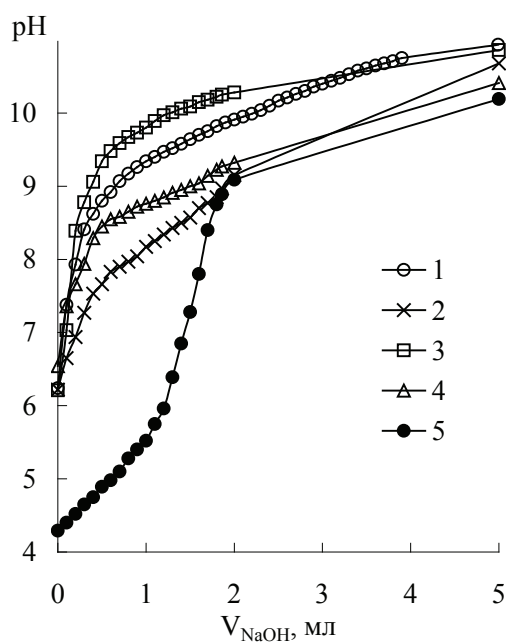


Рис. 1. pH-метрические кривые титрования водных растворов N-производных АМСК водным раствором NaOH. $V_{\text{R-AMCK}}^0 = 20 \text{ мл}$ $C_{\text{R-AMCK}}^0 = 0,001 \text{ М}$; $C_{\text{NaOH}}^0 = 0,01 \text{ М}$. R-АМСК: I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4; V – 5.

На основании экспериментальных данных, с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (3), (4), материальный баланс по R-АМСК (5) и условие электронейтральности (6), рассчитан ион-молекулярный состав водных растворов R-АМСК (например, рис. 2).



$$Q_{\text{RAMCK}} = [\text{R} \overset{+}{\text{N}} \text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \quad (5)$$

$$[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] \quad (6)$$

Согласно полученным данным (рис. 2), N-производные АМСК в водных растворах существуют при $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}} < 0,5$ преимущественно в виде цвиттер-иона (кривая 2). Содержание аниона $\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ (кривая 1) прямо пропорционально отношению $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}}$ согласно уравнению (7), параметры которого представлены в табл. 1.

$$N_1 = A_i \cdot C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}} \quad (7)$$

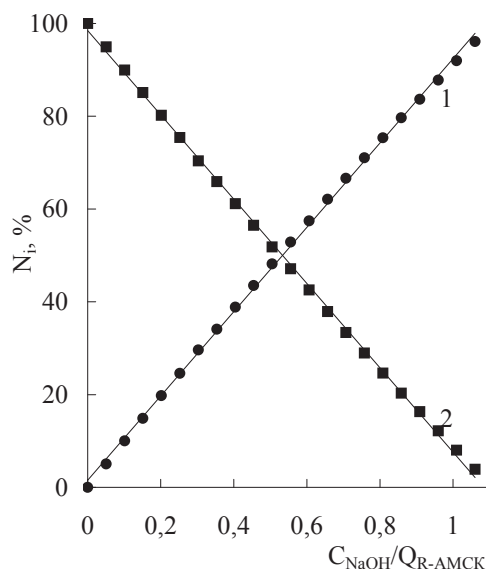


Рис. 2. Соотношение различных форм компонентов в системе $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}}$. N_i – мольная доля:

$$N_1 = \frac{[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{R-AMCK}}}; N_2 = \frac{[\text{HO}(\text{CH}_2)_2 \overset{+}{\text{N}} \text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{R-AMCK}}}$$

Таблица 1

Значения параметров в уравнении (7)
(r^2 – коэффициент корреляции; n – количество точек)

R-AMCK	A_i	r^2	N
I	92,95	0,998	21
II	99,25	0,999	21
III	82,08	0,994	21
IV	98,32	0,999	21
V	99,99	0,998	21

Используя полученные данные, были рассчитаны константы ионизации N-производных АМСК (8). Зависимости pK_a (9) от C_{NaOH}/Q_{R-AMCK} представлены рис. 3.

$$K_a = \frac{[RNHCH_2SO_2O^-] \cdot [H^+]}{[R^+NH_2CH_2SO_2O^-]} \quad (8)$$

$$pK_a = -\lg K_a \quad (9)$$

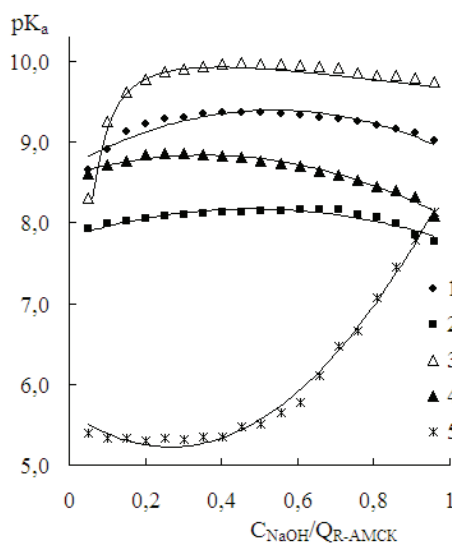


Рис. 3. Концентрационные зависимости pK_a в системах R-AMCK – NaOH – H₂O. R-AMCK: I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4; V – 5.

Ввиду того, что зависимости $pK_a = f(C_{NaOH}/Q_{R-AMCK})$ имеют различный характер, для сравнения силы исследованных N-производных АМСК выбраны значения их

$$pK_a \text{ в точках при } \frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[R^+NH_2CH_2SO_2O^-]} = 1 \text{ (} pK_{R-AMCK} \text{ в табл. 2).}$$

С повышением силы азотсодержащих оснований (pK_a) сила соответствующих им кислот понижается (pK_{R-AMCK}). Указанная зависимость описывается уравнением (10) с достоверностью аппроксимации r^2 .

$$pK_{R-AMCK} = 2,19 + 0,73 \cdot pK_a; \quad r^2 = 0,9842 \quad (10)$$

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, необходимо отметить, что значения A_1 в уравнении (7) изменяются антибатно значениям $pH_{1/2}$. Зона эффективного буферного действия раствора ($pH_{буф}$) лежит в области pH , при которой $\frac{1}{10} \leq \frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[R^+NH_2CH_2SO_2O^-]} \leq \frac{10}{1}$ [12] (табл. 2).

Таблица 2

Кислотно-основные характеристики азотсодержащих оснований и соответствующих им аминотансульфокислот

Основание	pK_a	Сульфокислота	pK_{R-AMCK}	$pH_{буф}$
NH_3	4,76 [13]	АМСК	5,75* [4, 8]	
$HOCH_2CH_2NH_2$	9,20 [14]	I	9,36	7,83 – 9,91
$(HOCH_2)_3CNH_2$	8,30 [15]	II	8,16	6,94 – 8,85
$(CH_3)_3CNH_2$	10,59 [14]	III	9,96	9,06 – 10,29
$C_6H_5CH_2NH_2$	9,34 [14]	IV	8,76	7,66 – 9,25
$C_6H_5NH_2$	4,58 [14]	V	5,51	4,52 – 10,19

* значение для термодинамической константы.

Буферная емкость раствора (β)

$$\beta = \frac{dC}{dpH}, \quad (11)$$

где dC – число молей добавленного основания (OH^-), которое вызвало численно равное увеличение концентрации основания ($RNHCH_2SO_2O^-$) за счет присутствующего в растворе сопряженной кислоты ($RNH_2CH_2SO_2O^-$), согласно:



Согласно данным, представленным на рис. 4, с ростом соотношения $\frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[R^+NH_2CH_2SO_2O^-]} = 1$ буферная емкость систем с R-АМСК I – IV увеличивается, а V – уменьшается.

а V – уменьшается.

При $\frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[R^+NH_2CH_2SO_2O^-]} \geq 0,7$ β , симбатно изменяется pK_a соответствующих R-АМСК.

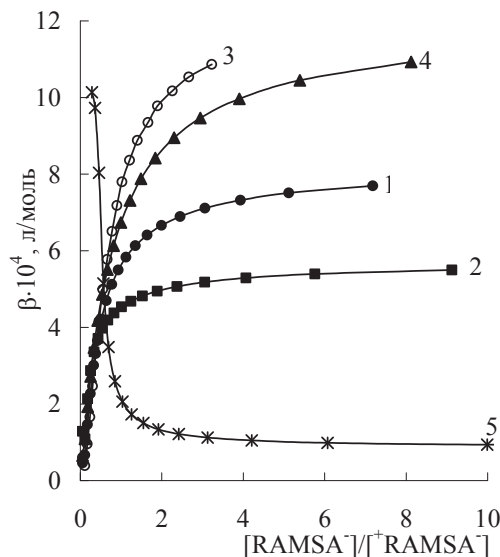


Рис. 4. Зависимость буферной емкости (β) растворов R-AMCK – NaOH – H₂O от соотношения $\frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^+]}$ R-AMCK: I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4; V – 5.

Таким образом, определены концентрационные зависимости силы N-производных АМСК, границы рН буферного действия их растворов, а также установлены их буферные емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Good N.E., Winget G.D., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. Hydrogen Ion Buffers for Bifological Research // *Biochemistry*. – 1966. – Vol 5, No 2 – P. 467–477.
2. Good N.E., Izawa S. Hydrogen ion buffers // *Methods Enzymol.* – 1972. – Vol. 24. – P. 53–68.
3. Grady J.K., Chasteen N.D., Harris D.C. Radicals from “Good’s” Buffers // *Analyt. Biochem.* – 1988. – No 173. – P. 111–115.
4. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid // *Can. J. Chem.* – 1988. – V.66. – P. 3038–3043.
5. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. Avoiding Interferences from Good’s Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11 // *Analyt. Biochem.* – 1997. – No 253. – P. 50–56.
6. Long R.D., Hilliard Jr. N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 6, No 31. doi:10.3762/bjoc.6.31
7. Хома P.E. Электрохимические свойства системы аминотансульфокислота – вода // *Вестник ОНУ. Химия* – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89–95.
8. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. Enthalpies of solution of some aromatic sulphonic acids and of some aminosulphonic acids // *Thermochimica Acta*. – 1993. – No 222. – P. 69–77.
9. Патент України на корисну модель UA 06510 МПК C07C 309/00, 309/15 Спосіб одержання N-похідних аминотансульфонової кислоти / Хома P.C., Еннан A.A., Коросва Л.В., Лаврека О.О., Гельмбольдт В.О. Заявл. 29.05.2012; Опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22 2012.

10. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. "Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты" // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836.
11. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
12. Harvey D.T. Modern analytical chemistry. 2000. – P. 167.
13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. К.: Наукова думка, 1974. – 991 с.
14. Hall H.K., Jr. Correlation of the Base Strengths of Amines // J. A.m. Chem. Soc. 1957. – Vol. 79, No 20. – P. 5441-5444.
15. El-Harakany A.A., Abdel Halima F.M., Barakat A.O. Dissociation constants and related thermodynamic quantities of the protonated acid form of tris-(hydroxymethyl)-aminomethane in mixtures of 2-methoxyethanol and water at different temperatures. // J. Electroanal. Chem. – 1984. – Vol. 162, No 1-2. – P. 285-305. DOI:10.1016/S0022-0728(84)80171-0.
16. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 240 с.

Стаття надійшла до редакції 30.10.13

Р. Є. Хома^{1,2}

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

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

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ N-ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ

Резюме

На основі рН-метричних досліджень визначені концентраційні залежності сили N-похідних амінометансульфокислоти. Встановлено, що за силою сульфокислоти розташовуються в ряд $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > (\text{HOCH}_2)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Проведена оцінка границь рН буферної дії їх розчинів та їх буферні ємності.

Ключові слова: N-похідні амінометансульфокислоти, буферні розчини, константа іонізації.

R. E. Khoma^{1,2}

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

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

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMINOMETHANESULPHONIC ACIDS N-DERIVATIVES

Summary

On the basis of the pH-metric studies the concentration-dependence forces N-derivatives aminomethanesulphonic acids have been determined. It is found sulphonic acids arranged in series $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > (\text{HOCH}_2)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. The estimation of the boundaries of their pH buffering solutions and buffers capacity has been done.

Keywords: aminomethanesulphonic acids N-derivatives, buffers, ionization constant.

УДК 547.288.15:543.554:543.241:546.273'161-328

А. Н. Чеботарев

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

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ. СООБЩЕНИЕ 1: ГИДРОЛИЗ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Обобщены литературные данные о ионно-молекулярном составе водных растворов тетрафтороборной кислоты. Анализ работ позволяет заключить о существовании противоречий во взглядах исследователей на строение фтороборатных комплексов в растворах: механизм взаимодействия катион – анион определяется не только природой катиона и его концентрацией, но и сольватирующим эффектом растворителя.

Ключевые слова: тетрафтороборная кислота, гидролиз, ионно-молекулярный состав.

Тетрафтороборная кислота (**ТФБК**), являясь основой ряда производств, уже более 200 лет служит предметом постоянного изучения многих исследователей [1-6]. Вместе с тем, до сих пор нет четкого представления о состоянии HBF_4 в водных растворах разной концентрации, что значительно затрудняет разработку простых и надежных методов ее определения, в частности, основанных на ее электрохимических свойствах.

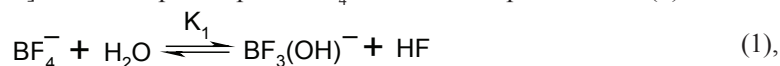
Согласно данным [7], доказательством индивидуальности ТФБК в форме HBF_4 является совпадение теплоты образования экспериментально полученной (359,2 ккал/моль) и теоретически рассчитанной из B , 2F_2 и $1/2\text{H}_2$. Между тем, вычисленная Ротом [8] теплота образования HBF_4 составляет 388,5 ккал/моль. Ганч [9] описал получение плавящихся при 56-58 °С, неустойчивых на воздухе кристаллов предполагаемого состава $\text{H}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$ или $\text{BF}_3 \cdot 2\text{HF}$. Однако использование Ганчем стеклянной посуды при проведении эксперимента подвергает сомнению полученные результаты. Шарп [4] полагает, что хотя ТФБК неизвестна в безводном состоянии, она существует в растворах.

При всем многообразии описанных способов получения ТФБК отсутствуют достоверные сведения о возможности приготовления ее безводной формы. ТФБК, полученная при пропускании трифторида бора через воду представляет собой сильноокислый раствор, содержащий фтороводород и ортоборную кислоту в соотношении 3:1. Смеси фтороводорода и трифторида бора, широко используемые в качестве катализаторов, лишь приблизительно отвечают составу HBF_4 [2].

По мнению Рысса [3] ТФБК молекулярной форме типа HBF_4 не реализуется, поскольку не выделена в свободном состоянии и не зафиксирована ее максимальная возможная концентрация, как и не установлено ни общее, ни парциальное давление. Она существует только в растворах и не является индивидуальным соединением, что связано с сильным поляризующим влиянием протона на внутреннюю координационную сферу ацидокомплексного аниона BF_4^- и характерно для большинства фторокомплексных кислот. Устойчивость BF_4^- в водных растворах

обусловлена образованием крупного внешнесферного катиона гидроксония H_3O^+ . Несмотря на это в системе начинают протекать процессы последовательного замещения фторид-иона во внутренней сфере на гидроксил.

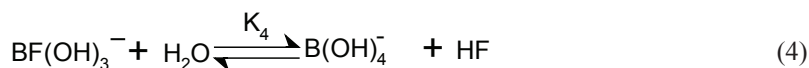
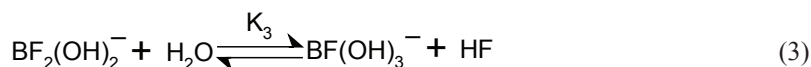
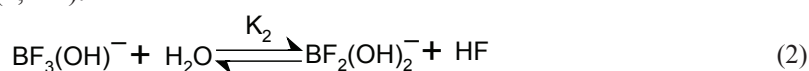
По данным [10] в водных растворах HBF_4 имеет место равновесие (1):



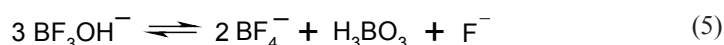
которое усложняется электролитической диссоциацией HF. Величина K_1 зависит от температуры раствора, меняясь от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $7,3 \cdot 10^{-3}$ при концентрации HBF_4 0,0018 - 0,019 М при 25 °С и 100 °С соответственно. Опытные значения

констант гидролиза имеют вид $\lg K_1 = -\frac{707}{T} - 0,25$. Наблюдающаяся в достаточно разбавленных растворах тенденция к росту K_1 от 2,4 до 6,4 (рК) объясняется более глубоким гидролизом гидроксофторобората.

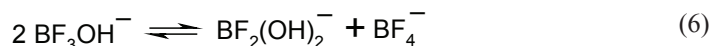
На основании кондуктометрических и потенциометрических исследований [5, 6, 10-22], методов ЯМР ^{19}F и ^1H [23, 24] было установлено, что водные растворы ТФБК представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из разноразмещенных гидроксофтороборных кислот, а также H_3O^+ , $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, HF. Гидролитические процессы описываются реакциями ступенчатого комплексобразования (1, 2-4):



Согласно [5, 15] в растворах гидроксотрифтороборатов происходит постепенное образование BF_4^- , доходящее до состояния равновесия (5), мало зависящего от температуры для разбавленных (0,11-0,33 моль/л) растворов, а для концентрированных и от концентрации:



В более концентрированных ($> 0,4$ моль/л) растворах доминирует равновесие диспропорционирования (6)



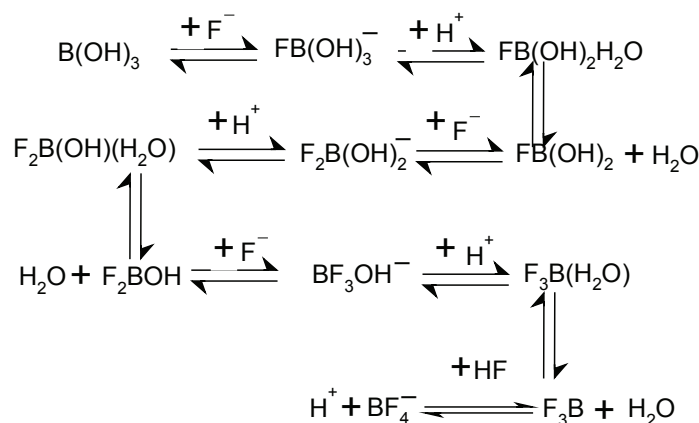
т.е. $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ в кислой среде превращается в более устойчивый BF_4^- . По мнению авторов [14, 15, 25] в кислых растворах этот процесс гидролиза BF_4^- затормаживается и вполне вероятно существование равновесия (6).

Оценка каталитического влияния H^+ на процесс образования BF_4^- дана в работе [26]. При исследовании кинетики изотопного обмена между BF_4^- и HF с использованием изотопа ^{18}F [20] было установлено, что скорость обмена пропорциональна концентрации H^+ без учета процесса сольватолитической диссоциации.

Увеличение скорости замещения лигандов в кислой среде характерно для фторацидокомплексов [20, 27-34]. Механизм катализа заключается в присоединении

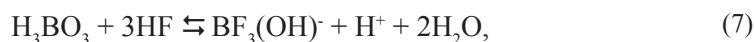
ионов H^+ к одному из координированных ионов F^- и ослаблении связи $B-F$. Чувствительность фтороборных комплексов к протонному катализу является функцией заряда и различий в pK протонированного и депротонированного лиганда. Описывая состав ТФБК и гидролитические процессы, не следует забывать о равновесных процессах, происходящих при взаимодействии борной и фтороводородной кислот в водных растворах поскольку все эти равновесия взаимосвязаны.

В работах Уэмзера [13, 14] и Рысса [35] показано, что при взаимодействии H_3BO_3 и HF происходит быстрое образование BF_3OH^- , но превращение последнего в BF_4^- является относительно медленным процессом, скорость которого пропорциональна концентрации HF и диссоциированной форме $BF_3(H_2O)$. Этот факт объясняется Рыссом [28] 3 позиций кислотного катализа следующими схемами реакций:



Замещение OH в $BF(OH)_3^-$, образующемся при быстром обратимом присоединении F^- к $B(OH)_3$, на атомы F протекает через обратимые процессы присоединения H^+ , отщепление H_2O и присоединение F^- . С присоединением F^- конкурирует присоединение воды. Прогрессирующее замещение OH^- на F^- усиливает акцепторные свойства бора и кислотные свойства координированной воды, вызывает повышение кислотности раствора для увеличения аквакомплекса и замедляет отделение от него воды. Последние стадии образования BF_4^- протекают медленнее.

Рысс [35] считает, что при соотношении $HF/H_3BO_3 > 3$ первой стадией процесса является быстрая реакция (7)



за ней следует быстро устанавливающееся равновесие (8)



Лимитирующий образование BF_4^- процесс определяется уравнением (9)



Каталитическое действие ионов водорода при образовании BF_4^- вполне вероятно, так как они ускоряют обратный процесс – гидролиз BF_4^- . Для смеси, содержащей избыток H_3BO_3 при образовании $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предполагается иной механизм реакции. Опытные данные кинетических исследований отвергают возможность непосредственного образования тетрафтороборной кислоты (10)



Авторы [6] считают, что при снижении pH раствора все более существенным становится вклад протонкаталитического механизма, при этом чувствительность к протонному катализу растет по мере увеличения числа гидроксильных групп во внутренней сфере фтороборного комплекса.

При высоких концентрациях и большой кислотности в растворе превалирует HBF_4 . По данным [5] степень гидролиза BF_4^- снижается от 78 до 5,5 % с повышением концентрации от 0,001 до 5 М. При разбавлении растворов и невысокой кислотности увеличивается содержание гидроксофтороборатных анионов с меньшим количеством ионов F^- . Авторы [19] отмечают, что в кислых растворах с pH ниже 4 и концентрации $\text{F}^- \sim 10^{-2}$ М доминирует BF_4^- . Эта же форма неизменно присутствует даже при низких по концентрациям растворах.

Интересно отметить, что в работе [36], опубликованной в 1974 Амстронгом и Перкинсом, отмечается устойчивость аниона BF_4^- как в твердых соединениях, так и безводных растворах. Детальные теоретические расчеты энергетики реакций гидролиза BF_4^- (1) в двух направлениях привели авторов к заключению о предпочтительности смещения данного процесса влево ($K_{\text{гидр}} = 3,27 \cdot 10^{-6}$), т.е. устойчивости тетрафторобората к гидролизу.

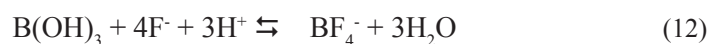
На рисунке, позаимствованном из работы [21] четко показано распределение различных фтороборатных форм в зависимости от концентрации F^- -ионов при pH=3.

Концепция Головнева [37] заключается в определяющей роли кислотности среды в распределении мооядерных фтороборатных комплексов.

С учетом соотношения стехиометрических коэффициентов n и m в уравнении равновесия (11)



при, ($1 \leq n = m \leq 3$), значение соотношений $[\text{BF}_4^-]/[\text{BF}_{4-m}(\text{OH})_n^-]$ увеличивается, а устойчивость BF_4^- относительно других форм бора (III) возрастает с уменьшением pH. При сопоставлении стехиометрических коэффициентов равновесия (12)



и уравнения (13)

$$\text{pH}_{\text{опт}} = \text{pK}_{\text{HF}} + \lg\{(m-n)/n\} \quad (13)$$

где K_{HF} – константа ионизации HF; $\text{pH}_{\text{опт}}$ – соответствует экстремумам pH при условии образования в растворе HF; соотношение $[\text{BF}_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3]$ имеет максимум при $\text{pH}_{\text{опт}} = 2,5$ ($\text{pK}_{\text{HF}} = 3$), т.е. при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{опт}}$ оно уменьшается с возрастанием кислотности среды.

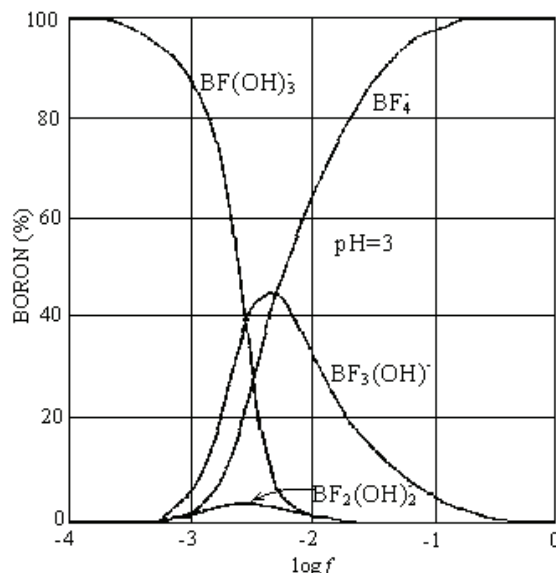
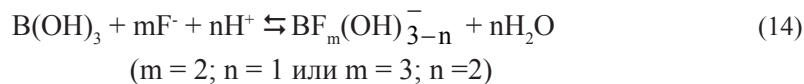


Рис. Относительные количества фтороборатных форм при pH=3, как функции концентрации свободных ионов F⁻ в равновесной системе.

Для равновесия (14)



соотношения $[\text{BF}_2(\text{OH})_2^-]/[\text{B(OH)}_3]$ и $[\text{BF}_3\text{OH}^-]/[\text{B(OH)}_3]$ имеют максимум при $\text{pH}_{\text{опт}} = \text{pKHF} \approx 3$ и $\text{pH} \approx 2,7$ соответственно уравнению (13).

Таким образом, в водных растворах с $\text{pH} < 2,5$ согласно [28] по мере увеличения кислотности среды устойчивость фторидных форм бора (III) понижается относительно B(OH)_3 .

Содержание BF_4^- в долях от стехиометрически возможной при взаимодействии HF и H_3BO_3 определяется фторидным числом φ : $\varphi = \Sigma\text{F}/\Sigma\text{B}$, где ΣF – суммарное число атомов фтора в системе; ΣB – суммарное число атомов бора. При избытке в системе HF $\varphi > 4$; при избытке H_3BO_3 $\varphi < 4$. Следует подчеркнуть, что HF и H_3BO_3 являются неизменяемыми компонентами равновесий, реализуемых в ТБФК любого состава, включая «стехиометрическую» HBF_4 с $\varphi = 4$. Глубина протекания гидролиза зависит от фторного числа [5]. В кислой среде при $\varphi \geq 4$ состав раствора определяется в основном равновесием (1). При $\varphi = 4$ наблюдается увеличение закомплексованности фтором с ростом концентрации раствора. Концентрация BF_4^- возрастает, а иных фтороборатных форм убывает. Содержание HF превышает содержание BF(OH)_3^- , B(OH)_3 . Свободная кислотность раствора $[\text{H}^+]$ при $\varphi = 4$ несколько ниже общей концентрации кислоты, что связано с неполным превращением реагентов. При уменьшении фторного числа $[\text{H}^+]$ возрастает и становится

больше ($M = \Sigma F/4$). В области невысоких значений φ происходит накопление $[H^+]$ по уравнению (15).



Этот эффект в большей мере проявляется в разбавленных растворах, что согласуется с влиянием концентрации на равновесие (15). Уменьшение φ приводит к повышению содержания $BF_2(OH)_2^-$ и $BF_3(OH)_3^-$, однако их абсолютные количества остаются неизменными. Особенно сильно снижение $\varphi = 2,50$, особенно в разбавленных растворах.

В табл. 1, приведенной Плахотником в работе [5] сопоставлены рассчитанное и экспериментальное содержание BF_4^- для ряда значений BF_4^- и φ . При увеличении концентрации и уменьшении φ наблюдаемое прогрессирующее отклонение в сторону меньших значений BF_4^- . Причиной этого вероятнее всего является протекание процесса протонирования гидроксофтороборных комплексов.

Таблица 1

М, моль/л	φ		φ		φ		φ	
	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.
0,1	0,0788	$0,0780 \pm 0,0008$	0,0808	$0,0801 \pm 0,0007$	0,0832	$0,0835 \pm 0,0008$	0,0864	$0,0856 \pm 0,0006$
1,0	0,879	$0,799 \pm 0,007$	0,894	$0,810 \pm 0,005$	0,913	$0,864 \pm 0,07$	0,953	$0,927 \pm 0,010$
5,0	—)*	—)*	—)*	—)*	4,709	$4,11 \pm 0,06$	4,890	$4,762 \pm 0,04$

* — область кристаллизации $B(OH)_3$.

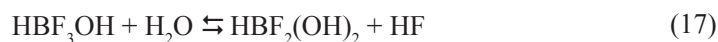
Кондуктометрическими измерениями установлено [13, 14], что при взаимодействии 4 молей HF и одного моля борной кислоты, входящих в состав водного раствора, три моля HF реагируют немедленно с H_3BO_3 , образуя HBF_3OH . Последняя более медленно реагирует с H^+ с образованием тетрафтороборной кислоты.

Константа равновесия гидролиза (16)



описываемая уравнением первого порядка для концентрации раствора 0,011-0,1 М при 25 °С оценена в $2,3 \cdot 10^{-3}$.

По данным Уэмзера [13, 14], одним из первых указавшего на ступенчатый характер гидролиза BF_4^- на основании методов кондуктометрического и потенциометрического титрования, в разбавленных растворах очень быстро устанавливается впервые им исследованное равновесие (17)



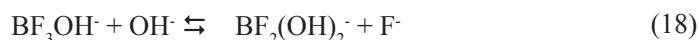
Величина константы второй ступени гидролиза K_2 (17) составляет 0,011 при 25 °С [14]. Уэмзер отмечает рост значений K_1 и K_2 с повышением концентрации

кислоты. Следует отметить, что найденное в работе [14] значение K_2 в пределах рН 0,8-5,5 требует проверки, поскольку вытекающие из этой величины соотношение $K_1/K_2 > 1$, не соответствует ступенчатому характеру гидролиза.

Схема равновесия гидролиза BF_3OH^- изучалась Рыссом и Устьяновой [15] методом потенциометрического титрования с помощью хингидронного и каломельного электродов в растворе KBF_3OH при рН 3,04-8,42. Среднее значение K_2 при 15 °С составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$ т.е. приблизительно в семь раз меньше K_1 . Характерно, что снятие кривых потенциометрического титрования KBF_3OH растворами NaOH не обнаружило ступенчатости разложения соли при всех исследованных концентрациях реагентов (0,01-1 М растворы). По мере повышения концентрации реагентов раствор ведет себя как все более и более слабая кислота. Особенно плохо выражен скачок потенциала при титровании 0,96 М KBF_3OH одномолярным раствором щелочи. Снижение кислотности растворов до рН = 8,42 вызвано подавлением гидролиза BF_3OH^- и диссоциации HF продуктами разложения.

При потенциометрическом титровании BF_3OH^- наблюдается только один скачок, но это не исключает ступенчатости гидролиза. Это возможно при несущественном различии констант гидролиза BF_3OH^- и промежуточных соединений.

При проведении расчета начальных участков опытных кривых титрования $\text{NaOH/KBF}_3(\text{OH})$ и вычисленных стехиометрических концентраций реагентов и вида зависимости рН от вычисленных концентраций F^- и BF_3OH^- оказалось, что удовлетворительное совпадение с опытными данными дают схемы гидролиза, соответствующие уравнениям (2) и (18).



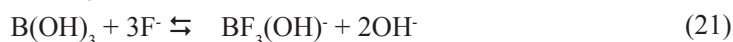
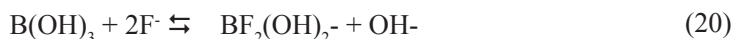
Ступенчатость гидролиза оказывается наиболее выражена при большем отношении $\text{BF}_3\text{OH}^-/\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ при рН 4-5,73 и концентрации BF_3OH^- от 0,46 до 0,8 г-ион/л. При уменьшении этого отношения все большая часть прибавленной щелочи расходуется на разложение $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$. Более достоверная величина K_2 получена из измерений в наиболее концентрированном растворе BF_3OH^- (0,8 г-ион/л) при разложении последнего не более, чем на 20-30 %.

Величина K_2 $(1,83 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$, установленная Месмером потенциометрическим (с использованием фторид-селективного электрода) и ЯМР ^{19}F спектроскопическим методами [21, 24] при 25 °С и рН 2-6, C_{F^-} 0,02 подтверждает данные Рысса [15]. Однако, в работе [19] вновь сообщается о полученном соотношении $K_2/K_1 > 1$ $(1,32 \cdot 10^{-3}/3,6 \cdot 10^{-4})$. Эти результаты получены в интервале рН 0,5-3,5, $C_{\text{F}^-} = 0,925 \cdot 10^{-4}$ -1,98, $\mu = 1$ и $t = 25,35$ °С. На наш взгляд, сравнивать величины K_2 , приведенные разными авторами не совсем корректно, так как измерения проводились при различных температурах, разными методами при неодинаковых концентрациях и рН растворов.

Образование комплексных мооядерных фтороборатов с одним и двумя атомами фтора о которых упоминается в работах Рысса и Уэмзера [10, 13], впервые зарегистрировано методом ЯМР ^{19}F [24, 38]. В силу очень быстрого обмена с F^- в случае $\text{BF}_3(\text{OH})_3$ резонансный пик в спектре ЯМР ^{19}F не наблюдается. Образование $\text{BF}_3(\text{OH})_3$ доказывается лишь появлением в спектре составного пика свободных фторид-ионов и $\text{BF}_3(\text{OH})_3$ при 44 м.д. Пики при -16, -23 и -30 м.д. отнесены соответственно к BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ и $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$. Количественное изучение гидролиза

на стадии образования моно- и дифтороборатов затруднялось из-за ненадежности экспериментальных методов регистрации ионов F^- в широком интервале pH.

Новая серия работ по изучению ступенчатых процессов замещения ли-гандов во фтороборатных комплексах появилась с внедрением фторидселективного электрода. Грассино и Хьюм [19] потенциометрическим методом зарегистрировали все константы равновесия комплексообразования (19-22) в системе H_3BO_3 и NaF на фоне 1 M $NaNO_3$.



Полученные авторами [19] общие (β) и ступенчатые (K) константы процессов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Общие и ступенчатые константы образования при 25 °C

pk_{19}	$0,30 \pm 0,06$	$p\beta$	$0,30 \pm 0,06$
pk_{20}	$6,10 \pm 0,05$	$p\beta$	$6,27 \pm 0,01$
pk_{21}	$7,83 \pm 0,01$	$p\beta$	$14,23 \pm 0,01$
pk_{22}	$7,39 \pm 0,02$	$p\beta$	$21,62 \pm 0,01$

Константы устойчивости $BF_2(OH)^-$ и $BF(OH)_3^-$ определяются кислотностью раствора.

По мнению Рысса и соавторов [10, 15, 21] гидроксотрифторобораты обладают большей термодинамической устойчивостью по сравнению с BF_4^- , тогда как Уэмзер [13,14] высказывает противоположное мнение.

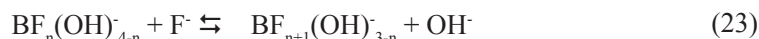
В работе [19] сообщается о невысокой прочности моно- и трифтороборатных комплексах относительно ди- и тетрафтороборатов. К такому же выводу приходят Масалович с соавторами [40], проводившими потенциометрическое исследование водных растворов HF и H_3BO_3 при 25 °C. Нужно отметить, что авторы [40] отрицают существование в изучаемых системах с соотношением $F/B < 3$ моно- и дифтороборатных комплексов. Очевидно, в условиях эксперимента вклад этих частиц близок к точности измерений.

По данным [40] константы устойчивости $BF_3(OH)^-$ и BF_4^- равны соответственно $(2,71,3) \cdot 10^6$ и $(7,6 \pm 1,3) \cdot 10^6$ и $(7,6 \pm 4,4) \cdot 10^8$ при ионной силе раствора 0,2 и pH 1,7, т.е. на порядок отличаются от соответствующих величин, найденных Месмером [21, 24]. Напротив, Моригути и Хасакава [39], исследуя растворы с pH 4-7, отмечают наличие в этих условиях только $BF_2(OH)_2^-$ и $BF(OH)_3^-$. Авторы [39] полагают, что изучение систем с pH 4,5 с помощью стеклянного электрода не дает надежных результатов. При $\mu = 0,1$ (NaCl) константа образования $BF(OH)_3^-$ по данным [39] равна $10^{1,33}$, а $BF_2(OH)_2^- - 10^{-6,3,4}$; при $\mu = 0,7$ константы равны соответственно $10^{1,71}$ и $10^{7,2}$. Сравнительно невысокая прочность дифтороборатного

аниона связывается авторами с большей степенью искажения геометрической формы четырехгранника.

Причина разногласий в интерпретации констант устойчивости фтороборатных комплексов заключается в перенесении авторами [39] представлений о свойствах фтороборатов в кислых растворах с $\text{pH} \leq 3$ на растворы с $\text{pH} 2-7$. Другими источниками погрешностей может служить комбинирование данных, полученных в кислых средах при неконтролируемой величине ионной силы с полученными в слабокислой и нейтральной среде. Опытами Плахотника [5] была показана необходимость совпадения результатов при подходе к равновесным процессам с двух сторон.

По мнению Плахотника и Буслаева [16] наиболее достоверными в настоящее время представляются экспериментальные данные, полученные [21, 24] с использованием водородного электрода при работе с растворами с $\text{pH} 2-7$, $\mu = 1$ (NaCl). Константы равновесия ступенчатого замещения OH^- на F^- при превращении B(OH)_4^- в BF_4^- по уравнению (23)



представлены в табл. 3.

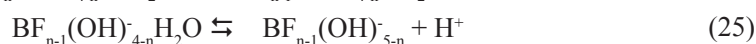
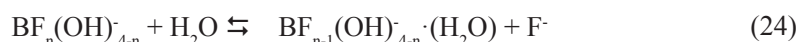
Таблица 3

Константы устойчивости фтороборатных комплексов

n	0	1	2	3
lg k	-5,3±0,2	-6,3±0,2	-7,1±0,02	-8,4±0,1

Между тем, Месмер [21] отмечает неправомерность этих величин для растворов, содержащих недиссоциированные молекулы кислоты HBF_3OH или $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ или полифтороборатные формы.

Согласно [6] константы равновесия гидролиза K_i фтороборатных комплексов могут быть выражены через константы равновесия замещения фтора на молекулу H_2O и диссоциацию соответствующего аквакомплекса (24, 25)



Отщепление F^- затрудняется по мере роста и увеличения акцепторной способности соответствующей кислоты Льюиса. Рост должен сопровождаться уменьшением констант гидролиза моноядерных комплексов.

Сопоставляя полученные результаты с литературными данными, Плахотник с соавторами [6, 16] делает вывод, что важнейшим фактором влияющим на поведение фтороборатных комплексов является изменение электронной плотности центрального атома и лиганда. В растворах HBF_4 возможно образование ионных пар $\text{H}^+ - \text{BF}_4^-$, при котором происходит понижение электронной плотности на ближайшем к катиону атому фтора из-за частичного образования ковалентной связи, что, в свою очередь, ведет к уменьшению электронной плотности на атоме бора, приближая характер связи $\text{B}-\text{F}$ в ионных парах F^- к их характеру в BF_3 .

Последовательное замещение фтора на гидроксид вызывает увеличение электронной плотности на центральном атоме и, как следствие, лабильность

комплексов за счет ослабления связи B–F. Механизм замещения лигандов в $\text{BF}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ в качестве лимитирующей включает стадию разрыва связи B–F (S_N1), прочность которой понижается за счет индуктивного эффекта со стороны сильно-основного донора гидроксильных групп. Лабильность комплексов $\text{BF}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ растет с уменьшением n , что находит свое отражение в кинетике замещения, фиксируемой методами ЯМР [24]. Тетрафтороборная и гидроксофтороборные кислоты диссоциированы в растворе практически нацело.

Авторами [5] показано, что в изоэлектрическом ряду BF_4^- , BF_3OH^- , $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{BF}(\text{OH})_3^-$ наблюдается увеличение термодинамической и одновременное уменьшение кинетической устойчивости комплексов при замещении фторида на гидроксил, что свидетельствует о доминирующем влиянии фактора изменения электронной плотности на центральном атоме и лигандах.

Исходя из результатов исследования электропроводности, Уэмзер [13] указывает на уменьшение силы кислот в ряду $\text{HBF}_4 \rightarrow \text{HBF}_4^- \rightarrow \text{HBF}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{HBF}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{HBF}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3$. При этом HBF_4 сравнимо с HCl , HBF_3OH ($pK = 0,71$) подобна трихлоруксусной кислоте, а $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ приближается по силе к дихлоруксусной кислоте. По мнению Рысса [10] ион $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ является анионом кислоты более сильной, чем плавиковая. Термодинамическая константа диссоциации HBF_4 в воде найденная Судаковой и соавторами [41, 42] на основании данных изопиестического метода расчета осмотических коэффициентов и коэффициентов активности, составляет $2,77 \pm 0,11$ ($pK_a = -0,44 \pm 0,02$), что удовлетворительно согласуется с величиной $pK = -0,48 \pm 0,02$, найденной экстраполяцией значений термодинамических констант в среде спиртов.

Следует подчеркнуть, что результаты, представленные Судаковой впервые дают количественную характеристику силы HBF_4 поскольку диссоциация тетрафтороборной кислоты в воде осложненная протеканием гидролиза, что исключает непосредственное определение константы диссоциации.

При проведении потенциометрического титрования тетрафтороборной кислоты в различных органических растворителях метанольным раствором гидроксида тетраэтиламмония [41] определены термодинамические константы диссоциации (табл. 4). Тетрафтороборная кислота в этих условиях титруется как одноосновная.

Таблица 4

Термодинамические константы диссоциации тетрафтороборной кислоты в органических растворителях при 25 °С

Растворитель	pK_{HBF_4}
метанол	$2,90 \pm 0,15$
этанол	$4,66 \pm 0,12$
пропанол	$6,28 \pm 0,19$
бутанол	$7,22 \pm 0,24$
ацетон	$2,42 \pm 0,08$
диметилформамид	$3,45 \pm 0,15$
диметилсульфоксид	$3,00 \pm 0,13$
диэтиленгликоль	$1,59 \pm 0,08$

Полученные результаты иллюстрируют уменьшение силы кислоты при переходе от низших спиртов к высшим, что связано с влиянием диэлектрической проницаемости растворителя. Вместе с тем, определенное влияние на величину рК оказывает и химическая природа растворителя, что очевидно в случае метанола и диэтиленгликоля.

Анализ литературных данных свидетельствует о противоречии взглядов авторов на распределение фтороборатных комплексов в водных растворах и их устойчивости даже на качественном уровне. Не подвергается сомнению вывод о том, что протекание кислотного гидролиза определяется сложным набором конкурирующих процессов. Характер гидролитических равновесий зависит в основном от электронной плотности на центральном атоме и лигандах, от концентрации раствора, фторного числа и рН. Меньшее влияние оказывает изменение концентрации фонового электролита.

Щелочной гидролиз фтороборатных анионов впервые детально изучался по руководством Рысса [3, 11, 12, 15, 27, 28], а впоследствии в сотрудничестве с Плехотником [32, 43, 44] и под его руководством [16-18, 33-35, 46]. Этой проблеме также посвящены работы Уэмзера [13, 14] и Месмера [21, 24].

Щелочной гидролиз, протекающий по уравнению (26)



является очень медленным процессом скорость которого не зависит от концентрации гидроксид ионов и прямо пропорциональна первой степени концентрации BF_4^- [14]. Согласно [27] изменение щелочности мало влияет на гидролиз BF_4^- .

Устойчивость иона BF_4^- в нейтральных и щелочных растворах послужила основанием для определения более лабильных фтороборатов [21]. Невозможность точного алкалиметрического титрования растворов тетрафтороборной кислоты объясняется наличием в растворе легко разлагающихся щелочью анионов других кислот, отличающихся по составу от чрезвычайно медленно разлагающегося BF_4^- [27, 46].

Чрезвычайно медленный процесс щелочного гидролиза BF_4^- по мнению авторов [27, 28] вызван резко отрицательным значением энтропии активации. Общеизвестная устойчивость водных растворов тетрафтороборатов связана не с условиями равновесия, а с очень низкими значениями константы скорости гидролиза при низких температурах. Рентгенографические исследования Рысса и Радченко [47] в атмосфере гелия показали, что даже при 30° константа равновесия гидролиза BF_4^- с образованием BF_3OH^- и HF составляли всего $2,7 \cdot 10^{-3}$ и при концентрациях 2,78 и 4,63 М в водных растворах содержится не более $3,510 \text{ BF}_3\text{OH}^-$.

Щелочной гидролиз BF_4^- протекает по реакции (27) (механизм $\text{S}_\text{N}1$ (Д)) с отщеплением одного из ионов F^- в стадии лимитирующей скоростью процесса



При разложении BF_4^- щелочью автокаталитического участка не наблюдается. Последующие стадии замещения имеет значительно более высокие скорости, что

связано с увеличением лабильности промежуточных гидроксофтороборных анионов в щелочной среде и изменением механизма гидролиза.

Механизм щелочного гидролиза BF_3OH^- , изученный методом измерения электропроводности во времени при 0° отличается от гидролиза BF_4^- [14, 44]. Скорость разложения BF_3OH^- увеличивается с ростом содержания в растворе гидроксо групп [44].

Исключается возможность непосредственной нуклеофильной атаки атома В в BF_3OH^- по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, т.к. электронная плотность на В в BF_3OH^- выше, чем в BF_4^- . Стехиометрия щелочного гидролиза гидроксофтороаниона бора описывается ур. (28)



Количественное исследование кинетики щелочного гидролиза BF_3OH^- [43, 44] показало, что первой стадией процесса является практически мгновенно устанавливающееся обратимое кислотно-основное равновесие с образованием сопряженного основания (механизм $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$) по ур. (29).



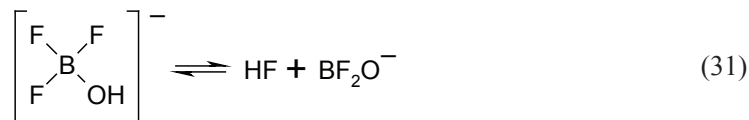
Изменение начальной концентрации BF_3OH^- в 25 раз не вызывает систематического изменения константы процесса (29). Среднее значение ее равно 3130 ± 60 л·г/ион⁻¹; рК кислотной диссоциации BF_3OH^- при 0° равен $\sim 1,44$ [43]. Тенденции к увеличению константы скорости гидролиза с разбавлением растворов связана по мнению авторов [43] с прогрессирующим влиянием непосредственной акватации BF_3OH^- .

Величина К достаточно велика для того, чтобы даже при небольшом избытке щелочи практически полностью перевести BF_3OH^- в BF_3O^{2-} . В этом случае дальнейший щелочной гидролиз должен описываться уравнением 1-го порядка. Ион BF_3O^{2-} испытывает быстрое разложение по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ [44], константа скорости равна $(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$ сек⁻¹, тогда как для BF_4^- $k = 4 \cdot 10^{-8}$ при 0° . Наличие двукратного отрицательного заряда на анионе способствует резкому возрастанию энтропии активации $\Delta S^\ddagger$ для реакций отщепления F^- от комплекса; скорость разложения BF_3O^{2-} также усиливается большим индукционным эффектом атома кислорода. Замещение хотя бы одного атома F в BF_3O^{2-} на О или ОН должно дополнительно увеличивать скорость щелочного разложения промежуточных продуктов ($\text{BF}_2(\text{OH})\text{O}^{2-}$) и общая скорость разложения BF_3O^{2-} до бората и фторида определяется уравнением (30)

$$v = k[\text{BF}_3\text{O}^{2-}]. \quad (30)$$

В работе [48] методом ИК-спектроскопии было доказано, что $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ в щелочных растворах (рН 8-10) превращается в результате гидролиза в тетраборат-ион. Дальнейшее повышение рН приводит к появлению метаборат-иона (BO_2^-).

Быстрое разложение BF_3OH^- в щелочной среде по мнению Рысса [49] связано с внутрисферным переносом протона и последовательными процессами отщепления HF и присоединения воды (31, 32).



Щелочной гидролиз $\text{BF}_2(\text{OH})_2^{-}$ также протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$, но возрастание электронной плотности на атом бора при замещении F^{-} на OH^{-} снижает кислотные свойства аниона и уменьшает равновесные концентрации сопряженного основания [16]. Дальнейшее ослабление связи $\text{B}-\text{F}$ приводит к повышению лабильности комплекса и увеличению растворимости соответствующих солей за счет усиления гидратации аниона и уменьшения прочности кристаллической решетки. Этим объясняются трудности синтеза солей типа $\text{MBF}_2(\text{OH})_2$ и $\text{MBF}(\text{OH})_3$ [13]. При попытке концентрирования растворов, содержащих анионы $\text{BF}_2(\text{OH})_2^{-}$ и $\text{BF}(\text{OH})_3^{-}$ по данным [49-52] происходит их олигомеризация с образованием циклических фтороборатных комплексов – тетрафторотриборатов и гексафторотриборатов.

В растворах с $\text{pH} > 8$ невозможно образование фторидных комплексов. Это положение подтверждается исследованиями Месмера и сотрудниками [21, 24], показавшего отсутствие фтороборатов в растворах, содержащих смесь 0,01 М $\text{B}(\text{OH})_3$ и 0,02 М F^{-} методом потенциометрии. По их данным только около 1 % от стехиометрически возможного содержания фтороборатов регистрируется при pH ниже 6, что демонстрирует отсутствие фтороборатов в области, где $\text{B}(\text{OH})_3$ превращается в $\text{B}(\text{OH})_4^{-}$.

Как показали исследования предпринятые Плахотником и сотр. [4, 5, 52, 54] тетрафтороборат анион чувствителен к солевым эффектам раствора, при этом величины солевых эффектов разных фоновых электролитов (NaCl , NaNO_3 , NaClO_4) практически не отличаются. Несколько более ощутимое действие NaCl по сравнению с NaClO_4 объясняется [53] более сильным влиянием на структуру активности воды. Все эксперименты проводились в щелочной среде при достаточно высоких pH , когда вкладом кислотного катализа можно пренебречь.

При формировании переходного состояния в водных растворах большую роль играет различие в энергиях гидратации реагирующих и образующихся частиц. При отщеплении иона F^{-} ($\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}} = 112$ ккал/г-ион) от аниона BF_4^{-} ($\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}} = 43-55$ ккал/г-ион) по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ усиливается гидратация активированного комплекса, что приводит к большому по абсолютной величине и отрицательному по знаку $\Delta S^{\ddagger}$ и небольшому значению энергии активации. Отличие ΔH° и ΔS° процесса распада BF_4^{-} до F^{-} и BF_3 в газовой фазе от активационных параметров того же процесса в водном растворе – следствие сольватокINETического эффекта, который проявляется в снижении энергетических затрат на активацию реагентов при сольватации переходного состояния.

При введении фоновых электролитов снижается сольватирующая способность среды, и уменьшается сольватокINETический эффект и скорость процесса гидратации. В интервале изменения ионной силы от 0,1 до 10 наблюдается линейная зависимость $\lg k$ от μ [45]. Так, при изменении μ от 0,14 до 8,0 в присутствии NaClO_4 скорость гидролиза BF_4^{-} при 70 °С уменьшается от $3,8 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 1 \cdot 10^{-4}$, но порядок величин не меняется.

Особого внимания заслуживает аспект влияния катионного состава растворов на процессы замещения лигандов во фтороборатных комплексах. Как показал анализ работ [55-69] взгляд исследователей на строение фтороборатных комплексов в растворах довольно противоречив: механизм взаимодействия катион – анион определяется не только природой катиона и его концентрацией, но и сольватирующим эффектом растворителя.

Литература

1. *Фтор и его соединения* / Под ред. Дж. Саймонса. Т. 1. – М.: ИЛ, 1953. – 509 с.
2. Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных. – М.: ИЛ, 1955. – 287 с.
3. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.
4. *Успехи химии фтора* / Под ред. А.П. Сергеева. – М.Л.: Химия, 1964. – 264 с.
5. Плахотник В.Н. О составах растворов борфтористоводородной кислоты при 25 °С. М. Деп. ВИНТИ № 1883-75. 1975.
6. Плахотник В.Н., Слизкий С.М. Устойчивость мооядерных фтороборатных комплексов в водных растворах // Коорд. химия. – 1980. – Т. 6, № 7. – С. 1009-1016.
7. Wazstenberg H. Zur Thermochemie Fluorbor // Z. anorg. chem. – 1926. – Bd. 151, N 4. – S. 326-330.
8. Roth W.A. The thermochemistry of boron // Z. Naturforsch. – 1946. – Bd. 1. – S. 574-576.
9. Hantzsch A. Über Hydrofluor- und Hydrochlor-Acidsalze // Ber. – 1935. – Bd. 63, N 7. – S. 1789-1796.
10. Рысс И.Г. О равновесии гидролиза тетрафторобораниона // Докл. АН СССР. – 1946. – Т. 52, № 5. – С. 421-424.
11. Рысс И.Г., Слуцкая М.М. О равновесии гидролиза тетрафтороборной кислоты // Докл. АН СССР. – 1947. – Т. 57, № 7. – С. 689-691.
12. Рысс И.Г., Слуцкая М.М., Палевская С.Д. О равновесии образования тетрафтороборной кислоты в смесях плавиковой и борной кислот // Ж. физ. химии. – 1948. – Т. 22, № 11. – С. 1322-1330.
13. Wamser C.A. Hydrolysis of Fluoboric Acid in Aqueous Solution // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, N 3. – P. 1209-1215.
14. Wamser C.A. Equilibria in the System Boron Trifluoride – Water at 25 °C // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, N 1. – P. 409-416.
15. Рысс И.Г., Устьянкова П.В. Изучение химических свойств гидроксотрифторобората и тетрафторотрибората калия // Укр. хим. журн. – 1955. – Т. 21, № 1. – С. 6-15.
16. Плахотник В.Н., Буслаев Ю.А. Реакции замещения лигандов в борафторидных комплексах // Коорд. химия. – 1979. – Т. 5, № 11. – С. 1587-1613.
17. Плахотник В.Н., Тульчинский В.Б., Варох В.В. Равновесие гидролиза тетрафторобората лития // Ж. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 10. – С. 1053-1054.
18. Плахотник В.Н., Варох В.В. Исследование гидролиза тетрафторобората никеля // Ж. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 12. – С. 3126-3128.
19. Grassino S.L., Hume D.N. Stability constant of mononuclear fluoroborate complexes in aqueous solution // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1960. – V. 33, N. 2. – P. 421-248.
20. Anbar M., Gutmann S. The Isotopic exchange of fluoroboric Acid with Hydrofluoric Acid // J. Phys. Chem. – 1960. – V. 64, N 12. – P. 1896-1899.
21. Mesmer R.E., Palen K.M., Baes C.F.Jr. Fluoroborate equilibria in aqueous solutions // Inorg. Chem. – 1973. – V. 12, N 1. – P. 19-25.
22. Плахотник В.Н., Слизкий С.М. Равновесие и константа акватации тетрафторобората натрия. М. Деп. ВИНТИ № 3535-77. 1977.
23. Gillespie R.J., Hartman J.C. ¹H and ¹⁹F nuclear magnetic resonance Spectra of the adduct BF₃·H₂O // Canad. J. Chem. – 1967. – V. 45, N 8. – P. 859-863.
24. Mesmer R.E., Rittenberg A.C. Fluorine-19 Nuclear Magnetic resonance Studies on Fluoroborate Species in Aqueous Solution // Inorg. Chem. – 1993. – V. 12, N 3. – P. 699-702.
25. Рысс И.Г., Слуцкая М.М. О гидроксотрифтороборатах // Ж. общ. химии. – 1952. – Т. 22, № 1. – С. 41-48.
26. Дегтяренко Я.А. Применение ионного обмена для определения бора, фосфора, кремния // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – К., 1954. 160 с.
27. Рысс И.Г., Слуцкая М.М. Кинетика разложения тетрафторобората в водных растворах // Ж. физ. химии. – 1947. – Т. 21, № 5. – С. 549-561.

28. Рысс И.Г. Кинетика и механизм реакций нуклеофильного замещения в растворенных координационных соединениях некоторых неметаллических элементов // Изв. СО АН СССР. – 1968. – Т. 3, № 7. – С. 87-102.
29. Рысс И.Г., Кулиш Н.Ф. Скорость разложения гексафторогерманата в водных растворах при 0 °С // Ж. неорг. химии. – 1964. – Т. 19, № 9. – С. 2103-2110.
30. Рысс И.Г., Кулиш Н.Ф. Кинетика гидролиза иона гексафторогерманата GeF_6^{2-} // Ж. неорг. химии. – 1963. – Т. 18, № 2. – С. 342-348.
31. Рысс И.Г., Тульчинский В.Б., Мазуров Ю.А. Кинетика гидролиза иона гексафтороарсената AsF_6^{2-} // Изв. СО АН СССР. – 1968. – Т. 3, № 7. – С. 81-86.
32. Рысс И.Г., Плехотник В.Н. Синтез и свойства метокситрифторобората калия $\text{K}[\text{BF}_3\text{OCH}_3]$ // Ж. неорг. химии. – 1968. – Т. 23, № 6. – С. 1535-1541.
33. Плехотник В.Н., Евсиков В.В. О механизме замещения лигандов в анионе метокситрифторобората по данным ЯМР ^{19}F // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 228, № 5. – С. 1112-1114.
34. Плехотник В.Н., Евсиков В.В., Янченко Е.В. Исследование процессов замещения лигандов во фтороборатных комплексах методом ЯМР ^{19}F // Коорд. химия. – 1976. – Т. 2, № 6. – С. 855-858.
35. Рысс И.Г. О скорости образования тетрафтороборной кислоты в смесях плавиковой и борной кислот // Ж. общ. химии. – 1949. – Т. 19, № 10. – С. 1836-1842.
36. Armstrong D.R., Perkins P.G. An ab initio Molecular Orbital Study of Some Coordination Compounds of Boron-Tetrafluoride // Inorg. Chim. Acta. – 1974. – V. 10, N 1. – P. 77-82.
37. Головнев В.В. Влияние pH на ступенчатое комплексообразование при гидролизе центрального иона и протонировании лиганда // Ж. неорг. химии. – 2000. – Т. 45, № 5. – С. 909-911.
38. Ogg R.J., Diehl P. Nuclear magnetic resonance studies of coordinate complex formation by boron trifluoride // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – V. 8, N 2. – P. 468-475.
39. Моригути Е., Хосикава И. // J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Soc. – 1971. – V. 92, N 1. – P. 56-60. РЖ Хим., 1971, 17Б1305.
40. Масалович В.М., Мошкарёва Г.А., Меньшенина Г.С. Изучение растворов смесей фтористоводородной и борной кислот потенциометрическим методом // Ж. неорг. химии. – 1979. – Т. 24, № 6. – С. 1494-1498.
41. Судакова Т.Н., Краснощеков В.В. Константы ионизации тетрафтороборной кислоты в некоторых органических растворителях // Ж. неорг. химии. – 1978. – Т. 23, № 6. – С. 1506-1508.
42. Судакова Т.Н., Агеев А.А., Денисов Д.А., Краснощеков В.В., Фролов Ю.Г. Некоторые физико-химические параметры тетрафтороборной кислоты в воде // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 2. – С. 219-221.
43. Рысс И.Г., Плехотник В.Н. Кинетика и механизм щелочного гидролиза ионов гидрокситрифторобората BF_3OH^- и метокситрифторобората $\text{BF}_3\text{OCH}_3^-$ // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 172, № 4. – С. 903-906.
44. Рысс И.Г., Плехотник В.Н. Кинетика и механизм щелочного гидролиза гидрокситрифторобората BF_3OH^- // Ж. физ. химии. – 1967. – Т. 16, № 11. – С. 2876-2882.
45. Плехотник В.Н., Драбкина Л.Х. Влияние ионной силы на кинетику некоторых реакций замещения в водных растворах // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, № 1. – С. 277-231.
46. Плехотник В.Н., Тульчинский В.Г., Назаров С.А., Ашихмина Н.П. Функциональные методы анализа тетрафтороборатов щелочных металлов // Вопросы химии и хим. технологии. – 1976. – Вып. 44. – С. 24-28.
47. Рысс И.Г., Радченко А.В. Рентгенографическое исследование водных растворов тетрафтороборной кислоты // Ж. структ. химии. – 1963. – Т. 4, № 5. – С. 659-663.
48. Ахмахова М.В., Курильчикова Г.Е. Исследование состояния ионов в борфторосодержащих растворах в соединениях калия и натрия методом ИК-спектров // Ж. неорг. химии. – 1962. – Т. 7, № 3. – С. 516-521.
49. Рысс И.Г. Кинетика гидролиза координационных соединений фтористого бора // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 120, № 4. – С. 797-800.
50. Рысс И.Г. Тримерные дифторобораты натрия и калия // Докл. АН СССР. – 1954. – Т. 97, № 4. – С. 691-693.
51. Курильчикова Г.Е. Изучение состава тетрафторотрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины pH // Ж. неорг. химии. – 1961. – Т. 6, № 10. – С. 2387-2398.
52. Рысс И.Г., Богданова Л.П. Гексафторооксалат калия $\text{K}_2[\text{BO}_3\text{F}_6]$ и гидроксопентафторооксалат калия $\text{K}_3[\text{BO}_3\text{F}_5\text{OH}]$ // Ж. неорг. химии. – 1959. – Т. 4, № 8. – С. 1839-1843.
53. Плехотник В.Н., Стеба В.К. Влияние солевого эффекта на кинетику щелочного гидролиза BF_4^- // Химия и хим. технология. – 1977. – Т. 20, № 2. – С. 306.
54. Плехотник В.Н. Кинетика и механизм реакций гидролиза некоторых фтороацидокомплексов в присутствии поляризующих катионов // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. 16, № 6. – С. 1395-1397.
55. Kuhlman K., Grant D. Spin-Spin Counting in the Tetrafluoroborate Ion // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, N 11. – P. 3208-3213.

56. Буслаев Ю.А., Евсиков В.В., Буслаева М.Н., Мазитов Р.К., Плахотник В.Н. Исследование сольватации комплексных фтороборатов методом ЯМР // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 213, № 6. – С. 1349-1352
57. Мазитов Р.К., Евсиков В.В., Буслаева М.Н. Спин-спиновое взаимодействие ^{19}F - ^{11}B в растворах комплексных фтороборатов // Теор. и эксп. химия. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 389-402.
58. Haque R., Reeves L.W. Counting Constant and Chemical Shift of Tetrafluoroborate // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70, N 9. – P. 2753-2757.
59. Haque R., Reeves L.W. Chemical Shift changes in fluoroanions of some diamagnetic salts // Canad. J. Chem. – 1966. – V. 44, N 22. – P. 2769-2772.
60. Рысс А.И., Радченко И.В. Рентгенографическое исследование водных растворов тетрафторобората натрия // Ж. структ. химии. – 1964. – Т. 5, № 4. – С. 530-533.
61. Gillespie R.J., Hartman J.S. Change of Sign of the Boron-Fluorine Spin-Spin Coupling Constant in the Tetrafluoroborate Anion // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 45, N 9. – P. 2712-2713.
62. Gillespie R.J., Hartman J.S., Parekh M. Solvent effects on boron-fluorine coupling constant and fluorine exchange in the tetrafluoroborate anion // Canad. J. Chem. – 1968. – V. 46, N 10. – P. 1601-1610.
63. Scherbakov V.A., Chernyshov B.N., Davidovich R.L. An NMR study of outer-sphere interactions of BF_4^- anions in the paramagnetic ions // Spectrosc. Letters. – 1972. – N 5 (6, 7). – P. 213-220.
64. Chernyshov B.N., Scherbakov V.A., Davidovich R.L. Temperature dependences of ^{19}F NMR spectra parametres in BF_4^- solutions // Spectrosc. Letters. – 1972. – N 5 (11). – P. 421-428.
65. Плахотник В.Н., Евсиков В.В., Шатухина Л.И. Спин-спиновое взаимодействие ^{11}B - ^{19}F в водных растворах тетрафтороборатов кальция и кадмия // Коорд. химия. – 1978. – Т. 4, № 6. – С. 952.
66. Плахотник В.Н., Варех В.В. Влияние катионов Li^+ на кинетику гидролиза BF_4^- // Вопросы химии и хим. технологии. – 1976. – Вып. 42. – С. 3-7.
67. Плахотник В.Н., Варех В.В., Богуславская Л.В. Кинетика и механизм гидролиза аниона тетрафторобората в присутствии Ca^{2+} // Катализ и катализаторы. – 1977. – Вып. 15. – С. 41-46.
68. Плахотник В.Н., Тульчинский В.Б., Варех В.В., Назаров С.А., Лопаткина В.П. Анализ препаративной борфтористоводородной кислоты // Завод. лабор. – 1976. – Т. 42, № 8. – С. 917-918.
69. Clark Howel R., Jones Mark M. Ligand Substitution Catalysis via Hard Acid – Hard Base Interaction // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, N 4. – P. 816-822.

Стаття надійшла до редакції 27.09.13

О. М. Чеботарьев

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СКЛАД ВОДНЫХ РОЗЧИНІВ ТЕТРАФТОРОБОРНОЇ КИСЛОТИ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1: ГІДРОЛІЗ ТЕТРАФТО-РОБОРНОЇ КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Узагальнено літературні дані щодо іонно-молекулярного складу водних розчинів тетрафтороборної кислоти. Аналіз робіт дозволяє заключити про існування протиріч у поглядах дослідників на будову фтороборатних комплексів в розчинах: механізм взаємодії катіон – аніон визначається не тільки природою катіона і його концентрацією, але і сольватуємим ефектом розчинника.

Ключові слова: тетрафтороборна кислота, гідроліз, іонно-молекулярний склад.

O. M. Chebotar'ov

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

**THE ION-MOLECULAR COMPOSITION OF AQUEOUS
TETRAFLUOROBORIC ACID. 1. HYDROLYSIS OF
TETRAFLUOROBORIC ACID IN THE DIFFERENT NATURE
SOLUTION**

The data on ion-molecular composition of tetrafluoroboric acid aqueous solutions have been analysed. The analysis of the works allows to conclude about the existence of contradictions in the views of researchers on the fluoroboric complexes structure in solutions: the mechanism of the cation - anion interaction is determined not only by the nature of the cation and its concentration, but also by the effect of the solvating solvent.

Keywords: tetrafluoroboric acid, hydrolysis, ion-molecular composition.

УДК 551.464

И. И. Шихалеев, А. В. Каребин, Г. Н. ШихалееваФизико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН УКРАИНЫ И НАН УКРАИНЫ

ул. Преображенская, 3, г. Одесса, 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

**МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
КРЕМНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА
ВОДОСБОРА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА**

На основании лабораторных и полевых исследований, проведенных в разные сезоны 2003-2010 гг., оценена динамика межгодовых изменений концентрации кремния в водах Куяльницкого лимана и его основных водотоков, выполнен анализ пространственного распределения кремния по акватории лимана в исследуемый период. Рассмотрены основные тенденции изменения концентраций кремния в зависимости от сезона, минерализации воды, объемов поступления кремния в лиман с поверхностным русловым стоком вод из водотоков. Обсуждается миграция кремния в системе вода-донные отложения.

Ключевые слова: кремний, водная экосистема, Куяльницкий лиман, водотоки, многолетняя, межгодовая и сезонная динамика.

Кремний является одним из наиболее распространенных элементов земной коры и входит в состав большого числа природных минералов, вследствие чего является постоянным компонентом химического состава природных вод. В воде может находиться в растворенном, взвешенном состоянии и в виде коллоидов типа $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [1, 2]. Соотношение указанных форм соединений кремния в воде может меняться в зависимости от состава воды, минерализации, значений pH, температуры. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой и поликремниевых кислот. При нейтральной и слабощелочной реакции среды (pH=7-8) кремний в воде находится, в основном, в виде орто-кремниевой кислоты (H_4SiO_4). С увеличением щелочности воды (pH=9-11) увеличивается содержание ионов мета-кремниевой кислоты (H_2SiO_3) и водорастворимые формы представлены, в основном, силикатами щелочных металлов (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Согласно данным [3], наряду с мономерно-димерными и полимерными формами кремниевых кислот в поверхностных водах могут находиться её формы, связанные с органическими веществами.

При изменении условий среды наблюдается уменьшение содержания водорастворимых соединений кремния в результате перехода кремниевой кислоты в гель, при сорбции и дегидратации [1, 2]. Известно также, что кремний принимает участие в построении кремнеземных оболочек панцирей водных организмов, в частности, диатомовых водорослей [4], обуславливая тем самым изменение его концентраций в экосистеме водоема в результате происходящих продукционно-деструкционных процессов. При образовании органического вещества происходит изъятие кремния с водной толщи и захоронение в донных отложениях. Последующее разложение органического вещества сопровождается регенерацией кремния, определяя тем самым его миграцию в системе вода-донные отложения.

Следует отметить, что кремний обнаруживается практически во всех растительных и животных тканях, организме человека. Активно участвует в процессах обмена и дезинтоксикации, придает прочность и эластичность стенкам кровеносных сосудов, препятствует проникновению липидов в плазму крови, способствует биосинтезу коллагена, участвует в поддержании равновесия с кальцием, которое тесно связано с процессами старения организма [5].

Однако, несмотря на важную биологическую роль кремния в процессе жизнедеятельности биоты и человека, а также бальнеологическую и рекреационную значимость природных ресурсов Куяльницкого лимана (Кл) и более чем вековую историю его исследований [6], вопросы распределения кремния в водной экосистеме лимана в литературе практически не освещены. В опубликованных нами ранее материалах о распределении биогенных элементов в экосистеме Кл из-за отсутствия на тот момент данных не отражены межгодовые колебания кремния в экосистеме лимана, приведены лишь сведения об объемах поступления кремния со стоками водотоков в южную и северную часть Кл в 2003 г. [7].

В данной работе впервые дана оценка динамики межгодовых и сезонных изменений концентраций диоксида кремния в экосистеме Кл и стоках основных водотоков в период 2003-2010 гг.

Материалы и методы исследования

В работе использованы оригинальные материалы электронного банка данных комплексного мониторинга экосистемы Кл, осуществляемого ФХИЗОСИЧ, начиная с 2000 г. Основным материалом для анализа многолетней межгодовой и сезонной изменчивости концентраций кремния (SiO_2) послужили результаты многолетних (2003-2010 гг.) гидролого-гидрохимических исследований по постоянной сети 14 станций мониторинга в акватории Кл, расположенных вдоль прибрежной полосы лимана на расстоянии до 100 м, и сети станций – в местах водосброса в лиман поверхностного стока из основных водотоков – реки Большой Куяльник (РБК), системы прудов Пересыпи, системы Корсунцовских прудов (рис.1).

Проанализированный период охватывает годы с большей (2003-2006 гг.) и меньшей (2007 – 2010 гг.) водностью [8] и репрезентативно отражает динамику сезонных колебаний кремния в воде лимана и его основных водотоках.

Пробы вод и донных отложений в годы съемок отбирались практически ежемесячно в весенне-летне-осенние периоды. Пробы донных отложений отбирались с поверхностного слоя (0-15 см) и доводились до воздушно сухой массы при комнатной температуре в лабораторных условиях.

Измерение концентрации растворенных соединений кремния в растворах и вытяжках проводилось фотометрическим методом, основанным на взаимодействии кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония с образованием молибдокремниевой гетерополиоксикислоты желтого цвета [9].

Результаты содержания соединений кремния в пробах вод и донных отложений представлены в пересчете на SiO_2 .

Параллельно с отбором проб осуществлялись измерения уровня воды в лимане на гидрологическом посту (ст.8) и расход вод водотоков, впадающих в лиман. Среднегодовые объемы поступлений соединений кремния с водотоками рассчитывались по данным среднегодовых объемов поступлений вод из водотоков и среднегодовой концентрации SiO_2 в них.

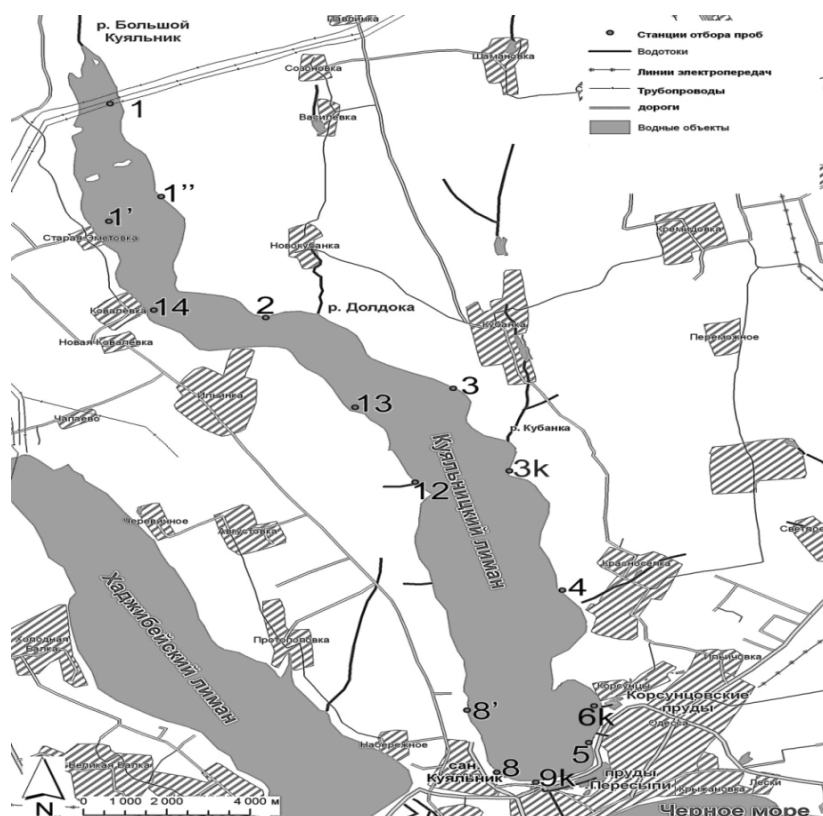


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб воды в акватории КЛ (ст. 1-14) и основных водотоков лимана в местах сброса вод в южную (из системы Корсунцовских прудов, системы прудов Пересыпи) и северную (из РБК) части лимана.

Координаты станций определялись с помощью GPS-навигации. При обработке результатов исследований использовались стандартные программы ПК. Статистические расчеты выполнялись с использованием встроенных функций компьютерной программы Excel.

Результаты гидролого-гидрохимических исследований по каждой из станций наблюдений в бассейне КЛ хранятся в картографической электронной базе геоданных.

Результаты и их обсуждение

Как отмечено нами ранее [8, 10], к особенностям изменений гидрологического режима КЛ, обусловленных климатическими причинами, можно отнести изменение уровня лимана, температуры воды и, как следствие – солёности и продуктивности.

Согласно анализу архивных данных гидролого-гидрохимических и гидробиологических исследований, в период 2003-2010 гг. среднегодовые морфометрические размеры лимана изменялись в следующих пределах: уровень лимана колебался в

интервале минус 525 – минус 642 см БС; протяженность лимана по осевой линии – в интервале 26-17 км; площадь зеркала воды – в интервале 52-28 км²; объем водной массы – в интервале 68-19 млн м³, максимальная глубина – в интервале 2,4-0,8 м. Наиболее оптимальным гидрологическим режимом для Кл был период с весны 2004 г. по 2006 гг. (табл. 1). Наблюдаемое с 2007 г. осолонение воды существенным образом сказалось на продуктивности водоема. Величина биомассы макро- и микроводорослей в интервале солености 49,9 – 150 ‰ достигала до 4000 г/м² (при среднем 2000 г/м²) и 3,5 г/м² (при среднем 0,523 г/м²), соответственно. Всего в этот период в Кл было выявлено 87 видов водорослей. Причем, в их составе доминируют представители отдела диатомовых водорослей (*Bacillariophyta*) [11]. С повышением солености воды до отметок 200-344 ‰ видовое разнообразие водорослей сократилось до 5-2 видов. Таким образом, в годы низкой водности роль биогенного кремния в круговороте экосистемы лимана значительно снижена и его поступление определяется, главным образом, терригенным стоком. По данным регулярных наблюдений в исследуемый период пресный сток стабильно поступает в южную часть акватории Кл с водотоками из системы Корсунцовских прудов и прудов Пересыпи на участке от курорта (рис. 1, ст. 5, 8) до Корсунцовского залива (рис. 1, ст. 6к). Колебания объемов поступления вод из этих водотоков в лиман также носят сезонный характер (максимум – в зимне-весенний период, минимум – в летне – осенний).

Сток из РБК, поступающий в северную оконечность Кл вследствие пересыхания и зарегулирования реки наблюдается, в основном, только в зимне-весеннее время, а с 2007 г. поверхностный сток практически не достигает акватории водного зеркала лимана даже в весенний период [10].

По критериям минерализации вода Кл относится к рапе, воды Корсунцовских прудов – к классу пресных, категории олигогалинных вод, прудов Пересыпи и РБК – к классу солоноватых вод, категории β – мезогалинных.

Диапазон изменений концентрации SiO₂, величин рН среды и солености в водах Кл и его основных водотоках в период 2003-2010 гг. и их средние значения представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, кислотность водной среды лимана и стоков основных водотоков в исследуемый период изменялась, в основном, от «нейтральной до слабо щелочной» и за исключением единичных случаев была на уровне среднемноголетних за последние 15 лет. Соленость воды в Кл в исследуемый период изменялась в интервале от 49,9 до 344,2 ‰, водотоков – в интервале от 0,5 ‰ (Корсунцовские пруды) до 29 ‰ (пруды Пересыпи). Абсолютные значения концентраций кремния в Кл изменялись в интервале от 0,1 до 9,9 мг/дм³, в стоках вод из всех исследуемых водотоков – в интервале от 0,05 до 19,1 мг/дм³. При этом, его концентрация в прудах колебалась, в основном, в интервале от 2,2 до 14,4 мг/дм³, в РБК – в интервале от 2,3 до 19,1 мг/дм³.

Динамика среднегодовых и среднесезонных изменений водорастворимых соединений кремния в Кл представлена на рис. 2, среднемноголетних сезонных изменений в воде Кл и основных водотоках – на рис. 3.

Как видно из рис. 2, 3, хотя временное распределение концентраций кремния не всегда (из года в год) указывает на выраженную сезонную смену, максимум его концентраций в гиперсоленом Кл приурочен, в основном, к весеннему сезону, водотоках – к осенне-зимнему периоду.

Таблица 1
Интервалы и осредненные значения базы использованных данных за период 2003-2010 гг.

Годы наблюдений	Куяльницкий лиман			Стоки основных водотоков (реки Большой Куяльник, системы прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов)		
	pH	S‰	SiO ₂	pH	S‰	SiO ₂
2003	7,25 – 8,03 <u>7,67</u>	62,40 – 129,40 <u>105,25</u>	0,10 – 6,47 <u>1,08</u>	7,35 – 8,04 <u>7,84</u>	0,50 – 2,55 <u>1,24</u>	0,15 – 15,00 <u>5,57</u>
2004	6,59 – 8,01 <u>7,44</u>	49,90 – 128,30 <u>104,27</u>	0,45 – 9,90 <u>2,56</u>	7,28 – 8,27 <u>7,86</u>	0,55 – 5,55 <u>3,71</u>	2,22 – 19,10 <u>6,30</u>
2005	7,18 – 8,46 <u>7,77</u>	91,00 – 236,70 <u>137,24</u>	0,30 – 3,40 <u>1,10</u>	7,64 – 8,75 <u>8,13</u>	1,60 – 7,00 <u>3,49</u>	1,25 – 9,05 <u>5,23</u>
2006	6,64 – 7,63 <u>7,23</u>	98,62 – 170,73 <u>145,53</u>		6,67 – 8,24 <u>7,08</u>	1,42 – 6,53 <u>3,63</u>	1,11 – 8,40 <u>4,59</u>
2007	6,95 – 7,61 <u>7,04</u>	132,30 – 344,20 <u>208,76</u>	0,20 – 4,80 <u>2,33</u>	6,66 – 8,34 <u>7,55</u>	0,65 – 7,56 <u>1,86</u>	0,05 – 3,90 <u>2,23</u>
2008	6,97 – 7,93 <u>7,49</u>	194,40 – 344,20 <u>253,19</u>	1,30 – 3,90 <u>2,32</u>	7,09 – 8,31 <u>7,78</u>	1,2 – 11,40 <u>2,58</u>	0,20 – 7,30 <u>4,42</u>
2009	6,95 – 7,56 <u>7,34</u>	115,00 – 327,00 <u>254,37</u>	0,10 – 7,20 <u>2,38</u>	7,55 – 8,25 <u>7,89</u>	0,96 – 7,30 <u>2,87</u>	0,71 – 8,90 <u>3,65</u>
2010	6,46 – 7,79 <u>7,42</u>	198,50 – 331,60 <u>256,55</u>	0,40 – 5,30 <u>2,61</u>	6,97 – 8,76 <u>7,89</u>	0,92 – 29,00 <u>2,46</u>	0,82 – 11,60 <u>4,23</u>

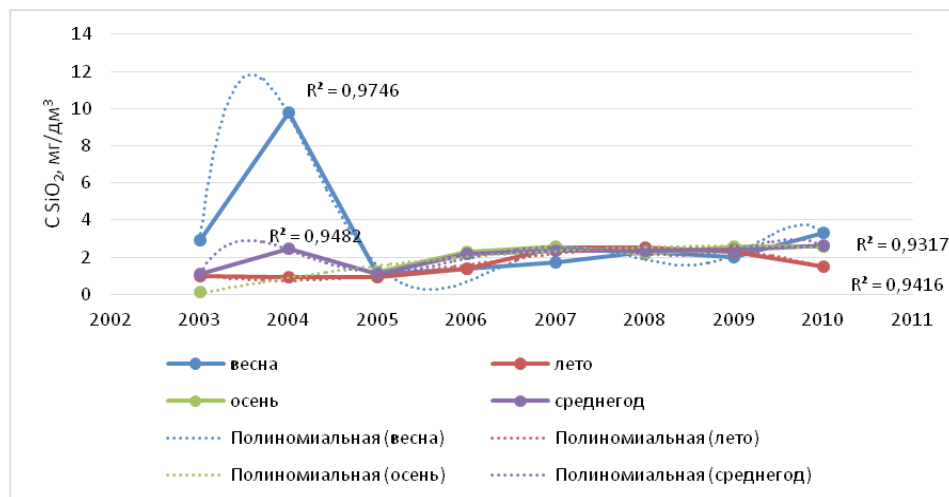


Рис. 2. Динамика среднегодовых и среднесезонных изменений SiO_2 в воде Кл в 2003-2010 гг.

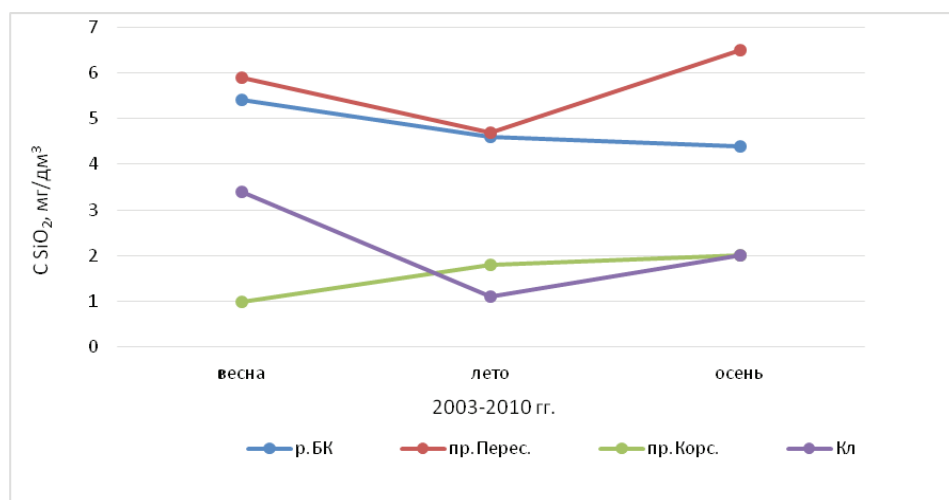


Рис. 3. Ход кривых многолетних среднесезонных изменений концентраций SiO_2 в Кл и основных водотоках (по данным осреднения за 2003-2010 гг.)

Так, по результатам среднегодовых сезонных съемок в весенний период 2003 – 2010 гг. в поверхностном слое воды концентрация диоксида кремния колебалась от 1,10 до 9,90 мг/дм³ (при среднемноголетнем 3,44 мг/дм³), в летний период – от 0,71 до 2,50 мг/дм³ (при среднемноголетнем 1,12 мг/дм³), а в осенний – от 0,11 мг/дм³ до 2,68 мг/дм³ (при среднемноголетнем 1,95 мг/дм³). Наибольший разброс колебаний концентраций SiO_2 фиксировался в весенние периоды.

Минимальные значения в Кл фиксировались в летние месяцы, в водотоках – в летне-осенние месяцы (рис. 3). Такое распределение в водотоках во многом определяется динамикой изменения продукционно-деструкционных процессов.

В Кл максимальные концентрации SiO_2 зафиксированы нами весной 2004 г., когда во время зимнего паводка 2003 г. в лиман поступило около 50-60 млн. м^3 воды, что позволило системе сохранять квазистационарное состояние вплоть до конца 2006 г. Поэтому, несмотря на то, что в периоды распреснения Кл (2003-2006 гг.) мы должны были бы наблюдать весеннее понижение концентраций кремния вследствие возрастания потребления его диатомовыми водорослями [10], нами весной 2004 г. наоборот фиксируются максимальные за весь период исследований концентрации кремния, что связано как с большими объемами поступления с пресными водами водотоков (рис. 4), так и в результате смыва с побережья силикатных частиц коренных пород, так как в мае 2004 г. на западном побережье Кл произошел оползень. Резкое уменьшение концентрации SiO_2 в весенний период 2005 г. происходит, вероятнее всего, за счет потребления кремния, извлекаемого из водной толщи на биологические процессы и выводимого затем с остатками диатомей в донные отложения (рис. 4).

Межгодовое изменение концентраций SiO_2 в воде лимана имеет выраженный максимум в 2004 г., минимум – в 2005 г. Практически с 2007 г., вследствие значительного сокращения объемов поступлений поверхностного руслового стока в лиман, осолонения воды и сокращения видового разнообразия и биомассы водорослей [11, 12], среднегодовая концентрация SiO_2 колеблется в достаточно узком интервале значений (рис. 4). Причем, как видно из приведенных на рис. 2 и 4 данных, ход среднегодовых и среднесезонных изменений концентраций SiO_2 в воде Кл может быть описан полиномом шестой степени с достоверностью аппроксимации 0,93-0,97, в донных отложениях – полиномом третьей степени с достоверностью аппроксимации 0,93 (рис.4).

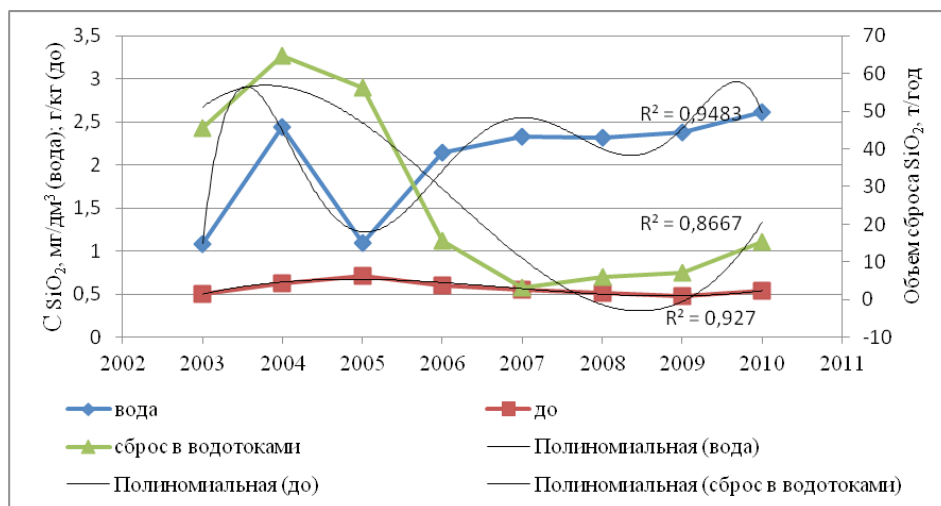


Рис. 4. Ход кривых среднегодовых изменений концентраций SiO_2 в воде, донных отложениях (ДО) Кл и объемов его поступления в лиман со стоками из РБК и системы прудов Пересыпи и Корсунцовских прудов

Внутригодовое распределение концентраций SiO_2 в водной толще по акватории лимана может быть описано полиномом шестой степени с достоверностью аппроксимации 0,68-0,74 (рис. 5).

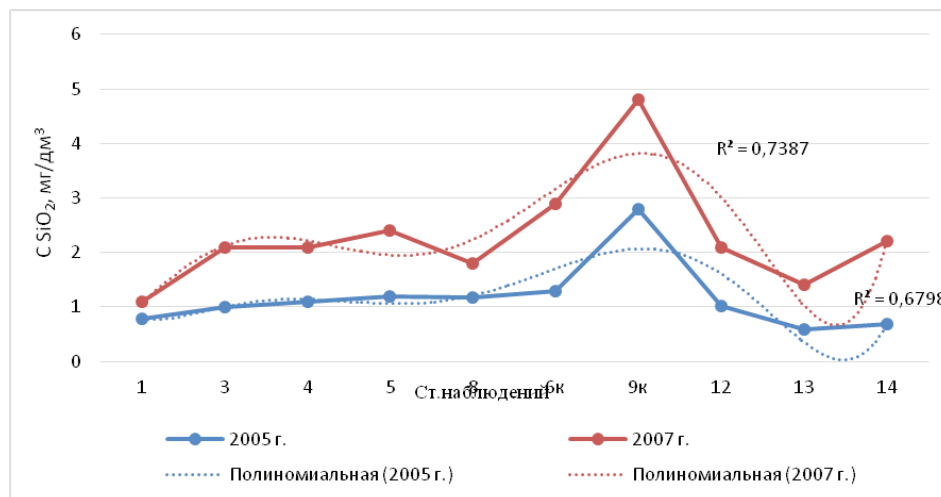


Рис. 5 Распределение средневзвешенных концентраций SiO_2 в разные по водности годы (2005г.- многоводный, 2007 г. – маловодный) по акватории лимана: ст.наблюдений 1,14- северная часть; 3,4,12,13 –центральная часть; 5,8,9к – южная часть.

Характер распределения кремния в акватории Кл показывает, что поступление элемента в лиман во многом определяется стоком обогащенных кремнием пресных вод из водотоков (рис. 5).

ВЫВОДЫ

Выявленные особенности в режиме кремния свидетельствуют о больших колебаниях его концентраций в воде и скорости накопления в донных отложениях Кл. Очевидно, что оно происходит неравномерно и, как видно из приведенных выше данных, определяется многими факторами: климатическими условиями и гидрологическим режимом лимана, минерализацией воды, биологическими и биогеохимическими процессами, хозяйственной деятельностью (карьерные работы, распашка полей, зарегулирование русел местных рек и др.) в бассейне водосбора лимана.

Пространственная неоднородность и сезонная изменчивость концентрации кремния зависят от объемов поверхностного руслового стока, т.е. гидрометеорологических условий года, колебаний численности фитопланктона, в котором диатомеи преобладают [46,47] и геологией бассейна.

Работа выполнена в рамках проекта МОН и НАН Украины (№ ГР 0113U001082).

ЛИТЕРАТУРА

1. Страхов Н.М. Геохимия кремнезема. – М.: Наука, 1964. – 420 с.
2. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. – № 8. – С. 957–961.
3. Варшал Г.М., Драчева Л.А., Ксензенко В.И., Замкина М.С. Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах // Материалы XXV гидрохимического совета. – Новочеркасск, 1972. – С. 33–35.
4. Сорокин В.В., Никитина Э.С., Никитин Д.И. Элементный состав клеток диатомовых водорослей // Микробиология. – 1998. – Т.67, №3. – С. 371–375.
5. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1984. – 160 с.
6. Розенгурт М.Ш. Гидрология и перспективы реконструкции природных ресурсов Одесских лиманов. – К.: Наукова думка, 1974. – 213 с.
7. Шихалеева Г.Н., Бабинец С.К., Редько Т.Д. и др. Изучение динамики содержания биогенных компонентов в акватории Куяльницкого лимана // Межвед. научн. сб. Украины «Метеорология, климатология и гидрология». – Одесса, №48. – 2004. – С. 313–321.
8. МВВ 081/12-0015-01 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених сполук кремнію у вигляді жовтої кремнемолібденової гетерополікислоти. – Київ, 2002.
9. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н., Кузьмина И.С. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницкого лимана // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т.18, вип.3(47). – С.67–78.
10. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В., Герасимюк В.П., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н. Дегра-дация водной экосистемы Куяльницкого лимана и пути ее восстановления // Наук.-практ. журн. Причорно-морський екологічний бюлетень, 2012. – № 1(43). – С.75–85.
11. Герасимюк В.П., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А. Современное видовое разнообразие альгофлоры Куяльницкого лимана и сопредельных водоемов // Журн. Альгология. – 2011. – №2. – С.226–240.

Стаття надійшла до редакції 28.09.13

І. І. Шихалєєв, О. В. Карєбін, Г. М. Шихалєєва

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна,
e-mail: i.i.monitoring@rambler.ru

БАГАТОРІЧНА ДИНАМІКА ВМІСТУ СПЛУК КРЕМНІЮ В ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ БАСЕЙНУ ВОДОЗБОРУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

За результатами лабораторних та польових досліджень, проведених в різні сезони 2003–2010 рр., відображена міжрічна та сезонна динаміка змін вмісту SiO_2 у водах Куяльницького лиману та його основних водотоках. Розглядаються багаторічні зміни об'ємів надходження сполук кремнію в лиман з поверхневим русловим стоком водотоків та їх розподіл по акваторії лиману. Обговорюється міграція кремнію в системі вода-донні відклади.

Ключові слова: кремній, водна екосистема, Куяльницький лиман, водотоки, багаторічна, міжрічна та сезонна динаміка, просторовий розподіл.

I. I. Shykhalyeyev, A. V. Karebin, G. N. Shykhalyeyeva
Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection
3 Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine
e-mail: i.i.monitoring@rambler.ru

PERENNIAL DYNAMICS OF SILICON COMPOUNDS CHANGE IN SURFACE WATER CATCHMENT OF KUYALNIK ESTUARY

Summary

Based on laboratory and field studies conducted in different seasons during 2003-2010 years we assessed the dynamics of interannual changes in the concentration of silicon in the waters of the estuary and its main watercourses and analyzed spatial distribution of silicon in the waters of the estuary during the study period. Studied the principal tendencies of change in the concentrations of silicon depending on the season, salinity and the volumes of silicon intake with surface streamflow into the estuary. Discussed the migration of silicon between water and sediments.

Keywords: Silicon distribution, migration, water, sediments, Kuyalnik estuary, seasonal dynamics.

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 (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

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

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

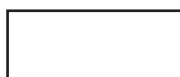
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

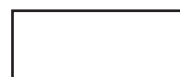
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. 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 підписуваних 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 посилалися 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-сульфоуксусной кислотой 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.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

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

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

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 18 Випуск 4(48)

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Редакційна колегія "Вісника ОНУ. Хімія"

2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна

Тел: (+380-48) 723-82-64

E-mail: heraldchem@onu.edu.ua

Сайт: <http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Підписано до друку 25.12.2013 р. Формат 70×108/16.

Ум. друк. арк. 6,1. Тираж 100 прим. Зам. № 1071.

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