

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского
национального университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Том 16. Випуск 4–5

Хімія

(Випуск 4, стор. 3
Випуск 5, стор. 65)

2011

Редакційна колегія журналу: В. А. Сминтина (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), Є. А. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андріївський, Ю. Ф. Ваксман, Л. М. Голубенко, В. В. Заморов, І. М. Коваль, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Редакційна колегія випусків: 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, чл.-кор. 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; М. І. Гавриленко, канд. техн. наук, доцент (*відповідальний секретар*); Р. Є. Хома, канд. хім. наук (*технічний секретар*)

Мова видання: українська, російська, англійська

Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу
масової інформації: серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Відповідно до постанови Президії ВАК України № 1-05/3 від 08.07.2009 р.
«Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія» внесено
до Переліку наукових фахових видань України

Рекомендовано до друку вченою радою Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова. *Протокол № 9 від 31 травня 2011 р.*

Адреса редколегії: 65082, м. Одеса, вул. Дворянська, 2, Одеський національний університет; e-mail: heraldchem@onu.edu.ua; матеріали журналу знаходяться на офіційному web-сайті: <http://www.onu.edu.ua/ru/pub/press.htm/>

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2011

ЗМІСТ

**Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., Олексенко Л. П., Вербецька Т. Г.,
Зрюгіна Г. М., Каменєва О. В.**

Вплив вологовмісту на активність закріпленого на кислотномодифікованому клиноптилоліті Pd(II)-Cu(II) — каталізатора в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю 5

Демченко А. М., Смольський О. С., Суховсєв В. В.

Синтез та антирадикальні властивості похідних N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2H-5-піроліл)сечовини 12

**Фадєєв Є. М., Снурнікова О. В., Лук'яненко О. П., Алексєєва О. О.,
Русакова Н. В.**

Синтез і спектрально-люмінесцентні властивості калікс[4]аренів, модифікованих карбоксильними, фталімідними та аміноетоксигрупами, та їх лантанідвмісних комплексів..... 18

Пуля А. В., Сейфулліна І. І., Шматкова Н. В.

Синтез та будова координаційних сполук Co(II) і Ni(II) з піридиноїлгідрозонами піровиноградної кислоти 32

Солдаткіна Л. М., Манастирліу М. А., Менчук В. В.

Про можливість використання фітосорбенту на основі стебел кукурудзи для вилучення катіонних барвників 42

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

Бактерицидні властивості полімерних плівок з β-дикетонатними групами по відношенню до грамнегативних мікроорганізмів 50

Тимчук А. Ф.

Вивчення колоїдно-хімічних властивостей дисперсій глинистих мінералів 57

СОДЕРЖАНИЕ

**Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Олексенко Л. П., Вербецкая Т. Г.,
Зрютина А. М., Каменева А. В.**

Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотномодифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II) — катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода 5

Демченко А. М., Смольский О. С., Суховеев В. В.

синтез и антирадикальные свойства производных

N,N'-дифенил-N-(3,4-дигидро-2H-5-пирролил)мочевины 12

**Фадеев Е. Н., Снурникова О. В., Лукьяненко А. П., Алексеева Е. А.,
Русакова Н. В.**

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства каликс[4]аренов, модифицированных карбоксильными, фталимидными

и аминоэтокси-группами, и их лантанидсодержащих комплексов..... 18

Пуля А. В., Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В.

Синтез и строение координационных соединений Co(II) и Ni(II)

с пиридинойгидразонами пировиноградной кислоты..... 32

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

О возможности применения фитосорбента на основе стеблей

кукурузы для выделения катионных красителей 42

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

Бактерицидные свойства полимерных пленок с β -дикетонатными

группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам 50

Тымчук А. Ф.

Изучение коллоидно-химических свойств дисперсий глинистых

минералов..... 57

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

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Киосе¹, Л. П. Олексенко², Т. Г. Вербецкая²,
А. М. Зрютина¹, А. В. Каменева¹

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

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
кафедра физической химии,
ул. Владимирская, 60, Киев, 01601, Украина

ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕННОГО НА КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ Pd(II)-Cu(II) — КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Установлено, что при содержании воды от 3,3 до 4,2 ммоль/г в Pd(II)-Cu(II) — катализаторе, закрепленном на кислотном-модифицированном клиноптилолите, достигается его максимальная активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, клиноптилолит, нанесенные палладий(II) и медь(II).

Монооксид углерода (CO) — широко распространенный газообразный токсикант, особая опасность которого состоит в невозможности его органолептического обнаружения. Поэтому, во избежание отравления CO, попадающим с неорганизованными выбросами в рабочие помещения потенциально опасных производств, рекомендуется применение средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), снаряженных активным катализатором окисления CO. Ассортимент таких промышленно выпускаемых катализаторов для СИЗОД до настоящего времени ограничен гопкалитом и нанесенными на оксид алюминия металлами платиновой группы с высоким содержанием дорогостоящего металла [1]. Несмотря на существование многочисленных патентов, предлагающих разнообразные составы возможных катализаторов, в последние десятилетия перспективными для применения в средствах защиты признаны нанесенные комплексные соединения двухвалентных палладия и меди, а носителями служат разнообразные неорганические оксиды, активированный уголь и базальтовый туф [1–5].

Последний является полиминеральным сорбентом, содержащим в основном морденит, клиноптилолит и монтмориллонит. Очевидно, научный и практический интерес представляет оценка перспектив применения в качестве носителя Pd(II)-Cu(II)–катализатора каждой из указанных минеральных фаз. Предварительные исследования [6] показали, что приготовленный по стандартной методике катализатор на кислотном-модифицированном клиноптилолите демонстрировал низкую активность в реакции окисления

СО кислородом — степень превращения СО кислородом составляет не более 50 %.

Одним из факторов, существенно влияющим на активность нанесенных на различные носители палладий-медных катализаторов, является содержание воды в образцах [1,7], которое можно регулировать разными способами: температура и продолжительность сушки; дополнительная адсорбция паров воды; вакуумирование. В последние годы для интенсификации процессов сушки используют микроволновые технологии [8].

Цель исследования — установить для палладий-медного катализатора на кислотнo-модифицированном клиноптилолите пределы содержания воды, при которых достигается его максимальная активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом воздуха.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексного катализатора использовали природный цеолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУ У 14.5–00292540.001–2001), на 70 % состоящий из клиноптилолита (далее называемый по преобладающей минеральной фазе «клиноптилолит»), после его кислотного модифицирования 3М HNO_3 в течение 6 часов при температуре 110 °С (Н-Кл-6) по методике, описанной в [7].

Стандартный образец катализатора получали методом импрегнирования [4, 5]. Влажные, рыхлые образцы выдерживали в закрытой чашке Петри при комнатной температуре в течение 20 ч для «созревания» катализатора после чего сушили в воздушной среде при температуре 110 °С до постоянной массы; образец выдерживали в течение 1 ч в эксикаторе над 30–35%-ным раствором серной кислоты для дополнительной адсорбции паров воды, составляющих 1,66 ммоль H_2O на 1 г носителя.

В экспериментальной части работы описаны изменения к стандартной методике приготовления катализатора и его свойств в реакции окисления СО.

Дериватографическое и термогравиметрическое исследование образцов П-Кл, Н-Кл-6, катализатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6}$ проводили с помощью дериватографа Paulik, Paulik and Erdey с четырехканальным микровольтовым регистратором, позволявшим одновременно определять изменение массы (ТГ), скорость изменения массы (ДТГ), изменение теплосодержания (ДТА) и изменение температуры (Т) образцов. Навески образцов составляли 0,25 г. Температуру печи повышали с линейной скоростью нагревания 10 °С/мин в температурном интервале 20–500 °С. Погрешность измерений ± 5 %.

Образцы катализатора на способность окислять монооксид углерода кислородом воздуха тестировали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Размеры реактора, дисперсность образцов катализатора и линейная скорость газовоздушной смеси (ГВС) соответствовали режиму идеального вытеснения и

протеканию изучаемой реакции в кинетической области. Относительную влажность ГВС ($\varphi_{\text{ГВС}}$) поддерживали постоянной (67 %).

Активность образцов оценивали по степени превращения СО в стационарном режиме:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\text{CO}}^{\text{н}} - C_{\text{CO}}^{\text{к}})}{C_{\text{CO}}^{\text{н}}} \cdot 100 \, \%.$$

Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно [9–11], что природные сорбенты характеризуются разным влагосодержанием и температурой первого эндоэффекта, характеризующего термодесорбцию воды. Как правило, эти показатели могут отличаться в зависимости от месторождения природного сорбента и условий его химического модифицирования.

На рис. 1 представлены дериватограммы образцов П-Кл (а), Н-Кл-6 (б), Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 (в), которые в области от 20 до 500 °С характеризуется наличием единственного эндоэффекта, температура максимума ($T_{\text{м}}$) которого возрастает на 20 °С в указанном порядке образцов. Помимо принятых показателей термогравиметрического анализа в табл. 1 представлены данные об остаточном удельном содержании воды в образцах при 110, 140, 210 °С (температура сушки образцов катализатора). Видно, что для каждой указанной температуры остаточное удельное содержание воды выше в случае образца Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 и уменьшается с увеличением температуры дегидратации.

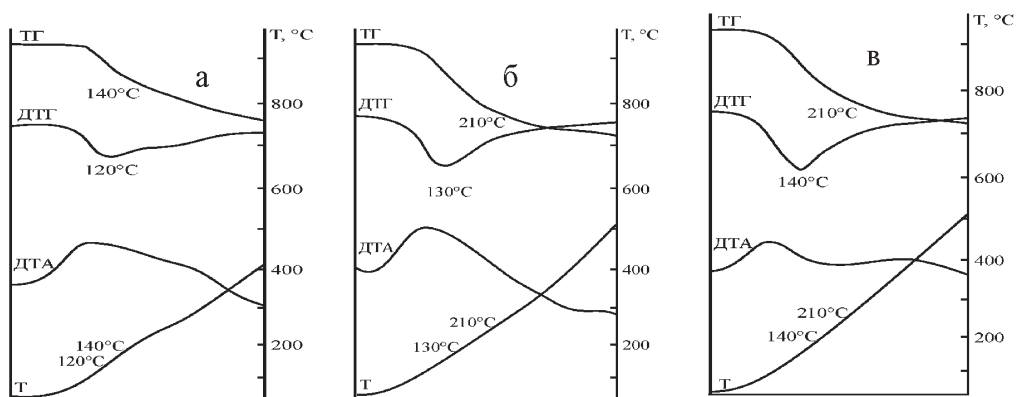


Рис. 1. Дериватограммы образцов на основе клиноптилолита Кл:
а — П Кл; б — Н-Кл-6; в — Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6

Таблица 1

**Результаты термогравиметрического анализа образцов природного
и химически-модифицированного клиноптилолита**

Образец	Эффект, °C		Абсолютная убыль массы в интервале, %			Удельное содержание воды, ммоль/г		
	Тип	T_M	при T_M	25–110 °C	25–500 °C	110 °C	140 °C	210 °C
П-Кл	Эндо	120	2,0	1,6	7,6	3,3	2,9	2,0
Н-Кл-6	Эндо	130	2,8	1,2	8,8	4,2	3,1	1,6
Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6	Эндо	140	3,2	1,6	9,2	4,2	3,3	1,6

Образцы катализаторов, условия приготовления которых описаны в табл. 2, тестированы в реакции окисления монооксида углерода кислородом путем получения данных об изменении конечной концентрации CO (C_{CO}^k) во времени (рис. 2).

В отличие от образца 1, приготовленного по стандартной методике, образцы 2, 3 и 4 сушили при 110, 140, 210 °C до постоянной массы, после чего охлаждали в эксикаторе. В соответствии с данными табл. 1 остаточное удельное содержание воды уменьшается от 4,2 до 1,6 ммоль/г. Сравнивая полученные кинетические кривые, можно заключить, что в зависимости от содержания воды в образцах изменяется ход кинетической кривой на начальном этапе реакции (30–50 мин).

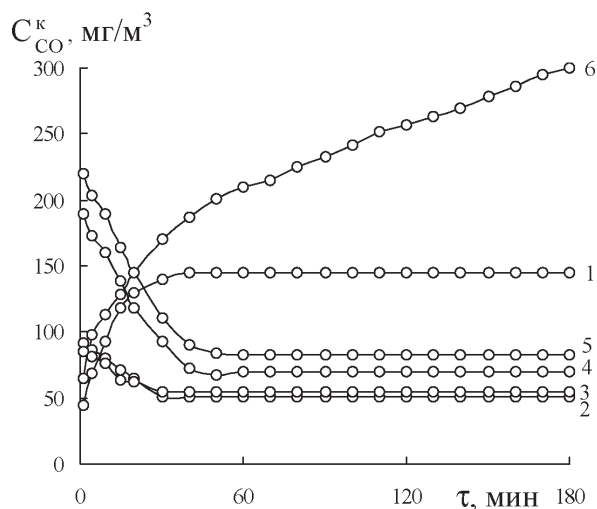


Рис. 2. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом в присутствии образцов 1–6 катализатора $K_2PdCl_4 \cdot Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ /Н-Кл-6.

Последовательность стадии и условия приготовления катализатора представлены в табл. 2

В присутствии образца 1, содержащего больше всего воды (5,9 ммоль/г) отмечено нарастание C_{CO}^k и установление стационарного режима; в при-

существовании образцов 2–4 на начальном участке кинетической кривой наблюдается высокая концентрация CO, понижение которой до стационарной происходит в течение 30–50 мин.

В литературе встречаются работы, в которых для воздействия на свойства изучаемых систем используют микроволновое излучение, однако относительно катализатора такие исследования не носят системного характера. Предварительные опыты показали, что при воздействии микроволнового излучения в течение 5 мин при мощности 700 Вт на образец катализатора, высушенного при 110 °С, можно исключить продолжительную по времени стадию «созревания» катализатора и получить образец 5, который проявляет такие же свойства как и образец 4.

Установленные различия в ходе кинетических кривых в начале опыта указывают не только на сложный механизм формирования Pd(II)-Cu(II) — катализатора при различной степени заполнения поверхности молекулами воды, но и на сложные процессы адсорбции-десорбции паров воды в проточной по газу системе, что приводит либо к потере избыточной воды образцом 1, либо, наоборот, к поглощению образцами 2–5 паров воды.

Таблица 2

Способ приготовления образцов катализатора K_2PdCl_4 -Cu(NO₃)₂-H₂O/Н-Кл-6 и результаты их тестирования в реакции окисления CO кислородом

$$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}; C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3; \\ U = 4,2 \text{ см/с}; d_3 = 0,75 \text{ мм}$$

№ образца	Последовательность стадий и условия приготовления катализатора	C_{CO}^K , мг/м ³	η_{cr} , %
1	Стандартная методика (см. методики эксперимента) 1. Импрегнирование носителя 2. «Созревание» катализатора 3. Сушка при 110 °С в течение 3 ч 4. Дополнительная адсорбция паров воды	145	52
2	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	51	83
3	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 3. Сушка при 140 °С в течение 3 ч 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	55	82
4	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 3. Сушка при 210 °С в течение 3 ч 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	70	77
5	В процедуре исключена стадия 2 «созревание катализатора» 3. Сушка при 110 °С в течение 3 ч 3а. Дополнительная сушка в течение 5 мин в микроволновой печи при мощности 700 Вт 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄	82	73
6	Процедура такая же, как для образца 1, кроме 4. Охлаждение образца в эксикаторе над 98 % H ₂ SO ₄ 5. Вакуумирование образца в течение 6 ч при 20 °С; вакуум 10 ⁻² мм рт. ст.	300	0

Вакуумирование при комнатной температуре, как один из приемов регулирования содержания воды в образцах, привело к неожиданному результату — образец 6 постепенно приобретал окраску, характерную для восстановленного палладия, и оказался не активным (рис. 2, кривая 6) при окислении СО — стационарный режим реакции отсутствует, через 180 мин концентрация СО на выходе из реактора равна начальной.

Таким образом, образцы катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6 проявляют максимальную активность в реакции окисления СО кислородом при условии, что содержание воды в них находится в пределах от 3,3 до 4,2 ммоль/г, а температура сушки осуществляется в интервале 110–140 °С.

Литература

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.
2. Гетерогенные низкотемпературные палладиевые катализаторы процесса окисления СО / М. А. Ареллано, Т. А. Родина, Н. А. Солонина, Л. М. Калия, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: труды 1-й Междунар. науч.-практ. конф., 11–13 сент. 2002. — Одесса: Астропринт, 2002. — С. 397–400.
3. Пат. 2267354 РФ, МПК В01 J 23/89 // 31/30; В01 D 53/62. Катализатор для очистки воздуха от монооксида углерода.
4. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. Г. Волощук, Л. П. Олексенко, В. Я. Волкова, Л. И. Резник // Журн. приклад. химии. — 2009. — Т. 82, № 2. — С. 204–208.
5. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Волощук А. Г. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2005. — 10, вип. 2. — С. 184–191.
6. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготех. ресурсосбер. — 2009. — № 6. — С. 18–23.
7. Ракитская Т. Л., Паина В. Я. Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. — 1990. — Т. 31, вып. 2. — С. 371–375.
8. Микроволновые технологии в народном хозяйстве. — 2009. — вып. 7–8. — С. 140.
9. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод / Тарасевич Ю. И. — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
10. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М.: Химия, 1985. — 396 с.
11. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublewska, V. M. Gun'ko, J. Ryczkowski // Micropor. Mesopor. Mater. — 2006. — Vol. 87, Iss. 3. — P. 243–254.

**Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе¹, Л. П. Олексенко², Т. Г. Вербецька²,
Г. М. Зрютіна¹, О. В. Камєнєва¹**

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

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра фізичної хімії, вул. Владимирська, 60, Київ, 01601, Україна

**ВПЛИВ ВОЛОГОВМІСТУ НА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНОГО
НА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ
PD(II)-CU(II) — КАТАЛІЗАТОРА В РЕАКЦІЇ НИЗЬКО-
ТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ**

Резюме

Встановлено, що при вмісті води від 3,3 до 4,2 ммоль/г в Pd(II)-Cu(II) — каталізаторі, закріпленому на кислотно-модифікованому клиноптилоліті, досягається його максимальна активність у реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, каталізатор, клиноптилоліт, нанесені паладій(II) і купрум(II).

**T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose¹, L. P. Oleksenko², T. G. Verbetskaya²,
A. M. Zryutina¹, A. V. Kameneva¹**

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

²Kiev Taras Shevchenko National University, Department of Physical Chemistry, Vladimirska St., 60, Kiev, 01601, Ukraine

**THE EFFECT OF WATER CAPACITY ON THE ACTIVITY
OF PD(II)-CU(II) CATALYST ANCHORED TO ACID-MODIFIED
CLINOPTILOLITE IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE
CARBON MONOXIDE OXIDATION**

Summary

The maximum activity of Pd(II)-Cu(II) catalyst anchored to acid modified clinoptilolite in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen has been found at the water content in the range from 3.3 to 4.2 mmol/g.

Key words: carbon monoxide, oxidation, catalyst, clinoptilolite, supported palladium(II) and copper(II).

УДК 547:615

А. М. Демченко¹, О. С. Смольський¹, В. В. Суховєєв²¹Чернігівський національний педагогічний університет імені Т. Г. Шевченка,
Вул. Гетьмана Полуботка, 53, кафедра хімії, 114013, м. Чернігів, Україна²Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Вул. Кропив'янського, 2, кафедра хімії,
16602, м. Ніжин, Чернігівська обл., Україна

СИНТЕЗ ТА АНТИРАДИКАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ N,N'-ДИФЕНІЛ-N-(3,4-ДИГІДРО-2Н-5-ПІРОЛІЛ)СЕЧОВИНИ

У роботі розглянуто синтез та антирадикальну дію нових похідних N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2Н-5-піроліл)сечовини, яка досліджена *in vitro* на основі ефекту поглинання радикалів нітроген(II) оксиду. Встановлено, що залежно від концентрації досліджуваних речовин та природи замісника R в ароматичному кільці, вони виявляють про-, або антиоксидантну дію.

Одержані сполуки можуть бути використані як вихідні речовини при розробці ліків, що діють в умовах оксидативного стресу.

Ключові слова: нітроген(II) оксид; оксидативний стрес; похідні N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2Н-5-піроліл)сечовини; антиоксидант; прооксидант.

Вступ

На сьогодні великий інтерес представляє анти-, прооксидантна терапія ряду захворювань. Цілком можливо, що терапевтичний ефект обумовлений не лише фармакологічною дією цих препаратів, але й, у ряді випадків, їх прооксидантною активністю (ПОА). Так, традиційно при лікуванні багатьох патологічних станів використовуються відомі антиоксиданти — аскорбінова кислота, кверцетин, дегідрокверцетин, цистеїн та ін. [1–3]. Проте, в деяких випадках, необхідно посилення реакцій вільнорадикального окиснення або підвищена продукція певної реакційної молекули. Це може призводити до накопичення в конкретних тканинах пероксиду водню, що широко застосовується у лікуванні грибкових інфекцій [4].

Іншим напрямком посилення вільнорадикальних процесів може бути збільшення вмісту реакційноздатної молекули нітроген(II) оксиду — NO, який є універсальним регулятором метаболічних процесів у клітинах тварин та людини [3]. Тому стає все більш очевидним необхідність пошуку природних і синтезу нових потенційних регуляторів процесів генерації та шляхів перетворення NO в організмі. Подібні біологічно активні речовини в подальшому можна використовувати для корекції метаболічних порушень, пов'язаних з нестачею в організмі NO•.

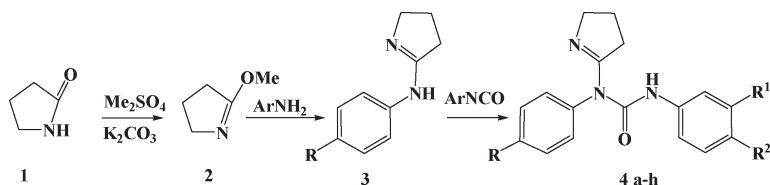
Отже, пошук нових прооксидантів, які б збільшували вміст NO• та його похідних в живих організмах є актуальним завданням. Перспективними сполуками такого типу можуть бути похідні піролілсечовини, як

потенційні джерела NO. Це пов'язано із широким застосуванням похідних сечовини — тіокарбаматів в якості протигрибкових препаратів (толнафат) [4] або як фунгіцидні пестициди (пенцикурон) [5].

Метою зазначеної роботи був синтез нових похідних N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2Н-5-піроліл)сечовини (**4a-h**) та вивчення їх впливу на систему неферментативного утворення NO в дослідях *in vitro* за умов штучного окисного стресу.

Матеріали і методи досліджень

Як об'єкт дослідження нами були обрані похідні N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2Н-5-піроліл)сечовини (**4a-h**) в якості нових антирадикальних речовин, що одержані за схемою:



де $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2$: H (**4a**); R : OCH_3 ; $\text{R}^1=\text{R}^2$: H (**4b**); R : OCH_3 ; R^1 : H, R^2 : Cl (**4c**); R : OCH_3 ; R^1 : Cl, R^2 : H (**4d**); R : OCH_3 ; $\text{R}^1=\text{R}^2$: Cl (**4e**); R : OCHF_2 ; $\text{R}^1=\text{R}^2$: H (**4f**); R : OCHF_2 ; R^1 : H, R^2 : Cl (**4g**); R : OCH_2CH_3 , $\text{R}^1=\text{R}^2$: H (**4h**).

Алкилуванням піролідону-2 (**1**) диметилсульфатом у сухому бензені з наступною обробкою реакційної суміші поташем за методикою [6] здійснено синтез 2-метокси-4,5-дигідро-3Н-піролу (**2**). Амінуванням останнього одержані аміни (**3**) за методикою [7], які при взаємодії з ароматичними ізоціанатами утворюють похідні N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2Н-5-піроліл)сечовини (**4a-h**).

Склад і хімічну будову сполук (**4a-h**) доведено даними елементного аналізу (табл. 1) та методом ЯМР ^1H спектроскопії (табл. 2).

Таблиця 1

Структурні та фізико-хімічні особливості синтезованих речовин

Сполука	R	T _{топл.} , °C	Вихід, %	Емпірична формула	Знайдено, %		Виразовано, %	
					N	Cl	N	Cl
4a	$\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2$: H	114–5	89	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$	14,7		15,0	
4b	R : OCH_3 ; $\text{R}^1=\text{R}^2$: H	188–9	81	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	13,5		13,6	
4c	R : OCH_3 ; R^1 : H, R^2 : Cl	127–8	90	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$	12,0	10,1	12,2	10,3
4d	R : OCH_3 ; R^1 : Cl, R^2 : H	101–2	65	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$	12,3	10,2	12,2	10,3
4e	R : OCH_3 ; $\text{R}^1=\text{R}^2$: Cl	106–7	78	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	11,3	18,5	11,1	18,8
4f	R : OCHF_2 ; $\text{R}^1=\text{R}^2$: H	110–1	82	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2$	12,1		12,2	
4g	R : OCHF_2 ; R^1 : H, R^2 : Cl	124–5	84	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClF}_2\text{N}_3\text{O}_2$	11,0		11,1	
4h	R : OCH_2CH_3 , $\text{R}^1=\text{R}^2$: H	108–9	77	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$	12,7		13,0	

Таблиця 2

Дані ЯМР ^1H спектроскопії синтезованих сполук

Сполука	Хімічні зсуви, δ , м.д. (ДМСО- d_6)
4a	1.90 (м, 2H, CH_2), 2.69 (т, 2H, CH_2), 3.85 (м, 2H, CH_2), 7.02 — 7.50 (м, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 12.2 (с, 1H, NH).
4b	1.89 (м, 2H, CH_2), 2.70 (т, 2H, CH_2), 3.75 (с, 3H, OCH_3), 3.81 (м, 2H, CH_2), 6.92 та 6.98 (д-д, 4H, C_6H_4 , $J=9.0$ Гц), 7.02 — 7.50 (м, 5H, C_6H_5), 12.4 (с, 1H, NH).
4c	1.92 (м, 2H, CH_2), 2.71 (т, 2H, CH_2), 3.79 (с, 3H, OCH_3), 3.89 (м, 2H, CH_2), 6.83 та 6.87 (д-д, 4H, C_6H_4), 6.98 — 7.68 (м, 4H, C_6H_4), 12.3 (с, 1H, NH).
4d	1.89 (м, 2H, CH_2), 2.71 (т, 2H, CH_2), 3.78 (с, 3H, OCH_3), 3.80 (м, 2H, CH_2), 6.86 та 6.89 (д-д, 4H, C_6H_4), 7.31 — 7.82 (м, 3H, C_6H_3), 12.4 (с, 1H, NH).
4e	1.89 (м, 2H, CH_2), 2.71 (т, 2H, CH_2), 3.78 (с, 3H, OCH_3), 3.80 (м, 2H, CH_2), 6.86 та 6.89 (д-д, 4H, C_6H_4), 7.31 — 7.82 (м, 3H, C_6H_3), 12.4 (с, 1H, NH).
4f	1.91 (м, 2H, CH_2), 2.70 (т, 2H, CH_2), 3.83 (м, 2H, CH_2), 7.02 — 7.50 (м, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$), 7.19 (т, 1H, OCHF_2 , $J=74.1$ Гц), 12.2 (с, 1H, NH).
4g	1.91 (м, 2H, CH_2), 2.71 (т, 2H, CH_2), 3.83 (м, 2H, CH_2), 7.09 та 7.18 (д-д, 4H, C_6H_4 , $J=9.0$ Гц), 7.19 (т, 1H, OCHF_2 , $J=74.4$ Гц), 7.36 та 7.53 (д-д, 4H, C_6H_4 , $J=9.0$ Гц), 12.3 (с, 1H, NH).
4h	1.33 (т, 3H, CH_3), 1.88 (м, 2H, CH_2), 2.70 (т, 2H, CH_2), 3.81 (м, 2H, CH_2), 4.00 (кв, 2H, OCH_2), 6.90 та 6.96 (д-д, 4H, C_6H_4 , $J=9.0$ Гц), 7.01 — 7.50 (м, 5H, C_6H_5), 12.4 (с, 1H, NH).

Експериментальна хімічна частина

Спектри ЯМР ^1H синтезованих сполук записані на приладі Bruker-300, робоча частота — 300 МГц, розчинник — ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт — ТМС.

N-Арил-N-(4,5-дигідро-3H-пірол-2-іл)-N 1 -арилсечовини (4a-h).

До розчину 0,01 моль амідину (3) в 50 мл сухого ацетону при перемішуванні приливали по краплям розчин 0,011 моль відповідного арилізоціанату в 20 мл ацетону. Реакційну суміш спочатку перемішували 8 год. за кімнатної температури, а потім залишали на ніч. Після цього розчинник відігнали при пониженому тиску, сухий залишок очищували кристалізацією з етанолу.

Синтезовані сполуки (4a-h) є кристалічними речовинами білого кольору, що розчинні у ДМФА та етанолі.

Експериментальна фармакологічна частина

Дослідження антирадикальної активності (АРА) речовин *in vitro* проводились за концентрацій їх від 10^{-2} до 10^{-8} мг/мл.

АРА та ПОА сполук оцінювали за ступенем інгібування активних форм NO *in vitro* за методом [8]. Метод заснований на здатності натрій нітропрусиду до автоокиснення за дії світла з утворенням NO [9].

Індукцію NO викликали дією на проби з натрій нітропрусидом світла з люмінесцентного джерела потужністю 40 Вт. Опромінення проводили протягом 60 хв. при 20 °С. Інкубаційна суміш містила 0,001 % розчин натрій нітропрусиду, 0,01 % розчин аскорбінової кислоти та досліджувані речовини з кінцевим титром 10^{-2} , 10^{-4} та 10^{-6} мг/мл. В якості розчинника використовували х.ч. ДМСО. Ефективність гальмування утворення активних форм NO реєстрували спектрофотометрично за ступенем інгібування окиснення аскорбінової кислоти при 265 нм. Антирадикальну активність виражали у відсотках інгібування окиснення аскорбату.

Математичну обробку отриманих даних проводили методами варіаційної статистики з використанням t-критерію Стьюдента [10].

Результати дослідження. Встановлено, що більшість досліджуваних сполук проявляє, як правило, прооксидантну активність (див. рис.). При цьому вірогідну ПОА в усіх трьох досліджуваних концентраціях проявляють сполуки 4a, 4c, 4d, 4e, 4f, 4g.

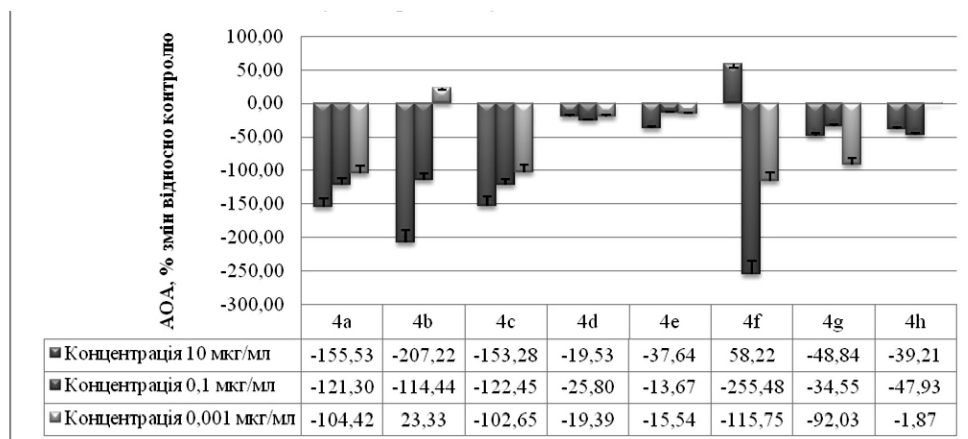
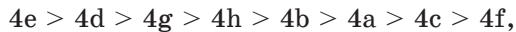


Рис. Прооксидантна активність похідних N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2H-5-піроліл)сечовини за умов фотоіндукції NO *in vitro*

Відповідно до наведеного рисунку найбільші значення ПОА характерні для сполук (4a) та (4c). У сполуки (4f) зменшення концентрації призводить до різкої зміни активності — від антиоксидантної до прооксидантної, тоді як у сполуки (4b), навпаки, найменше значення концентрації (10^{-6} мг/мл) характеризує її як антиоксидант, а концентрації 10^{-2} та 10^{-6} мг/мл — як прооксидант.

За збільшенням прооксидантної активності в концентрації 0,1 мкг/мл досліджувані сполуки можна розмістити в наступний ряд:



тоді як для концентрації 10 мкг/мл — у такий:



Отже, прооксидантна активність залежить як від концентрації речовини, так і електронної та стеричної природи замісників R в ароматичному кільці. Наприклад, сполука (4a), у якій замісником є H, виявляє високу прооксидантну дію, яка зменшується симбатно зміні концентрації. Наявність хлору в мета- (4d) та пара-положеннях (4e), або заміна замісника OCH_3 на OCHF_2 (4g) призводить до суттєвого зменшення прооксидантної активності. Так, на відміну від сполук (4e) та (4d), що містять атоми хлору в ароматичному кільці, речовина в концентрації 10 мг/мл підвищує прооксидантну в 1,7–1,9 рази. Заміна замісника OCH_3 у сполуки (4b) на OCHF_2 (4f) приводить до появи значної антиоксидантної дії (58,22 %).

Таким чином, на антирадикальну активність досліджуваних сполук впливають стеричні та електронні властивості замісників у бензенових ядрах та концентрація речовин.

Висновки

1. Синтезовані нові похідні N,N'-дифеніл-N-(3,4-дигідро-2H-5-піроліл)сечовини та досліджені їх фізико-хімічні, спектральні та антирадикальні властивості.
2. Показано, що на антирадикальну ефективність сполук впливає природа замісників в ароматичному кільці та концентрація речовини.
3. Отримані дані дозволяють рекомендувати сполуки (4a-c) як типові прооксиданти для подальших скрінінгових досліджень з метою створення нових ліків, що діють в умовах оксидативного стресу.

Література

1. Кравців Р. Й. Глутатіон, сульфгідрильні групи і малоновий діальдегід за корекції мікроелементного живлення відгодівельних бугайців / Р. Й. Кравців, М. З. Паска // Науковий вісник Львівської національної академії ветеринарної медицини ім. С. Ж. Гжицького. — Львів, 2003. — Т.5, №3, Ч.2. — С. 64–70.
2. Fidelis I. Achuba Effect of Vitamins C and E Intake on Blood Lipid Concentration, Lipid Peroxidation, Superoxide Dismutase and Catalase Activities in Rabbit Fed Petroleum Contaminated Diet / I. Fidelis // Pakistan Journal of Nutrition. — 2005. — Vol.4, №5. — P. 330 — 335.
3. Oxidative stress, endothelial function and angiogenesis induced by cell therapy and gene therapy / Higashi Y., Nishioka K., Umemura T. [et al.] // Curr. Pharm. Biotechnol. — 2006. — 7. — P. 109–116.
4. Бурбелло А. Т. Современные лекарственные средства: клинико-фарм. справ. практ врача / А. Т. Бурбелло, А. В. Шабров, П. П. Денисенко. — СПб.: Изд. дом «Нева», 2003. — 863 с.
5. Greval P. S. Neonicotinoid insecticides after diapause behavior and survival of overwintering white grubs / P. S. Greval, K. T. Power // Pest. Manag. Sci. — 2001. — V. 57. — P. 852–857.
6. Граник В. Г. Ацетали лактамов. VII. Исследование алкилирования N-метиллактамов и лактимных эфиров диметилсульфатом / В. Г. Граник, А. М. Жидкова, Н. С. Курятов [и др.] // ХГС. — 1973. — № 11. — С. 1532–1535.

7. Javorsky R. Synthesis and pesticidal activity of the substituted 3-(1-aza-1-cycloalken-2-yl)-3-phenyl-1-methylureas / R. Javorsky, Z. Vesela, S. Truchlik // Chem. Zvesti. — 1978. — 32. N2 — P. 223–231.
8. Методи оцінки антиоксидантної активності речовин при ініціюванні вільно-радикальних процесів у дослідах *in vitro*. Метод. реком. — Київ: ДФЦ МОЗ України, 2002. — 26 с.
9. Губен — Вейль // Методы органической химии. — 2-е изд., стер. — М.: Химия, 1967. — Т. 2. Методы анализа. — 1032 с.
10. Лакин Г. В. Биометрия / Г. В. Лакин. — М.: Высш. шк., 1990. — 351 с.

А. М. Демченко¹, О. С. Смольский¹, В. В. Суховеев²

¹Черниговский национальный педагогический университет
имени Т. Г. Шевченко

Ул. Гетьмана Полуботка, 53, кафедра химии, 14013, г. Чернигов, Украина

²Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя

Ул. Крапивянская, 2, кафедра химии,

16602, г. Нежин, Черниговская обл., Украина

СИНТЕЗ И АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ N,N'-ДИФЕНИЛ-N-(3,4-ДИГИДРО-2Н-5-ПИРРОЛИЛ)МОЧЕВИНЫ

Резюме

Синтезированы новые производные N,N'-дифенил-N-(3,4-дигидро-2Н-5-пирролил)мочевины, которые исследованы *in vitro* на антирадикальную активность. Установлено, что в зависимости от концентрации исследуемых веществ и природы заместителя R в ароматическом кольце, они обнаруживают про- или антиоксидантную активность. Полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных веществ при разработке лекарств, которые действуют в условиях оксидативного стресса.

Ключевые слова: оксид азота (II); оксидативный стресс; производные N,N'-дифенил-N-(3,4-дигидро-2Н-5-пирролил)мочевины; антиоксидант; прооксидант.

A. M. Demchenko¹, O. S. Smolskyi¹, V. V. Sukhoveyev²

¹Department of Chemistry Chernihiv National Pedagogical Shevchenko University
Getman Polubotka str., 53, Chernihiv 14013, Ukraine

²Department of Chemistry Nizhyn Gogol State University

Kropyvnyanskoho str. 2, Nizhyn, Chernihiv rgn., 16602, Ukraine

SYNTHESIS AND ANTIRADYKAL PROPERTIES OF DERIVATIVES OF N, N'-DIPHENYL-N-(3,4-DIHYDRO-2H-5-PYRROLE) CARBAMIDE

Summary

Synthesis of new derivatives of N, N'-diphenyl-N-(3,4-dihydro-2H-5-pyrrolyl) carbamide, which were studied *in vitro* on antiradical effect. It was established that depending on the concentration of test substances and the nature of the substituent R in the aromatic ring they show pro- or antioxidant activity. The resulting compounds may be used as starting materials for the development of drugs that act in the conditions of oxidative stress.

Key words: nitric oxide (II); oxidative stress; derivatives N, N'-diphenyl-N-(3,4-dihydro-2H-5-pyrrolyl) carbamide; antioxidant; prooxidant.

УДК 535.372:541.49:546.668

Е. Н. Фадеев¹, О. В. Снурникова², А. П. Лукьяненко²,
Е. А. Алексеева², Н. В. Русакова²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина
E-mail: lantachem@ukr.net

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАЛИКС[4]АРЕНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛЬНЫМИ, ФТАЛИМИДНЫМИ И АМИНОЭТОКСИ-ГРУППАМИ, И ИХ ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

Получены производные *n*-трет-бутилкаликс[4]арена, модифицированного карбокси-, фталимидными и аминоксигма-этоксигма-группами по нижнему ободу, а также их комплексы с лантанидами (иттербием и лютецием). Проанализированы спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений.

Ключевые слова: каликс[4]арены, иттербий, лютеций, люминесценция.

Каликс[4]арены — класс макроциклических соединений, состоящих из четырех фенольных фрагментов, связанных в *о,о'*-положениях группами, которыми являются, чаще всего, метиленовые мостики. Изучение комплексных соединений лантанидов с ними — одно из перспективных направлений современной координационной и супрамолекулярной химии. Это обусловлено, во-первых, перспективами применения данных комплексов в таких областях, как материаловедение (люминесцентные покрытия, материалы для лазеров, оптико-волоконных линий передач), медицина (контрастные агенты), аналитическая и биоаналитическая химия, в частности, образование энзим-подобных систем и мембран (люминесцентные сенсоры и маркеры) [1, 2]. Во-вторых, известно, что, обладая комплексообразующими центрами и пространственно-организованной полостью, данные макроциклические соединения широко используются в качестве «строительных» блоков в полиядерных ансамблях [3], включающих различные по природе катионы и анионы.

Одним из наиболее доступных методов модификации каликс[4]аренов является замещение атома водорода фенольных групп нижнего обода заместителями, число и природу которых можно варьировать в зависимости от предполагаемых молекул «гостей». В литературе описаны методы синтеза и некоторые физико-химические свойства ди- и тетракарбоксиметоксипроизводных *n*-трет-бутилкаликс[4]арена, а также известно, что введение карбоксильных фрагментов по нижнему ободу способствует образованию более устойчивых лантанидсодержащих комплексов по сравнению с *n*-трет-бутилкаликс[4]ареном [4]. Модификация азотсодержащими группами открывает возможность получения серии рецепторов,

способных селективно связывать катионы металлов. При этом варьирование количества заместителей непосредственно по нижнему ободу макроцикла не только оказывает существенное влияние на кислотно-основные свойства лигандов, но и заметно отражается на их комплексообразующих способностях, как по отношению к катионам металлов, так и нейтральным молекулам. Учитывая изложенное, изучение свойств такого рода соединений является актуальным и перспективным.

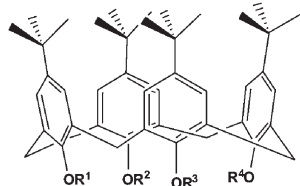


Рис. 1. Схематичные формулы производных *n*-трет-бутилкаликс[4]арена

L1H₃: R¹= -(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄; R²=R³=R⁴=-H
 L2H₂: R¹= R⁴= -(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄; R²=R³= -H
 L3H₃: R¹= -(CH₂)₂NH₂; R²=R³=R⁴= -H
 L4H₂: R¹=R⁴= -(CH₂)₂NH₂; R²=R³= -H
 L5H₄: R¹=R²= R³= -H; R⁴=-CH₂COOH
 L6H₄: R¹= R⁴= -CH₂COOH; R²= R³= -H
 L7H₄: R¹=R²= R³= -CH₂COOH; R⁴= -H
 L8H₄: R¹=R²= R³=R⁴= -CH₂COOH

Цель настоящей работы — синтез, идентификация и установление влияния строения производных *n*-трет-бутилкаликс[4]арена, последовательно замещенных по нижнему ободу карбоксильными, фталимидными и аминоэтоксигруппами на спектрально-люминесцентные характеристики данных соединений (рис. 1) и их комплексов с лантанидами.

Объекты и методы исследования

Синтез исходных лигандов и лантанидсодержащих комплексов

Возможность получения моно- и дифталимидпроизводных (L1H₃ и L2H₂) *n*-трет-бутилкаликс[4]арена с использованием в качестве алкилирующего агента β-бромэтилфталимида ранее не изучалась. В результате гидразинолиза фталимидпроизводных синтезированы соответствующие аминоэтоксигруппы (L3H₃, L4H₂) (схема 1).

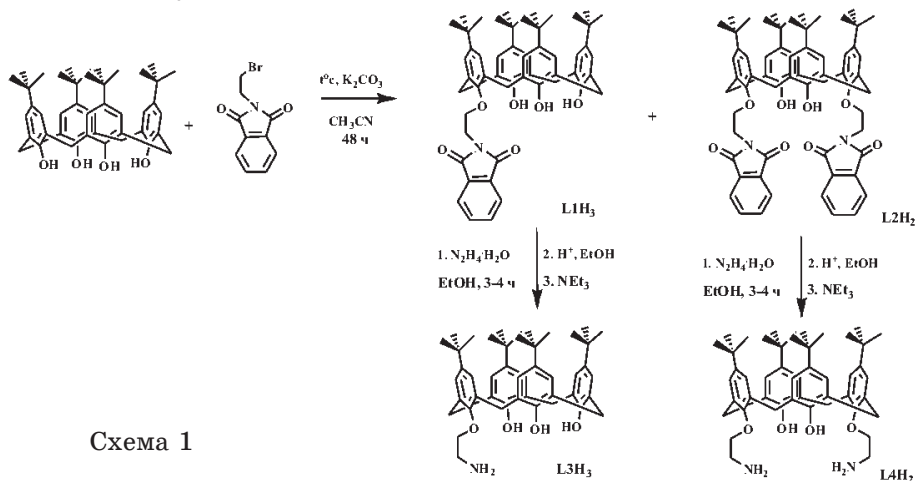


Схема 1

25-(изоиндолил-1,3-дион)этокси-25,26,27-тригидрокси-*n*-трет-бутил-каликс[4]арен (L1H₃) и 25,27-бис[(изоиндолил-1,3-дион)этокси]-26,28-дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L2H₂). Смесь *n*-трет-бутилкаликс[4]-арена (5 г, 6.7 ммоль), карбоната калия (1 г, 7.37 ммоль), β-бромэтилфталимида (3.74 г, 14.74 ммоль) кипятили в 200 мл ацетонитрила в течение 48 ч. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, фильтрат упаривали, сухой остаток растворяли в 150 мл хлороформа. Осадок непрореагировавшего исходного *n*-трет-бутилкаликс[4]арена удаляли фильтрацией, затем раствор промывали водой, 10%-ным раствором азотной кислоты, водой. Органическую фазу упаривали, сырой продукт, представляющий смесь моно- и дифталимидзамещенных производных, кипятили в изопропанол. Отделяли нерастворившуюся в спирте фракцию, содержащую монозамещенное соединение, которое очищали перекристаллизацией из бензола.

L1H₃: выход 28 %. Т_{пл.} 227–229 °С. Найдено для C₅₄H₆₃NO₆, %: С, 78.6; Н, 7.9; вычислено, %: С, 78.9; Н, 7.7. Масс-спектр FAB, m/z: 821 (M⁺, 95%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 1.15 с (9H, t-Bu), 1.18 с (18H, t-Bu), 1.19 с (9H, t-Bu), 3.34 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.7), 3.37 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.1), 4.09 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.4), 4.20 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.1), 4.38 с (4H, O(CH₂)₂N), 6.93 д (2H, ArH), 6.99 с (2H, ArH), 7.00 д (2H, ArH), 7.02 с (2H, ArH), 7.68–7.71 м (2H, H_{Phth}), 7.93–7.96 м (2H, H_{Phth}).

L2H₂: выход 7 %. Т_{пл.} 280–282 °С. Найдено для C₆₄H₇₀N₂O₈, %: С, 77.0; Н, 7.3; вычислено, %: С, 77.2; Н, 7.1. Масс-спектр FAB, m/z: 994 (M⁺, 100 %). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 0.88 с (18H, t-Bu), 1.27 с (18H, t-Bu), 3.27 д (4H, ArCH_{eq}Ar, J=13.4), 4.20 д (4H, ArCH_{ax}Ar, J=13.1), 4.25 т (4H, OCH₂), 4.44 т (4H, NCH₂), 6.71 с (4H, ArH), 7.00 с (4H, ArH), 7.67–7.70 м (4H, H_{Phth}), 7.90–7.93 м (4H, H_{Phth}).

25-аминоэтокси-26,27,28-тригидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L3H₃).

Раствор монофталимида (L1, 0.82 г, 1 ммоль) в 50 мл этанола доводили до кипения, добавляли 0.5 мл 60 % гидразингидрата и кипятили в течение 4–6 ч. После охлаждения выпавший промежуточный продукт отфильтровывали. Фильтрат упаривали на 2/3 объема и осаждали водой дополнительное количество промежуточного продукта. Осадки объединяли, промывали водой, растворяли в 25–30 мл этанола и добавляли 5–10 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную суспензию кипятили 3–4 ч, охлажденную смесь разбавляли водой и фильтровали. Полученный осадок растворяли в 150 мл хлороформа и отфильтровывали от нерастворившегося фталилгидразида. Маточный раствор промывали водой, упаривали до 100 мл, добавляли эквивалентное количество триэтиламина. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем промывали водой и упаривали досуха. Сырой продукт перекристаллизовывали из смеси метанол-вода 1:1.

L3H₃: выход 97 %. Т_{пл.} 195–197 °С. Найдено для C₄₆H₆₁NO₄, %: С, 79.9; Н, 8.6; вычислено, %: С, 79.7; Н, 8.9. Масс-спектр FAB, m/z: 691 (M⁺, 75%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 1.19 с (9H, t-Bu), 1.21 с (18H, t-Bu),

1.22 с (9H, t-Bu), 3.39 т (2H, NCH₂), 3.45 д (4H, ArCH₂Ar, J=13.7), 4.20 т (2H, OCH₂), 4.26 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.7), 4.35 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.1), 5.56 уш.с. (5H, NH₂+OH), 6.69 д (2H, ArH), 7.05 с (2H, ArH), 7.07 д (2H, ArH), 7.09 с (2H, ArH).

25,27-ди(аминоэтокси)-26,28-дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L4H₂).

Синтез проводили по аналогичной методике, используя в качестве исходного соединения дифталамид (L2H₂).

L4H₂: выход: 96 %. T_{пл.} 229–231 °С. Найдено для C₄₈H₆₆N₂O₄, %: С, 78.1; Н, 8.9; вычислено, %: С, 78.4; Н, 9.1. Масс-спектр FAB, m/z: 735 (M⁺, 80%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 1.10 с (18H, t-Bu), 1.24 с (18H, t-Bu), 3.20 с (4H, NH₂), 3.30 т (4H, NCH₂), 3.38 д (4H, ArCH_{eq}Ar, J=12.8), 4.07 т (4H, OCH₂), 4.31 д (4H, ArCH_{ax}Ar, J=12.8), 6.99 с (4H, ArH), 7.04 с (4H, ArH).

Синтез карбоксиметоксипроизводных *n*-трет-бутил-каликс[4]арена (L5H₄-L8H₄) проводили согласно методикам [5, 6]. Характеристики полученных соединений соответствуют представленным в литературе.

Комплексы иттербия и лютеция с L1H₃ — L4H₂ синтезировали по модифицированной методике [7]: к раствору гексагидрата хлорида лантанида, предварительно растворённого в безводном ацетонитриле, добавляли эквивалентное количество лиганда, растворенного в том же растворителе; смесь нагревали при температуре 50–60 °С при перемешивании в течение 3–4 часов. Полученные комплексы осаждали водой, растворяли в 20 мл хлороформа и промывали водой. После отгонки растворителя, продукт сушили при температуре 110–120 °С. Синтез комплексов с L5H₄ — L8H₄ проводили по аналогичной методике с добавлением триэтилортоформиата и использованием метанола в качестве растворителя.

Индивидуальность и строение полученных лигандов и комплексов были доказаны с помощью методов элементного анализа, ТСХ, масс-спектрометрии, ИК-, ПМР-, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии.

Элементный анализ по углероду и водороду проведен по методу Хельшера, контрольные сжигания проводили с помощью стандартного образца — N-метил-D-глюкамина. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим методом с индикатором арсеназо I.

Масс-спектры получены на масс-спектрометре 7070 EQ VG Analitikal (энергия пучка ксенона 6 эВ, *m*-нитробензиловый спирт в качестве матрицы). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol-UV-254, проявление осуществляли в парах йода или раствором нингидрина. Спектры ¹H ЯМР получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в CDCl₃ с внутренним стандартом TMS при температуре 25 °С.

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали при помощи спектрофотометров Specord UV/VIS и Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR, а в ИК-области (4000–400 см⁻¹) — на спектрофотометрах Specord IR-75 и Shimadzu FT-IR 8400S (в таблетках с KBr и в CHCl₃).

Спектры возбуждения люминесценции, молекулярной и 4f-люминесценции ионов Yb(III) в комплексах регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3–22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W), снабженном для измерений как при комнатной температуре, так и при 77 К (ФЭУ R928P для видимой области и охлаждаемое до 77 К фотосопротивление InGaAs для ИК-области).

Результаты и их обсуждение

Наличие определенного количества заместителей различной природы оказывает влияние практически на все физико-химические и спектральные свойства исследованных соединений. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии (табл. 1) позволяют заключить, что ионы лантанидов образуют с лигандами L1H₃–L8H₄ комплексы состава лантанид — лиганд = 1:1. При этом в состав комплексов с моно-, три- и тетразамещенными лигандами не входит анион взятой для синтеза соли (Cl[–]), тогда как в случае лигандов L2H₂ и L4H₂ образуются комплексные соединения, включающие противоион соли лантанида.

Таблица 1

Данные элементного анализа и масс-спектрометрических измерений комплексов лантанидов с каликс[4]аренами

Комплекс	m/z (FAB), (%)	Элементный анализ (рассчитано/найденно), %		
		C	H	Ln
[YbL1(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=2	1074[(M+H) ⁺]	64.8/64.3	6.2/6.5	16.1/15.7
[YbL2H ₂ Cl ₃ (MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=3	1397[(M+H) ⁺]	60.2/59.8	5.7/6.1	12.4/12.8
[YbL3(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	903[(M+H) ⁺]	63.8/63.9	6.8/7.2	19.1/19.4
[YbL4Cl(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	982[(M+H) ⁺]	61.1/61.4	6.9/6.6	17.6/17.2
[YbL5H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=3	972[M ⁺]	60.5/60.6	6.9/7.4	17.8/17.4
[YbL6H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=2	998 [M ⁺]	60.0/60.3	6.7/7.1	17.3/17.0
[YbL7H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1024[M ⁺]	59.8/59.3	6.2/6.4	16.9/17.3
[YbL8H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1082[M ⁺]	58.8/59.1	6.1/6.5	16.0/ 15.9
[LuL1(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=2	1076[(M+H) ⁺]	64.7/64.2	6.2/6.6	16.3/16.0
[LuL2H ₂ Cl ₃ (MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=3	1399[(M+H) ⁺]	60.1/59.6	5.7/6.1	12.5/13.0
[LuL3(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	905[(M+H) ⁺]	63.8/63.4	6.8/7.2	19.3/19.0
[LuL4Cl(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	984[(M+H) ⁺]	61.0/61.1	6.9/6.6	17.8/16.4
[LuL5H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=3	974[M ⁺]	46.7/46.4	6.1/5.7	11.9/12.3
[LuL6H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=2	1000[M ⁺]	59.9/59.4	6.6/6.8	16.0/15.8
[LuL7H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1026[M ⁺]	59.6/59.2	6.2/6.5	17.0/17.4
[LuL8H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1084[M ⁺]	58.7/58.4	6.0/6.4	16.1/16.6

В ИК-спектрах комплексов лантанидов с L1H₃, L3H₃–L8H₄ интенсивность полос поглощения валентных колебаний OH-групп в области 3100–3400 см^{–1} значительно снижается, что подтверждает замеще-

ние атомов водорода фенольных групп ионами лантанидов. Следует отметить, что в ИК-спектрах $L3H_3$ присутствует уширенная полоса при 3295 см^{-1} , которая не может быть однозначно отнесена к колебаниям $\nu(\text{O-H})$ либо $\nu(\text{N-H})$ связей. Полосы этих связей накладываются друг на друга, а значительное уширение свидетельствует о наличии водородных связей в молекуле макроцикла. Аналогичная полоса при 3371 см^{-1} наблюдается в ИК-спектре $L4H_2$, меньшее уширение которой свидетельствует о нарушении системы водородных связей за счет наличия двух аминоэтоксигрупп (рис. 2).

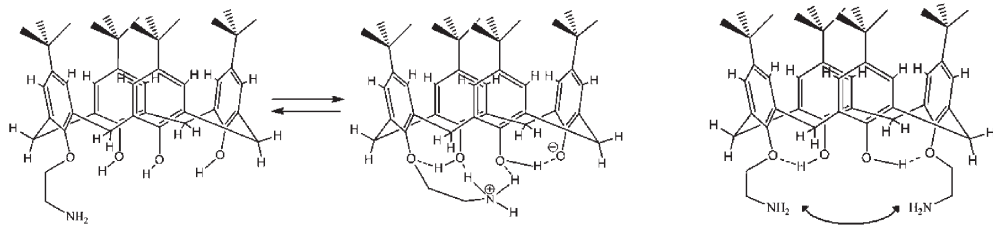


Рис. 2. Схематичное изображение водородных связей в молекулах $L3H_3$ и $L4H_2$

Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах всех комплексов с $L5H_4$ – $L8H_4$ интенсивных полос $\nu(\text{C=O})$ в области 1740 – 1750 см^{-1} , также как и полос поглощения деформационных колебаний OH- и COOH- групп в области «отпечатков пальцев» (730 – 780 , 800 – 830 , 880 – 910 , 1180 – 1250 см^{-1}), свидетельствует о связи их с ионом лантанида. На это указывает также появление полос в области 1595 – 1600 см^{-1} и 1440 – 1470 см^{-1} , относящихся $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$, соответственно. Необходимо отметить, что в отличие от $\text{Ln}L8H$, для комплексов $\text{Ln}L5H$ – $\text{Ln}L7H$ наблюдается также коротковолновый сдвиг полосы $\nu(\text{-CH}_2\text{-OAr})$ в области 1030 – 1050 см^{-1} на 20 – 50 см^{-1} по сравнению со спектрами лигандов, свидетельствующий об участии эфирных атомов кислорода в координации ионов металла.

Что касается лантанидсодержащих комплексов с $L2H_2$, то по результатам ИК-спектроскопических исследований способ координации лантанида точно определить не удалось. Однако несущественные изменения интенсивности и положения деформационных колебаний OH- групп позволяют предположить, что они не участвуют в координации металла.

Таким образом, лиганды $L1H_3$ – $L3H_3$ и $L5H_4$ – $L8H_4$ формируют координационный узел лантанида за счет замещения атомов водорода фенольных/карбоксильных групп, донорных атомов заместителей нижнего обода и соответствующего количества молекул растворителя с реализацией координационных чисел 7 – 9 .

Исследования методом ^1H ЯМР-спектроскопии позволяют устанавливать конформационные свойства каликсаренов в растворах по изменению химических сдвигов *трет*-бутильных групп, экваториальных и аксиальных протонов метиленовых мостиков и протонов ароматических колец. В ЯМР-спектрах моно- ($L1H_3$, $L3H_3$, $L5H_4$) и тризамещенных ($L7H_4$) лигандов, сиг-

налы протонов *трет*-бутильных групп проявляются в виде трех синглетов с интенсивностью 1:2:1, самый интенсивный из которых (18H) принадлежит протонам противоположных эквивалентных фенольных колец (рис. 3). В то же время спектры симметричных 1,3-дизамещенных производных (L2H_3 , L4H_3 , L6H_4) содержат по два синглета от протонов *трет*-бутильных групп равной интегральной интенсивности, а тетракарбоксикаликс[4]арена (L8H_4) — синглет с интенсивностью 36H . Полученные данные по интенсивности и положению протонов *трет*-бутильных групп наглядно демонстрируют влияние симметричного и/или асимметричного расположения заместителей нижнего обода на геометрию каликс[4]ареновой матрицы в целом.

О положении заместителей можно судить по виду и значению химических сдвигов сигналов протонов метиленовых мостиков, соединяющих фенольные кольца макроцикла. Они проявляются в спектрах несимметрично замещенных каликс[4]аренов (L1H_3 , L3H_3 , L5H_4 , L7H_4) в виде четырех дублетов с интенсивностью по 2H каждый и константами спин-спинового взаимодействия $12.8\text{--}13.7\text{ Гц}$ в зависимости от природы заместителей, а симметрично-замещенных (L2H_2 , L4H_2 , L6H_4 , L8H_4) — в виде двух дублетов с интенсивностью по 4H каждый. При этом сигналы протонов ароматических колец проявляются в виде пары дублетов интенсивностью по 2H и пары синглетов интенсивностью по 2H каждый в спектрах несимметричных или двух синглетов — в спектрах симметричных лигандов. Такой вид спектров характерен для конформации «конус» [8].

Необходимо отметить, что наличие уширенного синглета в спектре L3H_3 при $\delta=5.5\text{ м.д.}$ указывает на то, что в образовании внутримолекулярной водородной связи вовлечены протоны как гидроксильных, так и аминогруппы. В то время как сигналы протонов аминогрупп L4H_2 , не участвующие в образовании водородных связей, проявляются в виде синглета в области 3.2 м.д. В спектрах карбоксипроизводных $\text{L5H}_4\text{--L7H}_4$ уширенный сигнал протонов ОН-групп в области слабых полей ($9.0\text{--}10.4\text{ м.д.}$) свидетельствует об их участии в формировании водородных связей.

Таким образом, по данным ПМР-спектроскопии можно сделать вывод о том, что все лиганды $\text{L1H}_3\text{--L8H}_4$ стабилизированы в растворе в конформациях «конус»/«уплощенный конус»; 1,3-дизамещенные производные каликс[4]аренов обладают симметрией, приближенной к C_{2v} — более высокой по сравнению с моно- и тризамещенными (C_{1v}), а тетракарбоксикаликс[4]арен — симметрией C_{4v} , а моноамино- и карбоксипроизводные характеризуются наличием цикла внутримолекулярных водородных связей.

В ПМР-спектрах комплексов лигандов L1H_3 , $\text{L3H}_3\text{--L8H}_4$ с диамагнитным ионом лютеция отсутствуют сигналы протонов гидроксильных и карбоксильных групп, что указывает на замещение их на ион лантанида. Наблюдаемое уменьшение числа сигналов протонов *трет*-бутильных заместителей в спектрах комплексов LuL1 , LuL3 , LuL5H , LuL7H свидетельствует о некотором «выравнивании» структуры комплекса по сравнению с несимметричными лигандами. Образование комплексов на основе симметричных лигандов не изменяет количество и интенсивность сигналов протонов этих групп, что указывает на сохранение симметрии при комплексообразовании. Значитель-

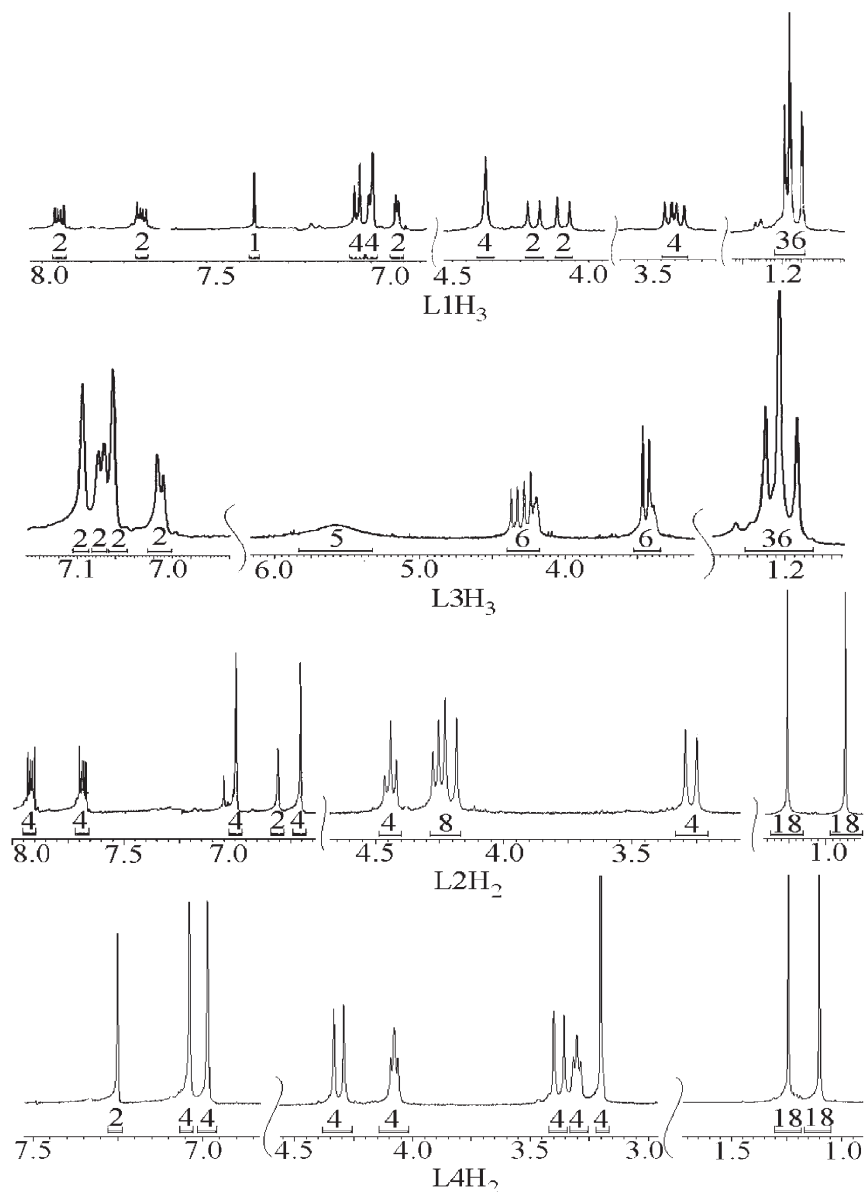


Рис. 3. ПМР-спектры amino- и фталимидпроизводных каликс[4]аренов

ные сдвиги сигналов протонов ароматических ядер ($\Delta\delta = +0.12$ — $+0.22$ м.д.) и CH_2CO -групп ($\Delta\delta = +0.08$ — $+0.14$ м.д.) по сравнению с сигналами протонов в спектрах лигандов L3H_3 , L4H_2 , L5H_4 – L7H_4 объясняются участием эфирных атомов кислорода в координации металла в этих комплексах.

В спектрах поглощения всех исследованных каликс[4]аренов (табл. 2) присутствуют две характерные для данных соединений полосы в области

260–290 нм (34500–38500 см⁻¹; lg ε=3.5–4.1), которые соответствуют π→π*-переходам ароматических фрагментов.

Таблица 2

**Спектрально-люминесцентные характеристики каликс[4]аренов
L1H₃–L8H₄ и их лютецийсодержащих комплексов**

Соединение/ растворитель	λ_1 / λ_{II} , нм (lg $\epsilon_I / \epsilon_{II}$)	λ_{III} , нм (lg ϵ_{III})	$\lambda_{фл}$, нм	$\tau_{фл}$, нс	$\lambda_{фосф}$, нм
L1H₃ CH ₃ CN ДМФА	269/275 (4.1/пл.)	-	399	6.7	434
	271/278 (3.9/4.0)	-	405	3.3/10.5	437
LuL1 /CH ₃ CN	273/281 (3.7/4.0)	316 (3.1)	395	3.2	442
L2H₂ CH ₃ CN ДМФА	271/278 (4.1/4.0)	-	400	3.3	433
	273/280 (4.0/4.1)	-	402	-	432
LuL2H₂Cl₃ CH ₃ CN	270/278 (3.6/3.7)	-	392	-	433
L3H₃ CH ₃ CN ДМФА	274/283 (3.8/3.9)	-	397	8.7	440
	276/295 (3.9/3.5)	-	407	3.4/17.3	442
LuL3 /CH ₃ CN	278/297 (3.7/3.7)	320 (2.9)	398	4.5	448
L4H₂ CH ₃ CN ДМФА	273/280 (3.7/пл.)	-	393	8.4	423
	270/276 (3.8/3.8)	-	404	4.0/14.2	423
LuL4Cl /CH ₃ CN	275/285 (3.5/3.6)	324 (3.3)	390	4.6	440
L5H₄ ДО ДМФА	274/283 (3.8/3.9)	-	402	9.2	420
	280/286 (3.9/ пл.)	-	410	9.6	429
LuL5H /ДО	283/290 (3.7/ пл.)	307 (2.8)	392	6.6	410
L6H₄ ДО ДМФА	268/280 (3.8/3.9)	-	395	6.4	406
	288/296 (3.9/пл.)	-	411	4.2/15.3	422
LuL6H /ДО	273/286 (3.6/ пл.)	312 (3.0)	381	6.0	410
L7H₄ ДО ДМФА	264/270 (3.7/3.7)	-	399	15.4	412
	278/285 (пл./ 3.7)	-	405	3.4/13.5	436
LuL7H /ДО	278/284 (3.5/3.5)	320 (2.9)	406	8.9	452
L8H₄ ДО ДМФА	260/267 (3.7/3.8)	-	392	5.7	424
	279 (3.7)	-	409	4.8/18	439
LuL8H /ДО	277(3.9)	328 (3.2)	411	9.8	445

Полосы поглощения фталимидных фрагментов $L1H_3$ и $L2H_2$ накладываются на полосы фенольных колец, что приводит к увеличению молярных коэффициентов поглощения по сравнению с аминоэтоксипроизводными.

В спектрах поглощения растворов карбоксизамещенных лигандов $L5H_4 - L8H_4$ при увеличении числа $COOH$ -заместителей наблюдаются гипсохромные сдвиги полос поглощения, хотя молярные коэффициенты экстинкции, а, следовательно, и соотношение интенсивностей полос остается постоянным. Данные изменения в спектрах поглощения в ряду карбоксипроизводных, очевидно, могут быть связаны со структурными изменениями в цепи внутримолекулярных водородных связей, которые формируют заместители нижнего обода [9].

Значительное различие спектров поглощения $L1H_3 - L8H_4$ в среде диметилформамида, ацетонитрила и диоксана можно отнести к взаимодействию молекул лигандов с молекулами растворителей. Так, в спектре $L3H_3$ в ДМФА вместо двух близко расположенных максимумов наблюдается один при 276 нм и появляется «плечо» ($\lambda_{\text{макс.}} = 295$ нм, $\lg \epsilon = 3.48$), свидетельствующее об ионизации гидроксильных групп. В соответствии с [10] можно предположить, что молекулы этого соединения находятся в виде цвиттер-ионов. Данные изменения аналогичны происходящим при комплексообразовании с ионами металлов, поскольку в обоих случаях образуются феноксид-анионы.

Образование лантанидсодержащих комплексов с $L1H_3$, $L3H_3 - L8H_4$ приводит к батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения на 22–48 нм и уменьшению их интенсивности в среднем на 10 % (табл. 2). Появление широкого «плеча» в области 305–330 нм в спектрах комплексов и одинаковый характер их для ионов $Yb(III)$ и $Lu(III)$ указывает на участие фенольных OH -групп в комплексообразовании и идентичном способе координации ионов лантанидов.

Спектры возбуждения молекулярной люминесценции $L1H_3 - L8H_4$ по форме идентичны спектрам поглощения, но смещены батохромно на 25–50 нм. В спектрах возбуждения $L1H_3$ и $L2H_2$ максимумы при 320 и 360 нм принадлежат каликс[4]ареновой матрице, так как фталимид при длине волны возбуждения 360 нм не флуоресцирует.

При возбуждении в области 300–320 нм растворы всех лигандов проявляют флуоресценцию в виде широкой полосы $\lambda_{\text{фл.}} = 390 - 420$ нм ($23810 - 25640$ cm^{-1}), которая соответствует переходу с нижнего возбужденного на основной уровень (табл. 2). При замораживании до 77 К растворов в области 410–460 нм ($21740 - 24390$ cm^{-1}) была зарегистрирована фосфоресценция всех производных каликс[4]аренов. Таким образом, эмиссия при комнатной температуре является флуоресценцией с очень малым вкладом фосфоресценции.

Изменения, свидетельствующие о координации лигандов с молекулами растворителя, в частности, ДМФА, наблюдаются не только в спектрах поглощения, но и в спектрах молекулярной флуоресценции каликс[4]аренов: сдвиг в длинноволновую область составляет 5–15 нм для разных лигандов.

Подтверждением этого также являются биэкспоненциальные зависимости времени затухания флуоресценции, наблюдаемые для данных лигандов в координирующем растворителе, в то время как для аналогичных растворов в 1,4-диоксане или ацетонитриле получены моноэкспоненциальные зависимости.

Известно, что эффективность 4f-люминесценции комплексов лантанидов находится в определенной зависимости от расположения наиболее низких триплетных состояний макроциклического лиганда. Энергия наиболее низкого возбужденного уровня в комплексах с лютецием уменьшается в ряду лигандов $L8H_4 - L4H_2 - L6H_4 - L3H_3 - L7H_4 - L1H_3 - L2H_2 - L5H_4$ с 25510 до 24880 см^{-1} и наглядно демонстрирует, что люминесценция в результате внутримолекулярного переноса энергии от органической части комплекса к ионам Yb(III) (10300 см^{-1}) возможна для всех лигандов.

В спектрах люминесценции комплексов иттербия фиксируется полоса, соответствующая единственному переходу в низкочастотной области спектра 960 — 1030 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 978 - 984$ нм), обусловленная переходом с подуровней возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на подуровни основного состояния $^2F_{7/2}$. Положения максимумов и структура спектров люминесценции совпадают практически для всех комплексов (рис. 4).

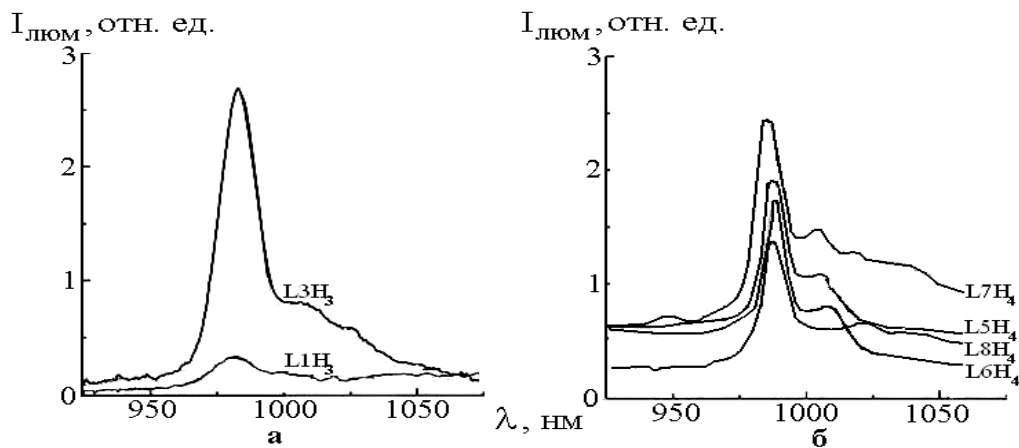


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов иттербия в комплексах с фталимид-, amino-(а) и карбоксипроизводными (б) каликс[4]арена (CH_3CN , 10^{-3} моль/л)

В табл. 3 приведены положения максимумов и значения квантовых выходов (ϕ) 4f-люминесценции растворов комплексов с изученными каликс[4]—аренами (ацетонитрил, 10^{-3} моль/л).

Как следует из табл. 3, наибольшее значение ϕ наблюдаются для комплексов ионов Yb(III) с лигандом $L7H_4$, функционализированным по нижнему ободу тремя COOH -группами, по которым, согласно вышеизложенным данным, и осуществляется координация лантанида. В отличие

от фталимидных и аминоксипроизводных лигандов последовательное замещение протонов фенольных групп карбоксиметоксильными, заметно влияет на интенсивность 4f-люминесценции сигнала иттербийсодержащих соединений: квантовый выход комплексов Yb(III) увеличивается в ряду: тетра- < ди- ~ моно- < трикарбоксикаликс[4]арен. Наблюдаемые изменения, возможно, связаны с уменьшением количества молекул растворителя (от трех до одного) во внутренней координационной сфере ионов лантанидов в данных комплексах.

Таблица 3

**Спектрально-люминесцентные характеристики
комплексов производных каликс[4]аренов с иттербием**

Комплекс	$\lambda_{\text{возб.}}, \text{ нм}$	$\lambda_{\text{люм.}}, \text{ нм}$	$\phi \cdot 10^3$
YbL1	318	979	0.9
YbL2H2Cl ₃	316	979	0.4
YbL3	320	983	1.9
YbL4Cl	322	984	1.6
YbL5H	300	982	3.7
YbL6H	330	982	3.2
YbL7H	321	978	4.0

Интересно отметить, что интенсивность 4f-люминесценции ионов иттербия в комплексах с аминоксипроизводными оказалась значительно выше по сравнению с фталимидзамещенными лигандами (рис. 4, а). Очевидно, причина заключается в том, что фенольные атомы кислорода каликс[4]арена и донорные атомы азота и кислорода фталимидных фрагментов конкурируют при образовании связи с ионами иттербия, т.е. фталимидные фрагменты фактически являются внутримолекулярными экстралигандами. Расстояние от иона иттербия до фенольных атомов кислорода при условии его координации с фталимидными фрагментами в комплексе с дифталимидзамещенным каликсареном, рассчитанное методом ММ⁺ в программе HYPERCHEM® 8.0 (вместо лантанид-иона в расчетах использовали изоструктурный ион кальция), составило 3.8–3.9 Å, а для диаминноксипроизводного — 2.2–2.4 Å. Вероятно, увеличение расстояния до каликс[4]—аренового хромофора, понижает эффективность переноса энергии возбуждения с последнего на ион иттербия.

Таким образом, проведены синтез и идентификация фталимидных и аминоксикаликс[4]аренов, а также комплексов их и карбоксизамещенных лигандов с лантанидами. Установлено влияние природы и числа азот- и карбоксисодержащих заместителей на спектральные характеристики каликс[4]аренов L1H₃–L8H₄. Определена координация ионов лантани-

дов в комплексах с лигандами $L1H_3$ – $L8H_4$. Впервые получены и проанализированы спектрально-люминесцентные характеристики комплексов. Установлено, что наиболее эффективная 4f-люминесценция ионов Yb(III) в ИК-области наблюдается для комплексов с карбоксикаликс[4]аренами $L5H_4$ – $L7H_4$, а в комплексах лантанидов с аминаликаликс[4]аренами $L3H_3$ и $L4H_2$ наблюдаются более высокие 4f-люминесцентные характеристики по сравнению с фталимидпроизводными $L1H_3$ и $L2H_2$.

Литература

1. Ramirez F., de M. Charbonniere L., Muller G. et al. A p-tert-butylcalix[4]arene functionalised at its lower rim with ether-amide pendant arms acts as an inorganic–organic receptor: structural and photophysical properties of its lanthanide complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 2001. — № 21. — P. 3205–3213.
2. Liang Z., Liu Zh., Gao Y. Selective colorimetric chemosensor based on calixarene framework for lanthanide ions — Dy^{3+} and Er^{3+} // Tetrahedron Lett. — 2007. — Vol. 48, № 20. — P. 3587–3590.
3. Shinkai S. Calixarenes — the third generation of supramolecules // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49, № 40. — P. 8933–8968.
4. Rainer L. Calixarenes in analytical and separation chemistry // Fresenius J. Anal. Chem. — 2000. — № 367. — P. 103–128.
5. Алексеева О. О., Лук'яненко О. П., Шнейдер Н. В., Головенко М. Я. Синтез похідного *n*-трет-бутилкалікс[4]арену, що містить залишки ^{14}C -оцтової кислоти // Ukrainica Bioorganica Acta. — 2009. — № 1. — С. 28–31.
6. Arnaud-Neu F., Fanni S., Guerra L. et al. Cation complexation by chemically modified calixarenes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1995. — P. 113–119.
7. Sabbatini N., Guardigli M., Mecati A. et al. Encapsulation of lanthanide ions in calixarene receptors. A strongly luminescent terbium complex // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1990. — P. 878–879.
8. Gutsche C. D. Calixarenes. — 2nd ed. — RSC Publ., UK, 2008. — 276 p.
9. Arnaud-Neu F., Barrett G., Harris S. et al. Cation complexation by chemically modified calixarenes. 5. Protonation constants for calixarene carboxylates and stability constants of their alkali and alkaline-earth complexes // Inorg. Chem. — 1993. — Vol. 32, № 12. — P. 2644–2650.
10. Gutsche C. D., Nam K. C. Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes // J. Am. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110, № 18. — P. 6153–6162.

Є. М. Фадєєв¹, О. В. Снурнікова², О. П. Лук'яненко², О. О. Алексєєва²,
Н. В. Русакова²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ хімії
лантанідів,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СИНТЕЗ І СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛІКС[4]АРЕНІВ, МОДИФІКОВАНИХ КАРБОКСИЛЬНИМИ, ФТАЛІМІДНИМИ ТА АМІНОЕТОКСИ-ГРУПАМИ, ТА ЇХ ЛАНТАНІДВІСНИХ КОМПЛЕКСІВ

Резюме

Отримано похідні *n*-трет-бутилкалікс[4]арену, модифікованого карбоксильними, фталімідними та аміноетокси-групами за нижнім вінцем, а також їх комплексів з лантанідами (ітербієм та лютецієм). Проаналізовано спектрально-люмінесцентні властивості отриманих сполук.

Ключові слова: калікс[4]арени, ітербій, лютецій, люмінесценція.

Y. M. Fadeyev¹, O. V. Snurnikova², O. P. Lukyanenko², O. O. Alyeksyeyeva²,
N. V. Rusakova

¹Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences
of Ukraine,
Department of Chemistry of Lanthanides,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF CALIX[4]ARENES MODIFIED WITH CARBOXYLIC, PHTHALIMIDE AND AMINOETHOXY-GROUPS, AND THEIR LANTHANIDE- CONTAINING COMPLEXES

Summary

p-tert-Butylcalix[4]arene derivatives modified with carboxylic, phthalimide and aminoethoxy-groups on the lower rim as well as their lanthanide (ytterbium and lutetium) complexes were synthesized. Spectral-luminescent properties of obtained compounds were analyzed.

Key words: calix[4]arenes, ytterbium, lutetium, luminescence.

УДК 541.49:547-304.6

А. В. Пуля, И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II) И Ni(II) С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Изучено взаимодействие MX_2 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-$) с никотиноил- и изоникотиноилгидразонами пировиноградной кислоты (H_2Npv , H_2Irv) в метаноле. Разработаны методики и впервые синтезированы 8 новых координационных соединений: — с хлоридами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{NiCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), $[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), $[\text{CoCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV); — с ацетатами и нитратами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (V), $[\text{Ni}(\text{HIrv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (VI), $[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VII), $[\text{Co}(\text{HIrv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII). Комплексы охарактеризованы совокупностью методов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, СДО, измерения магнитной восприимчивости. Предложены схемы их строения. Установлено, что во всех комплексах реализуется одинаковая монодепротонированная кетонная форма HLpv с координацией через азометиновый атом азота и кислорода карбонильной и карбоксилатной групп, без участия пиридинового азота.

Ключевые слова: координация, комплексные соединения, пиридиноилгидразоны пировиноградной кислоты.

В последние годы значительно расширился перечень и разнообразие изучаемых в качестве лигандов гидразонных систем — оснований Шиффа не только с полифункциональными альдегидами, но и кетокислотами, проявляющими свойства кетонов и карбоновых кислот [1, 2].

В этом плане особый интерес представляют продукты конденсации двух биологически активных составляющих: гидразидов пиридинкарбоновых кислот с пировиноградной кислотой, которая является важнейшим промежуточным продуктом, связывающим превращения углеводов, белков и липидов [3].

В синтетическом аспекте интерес к таким лигандным системам обусловлен наличием в составе их молекул ряда нуклеофильных центров и функциональных групп, геометрия размещения которых и электронная конфигурация комплексообразователя влияют на формирование моно-, би- или полиядерных комплексов с различным способом координации лигандов.

Известно, что кобальт и никель относятся к жизненно важным металлам [4]. Их комплексы с пиридиноилгидразонами пировиноградной кислоты безусловно являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования для выявления возможностей применения в качестве лекарственных препаратов, проявляющих туберкулостатическую, противогрибковую, фунгицидную и другие активности.

Первостепенной становится задача разработки методик синтеза, определения состава, строения координационных соединений Co(II) и Ni(II) с рассматриваемыми гидразонами в зависимости от аниона (Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^-) исходной соли металла. Именно этому и посвящена настоящая работа, которая является первым этапом исследования в данном научном направлении.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов в работе использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда», гидразиды никотиновой и изоникотиновой кислот квалификации «хч», пировиноградную кислоту ($\rho = 1.267 \text{ г/мл}$) квалификации «чда» фирмы «Merck».

Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [5].

В выделенных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [6], хлора — меркурометрически [7], углерода, водорода, азота — на С-, Н-, N-анализаторе.

ИК-спектры поглощения ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr , записывали на спектрофотометре Specord 75 IR и Shimadzu FTIR-8400S.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дерииватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин .

Молярную электропроводность $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ растворов соединений (I–VIII) измеряли в ДМСО с помощью цифрового измерителя С. Л. Р. Е. 7–8, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [8].

Магнитную восприимчивость (I–VIII) измеряли методом Гуи. Калибровку проводили по $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Синтез лигандов и координационных соединений

Никотиноил- и изоникотиноилгидразоны пировиноградной кислоты (H_2Nrv , H_2Irv) получали реакцией конденсации [9] гидразидов никотиновой и изоникотиновой кислот с пировиноградной кислотой, затем идентифицировали по $t_{\text{пл}}$ (215°C , 222°C для β -, γ -пиридиноилгидразонов соответственно) и ИК спектам: 3420 см^{-1} — $\nu(\text{NH})$, 1767 см^{-1} — $\nu(\text{COOH})$, 1693 см^{-1} — $[\nu(\text{C=O})$, амид I], 1550 см^{-1} — $[\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$, амид II], 1600 см^{-1} — $\delta(\text{Py})$, 1269 см^{-1} — $[\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$, амид III].

К горячим взвесям H_2Nrv и H_2Irv в метаноле ($2 \cdot 10^{-3}$ моль (0.414 г) в 20 мл) прибавляли при перемешивании метанольные растворы кристаллогидратов солей $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в различных молярных соотношениях (2:1, 1:1, 1:2) соответственно. При этом в случае Ni(II) сразу наблюдалось образование окрашенных растворов, а в случае Co(II) — после кипячения реакционных смесей с обратным холодильником в течение $\sim 10\text{--}15 \text{ мин}$.

Для выделения продуктов взаимодействия NiCl_2 , CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с H_2Npv и H_2Irv кипячение продолжали до начала их кристаллизации, а затем оставляли на изотермическое испарение при комнатной температуре для полноты осаждения (практически полное обесцвечивание маточного раствора). В случае синтеза продуктов взаимодействия $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с H_2Npv и H_2Irv осадки выделяли высаливанием диэтиловым эфиром.

Все полученные продукты отделяли на фильтре Шотта, промывали метанолом (2×5 мл растворителя), сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Результаты и их обсуждение

Исследование взаимодействия хлоридов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ с никотиноил- и изоникотиноилгидразонами пировиноградной кислоты (H_2Npv , H_2Irv) в метаноле показало, что независимо от природы металла-комплексобразователя, положения пиридинового атома азота в гидразидном фрагменте молекулы гидразона, а также соотношения $\text{M}(\text{II})$:гидразон (H_2Lpv) в реакционной среде (2:1, 1:1, 1:2) происходит образование соединений (1–4) с мольным соотношением $\text{M}(\text{II})$: H_2Lpv : $\text{Cl} = 1$:1:1 (табл.1). При замене в исходных солях металлов хлоридного иона на ацетатный были получены соединения (5–8), а на нитратный — (9–12), не содержащие анион, с мольным соотношением $\text{M}(\text{II})$: $\text{H}_2\text{Lpv} = 1$:2 (табл. 1).

Следовательно, продукты 5, 9 и 6, 10 представляют собой одинаковые комплексы, а соединения 7, 11 и 8, 12, по-видимому, отличаются числом сольватирующих молекул растворителя. Поэтому дальнейшему исследованию были подвергнуты продукты 1–8. Они представляют собой мелкокристаллические вещества, хорошо растворимые при нагревании до 40 – 50°C в ДМСО, ДМФА и плохо — в спиртах, ацетонитриле, нитробензоле, хлороформе, уксусной кислоте.

По результатам измерения электропроводности ($1 \cdot 10^{-3}$ М) растворов продуктов (1–8) в ДМСО они являются неэлектролитами ($\lambda_{\text{ДМСО}} = 34,8; 35,1; 36,4; 36,8; 5,9; 7,1; 11,5; 14,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ для 1–8 соответственно) [8].

Анализ термогравиграмм соединений (1–8) показал, что характер их термолиза в целом однотипный (табл. 2). Так, термолиз (1–4) начинается эндоэффектом в интервале температур ~ 80 – 150°C при $t_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$.

Расчёты Δm (ТГ) (табл. 2) и результаты изотермического закаливания образцов при соответствующих температурах с последующим анализом твёрдых остатков показали, что при этом происходит удаление двух молей воды. Термолиз (5–8) начинается низкотемпературным эндоэффектом (60 – 80°C) удаления двух (5, 6) и одной (7, 8) сольватных молекул CH_3OH .

Дальнейший термораспад проходит однотипно ступенчато и сопровождается рядом экзоэффектов, обусловленных деструкцией и выгоранием органической части молекулы. Конечные продукты представляют собой оксиды металлов.

С учетом данных химического анализа и термогравиметрии синтезированных комплексам отвечают молекулярные формулы I–VIII, указанные в таблице 2.

Таблица 1

Данные элементного анализа и выход продуктов взаимодействия солей металлов с H_2Lpv (1–12)

№		Брутто формула	Содержание $\left(\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}\right)\%$					Выход, %
			C	H	N	Cl	M	
хлориды	1	$C_9H_{12}N_3O_5NiCl$	$\frac{31.9}{32.1}$	$\frac{3.3}{3.6}$	$\frac{12.0}{12.5}$	$\frac{11.0}{10.6}$	$\frac{16.9}{17.5}$	72.1
	2	$C_9H_{12}N_3O_5NiCl$	$\frac{32.0}{32.1}$	$\frac{3.8}{3.6}$	$\frac{12.3}{12.5}$	$\frac{10.2}{10.6}$	$\frac{17.3}{17.5}$	73.2
	3	$C_9H_{12}N_3O_5CoCl$	$\frac{31.8}{32.1}$	$\frac{3.2}{3.6}$	$\frac{12.6}{12.5}$	$\frac{10.7}{10.6}$	$\frac{16.3}{17.5}$	59.7
	4	$C_9H_{12}N_3O_5CoCl$	$\frac{31.7}{32.1}$	$\frac{3.0}{3.6}$	$\frac{12.3}{12.5}$	$\frac{10.4}{10.6}$	$\frac{16.0}{17.5}$	58.8
ацетаты	5	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.7}{44.9}$	$\frac{4.7}{4.5}$	$\frac{15.5}{15.7}$		$\frac{12.1}{11.0}$	66.5
	6	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.5}{44.9}$	$\frac{4.3}{4.5}$	$\frac{15.6}{15.7}$		$\frac{10.14}{11.0}$	59.7
	7	$C_{19}H_{20}N_6O_7Co$	$\frac{45.0}{45.3}$	$\frac{3.8}{4.0}$	$\frac{16.6}{16.7}$		$\frac{9.8}{11.0}$	58.8
	8	$C_{19}H_{20}N_6O_7Co$	$\frac{45.1}{45.3}$	$\frac{3.7}{4.0}$	$\frac{16.8}{16.7}$		$\frac{10.6}{11.0}$	69.0
нитраты	9	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.3}{44.9}$	$\frac{4.4}{4.5}$	$\frac{15.4}{15.7}$		$\frac{9.6}{11.0}$	51.7
	10	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.4}{44.9}$	$\frac{4.3}{4.5}$	$\frac{16.2}{15.7}$		$\frac{12.3}{11.0}$	64.2
	11	$C_{22}H_{32}N_6O_{10}Co$	$\frac{43.7}{44.0}$	$\frac{5.5}{5.3}$	$\frac{13.8}{14.0}$		$\frac{9.3}{9.8}$	57.2
	12	$C_{22}H_{32}N_6O_{10}Co$	$\frac{43.8}{44.0}$	$\frac{5.6}{5.3}$	$\frac{13.7}{14.0}$		$\frac{9.7}{9.8}$	52.5

Таблица 2

**Термические превращения
синтезированных соединений**

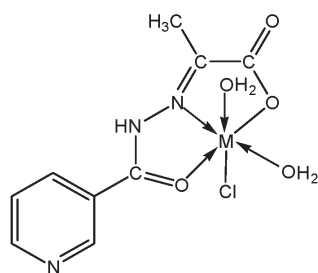
№	Соединение	Температурный интервал $\Delta T(t_{\max}, ^\circ\text{C}) \uparrow \downarrow$	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}, \%$
I	$[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ (I)}$	80–150 (100) ↓ 150–500 (340) ↑ 500–750 (700) ↑	11.3 27.4 37.3	-2H ₂ O (10.7)
II	$[\text{NiCl}(\text{HIpV})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ (II)}$	80–150 (100) ↓ 150–480 (300) ↑ 480–700 (600) ↑	11.2 35.2 36.6	-2H ₂ O (10,7)
III	$[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ (III)}$	80–140 (100) ↓ 140–450 (300) ↑ 450–700 (630) ↑	9.6 39.5 27.9	-2H ₂ O (10,7)
IV	$[\text{CoCl}(\text{HIpV})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ (IV)}$	80–150 (100) ↓ 150–450 (320) ↑ 450–670 (630) ↑	9.2 38.2 25.3	-2H ₂ O (10,7)
V	$[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \text{ (V)}$	65–170 (100) ↓ 170–330 (220) ↑ 330–520 (420) ↑	12.0 17.0 56.0	-2CH ₃ OH (11.9)
VI	$[\text{Ni}(\text{HIpV})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \text{ (VI)}$	60–180 (110) ↓ 180–340 (210) ↑ 340–490 (450) ↑	10.0 20.0 55.0	-2CH ₃ OH (11.9)
VII	$[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \text{ (VII)}$	60–150 (100) ↓ 150–350 (300) ↑ 350–560 (370) ↑	6.8 20.28 57.92	-CH ₃ OH (6.36)
VIII	$[\text{Co}(\text{HIpV})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \text{ (VIII)}$	60–140 (100) ↓ 140–340 (300) ↑ 340–580 (380) ↑	7.25 19.35 58.4	-CH ₃ OH (6.36)

Способ координации гидразонов в комплексах (I–VIII) определяли сравнением ИК-спектров гидразонов и комплексных соединений с использованием литературных данных (табл. 3) [10]. Обнаружено, что при переходе от гидразонов к комплексам происходит смещение «амидных» полос I — III: низкочастотное — I (на 60 см^{-1}), II ($35\text{--}40\text{ см}^{-1}$) и высокочастотное — III (на 20 см^{-1}); вместо асимметричных и симметричных валентных колебаний ($\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$) группы $-\text{COOH}$, появляются соответствующие полосы карбоксилатных COO^- -групп ($\Delta\nu = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)] = 238\text{--}239\text{ см}^{-1}$) [10]. Данные изменения указывают на связывание лигандов в монодепротонированной форме с атомами кислорода карбоксилатной группы пировиноградной кислоты (монодентатно с учётом $\Delta\nu$) и карбонильной — гидразидного фрагмента. Очевидно, в координацию также вовлекается азометиновый азот, исходя из энергетической выгоды образования сопряжённых пятичленных циклов. Зафиксировать смещение полосы $\nu(\text{C}=\text{N})$, к сожалению, не удалось, так как она накладывается на $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в области $1610\text{--}1615\text{ см}^{-1}$. Однако, появление наряду с $\nu(\text{M}-\text{O})$ полосы $\nu(\text{M}-\text{N})$ указывает на справедливость данного предположения. В спектрах комплексов (I–IV) также были обнаружены полосы, ответственные за колебания молекул воды, а в спектрах (V–VIII) — только $\nu(\text{OH})$ сольватированных молекул метанола.

Данные спектроскопии диффузного отражения (табл. 4) указывают на октаэдрическое строение комплексов (I–VIII) [11].

Значения эффективного магнитного момента для (I–VIII) также соответствуют октаэдрической конфигурации (табл. 4).

На основании совокупности полученных данных для синтезированных координационных соединений предложены следующие схемы строения:



I–IV

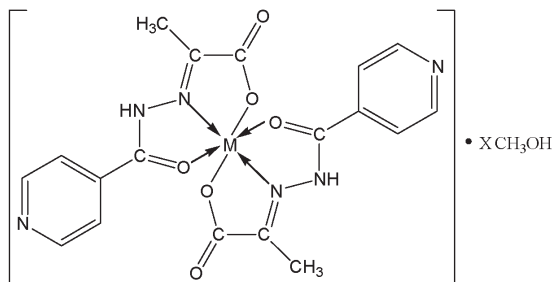
где $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ V, VI ($\text{X} = 2$)VII, VIII ($\text{X} = 1$)

Таблица 3

Характеристические частоты в ИК-спектрах β -, γ - пиридиноглидазонов пировиноградной кислоты и их комплексов I–VIII ($\nu_{\max}$, см^{-1})

Отнесение	H_2Nprv	H_2Iprv	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\nu(\text{C} = \text{O})$ «амид I»	1693	1693	1630	1632	1633	1634	1675	1674	1673	1675
$\nu(\text{C} = \text{N})$	1620	1625								
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ «амид II»	1548	1550	1515	1513	1520	1514	1510	1504	1512	1504
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ «амид III»	1269	1269	1296	1297	1289	1290	1315	1330	1305	1325
$\nu_{\text{ас}}(\text{COO})^- / (\text{COOH})$	1766	1766	1610	1615	1613	1610	1610	1612	1604	1608
$\nu_{\text{с}}(\text{COO})^- / (\text{COOH})$	1425	1428	1363	1366	1370	1372	1348	1346	1346	1350
$\nu(\text{M} - \text{N})$			400	402	415	417	430	420	450	450
$\nu(\text{M} - \text{O})$			540	538	530	532	545	543	530	550
$\nu(\text{OH})$			3442	3451	3452	3456	3390–3200	3394–3300	3394–3200	3394–3200
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})$ матричное			740	745	730	733				
$\text{Pw}(\text{H}_2\text{O})$ всепное			662	668	664	662				

Таблица 4

Энергии электронных переходов, спектроскопические параметры и величины эффективных магнитных моментов комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с β -, γ - пиридинолиггандами пировиноградной кислоты

Соединение	Электронный переход, см^{-1}			$Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$	$\beta, \text{см}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф}}, \text{М. Б.}$ ($T=293\text{K}$)
	V_1	V_2	V_3				
	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$				
$[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{I})$	94334	14947	25000	943.4	776.0	0.75	3.08
$[\text{NiCl}(\text{Hlrv})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{II})$	94337	14952	25012	943.7	774.8	0.73	2.97
	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$				
$[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{III})$	8415	18864	20678	960.0	896.0	0.80	4.92
$[\text{CoCl}(\text{Hlrv})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{IV})$	8415	18847	20677	959.8	896.0	0.80	4.70
	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$				
$[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} (\text{V})$	94332	14951	25011	943.3	731.1	0.75	3.20
$[\text{Ni}(\text{Hlrv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} (\text{VI})$	94336	14949	25010	943.4	730.8	0.73	3.54
	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$				
$[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} (\text{VII})$	8413	18853	20676	841.3	896.0	0.80	4.48
$[\text{Co}(\text{Hlrv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} (\text{VIII})$	8415	18849	20678	841.5	896.0	0.80	4.60

Литература

1. Korotkovas A., Burakhalfer J. H. Essential of medicinal chemistry. — N. Y.: Intersci., 1980. — 480 p.
2. Sayed E. El., Iskander M. F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. III. The reaction of aroyl hydrazones with Ni (II) and Cu (II) salts // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1971. — Vol.33, № 2. — P.435–443.
3. Пировиноградная кислота // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: В 86 томах (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
4. І. І. Сейфулліна, Т. Ф. Гудимович, Л. С. Скороход. Біологічні аспекти неорганічної хімії: Учебное пособие. — Одес. нац. ун-т. — Одеса, 2006. — 107 с.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
6. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
8. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — № 7. — P.81–122.
9. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — 443 с.

А. В. Пуля, І. І. Сейфулліна, Н. В. Шматкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК СО(II) І NІ(II) З ПІРИДИНОЇЛГІДРАЗОНАМИ ПІРОВІНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ

Резюме

Вивчена взаємодія MX_2 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-$) з піридиноїлгідрозонами піровиноградної кислоти (H_2Npv , H_2Irv) в метанолі. Розроблені методики та вперше синтезовані 8 нових координаційних сполук: — з хлоридами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{NiCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), $[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), $[\text{CoCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV); — з ацетатами та нітратами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (V), $[\text{Ni}(\text{HIrv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (VI), $[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VII), $[\text{Co}(\text{HIrv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII). Комплекси охарактеризовані сукупністю методів елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, вимірювання магнітної сприйнятливості. Запропоновані схеми їх будови. Встановлено, що в усіх комплексах реалізується однакова монодепротонована кетонна форма HLrv з координацією через азометиновий атом нітрогену та оксигени карбонільної і карбоксилатної груп, без участі піридинового нітрогену.

Ключові слова: координація, комплексні сполуки, піридиноїлгідрозони піровиноградної кислоти.

A. V. Pulia, I. I. Seifullina, N. V. Shmatkova

Odessa I. I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEXES BY CO(II) AND NI(II) WITH PYRIDINOYLHYDRAZONES OF PYRUVIC ACID

Summary

The interaction of MX_2 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-$) with nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones of pyruvic acid (H_2Npv , H_2Ipv) in metanol has been studied. Methods are developed and 8 new complexes are first synthesized: — with Co^{2+} , Ni^{2+} chlorides: $[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{NiCl}(\text{HIpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), $[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), $[\text{CoCl}(\text{HIpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV); — with Co^{2+} , Ni^{2+} acetates and nitrates: $[\text{Ni}(\text{HNpv})_2]2\text{CH}_3\text{OH}$ (V), $[\text{Ni}(\text{HIpv})_2]2\text{CH}_3\text{OH}$ (VI), $[\text{Co}(\text{HNpv})_2]\text{CH}_3\text{OH}$ (VII), $[\text{Co}(\text{HIpv})_2]\text{CH}_3\text{OH}$ (VIII). Complexes have been characterized by a set of methods element analysis, thermogravimetry, IR and diffuse reflection spectroscopy, magnetic susceptibilities measurements. The scheme of their structure has been proposed. It was established that in all complexes was implemented the same monodeprotonated ketone form HLpv with coordination through the azomethine nitrogen atom and carbonilic and carboxylic groups oxygens, without the participation of the pyridine nitrogen.

Key words: coordination, complexes, pyruvic acid pyridinoylhydrazones.

УДК 544.723:547.97–128.4:62–229.8

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

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

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИТОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СТЕБЛЕЙ КУКУРУЗЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Получен фитосорбент на основе стеблей кукурузы и изучены его адсорбционные свойства на примере катионных красителей (метиленового голубого и кристаллического фиолетового). Установлено, что фитосорбент на основе стеблей кукурузы является эффективным недорогим адсорбентом для выделения катионных красителей из их водных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, фитосорбент, катионные красители, стебли кукурузы, агропромышленные отходы.

В настоящее время перспективными являются исследования по применению фитосорбентов для очистки сточных вод, загрязненных красителями [1–5]. Фитосорбенты — это немодифицированные или модифицированные агропромышленные отходы, представляющие собой растительное сырье на основе недревесной лигноцеллюлозной композиции без предварительной карбонизации. Особенно актуальны исследования по внедрению фитосорбентов в практику очистки сточных вод для Украины, поскольку, с одной стороны, при сборе урожая на полях страны образуются многотоннажные агропромышленные отходы, которые не всегда находят рациональное применение, а с другой стороны, чрезвычайно важным является решение вопросов, связанных с разработкой эффективных и недорогих методов очистки сточных вод.

Цель данной работы: изучить возможность адсорбционного выделения катионных красителей из их водных растворов с помощью фитосорбента, полученного из стеблей кукурузы.

Материалы и методы исследования

Выбор стеблей кукурузы в качестве материала для получения фитосорбента обусловлен тем, что кукуруза является распространенной культурой земледелия Украины (в последние годы посевная площадь кукурузы составляет 1,9 млн га). После сбора урожая кукурузы остаются отходы в виде стеблей, листьев, кочерыжек. Вегетативные части кукурузы в незначительных количествах применяются в животноводстве, а также при производстве биотоплива.

Отбор стеблей кукурузы произведен в Измаильском районе Одесской области в августе 2009 г. Стебли кукурузы высушивали при комнатной температуре, измельчали на электрической универсальной дробилке КДУ-2.5, рассеивали для получения частиц с размером < 250 мкм. Измельченное растительное сырье (10 г) кипятили в дистиллированной воде (модуль 1:20) в течение 1 ч, промывали водой до pH=6,0 и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Согласно [6] в состав стеблей кукурузы входит (масс. %): целлюлоза — 43,2; лигнин — 8,4; гемицеллюлозы — 26,7.

Фитосорбент на основе стеблей кукурузы исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на ИК-спектрофотометре «Shimadzu FTIR-8400» в интервале 400–4000 см⁻¹ в таблетке KBr.

В данной работе адсорбционные свойства фитосорбента на основе стеблей кукурузы изучали с помощью широко применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности катионных красителей: метиленового голубого (МГ) и кристаллического фиолетового (КФ). Для приготовления водных растворов использовали красители квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Исследовали водные растворы катионных красителей с концентрацией 50 мг/л при значении pH 6,0 и температуре 298 К (кроме специально оговоренных опытов).

Адсорбцию красителей на фитосорбенте проводили в статических условиях при перемешивании 20 см³ исследуемого раствора красителя с 0,2 г фитосорбента в течение 1 ч (кроме специально оговоренных опытов). После отделения водной фазы от фитосорбента спектрофотометрически определяли с помощью спектрофотометра СФ-16 остаточное содержание красителя в водной фазе.

Величину удельной адсорбции красителей рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (1)$$

а степень адсорбционного выделения красителей по уравнению

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

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

Средняя ошибка определения адсорбции на основании данных 2–3 параллельных измерений составляла 5 %.

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

Результаты и их обсуждение

ИК-спектроскопия — один из наиболее информативных современных методов исследования растительного сырья. В ИК-спектре фитосорбента на основе стеблей кукурузы (рис.1) наблюдаются полосы валентных колебаний ОН-групп, связанных водородной связью (3402 см^{-1}), СН-связей в метильных и метиленовых группах (2923 см^{-1}), метоксильной группы, характерной для ароматических соединений (1245 см^{-1}), С-О связи в первичной спиртовой группе (1037 см^{-1}); скелетных колебаний бензольного кольца лигнина (1512 см^{-1}); деформационных колебаний С-Н связи (1373 см^{-1}) [7,8].

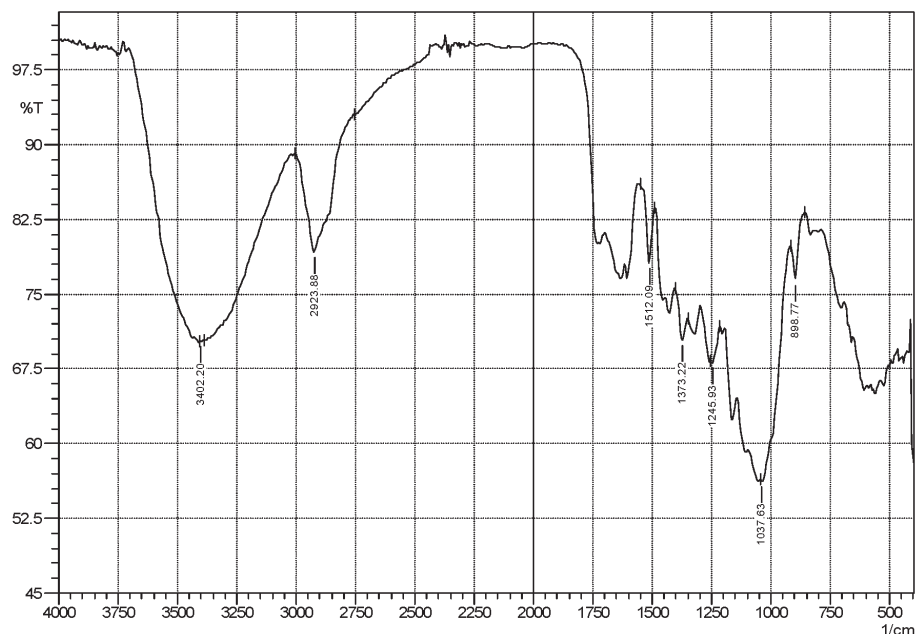


Рис. 1. ИК-спектр фитосорбента на основе стеблей кукурузы

Среди многих факторов, оказывающих существенное влияние на адсорбционный процесс, важным является значение pH очищаемой воды. Это связано с тем, что при изменении pH воды может изменяться как заряд поверхности адсорбента, так и форма нахождения извлекаемого вещества в растворе.

При изучении влияния pH очищаемой воды на адсорбционное выделение катионных красителей установлено (рис. 2), что для метиленового голубого наблюдается резкое увеличение степени выделения в интервале значений pH от 2 до 4, а при дальнейшем увеличении значений pH степень выделения этого красителя не изменяется. Значение степени выделения

кристаллического фиолетового резко увеличивается в интервале значений рН от 2 до 6 и незначительно уменьшается от 6 до 9.

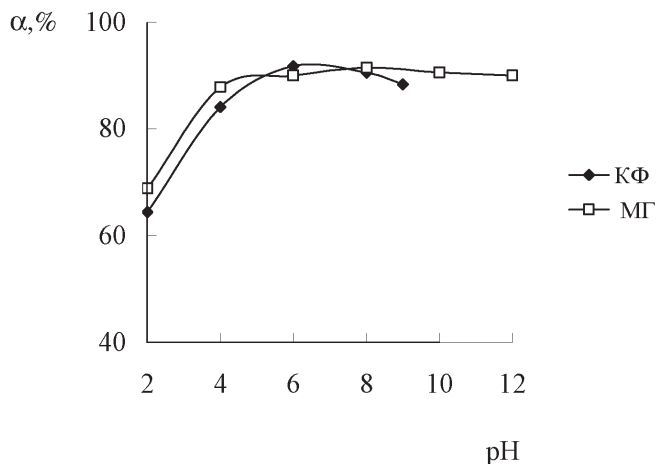


Рис. 2. Зависимость степени адсорбционного выделения (α) катионных красителей от рН очищаемой воды

Согласно [9] кристаллический фиолетовый может находиться в водном растворе в виде однозарядных, двухзарядных или трехзарядных катионов: в интервале значений $\text{pH}=3\text{--}10$, в основном, преобладают однозарядные катионы, а при $\text{pH} < 3$ — двух- и трехзарядные катионы. Отмечено [10], что метиленовый голубой устойчив в интервале значений $\text{pH}=2\text{--}14$ и в этой области рН находится в виде однозарядных катионов.

Высокая степень выделения катионных красителей (~90 %) в нейтральной и щелочной среде, по-видимому, обусловлена тем, что органические однозарядные катионы красителей взаимодействуют с ионизированными гидроксильными группами фитосорбента. Снижение степени выделения катионных красителей в кислой среде связано с уменьшением степени диссоциации гидроксильных групп, входящих в состав фитосорбента. Следовательно, фитосорбент на основе стеблей кукурузы не рекомендуется применять для очистки сточных вод, загрязненных катионными красителями, рН которых меньше 6.

Эффективность и стоимость процесса адсорбционной очистки воды существенно зависит от расхода применяемого адсорбента. В настоящее время этот параметр определяют эмпирическим путем, поскольку надежные методики его теоретического расчета пока не разработаны.

Установлено (рис. 3), что максимальная степень выделения катионных красителей составляет 90–92 % при расходе фитосорбента 10 г/л. При последующем увеличении расхода фитосорбента степень выделения метиленового голубого практически не изменяется, а кристаллического фиолетового увеличивается до 97 % при увеличении расхода фитосорбента до 20 г/л.

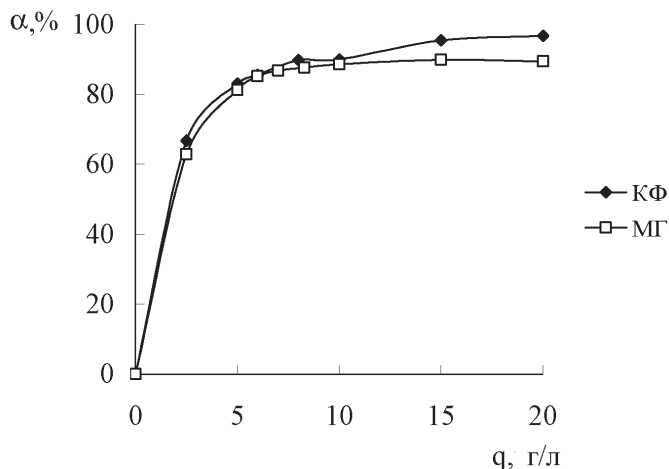


Рис. 3. Зависимость степени адсорбционного выделения (α) катионных красителей от расхода (q) фитосорбента

При выяснении оптимальных условий важными являются сведения о кинетике адсорбционного процесса. Обычно при кинетических исследованиях определяют такие величины, как время достижения адсорбционного равновесия, константа скорости адсорбции и равновесная адсорбция.

Проведенные исследования показали, что при адсорбции катионных красителей на исследуемом фитосорбенте адсорбционное равновесие устанавливается в течение 60–70 мин (рис. 4). При этом величина равновесной адсорбции кристаллического фиолетового выше, чем метиленового голубого.

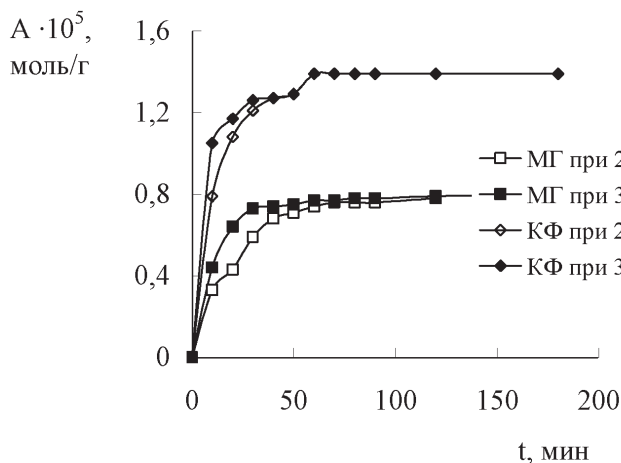


Рис. 4. Кинетика адсорбции кристаллического фиолетового и метиленового голубого

Экспериментально полученные кинетические кривые адсорбции катионных красителей были проанализированы с помощью двух кинетических моделей: псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдвторого порядка [5]. Интегральные уравнения кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка соответственно имеют вид

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot t, \quad (5)$$

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 псевдвторого порядка.

Установлено (табл.), что экспериментальные кинетические кривые хорошо описываются уравнением псевдвторого порядка. Значения равновесной адсорбции катионных красителей близки к экспериментально найденным, при этом, значения величин достоверности аппроксимации (R^2) для линейной формы кинетических уравнений достаточно высоки.

Таблица

Константы кинетических моделей адсорбции катионных красителей

Краситель	Т, К	t_p , мин	$A_p^{\text{эксп}} \cdot 10^5$, моль/г	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
				$A_p^{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/г	$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	R^2	$A_p^{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/г	$k_2 \cdot 10 \cdot i$, г моль · мин	R^2
КФ	293	60	1,4	0,8	4,5	0,959	1,4	13,1	0,998
	318	60	1,4	0,8	4,3	0,938	1,4	19,7	0,999
МГ	293	70	0,7	0,7	6,8	0,994	0,7	6,1	0,993
	318	70	0,8	0,5	5,9	0,945	0,9	19,3	0,999

На основании значений констант скорости адсорбции для модели псевдвторого порядка рассчитаны по уравнению Аррениуса значения энергии активации. Сопоставление полученных результатов показало, что энергия активации процесса адсорбции метиленового голубого значительно выше (35,5 кДж/моль), чем кристаллического фиолетового (12,6 кДж/моль). Полученные значения энергии активации свидетельствуют о протекании

рассматриваемого гетерогенного процесса в переходной (от кинетической к диффузионной) области [11]. Взаимодействие в системе «краситель-фитосорбент на основе стеблей кукурузы» следует рассматривать как сумму одновременно протекающих, с соизмеримыми скоростями, и оказывающих друг на друга определенное конкурирующее воздействие диффузионных процессов и процессов, обусловленных химическим взаимодействием ионов однозарядных катионов красителей с гидроксильными группами, входящими в состав стеблей кукурузы.

Выводы

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что фитосорбент на основе стеблей кукурузы является эффективным дешевым адсорбентом для выделения катионных красителей из их водных растворов.

Литература

1. Gupta V. K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal — A review // J. of Environmental Management. — 2009. — V.90, № 8. — P. 2313–2342.
2. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems/ F. Batzias, Dimitris Sidiras, E. Schroeder, Ch. Weber // Chem. Eng. J. — 2009. — V. 148, № 2–3. — P. 459–472.
3. Robinson T., Chandran B., Nigam P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption // Bioresource Technology. — 2002. — V.85, № 2. — P. 119–124.
4. Davila-Jimenez M. M., Elizalde-Gonzalez M. P., Pelaez-Cid A. A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2005. — V. 254. — P. 107–114.
5. Солдаткина Л. М., Сагайдак Е. В., Менчук В. В. Адсорбция катионных красителей из водных растворов на лузге подсолнечника // Химия и технология воды. — 2009. — Т. 31, № 4. — С. 417–425.
6. Коветто К. Технология No-Till, стерня и питание почвы. — <http://www.viktoriy.ru/page06122008>.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. — 444 с.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 509 с.
9. Индикаторы (Справочное руководство) / Под ред. Э. Бишоп. — М.: Мир, 1976. — Т. 1. — 496 с.
10. Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Доленко С. А. Спектрофотометрическое определение гидрофобных анионных ПАВ с основными красителями в водных растворах // Химия и технология воды. — 1990. — Т. 12, № 7. — С. 623–627.
11. Краткий курс физической химии / Под ред. С. Н. Кондратьева. — М.: Высш.школа, 1978. — 312 с.

Л. М. Солдаткіна, М. А. Манастирліу, В. В. Менчук

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

ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ФІТОСОРБЕНТУ НА ОСНОВІ СТЕБЕЛ КУКУРУДЗИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ

Резюме

Отримано фітосорбент на основі стебел кукурудзи та вивчено його адсорбційні властивості на прикладі катіонних барвників (метилового блакитного і кристалічного фіолетового). Встановлено, що фітосорбент на основі стебел кукурудзи є ефективним недорогим адсорбентом для вилучення катіонних барвників з їх водних розчинів.

Ключові слова: адсорбція, фітосорбент, катіонні барвники, стебла кукурудзи, агропромислові відходи.

L. M. Soldatkina, M. A. Manastyrliu, V. V. Menchuk

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Physical and Colloid Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

POSSIBILITY OF PHYTOSORBENT FROM CORN STALKS FOR THE ADSORPTION REMOVAL OF CATIONIC DYES

Summary

It was obtained phytosorbent from corn stalks and studied its adsorption properties on the example of cationic dyes (methylene blue and crystal violet). It was established that phytosorbent from corn stalks is an effective low-cost adsorbent for the removal of cationic dyes from their aqueous solutions.

Key words: adsorption, phytosorbent, cationic dyes, corn stalks, agro-waste.

УДК 542.952:547.442:542.978

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

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

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ГРУППАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГРАМОТРИЦАТЕЛЬНЫМ МИКРООРГАНИЗМАМ

Синтезированы полистиролы и полиметиметакрилаты, содержащие в макромолекуле фрагменты β -дикетонатов серебра (I), кобальта(II), (III) и меди(II). Изучены их бактерицидные свойства по отношению к грамотрицательным микроорганизмам *P. aeruginosa* и *E. coli*. Показана высокая бактерицидная активность полистирольных пленок, содержащих хелаты серебра.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, полимерные металлокомплексы, бактерицидные полимерные покрытия.

В последние годы наблюдается значительный интерес к исследованиям и целенаправленному синтезу антимикробных добавок. Разработана система их классификации. Антимикробными свойствами обладают разнообразные органические соединения, неорганические и органические производные металлов. В качестве металлосодержащих компонентов антимикробных соединений часто применяли токсичные металлы мышьяк, ртуть, свинец и др. В настоящее время появляется тенденция к использованию минимально токсичных соединений, таких, как серебро- и цинксодержащие. Это особенно важно в случае их применения для медицинских и бытовых целей, а также в изделиях, контактирующих с продуктами питания.

Существуют два направления в разработке антимикробных компонентов — бактерицидные и фунгицидные добавки. В связи с тем, что в настоящее время производство и применение синтетических полимерных соединений превышает другие природные и искусственные материалы, появилось отдельное направление в этих исследованиях. Разрабатываются способы придания полимерам антимикробных свойств. С этой целью используется два подхода. Наиболее простым является создание антимикробных добавок. Поэтому большая часть публикуемых работ посвящена этому вопросу. Более сложным является модификация полимерных материалов, когда в структуру макромолекулы вводятся антимикробные органические группы или фрагменты, содержащие металлы. К антимикробным добавкам предъявляется ряд требований. Это низкая токсичность и высокая активность, отсутствие негативного влияния на свойства полимеров, легкость переработки и совместимость с полимерами. Одной из важных про-

блем применения антимикробных добавок является обеспечение однородного распределения добавки в полимере. Кроме того, эти добавки, имея большую или меньшую токсичность, представляют опасность. Поэтому модификация полимеров, которая обеспечивает им антимикробные свойства, является наиболее востребованным направлением исследований, но публикаций в этом направлении крайне мало.

Противомикробная активность координационных соединений меди и никеля описана в работе [1]. Исследован синтез и противомикробная активность координационных соединений меди, цинка, кобальта, никеля на штаммы стафилококка, сибирской язвы, кишечной палочки. Показано, что наибольшую активность проявляют соединения меди [2].

Исследована грибостойкость полимерных материалов, содержащих металлы. При иницировании полимеризации металлоорганическими соединениями (МОС) в сочетании с другими компонентами, металлодержателем группы входят в полимер в виде концевых групп и частично механически захватываются полимерными молекулами. Так, при полимеризации ММА, иницированной МОС ртути и олова, получены полимеры, стойкие к воздействию плесени [3]. Применение МОС в качестве компонентов иницирующих систем при полимеризации ММА описано в работах [4,5]. Получены свинец-, ртуть- и оловосодержащие полимеры, стойкие к грибковой инфекции. Биостойкость этих полимеров сохраняется после трехкратного переосаждения, что свидетельствует о вхождении металлов в состав полимерной молекулы. В работах [6,7] исследовано влияние порфириносодержащих и их металлокомплексов с цинком и никелем на грамположительные и грамотрицательные бактерии. При исследовании влияния порфиринов на *S. aureus* и *E. coli* было установлено, что грамположительные *S. aureus* более чувствительны к действию порфиринов в темновых условиях и на свету [6]. Это соответствует известному факту, что в большинстве случаев грамотрицательные бактерии более устойчивы к действию антимикробных соединений, чем грамположительные, так как обладают дополнительной мембраной, которая создает барьер для проникновения через нее молекул порфиринов [8]. При действии порфиринов на *P. aeruginosa* было установлено, что максимальный антимикробный эффект в темновых условиях проявляет цинковый комплекс порфина. При фотоиндуцированном действии порфиринов цинковый комплекс не оказывал никакого влияния [7]. Было установлено, что наиболее выраженный антимикробный эффект проявляют порфирины, которые обладают избытком электронной плотности.

Целью настоящего исследования является синтез полистиролов и полиметилметакрилатов, содержащих β -дикетонаты серебра(I), кобальта(II), (III) и меди(II). Эти металлокомплексы входят в структуру макромолекулы. Изучена бактерицидная активность полученных полимерных покрытий по отношению к грамотрицательным микроорганизмам.

Материалы и методы исследования

Образцы полимеров с β -дикетонатными фрагментами получали двумя методами. Первый метод предусматривает синтез продуктов полимеризацией стирола или метилметакрилата, инициированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатами металлов (МГД-Ме). При этом наличие двойной связи в МГД-Ме приводит к его сополимеризации с основным мономером, что обеспечивает вхождение хелата в полимерную молекулу [9]. Второй метод состоит из двух стадий. На первой стадии получают сополимер винилового мономера с МГД мономером в соотношении 30:1. Далее сополимерный лиганд в реакции комплексообразования с солью соответствующего металла образует конечный продукт [10]. Содержание металлов определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн». Полимерные пленки получали на поверхности стандартных предметных стекол. Для этого полимеры растворяли в толуоле (~3 %) и наносили на поверхность стекла. Затем образцы сушили под инфракрасной лампой. Перед исследованием образцы прогревались в сушильном шкафу при 100 °С для удаления неконтролируемой микрофлоры. Полученные пленки в основном прочные и достаточно хорошо держатся на поверхности стеклянной пластины.

Определение бактерицидных свойств полимерных покрытий проводилось следующим образом. Исследуемые образцы наносили на поверхность стандартных полимерных стекол, складывали в чашки Петри и стерилизовали в сушильном шкафу. Как тест-объекты использовали суспензии клеток бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, полученных из музея культур микроорганизмов Институт эпидимиологии и инфекционных болезней им. Л. В. Громашевского АМН Украины. Сохранение тест-штампов осуществляли на поверхности скошенного мясопептонного агара (МПА) при температуре 4 °С. Для исследования использовали суточные культуры, выращенные в пробирках на скошенном МПА при 37 °С. Культуры тест-микроорганизмов, выращенных на МПА в пробирках, смывали стерильным физиологическим раствором. Концентрацию полученной суспензии определяли с помощью калибровочной кривой, измеряли оптическую плотность с помощью спектрофотометра «Spekol-10» (Германия). Суспензию клеток разбавляли физиологическим раствором до концентрации $5 \cdot 10^3$ клеток/мл и наносили на стерильные пластины с исследуемыми образцами в чашках Петри. Пластины выдерживали 30 минут, после чего заливали стерильным МПА. Чашки с образцами инкубировали в термостате при 37 °С в течение 24 часов. После чего подсчитывали количество колоний в контрольных и исследуемых образцах (КОЕ).

Результаты эксперимента и их обсуждение

По представленным выше методикам было получено 10 образцов полимеров. Полученные результаты представлены в табл. 1. Два образца I и IX — это полимеры, полученные при инициировании бензоилпероксидом, использовались в качестве образцов сравнения.

Таблица 1

**Условия получения образцов полимеров,
содержание в них металла и обозначение**

Обозначение образца	Мономер	Инициатор	$C_{\text{ин}} \cdot 10^3$, моль/л	w_{Me} , мас. %	Особые условия
I	стирол	ПБ	5,0	—	
II	стирол	МГД-Со	5,0	0,19	
III	стирол	—	—	0,92	Образец получен комплексообразованием ПС, содержащего лигандные группы, с солью Со(II)
IV	стирол	—	—	0,53	Образец получен комплексообразованием ПС, содержащего лигандные группы, с солью Со(III)
V	стирол	—	—	1,90	Образец получен комплексообразованием ПС, содержащего лигандные группы, с солью Cu(II)
VI	стирол	—	—	1,57	Образец получен комплексообразованием ПС, содержащего лигандные группы, с солью Ag(I)
VII	стирол	—	—	0,02	Образец получен комплексообразованием ПС, содержащего лигандные группы, с солью Ag(I) и к нему привит полистирол
VIII	стирол	—	—	0,05	Образец получен комплексообразованием ПС, содержащего лигандные группы, с солью Ag(I) и к нему привит ПММА
IX	ММА	ПБ	5,0	—	
X	ММА	МГД-Со	10,0	0,23	Образец получен полимеризацией ММА в растворе МЭК
XI	—	—	—	—	Контроль. Поверхность стеклянной пластины

Образец XI представлял собой чистую стеклянную пластину и служил контролем. Образцы II и X получены методом сополимеризации, остальные — методом комплексообразования. Во всех синтезированных образцах определено содержание металлов.

В табл.2 приведены результаты исследований для двух типов грамотрицательных микроорганизмов *P. aeruginosa* и *E. coli*. Известно, что *P. aeruginosa* имеет хорошую адгезию к различным поверхностям. Поэтому уменьшение адгезивных свойств этого микроорганизма уменьшает их активность. С этой целью для *P. aeruginosa* оценены адгезивные свойства поверхностей. Для этого на поверхность пленки наносят микроорганизмы и через 0,5 ч их смывают физиологическим раствором. Оставшиеся на поверхности пленки колонии считают.

Таблица 2

**Бактерицидные свойства полимерных пленок по отношению
к грамотрицательным микроорганизмам *P. aeruginosa* и *E. coli***

Образец	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			<i>Escherichia coli</i>	
	Кол-во колониеобразующих единиц (КОЕ)	Диаметр колоний, мм	Адгезивные свойства КОЕ	Кол-во колониеобразующих единиц (КОЕ)	Диаметр колоний, мм
I	24±3	3 и менее	38±6	58±6	1–2
II	21±6	5	50±3	400±25	до 1
III	251±36	2 и менее	180±16	66±5	1
IV	168±24	2–5	100±12	388±42	1–5
V	104±18	3 и менее	94±11	100±11	1–3
VI	0	0	0	32±4	1–3
VII	–	–	–	109±9	1–2
VIII	–	–	–	66±7	2
IX	112±16	1–2	131±11	24±3	2–7
X	103±7	3–5	142±9	86±10	до 1
XI	175±19	3–5	208±14	440±61	1–3

Как следует из табл. 2, полимерные пленки стирола (образец I) и ММА (образец IX) обладают бактерицидными свойствами по сравнению с контролем (образец XI). Но в случае *P. aeruginosa* большую бактерицидную активность показала пленка ПС, а для *E. coli* — пленка ПММА. Для *P. aeruginosa* введение в пленку ПС ионов кобальта приводит к росту КОЕ, причем, чем больше концентрация кобальта в полимере, тем больше КОЕ. В случае пленки из ПММА введение кобальта практически не влияет на бактерицидные свойства. В случае пленки ПС, содержащей 1,57 мас.% серебра, на ней полностью отсутствуют колонии *P. aeruginosa*, т.е. она обладает абсолютной бактерицидностью по отношению к этому микроорганизму. Адгезионные свойства *P. aeruginosa* к исследованным пленкам симбатны с бактерицидными свойствами этих пленок.

Для *E. coli* введение в пленки ПС ионов кобальта приводит к неоднозначным результатам. Образцы II и IV с содержанием кобальта 0,19 и 0,53 мас.% дают увеличение количества КОЕ, т. е. способствуют росту микроорганизма, как это было и для *P. aeruginosa*. Но для образца III, содержащего 0,92 мас.% кобальта, количество КОЕ резко падает. Возможно, это связано с нелинейными зависимостями бактерицидной активности, либо с тем, что кобальт в этом образце двухвалентен. Этот факт говорит о том, что бактерицидная активность полимерных пленок имеет сложную зависимость. Это может быть использовано для создания структур с контролируемой

бактерицидной активностью. Введение в пленку ПС ионов серебра обеспечивает их определенную бактерицидную активность, которая снижается с уменьшением концентрации серебра. Но пленка ПММА, не содержащая атомы металла, обладает большей бактерицидной активностью. Введение в нее ионов кобальта приводит к уменьшению бактерицидной активности. Следует подчеркнуть, что создание очень эффективных бактерицидов для *E. coli* является сложной задачей. Так, в работе [11] исследована бактерицидная активность олово- и цинксодержащих сополимеров с 5 микроорганизмами. Наиболее устойчивыми к действию этих бактерицидов является *E. coli*. Авторы утверждают также, что для исследованных сополимеров бактерицидная активность всегда меньше, чем фунгицидная. Это позволяет предположить, что предложенные нами бактерицидные полимерные пленки будут обладать и фунгицидной активностью.

Литература

1. Координационные соединения меди [2+] и никеля [2+] с β -семикарбазонами изатина и 5-бромизатина и их противомикробная активность / Н. М. Самусь, Э. И. Шляхов, Т. А. Бурденко [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. — 1985. — Т. 9, № 6. — С. 705–709.
2. Синтез и противомикробная активность координационных соединений 3d-элементов с основаниями Шиффа, полученными из салицилового альдегида, анилина и его *n*-замещенных / И. Н. Самусь, Фам Нгок Фунг, В. И. Цапков [и др.] // Координационные и полимерные соединения. Синтез и свойства. — Кишинев: Штиинца, 1991. — 160 с.
3. Получение биостойких виниловых полимеров / С. Ф. Жильцова, В. А. Соколова, Л. М. Мазанова [и др.] // Пласт. массы. — 1976. — № 6. — С. 18–19.
4. Иницирующая способность систем на основе органических соединений ртути, олова, свинца и хлорида кремния / Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, Ю. Д. Семчиков [и др.] // Высокомол. соед. — 1983. — Т. 25Б, № 2. — С. 122–125.
5. Иницирование радикальной полимеризации виниловых мономеров системами, содержащими органические соединения металлов II–IV групп / Ю. Д. Семчиков, Л. М. Мазанова, Г. В. Воскобойник [и др.] // Физико-химия процессов синтеза и свойства полимеров. — Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1988. — 119 с.
6. Зінченко О. Ю. Вплив порфіринів на ріст грам позитивних і грам негативних бактерій / О. Ю. Зінченко // Вісник Одеського нац. університету. Біологія. — 2003. — Т. 8, № 2. — С. 157–160.
7. Темнова та фотоіндукована дія синтетичних порфіринів на клітини *Pseudomonas aeruginosa* / Т. О. Філіпова, О. Ю. Зінченко, Б. М. Галкін [и др.] // Одеський медичний журнал. — 2004. — Т. 81, № 1. — С. 29–32.
8. Шлегель Г. Общая микробиология / Шлегель Г. — М.: Мир, 1987. — 566 с.
9. Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата / Шевченко О. В., Буренкова Е. В., Волошановский И. С. // Высокомол. соед. — 2006. — Т. 48А, № 9. — С. 1573–1578.
10. Синтез макрохелатов с β -дикетонатными фрагментами / Шевченко О. В., Буренкова Е. В., Волошановский И. С. // Вісник Одеськ. ун-ту. Хімія. — 2006. — Т. 14, №. 4. — С. 119–126.
11. Биологически активные олово- и цинксодержащие сополимеры широкого спектра действия / Чернорукова З. Г., Новоспасская Н. Ю., Смирнов В. Ф. [и др.] // Вестник ННГУ. Сер. Химия. — Н. Новгород, 2001. — С. 14–18.

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

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
E-mail: volis15@ukr.net

БАКТЕРИЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК З β -ДИКЕТОНАТНИМИ ГРУПАМИ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ГРАМНЕГАТИВНИХ МІКРООРГАНІЗМІВ

Резюме

Синтезовані полістироли та поліметилметакрилати, які містять у макромолекулі фрагменти β -дикетонатів срібла, кобальту та купруму. Вивчені їх бактерицидні властивості по відношенню до грамнегативних мікроорганізмів *P.aeruginosa* и *E. coli*. Показано високу бактерицидну активність полістирольних плівок, які містять хелати срібла.

Ключові слова: вініл- β -дикетонати, металокомплекси, бактерицидні полімерні покриття.

**I. S. Voloshanovsky, O. U. Zinchenko, O. V. Shevchenko,
K. V. Burenkova**

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

BACTERICIDAL PROPERTIES OF POLYMER FILMS WITH β -DIKETONATE GROUPS AGAINST GRAM-NEGATIVE MICROORGANISMS.

Summary

Polystyrenes and polymethylmethacrylates containing fragments of silver, cobalt and copper β -diketonates in macromolecule are synthesized. Their bactericidal properties against gram-negative microorganisms *P.aeruginosa* and *E.coli* are studied. High bactericidal activity of polystyrene films, containing silver chelates is indicated.

Key words: vinyl- β -diketonates, metal complex, bactericidal polymer coating.

УДК 544.774

А. Ф. Тымчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Проведены исследования по изучению элементного состава, проведен микроскопический анализ тонкодисперсных минеральных систем — донных отложений устья реки Дунай. Изучен процесс седиментации дисперсий глинистых минералов в растворах поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений. Определены концентрационные интервалы стабилизации исследуемых дисперсий.

Ключевые слова: глинистые минералы, дисперсии, поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения.

Введение

Основания природных водоемов, сложенные из широко распространенных глинисто-карбонатных минералов, покрытых активным илом, являются одной из важных составляющих экосистемы. Проведение дноуглубительных работ, как это происходит, например, в устье реки Дунай, как правило, сопровождается поднятием большого количества донных отложений, складированием их, последующим старением и высыханием в береговой зоне с образованием водонепроницаемого слоя с достаточно высокими структурно-механическими характеристиками [1]. Все это негативно сказывается на состоянии экологического равновесия на значительной части прилегающих территорий. Рациональный подход к проблеме последующего использования донных отложений позволит существенно улучшить сложившуюся ситуацию.

Целью работы явилось изучение элементного состава и коллоидно-химических свойств дисперсий глинистых минералов — донных отложений устья реки Дунай.

В состав исследуемых донных отложений входят такие глинистые минералы [2], как высокодисперсный кремнезем, монтмориллонит, каолинит, а также вода, неорганические и органические вещества. Предварительная оценка минерального состава, микроструктуры, коллоидно-химических свойств глинистых минералов позволяет оценить возможность последующего использования их в практических целях. Область применения глинистых минералов довольно обширна: в строительстве, горнодобывающей промышленности, в практике медицинской реабилитации, для производства новых сорбентов в практике очистки воды, в качестве моделей при изучении закономерностей химического модифицирования поверхности, аналитичес-

ких реагентов, катализаторов и т.д. Проблема эффективного регулирования устойчивости дисперсной фазы природных минералов в их водных суспензиях связана с очисткой водной среды от высокодисперсных взвесей, загрязнений органическими соединениями и тяжелыми металлами. Глинистые минералы выполняют роль природных минеральных барьеров против распространения различных загрязнений в природной среде.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования использовали донные глинистые отложения из устья реки Дунай в районе острова Ермаков, катионные поверхностно-активные вещества — хлориды алкилпиридиния и четвертичные аммониевые соли, содержащие в углеводородном радикале не более 16 атомов углерода; высокомолекулярные соединения — гидролизованый (ТУ 6.16–1895–74) и негидролизованый полиакриламид.

Содержание тяжелых металлов (в отмученных дисперсиях) проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра С-115-М1. Для определения металлов в пробах донных отложений использовали ААС «Spectr AA-800», пробоподготовку проводили в 4 этапа: сушка образца методом вакуумного вымораживания; разложение навески в смеси кислот в микроволновой печи в тефлоновых кюветах (разложение полное); упаривание или растворение до конечного объема; измерение концентраций элементов. Содержание нефтепродуктов определяли с использованием спектрофотометра UR-20.

Микроскопический анализ дисперсий глинистых минералов проводили при помощи комплект — анализатора типа НРСА-KIT-O (Pall Industrial Hydraulics Limited) с использованием мембранного фильтра. После высушивания мембранного фильтра при 40 — кратном увеличении проверяли равномерное распределение частиц на мембране, в дальнейшем использовали 200-кратное увеличение.

Седиментационный анализ проводили методом определения скорости накопления осадка с помощью торсионных весов.

Электрокинетический (ξ) потенциал частиц глинистых минералов определяли методом микроэлектрофореза, расчет величины ξ -потенциала проводили по формуле Гельмгольца-Смолуховского [3]:

$$\xi = \eta u_{\text{эф}} / \varepsilon \varepsilon_0, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость дисперсионной среды (для воды и разбавленных водных растворов при 18 °С $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$ Па·с); ε — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; $u_{\text{эф}}$ — электрофоретическая подвижность, которую рассчитывали по формуле:

$$u = h / \tau H, \quad (2)$$

где $H = J / \chi S$ — градиент потенциала внешнего электрического поля; J —

сила тока, А; χ — удельная электрическая проводимость исследуемого раствора, Ом⁻¹·м⁻¹; S — площадь сечения камеры, м²; h — путь, м; τ — время, с.

Результаты исследований

На первом этапе исследований методом атомно-абсорбционной спектроскопии было определено наличие наиболее распространенных для подобных систем загрязнителей — тяжелых металлов и нефтепродуктов как в водной вытяжке (таблица 1), так и непосредственно в составе глинистых минералов (таблица 2).

Таблица 1

Содержание металлов в водной вытяжке

Конц. мет., (мг/л)	V	Pb	Hg	Cd	Cu	Cr
Проба №1	0,027	0,0019	<0.001	<0.00050	0.0025	0.0071
Проба №2	0.099	0.0180	<0.001	<0.00052	0.0360	0.0180

Таблица 2

Содержание металлов в глинистых минералах*

№ п/п	Конц., мкг/г	Номер пробы		
		1	2	3
1	нефтепродукты	110	-	-
2	Hg	0,026	0,076	0,028
3	Cd	0.15	0.27	0.17
4	Pb	12.5	27.7	12.5
5	Cu	10.7	28.3	20.1
6	Zn	48,0	99,1	59,2
7	As	5,20	12,3	18,5
8	Ni	15,9	49,1	21,9
9	Co	7,10	13,0	11,0
10	Cr	58,2	94,4	45,9

Исследуемые пробы отличались местом их пребывания в экосистеме.

Проба № 1 — донные отложения отобраны непосредственно при углублении устья, проба № 2 — донные отложения отобраны с поверхности береговой зоны, проба № 3 — донные отложения с поверхности береговой зоны, выдержанные в течение продолжительного времени в природных условиях.

Полученные данные сравнивали и оценивали согласно классификации донных грунтов (табл. 3).

* Исследования проводились совместно с ИБКХ им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины.

Таблица 3

**Классификация донных грунтов по степени их загрязненности
для Азово-Черноморского бассейна на территории Украины**

№	Загрязнители (мкг/г)	Классы				
		A	I	II	III	IV
1	Кадмий	<1.0	1.0 — 2.0	2.0 — 3.0	3.0 — 5.0	>5.0
2	Ртуть	<0.1	0.1 — 0.2	0.2 — 0.3	0.3 — 0.5	>0.5
3	Свинец	<10	10 — 20	20 — 100	100 — 200	>200
4	Цинк	<60	60 — 80	80 — 150	150 — 400	>400
5	Медь	<30	30 — 50	50 — 100	100 — 250	>250
6	Мышьяк	<5.0	5.0 — 6.0	6.0 — 8.0	8.0 — 10	>10
7	Общий фосфор	<670	670 — 800	800 — 1000	1000–1200	>1200
8	Общий фтор	<200	300 — 400	400 — 500	500 — 600	>600
9	Нефтепродукты	<100	100 — 200	200 — 300	300 — 1000	>1000
10	Фенолы	<1.0	1.0 — 1.5	1.5 — 2.0	2.0 — 3.0	>3.0
Интегральный коэффициент загрязнения по отношению к эталону			<15	<30	<60	>60

Согласно классификации донных грунтов по степени их загрязненности для Азово-Черноморского бассейна на территории Украины их подразделяют на четыре класса: природно чистый грунт (эталон, класс А); условно чистый грунт, который является безопасным для морской среды (класс I); умеренно загрязненный грунт (класс II), рекомендована утилизация или рациональное использование (береговые насыпи, строительные материалы); очень загрязненный грунт (класс III), рекомендована утилизация; токсичный грунт (класс IV), складирование на берегах возможно после детоксикации. Анализ исследуемых донных отложений показал целесообразность разработки современных технологических решений для их практического использования, поскольку исследуемые донные отложения относятся к классу «условно чистый грунт», следовательно, являются экологически безопасными

Микроскопический анализ показал, что исследуемые системы полидисперсны с разбросом частиц от 8 до 80 мкм, имеют различную геометрическую форму. Соотношение частиц различного размера меняется для исследуемых проб 1, 2 и 3. Это соответственно 40–80 мкм; 8–50 мкм и 16–40 мкм, что определяется условиями пребывания глинистых минералов в экосистеме.

Определение электрокинетического потенциала частиц отмученных глинистых минералов проводили методом микроэлектрофореза. Значение pH среды существенно влияет на растворимость компонентов, входящих в состав природных глинистых минералов, а следовательно и на величину и знак заряда частиц. Было изучено влияние pH на величину электрокинетического потенциала частиц водной дисперсии глинистых минералов (рис. 1), точка нулевого заряда наблюдается при pH 3; область наиболее

оптимальных значений pH для стабилизации дисперсий составила 6–10. Наличие электролитов в дисперсии глинистых минералов при pH ниже 4 или 5 сравнительно слабо влияет на заряд частиц дисперсии

Для определения концентрационных интервалов устойчивости дисперсий глинистых минералов были проведены опыты по изучению их седиментации в дистиллированной воде, в растворах низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ.

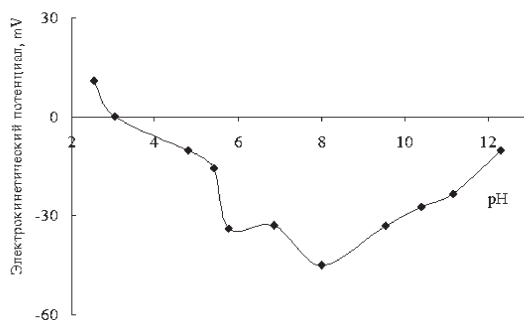


Рис. 1. Влияние pH раствора на величину электрокинетического потенциала частиц глинистых минералов

Согласно седиментационным исследованиям, в дистиллированной воде наиболее вероятный радиус частиц дисперсии глинистых минералов составляет 20–25 мкм (рис. 2, 3). Для стабилизации водных дисперсий глинистых минералов были использованы высокомолекулярные соединения. Для исследований был выбран полиакриламид, поскольку из большого количества известных водорастворимых синтетических флокулянтов наибольшее распространение получили полиакриламидные по причине их широкого ассортимента (анионные, катионные, неионогенные), хороших экологических и санитарно-гигиенических показателей, высокой флокулирующей способности, доступности и сравнительно невысокой стоимости. В зависимости от соотношения между концентрациями вводимой полимерной добавки и дисперсной фазы процесс осаждения взвешенных частиц может ускоряться или замедляться.

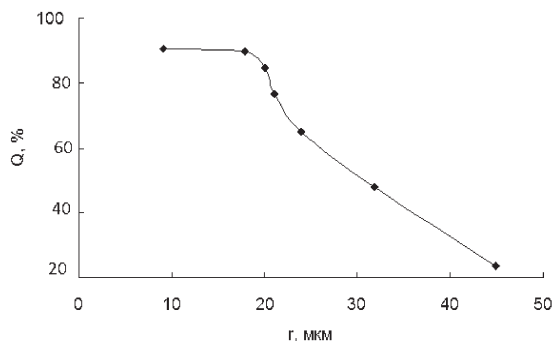


Рис. 2. Интегральная кривая распределения по размеру частиц глинистых минералов

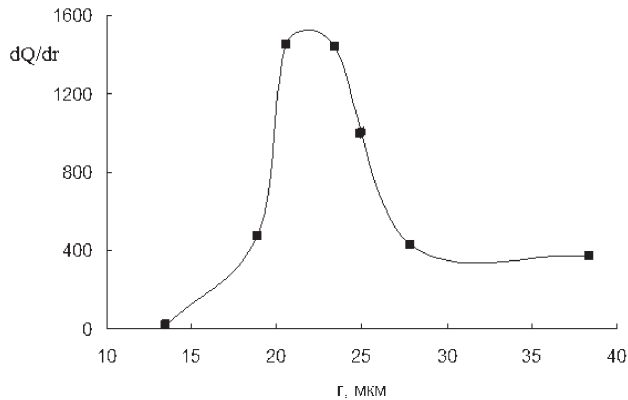


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения по размеру частиц глинистых минералов

Один и тот же полимер, в зависимости от его дозировки может выступать либо с функцией флокулянта, либо стабилизатора дисперсной фазы. [4–5]. Седиментационная устойчивость исследуемых дисперсий определяется природой функциональных групп макромолекул полимера и активных центров поверхности частиц глины, определенную роль играет и конформация макромолекул в растворе, которая определяет механизм формирования и структуру создаваемых флокул [6–8].

Седиментацию проводили в диапазоне концентраций добавляемого полиакриламида от 5 до 200 мг/л. В разбавленных суспензиях между концентрацией дисперсной фазы и оптимальной дозой ПАА, вызывающий максимальную флокуляцию системы, наблюдалась прямопропорциональная зависимость. Это объясняется полным поглощением введенного в дисперсию полимера и достижением одной и той же степени покрытия поверхности частиц. В концентрированных суспензиях эта пропорциональность нарушается: чем выше содержание твердой фазы, тем меньше количество полимера, в расчете на единицу массы, требуется для достижения данной степени дестабилизации. Флокулирующее действие в разбавленных суспензиях оказывают добавки ПАА как гидролизованного, так и негидролизованного в количестве от 30 до 50 мг/л. Добавка гидролизованного ПАА в количестве 48 мг/л приводит к резкой потере седиментационной устойчивости системы в течение 2 — 3 секунд. Механизм действия полиэлектролита состоит в том, что амидные группы ПАА образуют водородные связи с поверхностными гидроксильными группами глинистых частиц, в результате чего происходит связывание частиц с образованием более крупных агрегатов. Негидролизованный полиакриламид оказывает флокулирующее действие на дисперсию как неионный флокулянт, адсорбируясь на нескольких частицах, агрегируя их по механизму «мостикообразования» [5]. При высоких концентрациях ПАА (выше 100 мг/л) имеет место уменьшение скорости осветления суспензии. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях ПАА образуются рыхлые по структуре флокулы, разрушающиеся при седиментации.

Действие ПАА на скорость осветления глинистой суспензии усиливается в присутствии ПАВ. Это обусловлено тем, что молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц глины, гидрофобизируют их. Увеличение концентрации ПАВ (рис. 4) сокращает время потери устойчивости дисперсии. Так, например, проведение седиментации глинистых суспензий при последовательном разбавлении раствора ПАВ в 20 раз (от концентрации $2,88 \cdot 10^{-5}$ моль/л до концентрации $1,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л) приводит к замедлению осветления суспензий.

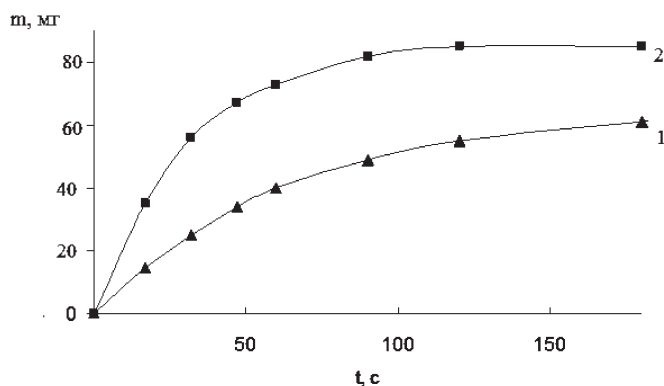


Рис. 4. Седиментационные кривые дисперсий глинистых минералов в присутствии ПАВ с концентрацией $1,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1) и $2,88 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2)

В системах, содержащих одновременно ПАВ и ПАА, потеря устойчивости может происходить вследствие адсорбции молекул ПАВ на образующихся в системе агрегатах. Агрегирование подтверждается данными по седиментации — увеличением наиболее вероятного радиуса частиц глинистых минералов (рис. 5).

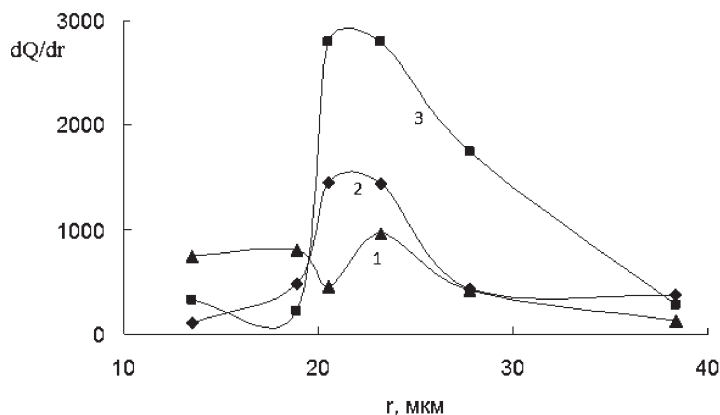


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по размеру частиц глинистых минералов в дистиллированной воде (1); в растворе ПАА (2); в растворе, содержащем ПАА и ТМОДАХ (3)

Литература

1. Храмченков М. Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. — Казань: Изд. Казанского матем. общества, 2003. — 183 с.
2. Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцев Н. А. Микроструктура глинистых пород. — М.: Недра, 1989. — 211 с.
3. Электроповерхностные явления в дисперсных системах / Под ред. О. Н. Григорова, Д. А. Фридрихсберга. — М.: Наука, 1972. — 348 с.
4. Баран А. А. Полимерсодержащие дисперсные системы. — К.: Наук. Думка, 1986. — 208 с.
5. Мягченков В. А. и др. Полиакриламидные флокулянты. — Казань: Изд-во КГТУ, 1988. — 188 с.
6. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. — Л.: Химия, 1987. — 236 с.
7. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. — М.: Стройиздат, 1984. — 189 с.
8. Kouzun I. G., Pertsov N. V., Protsenko I. T., Koryakina E. V. Dynamics and Mechanisms of Changes in the Properties of Disperse Structures in Water Body Floors // Colloid Journal. — 2003. — Vol. 65, No. 3. — P. 327–335.

А. Ф. Тимчук

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

ВИВЧЕННЯ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСІЙ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Резюме

Вивчено елементний склад, проведено мікроскопічний аналіз тонкодисперсних мінеральних систем — донних відкладень гирла ріки Дунай. Вивчено процес седиментації дисперсій глинистих мінералів в розчинах поверхнево-активних речовин та високомолекулярних сполук. Визначено концентраційні межі стабілізації досліджуваних дисперсій.

Ключові слова: глинисті мінерали, дисперсії, поверхнево-активні речовини, високомолекулярні сполуки.

A. F. Tymchuk

Odessa National University by I. I. Mechnikov,
Department of physical and colloidal chemistry,
Dvornianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

THE STUDYING OF COLLOIDAL — CHEMICAL PROPERTIES OF CLAY MINERALS DISPERSIONS

Summary

The element structure is studied, the microscopic analysis of fine-dispersed mineral systems (ground sediments of a mouth of the river Danube) is carried out. The sedimentation process of clay minerals dispersions in solutions of surfactants and macromolecular substances is studied. Concentration intervals of stabilization of investigating dispersions were defined.

Key words: clay minerals, dispersions, surface-active substances.

ЗМІСТ

Сейфулліна І. Й., Марцинко О. Е., Крижановська О. С., Ложичевська Т. В., Савін С. М.	
Комплексні сполуки германію(IV) на основі 1-гідроксіетилідендифосфонової кислоти та їх застосування	67
Кокшарова Т. В., Гриценко І. С., Мандзій Т. В.	
Координаційні сполуки 3d-металів з семікарбазидом.....	79
Джамбек О. А., Джамбек О. І., Блайда І. А., Ішков Ю. В.	
Перезаряджаємий киснево-цинковий елемент з катодом на основі деяких металопорфіринів	86
Ю. А. Анісімов, М. О. Даниленко, Ю. Н. Анісімов	
Кополімеризація щеплення олігоестеракрилатів до олігомерного каучуку та характеристики кополімерів	93
Реброва Т. П.	
Взаємодія катіонів Be^{2+} та Mg^{2+} з оксид-іонами у розплаві евтектики CsCl-KCl-NaCl при 510 °C	100
Хома Р. Є., Шестака О. О., Еннан А. А., Гельмбольдт В. О.	
Про склад продуктів взаємодії оксиду сірки(IV) з етаноламінами у водних розчинах	105
Сазонова В. Ф., Бельдій М. Г.	
Термоліз пінних продуктів, які утворюються при флотаційному вилученні йонів купруму та ніколю за допомогою змиленого торф'яного воску	114
Сахаров А. В.	
Динамічна установка для визначення часу захисної дії сорбційно- фільтруючих матеріалів респіраторного призначення	122
Інформація для авторів	132

СОДЕРЖАНИЕ

Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Крыжановская О. С., Ложичевская Т. В., Савин С. Н.	
Комплексные соединения германия(IV) на основе 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты и их применение	67
Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Мандзий Т. В.	
Координационные соединения 3d-металлов с семикарбазидом	79
Джамбек А. А., Джамбек О. И., Блайда И. А., Ишков Ю. В.	
Перезаряжаемый кислородно-цинковый элемент с катодом на основе некоторых металлопорфиринов	86
Анисимов Ю. А., Даниленко М. А., Анисимов Ю. Н.	
Привитая сополимеризация олигоэфиракрилатов к олигомерному каучуку и характеристики сополимеров.....	93
Реброва Т. П.	
Взаимодействие катионов Be^{2+} и Mg^{2+} с оксид-ионами в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl при 510 °С	100
Хома Р. Е., Шестака А. А., Эннан А. А., Гельмбольдт В. О.	
О составе продуктов взаимодействия оксида серы(IV) с этаноламинами в водных растворах	105
Сазонова В. Ф., Бельдий М. Г.	
Термолиз пенных продуктов, образующихся при флотационном выделении ионов меди и никеля с помощью омыленного торфяного воска	114
Сахаров А. В.	
Динамическая установка для определения времени защитного действия сорбционно-фильтрующих материалов респираторного назначения	122
Информация для авторов	132

УДК 541.49+541.64

**И. И. Сейфуллина¹, Е. Э. Марцинко¹, О. С. Крыжановская¹,
Т. В. Ложичевская², С. Н. Савин¹**¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский государственный медицинский институт,
кафедра фармацевтической химии,
Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) НА ОСНОВЕ
1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

Синтезирован ряд координационных соединений германия(IV) с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой H_4Oedph : комплексная кислота (I) и ее комплексы с экзо-лигандами (L): гидразидом изоникотиновой кислоты Ind (II), дифенилгуанидином Dphg (III), пираретамом Pam (IV), имидазолом Im (V) и цитозином Ctz (VI). Комплексы изучены методами химического и рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Сравнительным анализом результатов исследования соединений I-VI и ранее структурно охарактеризованного 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманата никотиновой кислоты Nic (VII) установлено строение синтезированных комплексов. Изучена каталитическая активность GeO_2 , H_4Oedph и комплекса I в реакции поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем.

Ключевые слова: диоксид германия, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, координационные соединения, экзо-лиганды, поликонденсация.

1-Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота $H_2O_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H_2$ является представителем ряда дифосфоновых комплексонов [1], с которой к настоящему времени структурно исследовано достаточно большое число комплексов металлов. Так, в обзоре 2000 года [2] установлено, что в 22-х из изученных 47 комплексов замыкаются более одного (от двух до четырех) пяти-шестичленных хелатных циклов; в 24-х соединениях образуется только по одному шестичленному металлоциклу, а в одном случае — в структуре двухвалентного олова $[Sn_2(Oedph)]$, в которой лиганд выполняет гексадентатную μ_6 -мостиковую функцию и каждый из шести фосфоновых атомов O(P) монодентатно связан атомом Sn, не замыкается ни одного хелатного цикла. Из-за такого координационно-химического поведения по сравнению с другими гидрокси- и аминокислотными лигандами 1-гидроксиэтилидендифосфоновыми кислотами H_4Oedph помещена в «обособленную группу фосфорсодержащих комплексонов» и представляет интерес для дальнейшего изучения.

Спектрофотометрически [3] было доказано, что в системе GeO_2 — H_4Oedph — H_2O при pH = 2 в растворе существует комплекс с мольным соотношением Ge : лиганд = 1:1, имеющий кислотный характер. В твердом виде были выделены 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманаты с экзо-

лигандами общей формулы $(\text{AH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где А = никотиновая кислота Nic (VII) либо никотинамид Nad [4–6].

Строение внешнесферного разнолигандного комплекса с никотиновой кислотой VII расшифровано методом рентгеноструктурного анализа. Основу структуры его кристаллов составляют гексаядерные циклические комплексные анионы $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-Oedph})_6]^{6-}$ (рис. 1). Атомы германия в структуре попарно соединены гидроксильными и оксиэтилидендифосфонатными мостиками. Каждый атом германия координирован по вершинам двумя гидроксоатомами в цис-позициях друг к другу и четырьмя атомами кислорода четырех фосфоновых групп. Происходит замыкание двух шестичленных циклов $\text{GeO}_2\text{P}_2\text{C}$ и восьмичленного биметаллического $\text{Ge}_2\text{O}_4\text{P}_2$. Таким образом, каждый лиганд исполняет тетрадентатную трис(хелатно)- μ -мостиковую функцию [6].

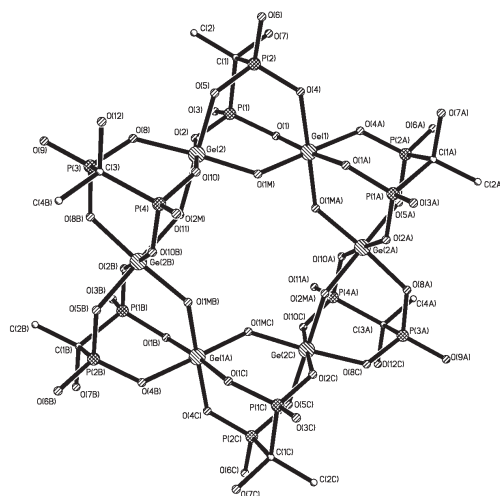


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаядерного аниона в $(\text{NicH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

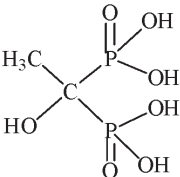
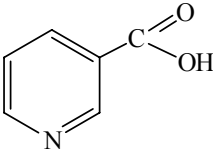
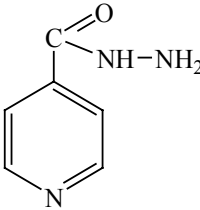
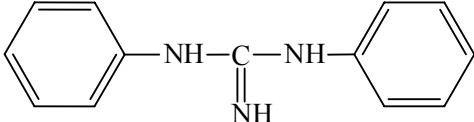
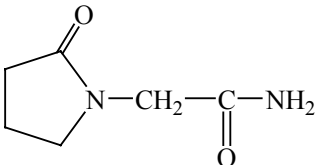
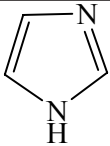
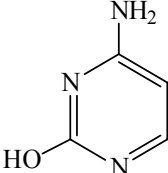
Цель данной работы — синтез ряда новых координационных соединений германия (IV) с H_4Oedph , их всестороннее исследование совокупностью современных методов, установление строения, а также изучение каталитической активности комплексной 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманатной кислоты в реакции поликонденсации малеинового ангидрида и этиленгликоля в сравнении с H_4Oedph и GeO_2 . Последнее представляло практический интерес, так как известно, что в качестве катализаторов поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями используют кислоты (в том числе карбоновые) и их соли, а также ряд оксидов металлов: магния, свинца, тория, урана и др. [7]. Кроме того, ранее нами была показана высокая каталитическая активность бисмалато- и бисцитратогерманиевых комплексных кислот в процессе поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем [8].

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали диоксид германия GeO_2 «ос.ч» и нижеперечисленные лиганды (табл. 1).

Таблица 1

Исходные реагенты

1-гидроксиэтилиден- дифосфоновая кислота (H_4Oedph)	
никотиновая кислота (Nic)	
гидразид изоникотино- вой кислоты (Ind)	
дифенилгуанидин (Dphg)	
пирацетам, 2-оксо-1- пирролидинилацетамид (Pam)	
имидазол, 1,3-дiazол (Im)	
цитозин, 4-амино-2- гидроксипиримидин (Ctz)	

При синтезе комплексной 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманатной кислоты к горячему водному раствору H_4Oedph (2,06 г, 0,01 моль) в 200 мл воды добавляли эквимольное количество диоксида германия (1,046 г), полученный прозрачный раствор кипятили (~40 мин), медленно упаривали до объема 20 мл и переносили в чашку Петри. Через сутки при комнатной температуре наблюдалось образование комплекса в виде прозрачного «стекла» (выход — 100%).

Синтез 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерматов с экзо-лигандами проводили по однотипной методике: к 20 мл водного раствора, содержащего 0,01 моль комплексной кислоты, добавляли эквимольное количество Ind (II), Dphg (III), Pam (IV), Im (V) и Ctz (VI). Зеленоватый осадок II и белые осадки III–VI выпадали из полученных растворов после добавления трехкратного избытка этанола. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водно-спиртовой смесью, сушили до постоянной массы при 20–25 °C в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход продуктов составил 65–70 % от теоретического. Комплекс VII с никотиновой кислотой в качестве внешнесферного лиганда синтезирован по аналогичной методике [6].

Содержание германия и фосфора при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы «Perkin Elmer» «Optima 2000 DV», содержание азота — по Дюма [9]. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмосфера, интервал температур 20–1000 °C, скорость нагрева 10 град/мин). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН — 0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. ИК спектры поглощения (400–4000 cm^{-1}) комплексов записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

При исследовании каталитической активности комплекса I и исходных H_4Oedph и GeO_2 полигликольмалеинат (ПГМ) синтезировали поликонденсацией в расплаве при 180 °C по методике [10] из малеинового ангидрида (МА) «ч.д.а.» и этиленгликоля (ЭГ) «ч.д.а.» без катализатора (модельная система) и в его присутствии (при разных мольных соотношениях катализатор : ЭГ от 0,001:1 до 0,01:1). Синтез проводили до достижения кислотного числа ~ 45. Кислотное число определяли титрованием отобранных проб непосредственно из реакционной среды, а также по количеству воды, выделившейся в насадке Дина-Старка.

Результаты и их обсуждение

По результатам элементного анализа состав выделенной в твердом виде комплексной кислоты соответствовал установленному для нее в растворе [3] $Ge : \text{лиганд} = 1:1$. Для комплексов с экзо-лигандами (L) мольное соотношение $Ge : \text{лиганд} : L = 1:1:1$. Данные элементного анализа и состав синтезированных соединений приведены в табл. 2. Результаты исследований различными методами комплекса VII приведены для сравнения в соответствии с [6].

Таблица 2

Результаты элементного анализа соединений I–VII

№	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	Ge	P	N		Ge	P	N
I	23.30	20.00	—	$C_2H_8O_9P_2Ge$	23.37	19.96	-
II	15.50	13.24	9.00	$C_8H_{17}N_3O_{11}P_2Ge$	15.59	13.32	9.02
III	13.38	11.41	7.62	$C_{15}H_{23}N_3O_{10}P_2Ge$	13.45	11.49	7.78
IV	15.32	13.23	6.00	$C_8H_{20}N_2O_{12}P_2Ge$	15.43	13.17	5.95
V	18.24	15.65	7.00	$C_5H_{14}N_2O_{10}P_2Ge$	18.31	15.63	7.06
VI	16.42	14.20	9.25	$C_6H_{15}N_3O_{11}P_2Ge$	16.52	14.10	9.55
VII	16.00	13.60	2.90	$C_8H_{15}NO_{12}P_2Ge$	16.08	13.73	3.10

В результате рентгенофазового анализа установлено, что комплекс I — рентгеноаморфный, а II–VII являются кристаллическими веществами, их дифрактограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и отличаются от таковых для исходных веществ.

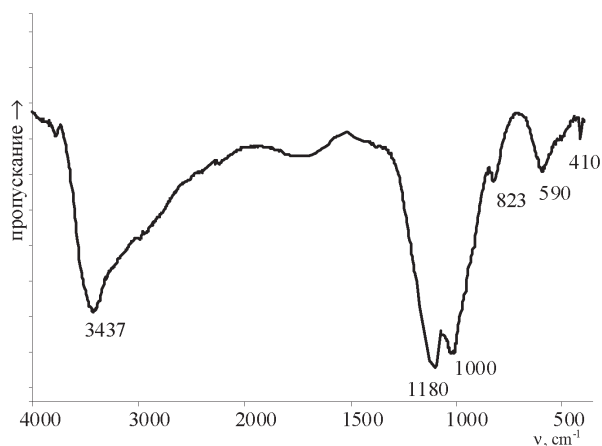


Рис. 2. ИК-спектр комплексной кислоты I

При анализе ИК-спектров внимание в первую очередь было уделено полосам поглощения фосфоновых групп, ответственных за координацию H_4Oedph , которые, согласно литературным данным [11, 12], находятся в области $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$: $1030\text{--}1050$ и $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}(P(OH)_2)$ и $\nu_s(P(OH)_2)$; $1170\text{--}1200$ и $1050\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}(PO_2)$ и $\nu_s(PO_2)$; $1080\text{--}1130$ и $950\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}(PO_3)$ и $\nu_s(PO_3)$. В ИК-спектре комплексной кислоты I (рис.2) исчезают полосы 1050 и 925 см^{-1} ($\nu_{as}(P(OH)_2)$ и $\nu_s(P(OH)_2)$, соответственно), наблюдаемые в спектре H_4Oedph , и появляется интенсивная полоса 1180 см^{-1} , которую можно отнести к асимметричным колебаниям O–P–O в группе PO_3H^- , а также полоса 1000 см^{-1} , относящаяся к симметричным колебани-

ям группы PO_3^{2-} [12]. Следовательно, в составе комплекса присутствуют фосфоновые группировки в различных формах: монопротонированной и депротонированной.

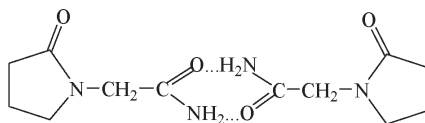
В спектрах комплексов с экзо-лигандами II–VII обнаружены полосы только в области $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{PO}_3)$ (1090–1120 и 955–985 см^{-1}), что свидетельствует о наличии в молекулах этих комплексов полностью депротонированных групп PO_3^{2-} .

Об образовании связи германия с H_4Oedph судили по появлению в ИК-спектрах всех соединений полосы поглощения $\text{Ge}-\text{O}_{\text{фосф}} \sim 590 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим обнаружена полоса, ответственная за колебания связи $\text{Ge}-\text{O}-\text{H}$ (820–830 см^{-1}), свидетельствующая о том, что германий входит в состав этих комплексов в гидролизованной форме. Сдвиг данной полосы в низкочастотную область по сравнению с $\delta(\text{GeOH})$ в карбоксилсодержащих комплексонах германия (IV) [13–15], возможно, происходит из-за мостикового характера гидроксогруппы.

Сравнительный анализ ИК спектров Ind, Im, Nic и соответствующих комплексов II, V, VII показал, что в области колебаний гетероциклического кольца произошли изменения: повышение частот колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ на 20–25 см^{-1} ((1551, 1570, 1580 см^{-1} для Ind, Im, Nic и 1576, 1591, 1600 см^{-1} для II, V, VII). Полоса, ответственная за деформационные колебания аминогруппы $\delta(\text{NH}_2) \sim 1640 \text{ см}^{-1}$ в спектре II по сравнению Ind сохраняется, что исключает ее протонирование. Следовательно, гидразид изоникотиновой кислоты, имидазол и никотиновая кислота входят в состав комплексов в N-протонированной по азоту гетероцикла форме.

В ИК-спектре комплекса с дифенилгуанидином III появляется новая полоса деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2^+) = 1576 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о протонировании одной из групп NH внешнесферного Dphg. Такая же форма Dphg была обнаружена ранее в этилендиаминтетраацетатогидроксо- и бисцитратогерманатах [15, 16].

Известно, что парацетам в свободном виде находится в ассоциированном состоянии за счет образования межмолекулярных водородных связей:

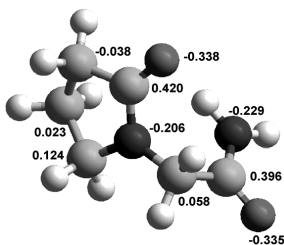


Отнесение характеристических полос в его ИК-спектре было проведено в соответствии с данными [17]: $\nu(\text{NH})$ отвечают 3343 и 3170 см^{-1} (несколько заниженные, вследствие участия NH_2 в водородных связях). Полосы деформационных колебаний NH_2 накладываются на интенсивную полосу «амид 1» карбамидной группы при 1654 см^{-1} , а $\nu(\text{C}=\text{O})$ лактамного кольца наблюдается при $\sim 1695 \text{ см}^{-1}$. В структурно охарактеризованных комплексах с d-металлами в зависимости от иона-комплексобразователя зафиксированы различные способы его координации: монодентатная с участием кислорода карбонильной группы пирролидинового цикла, бидентатная с

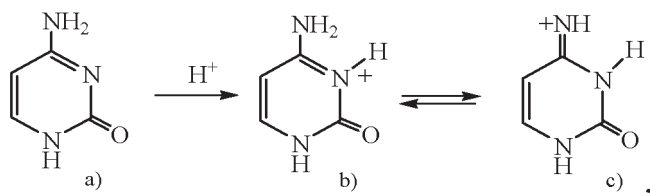
привлечением еще и кислорода ацетамидной группы и даже мостиковая [17–19]. Из этого следует, что протонироваться могут оба указанных атома кислорода, а возможно и NH_2 -группа.

Сравнение ИК-спектров пирацетама и соответствующего комплекса **IV** показало, что полосы валентных колебаний NH_2 накладываются на характерные для OH -групп. В этой области наблюдается интенсивная широкая расщепленная полоса с максимумами 3432, 3220, 3006 см^{-1} , свидетельствующая о наличии в комплексе системы водородных связей с участием этих групп. Основное отличие проявляется в отсутствии в спектре комплекса частоты, характеризующей валентные колебания карбонильной группы пирролидинового кольца при 1695 см^{-1} , что с большой долей вероятности можно расценивать как результат протонирования кислорода этой группы.

Для подтверждения этого был произведен расчет зарядов на каждом из атомов в молекуле пирацетама с помощью пробной версии программы Nupur Chem 7 Professional. Установлено, что максимальные отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода: -0,338; -0,335 (на карбонилах пирролидинового кольца и амидной группы соответственно). Хотя разница между зарядами на атомах кислорода не существенная, однако, с учетом ИК-спектроскопических данных протонируется кислород пирролидинового кольца:



С учетом того, что цитозин в зависимости от pH среды существует в различных формах [20]:



можно предположить, что в комплексе **VI** реализуется форма b), так как он был выделен из раствора при pH ~ 3,5. Действительно, в ИК-спектре этого комплекса, по сравнению с исходным цитозином, была обнаружена новая полоса (1618 см^{-1}), связанная с появлением в его молекуле группировки NH^+ , за счет которой был компенсирован заряд комплексного аниона.

Термогравиметрическое исследование **I–VII** показало, что они являются кристаллогидратами (табл. 3).

Таблица 3

Результаты исследования термической устойчивости комплексов

№ к-са	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O			деструкция, горение		GeP ₂ O ₇ (остаток)	
	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р ^{**} , %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	45–150 (115↓)	6.00, n=1	5.80	325–350 (330↑)	3.00	80.00	79.40
	160–210 (180↓)	6.00, n=1	5.80	410–600 (450↑)	5.00		
II	80–155 (100↓)	7.80, n=2	7.73	160–300 (250↑)	7.00	52.00	52.96
				330–460 (350↑)	15.00		
				460–570 (530↑)	7.50		
				710–880 (830↑)	10.70		
III	90–140 (110↓)	6.60, n=2	6.67	270–340 (310↑)	7.00	46.00	45.70
				400–550 (530↑)	17.00		
				730–850 (810↑)	23.40		
IV	90–150 (110↓)	7.60, n=2	7.65	250–320 (300↑)	18.70	53.00	52.40
				320–450 (410↑)	5.00		
				790–870 (850↑)	15.70		
V	80–150 (120↓)	9.00, n=2	9.08	340–400 (360↑)	20.00	62.00	62.18
				500–560 (530↑)	5.00		
				780–870 (850↑)	4.00		
VI	85–160 (130↓)	8.00, n=2	8.19	320–390 (340↑)	11.25	56.00	56.10
				410–560 (500↑)	11.25		
				780–860 (840↑)	13.50		
VII	70–140 (105↓)	8.00, n=2	8.00	160–300 (250↑)	8.00	55.00	54.60
				360–500 (430↑)	14.00		
				700–850 (825↑)	15.00		

*↓↑ — эндо — (экзо) термический эффект.

**Р — рассчитанное значение.

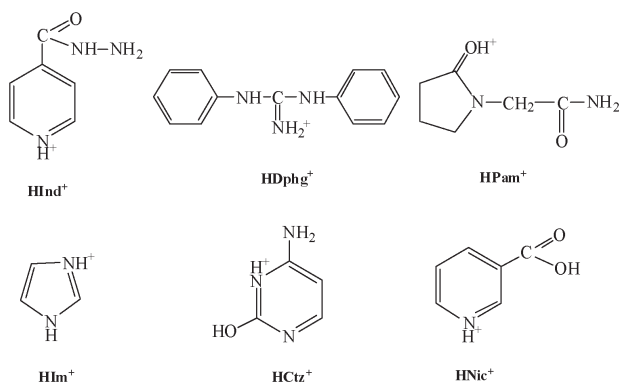
На термогравиметрической кривой комплексной кислоты в интервале температур 160–210 °C наблюдается эндозапуск с потерей массы, соответствующей удалению одной молекулы воды. Вероятно, в данном случае также имеет место твердофазная реакция (аналогичная наблюдалась для карбоксилсодержащих комплексных кислот [13–15]), в результате которой происходит внутрисферная нейтрализация с участием протона фосфоновой группы лиганда и гидроксогруппы, связанной с германием. Этот факт свидетельствует в пользу того, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме, а более высокая температура удаления воды по сравнению с температурой подобного процесса для карбоксилсодержащих комплексонов германия ($\Delta t=30-80^\circ$) говорит о более прочной связи гидроксогруппы (дополнительной координации), что согласуется с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа VII.

Процесс выгорания органической части молекул всех комплексов сопровождается рядом экзотермических эффектов. По данным рентгенофазового и хими-

ческого анализа конечным продуктом разложения I–VII при 800 °С является пиррофосфат германия GeP_2O_7 .

С учетом аналогии данных различных методов исследования комплексов I–VI и структурно охарактеризованного VII, рассмотренным соединениям соответствуют молекулярные формулы: $\text{H}_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{AH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, A = Ind (II), Dphg (III), Pam (IV), Im (V), Ctz (VI), Nic (VII).

Комплексы с экзо-лигандами относятся к катион-анионному типу, состоят из гексаядерного германиевого аниона (рис. 1) и катиона следующего строения:



Анализ экспериментальных данных исследования каталитической активности комплекса I и исходных H_4Oedph и GeO_2 при синтезе полиглицольмалеината показал, что при 180 °С диоксид германия лишь немного ускоряет процесс поликонденсации (рис. 3, кривая 2), в присутствии H_4Oedph реакция идет быстрее.

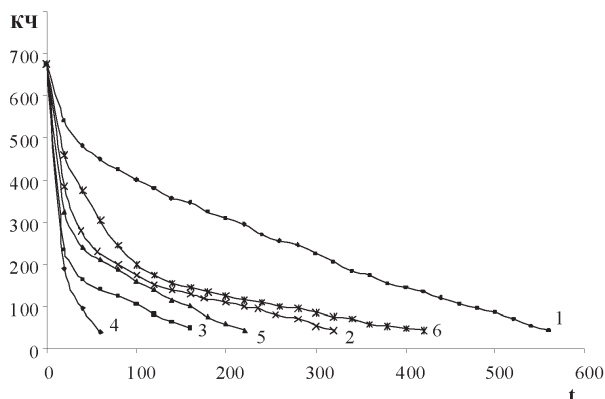


Рис. 3. Зависимость кислотного числа полиэфиров (мг КОН на 1 г смолы), синтезированных в присутствии различных количеств катализатора от продолжительности реакции (t, мин): 1 — без катализатора; 2 — 1 % GeO_2 ; 3 — 1 % H_4Oedph ; 4 — 1 % I; 5 — 0,5 % I; 6 — 0,1% I

При использовании комплексной кислоты $H_6[Ge(OH)Oedph]_6 \cdot 6H_2O$ (рис. 3, кривые 4, 5, 6) скорость поликонденсации значительно увеличивается (табл. 4).

Таблица 4

Кинетические характеристики поликонденсации МА и ЭГ при использовании различных катализаторов

Катализатор	Содержание катализатора, %	$\nu \cdot 10^3$, моль·с ⁻¹ ·л ⁻¹	Цикл катализатора	$K_{\text{пр}}$, л·с ⁻¹ ·моль ⁻¹	Время реакции, мин
—	—	2,3	—	0,3	420
GeO ₂	1	4,1	1,8	0,7	330
H ₄ Oedph	0,5	4,7	2,1	0,9	210
H ₄ Oedph	1	5,9	2,6	1,5	170
I	0,1	2,0	0,9	0,3	570
I	0,5	3,8	1,7	0,6	230
I	1	5,8	2,6	1,4	55

При уменьшении количества катализатора I с 1 % до 0,5 %, а затем до 0,1% (рис. 3, кривые 4, 5, 6) отмечено уменьшение скорости реакции поликонденсации. Следует отметить, что комплексная кислота I ускоряет реакцию пропорционально ее содержанию в системе (табл. 4), при этом наблюдается линейная зависимость скорости поликонденсации от содержания данного катализатора (рис. 4).

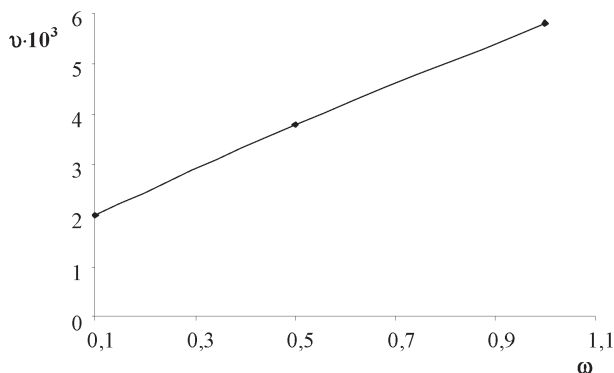


Рис. 4. Зависимость скорости поликонденсации (ν , моль·с⁻¹·л⁻¹) от содержания катализатора I (ω , %) при 180 °C

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно утверждать, что каталитические свойства комплекса I выше, чем у применяемых в настоящее время веществ [7] и изученных нами ранее комплексов германия с гидроксикислотами [8]. Следовательно, он может быть предложен в качестве эффективного катализатора синтеза полигликольмалеината.

Литература

1. Сергиенко В. С. Является ли 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота комплексом // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45, № 6. — С. 948–949.
2. Сержкин В. Н., Сержкина Л. Б., Сергиенко В. С. Кристаллоструктурная роль 1-оксизтан-1,1-дифосфат-ионов // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 592–598.
3. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. О комплексообразовании германия (IV) с оксизтилидендифосфоновой кислотой в водных растворах // Коорд. химия. — 1983. Т. 9, № 1. — С. 67–70.
4. Баталова Т. П., Киреева А. Ю., Сейфуллина И. И. Изучение 1-оксизтилидендифосфонатов германия (IV) // Комплексоны и хелатообр. сорбенты. Труды. ИРЕА. — Москва, 1985. — С. 39–43.
5. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексонаты германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01. — Одесса, 2005. — 155 с.
6. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Александров Г. Г., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и строение полиядерных оксизтилидендифосфонатогерманатов; кристаллическая и молекулярная структура двух солей на их основе // Журн. неорган. химии. — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 928–937.
7. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000. — 373 с.
8. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Боровская Т. В. и др. Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, №10. — С. 1670–1673.
9. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
10. Горопцева А. Н., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 415 с.
11. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.
13. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. — 1998. — Т. 43, №10. — С. 1628–1631.
14. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Щур Т. А., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и кристаллическая структура 1,5-гидрата $\{\text{N}-(2\text{-гидроксиэтил})\text{этилендиаминотриацетато}\}$ -гидроксогермания (IV) $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HNedta})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, №10. — С. 1621–1628.
15. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Щур Т. А., Сергиенко В. С. Гидрат дифенилгуанидиний (этилендиаминтетраацетато)гидроксогерманата. Синтез, физико-химическая характеристика и кристаллическая структура $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, №12 — С. 2023–2029.
16. Сейфуллина И. И., Песарогло Л. Г., Миначева Л. Х., Марцинко Е. Э., Сергиенко В. С. Дифенилгуанидиний бис(цитрато)германат. Синтез, свойства и кристаллическая структура $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т.52, №4. — С. 550–555.
17. Юнусходжаев А. Н., Харитонов Ю. Я., Дусматов А. Ф. Комплексные соединения цинка (II) с пирасетамам // Журн. неорган. химии. — 1989. — Т. 34, № 4. — С. 867–872.
18. Юнусходжаев А. Н., Харитонов Ю. Я., Дусматов А. Ф. Комплексные соединения никеля (II) с пирасетамам // Журн. неорган. химии. — 1989. — Т. 34, № 5. — С. 1236–1240.
19. Сабиров В. Х., Порай-Кошиц М. А., Стручков Ю. Т. Кристаллическая структура динитратодиакво-бис- (пирасетам) меди (II) // Коорд. химия. — 1992. — Т. 18, № 3. — С. 292–296.
20. Perrotta A. T., Wadkins T. S., Beer M. D. Chemical resau, multiple iorizable groups, and general acid-base catalysis in the HDV genomic ribozyme // RNA Society. — 2006. — Vol. 12. — P. 1282–1291.

**І. Й. Сейфулліна¹, О. Е. Марцинко¹, О. С. Крижановська¹,
Т. В. Ложичевська², С. М. Савін¹**

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

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

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ГЕРМАНІЮ(IV) НА ОСНОВІ 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Синтезовано ряд координаційних сполук германію(IV) з 1-гідроксіетилідендифосфоневою кислотою H_4Oedph : комплексна кислота (I) та її комплекси з екзо-лігандами (L): гідразидом ізонікотинової кислоти Ind (II), дифенілгуанідом Dphg (III), пірацетамом Pam (IV), імідазолом Im (V) і цитозином Ctz (VI). Комплекси вивчено методами хімічного і рентгенофазового аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. При порівнянні результатів дослідження сполук I-VI і раніше структурно охарактеризованого 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманата нікотинової кислоти Nic (VII) встановлено будову синтезованих комплексів. Вивчено каталітичну активність GeO_2 , H_4Oedph і комплексу I в реакції поліконденсації малеїнового ангідриду з етиленгліколем.

Ключові слова: діоксид германію, 1-гідроксіетилідендифосфонева кислота, координаційні сполуки, екзо-ліганди, поліконденсація.

**I. I. Seifullina¹, E. E. Martsinko¹, O. S. Kryzhanovskaya¹,
T. V. Lozhichevskaya², S. N. Savin¹**

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

²Odessa State Medical University, department of pharmaceutical chemistry, Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

COMPLEX COMPOUNDS OF GERMANIUM (IV) ON BASIS OF 1-HYDROXYETHYLENEDIPHOSPHONIC ACID AND THEIR APPLICATION

Summary

The row of coordination compounds of germanium (IV) with 1-hydroxyethylene-diphosphonic acid H_4Oedph is synthesized: complex acid (I) and its complexes with exo-ligands (L): hydrazide of isonicotinic acid Ind (II), diphenylguanidine Dphg (III), pyracitam Pam (IV), imidazole Im (V) and citozine Ctz (VI). Complexes are studied by the methods of chemical and X-ray powder diffraction analysis, thermogravimetry and IR-spectrometry. The structure of the synthesized complexes is set by the comparative analysis of the results of research of compounds I-VI and before structurally characterized 1-hydroxyethylenediphosphonategermanate of nicotinic acid Nic (VII). Catalytic activity of GeO_2 , H_4Oedph and complex I in reaction of polycondensation of maleinic anhydride with ethyleneglycol is studied.

Key words: germanium dioxide, 1-hydroxyethylenediphosphonic acid, coordination compounds, exo-ligands, polycondensation.

УДК 54–386:547.497

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, Т. В. Мандзий

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С СЕМИКАРБАЗИДОМ

В обзоре проиллюстрированы различные аспекты химии координационных соединений семикарбазида с 3d-металлами: состав, строение, физико-химические свойства, возможные области применения.

Ключевые слова: семикарбазид, координационные соединения, 3d-металлы.

Семикарбазид ($\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$, Sem) и его соли находят широкое применение при идентификации, выделении и очистке альдегидов и кетонов, в синтезе семикарбазонов и гетероциклических соединений [1]. Семикарбазид содержит карбонильную группу и аминокгруппы. Учитывая это, а также способность амидов к таутомерному превращению, можно предполагать существование комплексов различного строения.

Большинство исследователей считают, что семикарбазид сохраняет в координированном состоянии «амидную» форму, являясь бидентатным хелатирующим агентом, осуществляющим связь с атомами металлов через атом кислорода и атом азота группы NH_2 гидразинового остатка. Не исключено, что при определенных условиях семикарбазид может играть роль монодентатного лиганда, а также участвовать в образовании тетрацидокомплексов. При реакциях солей металлов с солянокислым семикарбазидом в водных растворах возможно образование комплексов, содержащих либо катионы $[\text{H}_2\text{NCONHNH}_3]^+$ внешней сферы, либо нейтральные молекулы семикарбазида [2].

Для большинства 3d-металлов в зависимости от соотношения исходных реагентов могут быть получены комплексы с различной стехиометрией металл : семикарбазид. Так, для хлоридов описаны $\text{M}(\text{Sem})\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$), $\text{M}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), $\text{Co}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3]. Упоминаемые в указанной работе $\text{Ni}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а кроме того, $\text{Co}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{ClNO}_3$ впервые описаны в работе [4], а комплексы меди — в работе [5]. Из водных растворов, содержащих солянокислый семикарбазид и медь(II), в зависимости от стехиометрического соотношения меди(II) к семикарбазиду могут быть выделены три разных вида кристаллов. Когда семикарбазид в избытке, получают моноклинные кристаллы формулы $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})_2]$, а при соотношении меди к семикарбазиду большем либо равном единице, получают два вида кристаллов одной и той же стехиометрической формулы $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})]$: одна орторомбическая и одна моноклинная соответственно [6]. Комплексы со-

става $M(\text{Sem})\text{Cl}_2$ для Fe, Co, Ni не выделены, поскольку такая стехиометрия не удовлетворяет стереохимическим требованиям этих металлов [3]. Синтезированы аддукты тетрахлоридов Ti, Zr, Hf с семикарбазидом [7]. Для меди(II) известны комплексы бромидов $\text{Cu}(\text{Sem})\text{Br}_2$ и $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Br}_2$ и перхлората $\text{Cu}(\text{Sem})_2(\text{ClO}_4)_2$ с семикарбазидом [8, 9].

Для нитратов получены комплексы состава $\text{Cu}(\text{Sem})(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{Sem})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{M}(\text{Sem})_3(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), для сульфатов — $\text{Cu}(\text{Sem})\text{SO}_4$, $\text{Cu}(\text{Sem})\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{Sem})_2\text{SO}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$), $\text{Ni}(\text{Sem})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4, 5, 8, 9]. Большой интерес представляет соединения семикарбазида с комплексным анионом $[\text{CuL}_2]_n[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_m\text{X}_p$ ($X = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$) [10].

Не всегда семикарбазид при комплексообразовании остается неизменным. Так, соединения солей никеля(II) с двумя и тремя молекулами семикарбазида окрашены соответственно в зеленый и голубой цвета, в то же время при осторожном добавлении гидроксида натрия к концентрированному раствору соли никеля, содержащему солянокислый семикарбазид, был получен также осадок розового цвета, в состав которого не входят анионы, присутствующие в растворе, т. е. семикарбазид входит в состав комплекса в депротонированном виде [4]. Авторы [11–13] показали, что при реакциях соответствующих ацетилацетонатов металлов с семикарбазидом образуются комплексы с семикарбазоном ацетилацетона состава $[\text{M}(\text{HG})_2]$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, H_2G — семикарбазон ацетилацетона).

При изучении изотерм растворимости систем семикарбазид — ацетат цинка — вода были выделены комплексы состава $\text{Zn}(\text{Sem})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Zn}(\text{Sem})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [14]. Методом изотермической растворимости было исследовано также комплексообразование хлоридов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с солянокислым семикарбазидом при температурах 20, 40 и 55 °C [15]. В случае CoCl_2 при 55 °C наблюдается взаимодействие между компонентами с образованием инконгруэнтно растворимого комплекса 1 : 1. В системе с хлоридом никеля при 40 °C образуется твердый раствор переменного состава, из которого выделена твердая фаза с отношением $\text{NiCl}_2 : (\text{Sem})\cdot\text{HCl} = 1 : 1$. Хлорид цинка дает два комплекса составов 1 : 2 и 4 : 3. Был установлен факт вхождения молекулы HCl в состав семикарбазидных комплексов.

Нами были разработаны методики и синтезированы 16 координационных соединений валератов и бензоатов 3d-металлов с семикарбазидом состава $\text{M}(\text{Sem})_n(\text{RCOO})_2$, где $n = 1$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Mn}$); $n = 2$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Co}, \text{Cu}$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$, $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$); $n = 3$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Co}$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$, $M = \text{Co}, \text{Zn}$); $n = 4$ ($R = -\text{C}_4\text{H}_9$, $M = \text{Ni}$; $R = -\text{C}_6\text{H}_5$, $M = \text{Co}, \text{Fe}$); $\text{Ni}(\text{Sem})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_m$ ($m = 1$ или 2), а также комплексы фталатов состава $\text{M}(\text{Sem})_3\text{Pht}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) и $\text{M}(\text{Sem})_n(\text{HPht})_2$ ($M = \text{Cu}$, $n = 2$; $M = \text{Ni}$, $n = 4$). Для комплексов бензоата кобальта(II) состава Co : семикарбазид 1 : 3 и 1 : 4 реализуются изомеры: в обоих случаях в зависимости от условий синтеза удастся выделить по два вещества, одно розового, а другое голубого цвета [16, 17].

Для определения строения семикарбазидных комплексов 3d-металлов использовались различные методы: РСА, ЭПР, определение магнитной восприимчивости, ИК и электронная спектроскопия.

Методом PCA установлено [6], что в обоих комплексах состава $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})]$ (с орторомбической и моноклинной структурами) координационное окружение меди октаэдрическое с цепочками координационных полиэдров вдоль оси [100]. В моноклинном соединении две семикарбазидные молекулы, присутствующие в двух соседних октаэдрах вдоль цепи, имеют атомы кислорода и азота в транс-конфигурации друг относительно друга и центр симметрии. В орторомбическом соединении две семикарбазидные молекулы находятся в цис-конфигурации и центра симметрии нет. В обоих соединениях упаковка определяется водородными связями $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}$, которые связывают цепи вместе. Почти одновременно с работой [6] ромбическая структура комплекса $[\text{CuCl}_2(\text{Sem})]$ была подтверждена методом ЭПР [18].

Авторы [1, 19] получили и определили структуру соединения хлорида цинка с семикарбазидом состава 1:1. Структура комплекса с нейтральным семикарбазидом построена из биядерных centrosymmetrical комплексов. Семикарбазид является тридентатно-мостиково-циклическим лигандом и координируется атомами цинка через атом азота гидразинового остатка и атом кислорода карбонильной группы. Мостиковый атом кислорода образует две неравноценные связи Zn-O (2.045 и 2.262 Å). Координационный полиэдр цинка — искаженная тригональная бипирамида [Zn-Cl 2.251 и 2.241, Zn-O 2.045 Å], углы между связями в экваториальной плоскости близки к 120°; аксиальные связи Zn-N и Zn-O (2.163 и 2.262 Å) образуют угол 148.3°].

Определение кристаллических структур $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Zn}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ [20] показало, что каждый металл окружен в транс-планарном окружении двумя атомами кислорода и двумя гидразиновыми атомами азота, находящимися в углах искаженного квадрата, координация дополняется двумя атомами хлора по разные стороны от квадрата. Такая октаэдрическая координация, более или менее искаженная, очевидно, наблюдается также и у других дисемикарбазидных соединений [3]. Изучение ЭПР-спектра монокристалла $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ [21] показало, что имеет место анизотропное обменное взаимодействие вместе с диполь-дипольным взаимодействием. В работе [22] был также исследован спектр ЭПР и измерена магнитная восприимчивость комплекса $\text{Cu}(\text{Sem})_2\text{Cl}_2$ и сделан вывод о существовании ковалентной связи медь — лиганд и хелатном характере соединения.

Авторы [23–25] определили кристаллические структуры нитратных комплексов $[\text{Cu}(\text{Sem})_3](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Ni}(\text{Sem})_3](\text{NO}_3)_2$ методом PCA. Квадратное окружение атома меди формируется из аминных атомов азота гидразинового фрагмента и атомов кислорода группы C=O двух бидентатных молекул семикарбазида (Cu-N 1.928 Å, Cu-O 1.999 Å). Аксиальные позиции заняты атомами кислорода внешнесферных анионов NO_3^- (Cu-O 2.505 Å). Комплексные катионы и анионы NO_3^- связаны в каркас водородными связями типа $\text{N-H}\cdots\text{O}$ [23]. В координационном соединении $[\text{Ni}(\text{Sem})_3](\text{NO}_3)_2$ [24, 25] ионная структура комплекса включает катионы $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2)_3]^{2+}$ с октаэдрическим окружением никеля и анионы NO_3^- . Молекулы семикарбазида связаны с атомом Ni через атомы O и N аминогруппы гидразинового

фрагмента, образуя почти планарные 5-членные хелатные кольца таким образом, что три атома кислорода образуют одну из граней октаэдра. Средние длины связей Ni-O и Ni-N равняются соответственно 2.057 и 2.087 Å, средние величины хелатных углов ONiN составляют 79.29°. Во фрагменте лиганда ON₂C длины связей являются средними между длинами двойных и одинарных связей. Молекулы связаны в трехмерную упаковку межмолекулярными водородными связями.

Установлено, что $MCl_2 \cdot 2(Sem \cdot HCl)$, где $M = Mn, Zn$, относятся к тетрацидокомплексам [2]. Структура комплекса цинка с солянокислым семикарбазидом состоит из комплексных тетраэдрических анионов $[ZnCl_4]^{2-}$ и катионов — протонированных молекул семикарбазида [19].

Применение в качестве анионов карбоксилат-анионов позволило получить координационные соединения, где семикарбазид координирован по-разному. В карбоксилатных комплексах семикарбазид является либо бидентатным и координируется с металлом через атом кислорода и азота гидразинового фрагмента с образованием пятичленного хелатного цикла, либо монодентатным с координацией через кислород в зависимости от аниона взятой соли металла и мольного соотношения реагентов. Монодентатная функция семикарбазида реализуется для комплексов состава 1 : 4 и для голубого $Co(Sem)_3(Benz)_2$ [16, 17].

Координационные соединения с семикарбазидом могут представлять и практический интерес. Так, комплекс состава $Zn(Sem)_3(NO_3)_2$ наряду с другими азотсодержащими комплексами предложен в качестве потенциального источника газов для наполнения автомобильных подушек безопасности [26].

Семикарбазид-нитратные комплексы 3d-металлов могут также использоваться как молекулярные прекурсоры для мелкодисперсных неорганических материалов, образующихся при горении [23–25]. Так, горение комплекса $[Ni(Sem)_3](NO_3)_2$ в атмосфере азота дает мелкодисперсный металлический никель, а из $[Cu(Sem)_2](NO_3)_2$ образуется мелкодисперсная медь. Это представляет интерес с точки зрения развития новых подходов к приготовлению частиц соответствующих металлов.

Нами была изучена каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода и показано, что даже в нейтральной среде все комплексы, кроме цинкового, ускоряют реакцию разложения H_2O_2 [27].

Еще одна область применения, наиболее вероятной причиной чего, возможно, является комплексообразование, — это способность семикарбазида ингибировать коррозию мягкой стали в солянокислой среде [28]. Еще больший эффект производит 4-фенилсемикарбазид (4PhSem). Вместе с тем 4-фенилсемикарбазид как лиганд почти не исследовался. Первая работа по этому вопросу — статья Смита еще 1937 года [4]. Им были получены соединения $M(4PhSem)_3X_2$ ($M = Ni, X = Cl^-, NO_3^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}$; $M = Co, X = Cl^-$) и $Fe(4PhSem)_2SO_4$. Кроме того, были получены комплексы перхлоратов никеля, кобальта и меди состава $[Ni(4PhSem)_3](ClO_4)_2$, $[Co(4PhSem)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $[Cu(4PhSem)_2](ClO_4)_2$ [29]. На основании данных электронной спектроскопии и магнетохимических измерений сделаны выводы о псевдооктаэ-

дрическом строении $[\text{Ni}(\text{4PhSem})_3](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{4PhSem})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с пятичленными циклами и хелатными узлами Mn_3O_3 , образуемыми атомами кислорода карбонильной группы и атомами азота гидразинового фрагмента 4-фенилсемикарбазида. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{4PhSem})_2](\text{ClO}_4)_2$ с привлечением данных ЭПР предполагается плоский хелатный узел CuN_2O_2 . В твердом состоянии это устойчивое кристаллическое вещество. При растворении в воде или этаноле соединение $[\text{Cu}(\text{4PhSem})_2](\text{ClO}_4)_2$, в отличие от аналогичного комплекса с незамещенным семикарбазидом, подвергается реакции внутримолекулярного окисления — восстановления, в результате чего со временем разлагается.

Авторы [29] констатируют, что замещение атома водорода на фенильную группу в положении 4 семикарбазида не оказывает существенного влияния на структуру и электронное строение образующихся комплексов, однако приводит к снижению растворимости комплексов в воде и возрастанию реакционной способности комплексов меди(II).

Нами синтезирован ряд комплексов хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом состава $\text{M}(\text{4PhSem})_n\text{X}_2$ ($n = 2$, $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, Val^- , Benz^- , $1/2\text{Ox}^{2-}$; $n = 3$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{M} = \text{Co}$, Ni ; $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Pht^{2-} , $\text{M}(\text{4PhSem})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$, $m = 2$; $\text{M} = \text{Co}$, $m = 0$) [30–33] и показано, что 4-фенилсемикарбазид монодентатен с координацией через кислород в комплексах с нитратами кобальта(II) и никеля(II) и оксалатом меди(II) и бидентатен с координацией через атомы кислорода и азота во всех остальных комплексах.

Литература

1. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{Zn}(\text{H}_2\text{NNHCONH}_2)\text{Cl}_2$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl})$ / Чукланова Е. Б., Токтомаматов А., Мурзубраимов Б., Гусев А. И. // Коорд. химия. — 1988. — Т. 14, № 4. — С. 519–523.
2. Мурзубраимов Б., Штремлер Г. И. Исследование ИК спектров поглощения комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с хлоридами некоторых переходных металлов // Ж. неорган. химии. — 1982. — Т. 27, № 6. — С. 1473–1475.
3. Boldrini P. Semicarbazide complexes with metal chlorides // Can. J. Chem. — 1971. — Vol. 49, № 9. — P. 1564–1567.
4. Smith G. Stanley. Co-ordination Compounds of Semicarbazide, Phenylsemicarbazide, m-Tolylsemicarbazide, and Aminoguanidine // J. Chem. Soc. — 1937. — № 275. — P. 1354–1358.
5. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R. Some copper complexes of semicarbazide // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1968. — Vol. 30, № 7. — P. 1865–1871.
6. Crystal and molecular structures of the orthorhombic and monoclinic isomers of catena-di-μ-chloro-semicarbazidecopper(II) / Chiesi Villa A., Gaetani Manfredotti A., Nardelli M., Pelizzi G. // J. Chem. Cryst. — 1971. — Vol. 1, № 3. — P. 245–251.
7. Координационные соединения тетрахлоридов титана, циркония и гафния с семикарбазидом / Конунова Ц. Б., Цивадзе А. Ю., Смирнов А. Н., Кудрицкая С. А. — Кишинев, 1981. — Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 17.08.1981, № 782хп-Д81.
8. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R., Taylor F. B. Magnetic properties of some copper(II) complexes of 2,2'-azopyridine, semicarbazide, thiosemicarbazide and 2,3-dimethylquinoxaline // J. Chem. Soc. — 1970. — А. № 1. — P. 19–22.
9. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R., Goldstein M. The far-infrared spectra (450–80 cm^{-1}) of some complexes formed by semicarbazide, thiosemicarbazide, acetone semicarbazone, and

- 1,2,4-triazole with cupric halides and oxyacid salts // *Spectrochim. Acta.* — 1968. — Vol. A24, № 8. — P. 1149–1159.
10. Комплексы меди с этилендиамином и семикарбазидом, содержащие гексанитрокобальтат (3-)-ион / Савельева З. А., Богуславский Е. Г., Шелудякова Л. А., Ларионов С. В. // *Изв. СО АН СССР. Хим.н.* — 1990. — № 2. — С. 38–44.
 11. Dey K., Sen S. K., Bhak J. K. Reactions of metal β -diketonates — III. Reactions of bis(acetylacetonato)cobalt(II) with chelating ligands // *J. Indian Chem. Soc.* — 1979. — Vol. 56, № 8. — P. 833–835.
 12. Dey K., Sen S. K. Reactions of metal β -diketonates — I. Reactions of bis(acetylacetonato)nickel(II) with chelating ligands // *J. Indian Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 54, № 5. — P. 447–450.
 13. Dey K., Sen S. K. Reactions of metal β -diketonates — II. Reactions of bis(acetylacetonato)copper (II) dihydrate with chelating ligands containing at least one amino group // *J. Indian Chem. Soc.* — 1979. — Vol. A17, № 2. — P.137–141.
 14. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений семикарбазида и тиосемикарбазида с ацетатом цинка / Богданов А. В., Ермаханова Ф., Исаков Х., Усманов С., Тога-таев Т. // Тез докл. 8 Всес. совещ. по физ.-хим. анал. — Саратов. 1991. — Ч.2. — С. 64.
 15. Мурзубраимов Б., Штремплер Г. И. Семикарбазидные и тиосемикарбазидные комплексы хлоридов некоторых переходных металлов // Сб. «XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 1». — М.: Наука, 1975. — С. 109.
 16. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с семикарбазидом // *Ж. общ. химии.* — 2006. — Т. 76, № 6. — С. 901–909.
 17. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С. Синтез и характеристика координационных соединений валератов и бензоатов марганца(II), железа(II) и цинка(II) с семикарбазидом // *Вісник Одеського національного університету.* — 2005. — Т. 10, вип. 8. *Хімія.* — С.40–48.
 18. Sastry B. A., Sastry G. S. E. S. R. studies on mono-semicarbazide copper (II) chloride // *Physica.* — 1971. — Vol. 54, № 1. — P. 20–28.
 19. Строение комплекса хлорида цинка с семикарбазидом $(\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{NNHCONH}_2)_2$ / Гусев А. И., Чукланова Е. Б., Мурзубраимов Б., Токтомаматов А. // *Коорд. химия.* — 1985. — Т. 11, № 8. — С. 1154–1155.
 20. The crystal structures of semicarbazide complexes of copper(II) and zinc chlorides // Nardelli M., Gasparri G. F., Boldrini P., Battistini G. G. // *Acta crystallogr.* — 1965. — Vol. 19, № 4. — P. 491–500.
 21. De D. K., Goshal A. K. Studies of g_{tensor} and the role of anisotropic exchange interaction in the EPR linewidth of bis-semicarbazide copper(II) chloride // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1988. — Vol. 49, № 9. — P. 1091–1094.
 22. Электронный парамагнитный резонанс комплексов меди(II) с семикарбазидом, тиосемикарбазидом и селеносемикарбазидом / Сунцов Е. В., Романов А. М., Аблов А. В., Гэрбэлэу Н. В. // *Ж. структурн. химии.* — 1970. — Т. 11, № 3. — С. 437–442.
 23. Романенко Г. В., Савельева З. А., Ларионов С. В. Кристаллическая структура нитрата бис(семикарбазид)меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ // *Ж. структурн. химии.* — 2007. — Т. 48, № 2. — С. 370–373.
 24. Кристаллическая структура нитрата трис(семикарбазид)никеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2)_3](\text{NO}_3)_2$ / Романенко Г. В., Савельева З. А., Подберезская Н. В., Ларионов С. В. // *Ж. структурн. химии.* — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 191–195.
 25. Study on two coordination compounds using semicarbazide (SCZ) as bidentate ligand: $[\text{Ni}(\text{SCZ})_3](\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{SCZ})_2\text{Cl}_2$ / Jin-Yu Guo, Gui-Xia Ma, Tong-Lai Zhang, Jian-Guo Zhang, Yan-Hong Liu // *Trans. Met. Chem.* — 2007. — Vol. 32, № 4. — P. 413–418.
 26. Akiyoshi M., Nakamura H., Hara Y. Thermal behavior of various metal complex nitrate. 1. Qualitative gas evolution behavior // *Kagaku gakkaiishi. J. Jap. Explos. Soc.* — 1999. — Vol. 60, № 6. — P. 274–278 // *РЖХим.* 01.18–19B.154.
 27. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С. Каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода // *Укр. хим. журн.* — 2007. — Т. 73, № 10. — С. 97–100.

28. Ita B. I., Offiong O. E. Corrosion inhibitory properties of 4-phenylsemicarbazide and semicarbazide on mild steel in hydrochloric acid // *Materials Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 59, № 2. — P. 179–184.
29. Ларионов С. В., Савельева З. А. Комплексные соединения никеля, кобальта, меди с 4-фенилсемикарбазидом и 4-фенилтиосемикарбазидом // *Ж. неорган. химии.* — 1991. — Т. 36, № 1. — С. 83–87.
30. Кокшарова Т. В., Самбурский С. Э. Координационные соединения хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом. Вісник Одеського національного університету. — 2007. — Т. 12, вип. 1. Хімія. — С. 71–77.
31. Координационные соединения медных солей неорганических и органических кислот с 4-фенилсемикарбазидом / Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Самбурский С. Э., Баранов Н. А. // Вісник Одеського національного університету. — 2007. — Т. 12, вип. 9. Хімія. — С. 73–78.
32. Синтез 4-фенилсемикарбазидного комплекса хлорида меди(II) и продукта его взаимодействия с 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадеканом (18К6). Кристаллическая структура комплекса $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{K}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Анцышкіна А. С., Садиков Г. Г., Кокшарова Т. В., Сергиенко В. С. // *Ж. неорган. химии.* — 2004. — Т. 49, № 11. — С. 1797–1801.
33. Синтез 4-фенилсемикарбазидного комплекса нитрата меди(II) и продукта его взаимодействия с 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадеканом (18К6). Кристаллическая структура комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 18\text{K}6$ / Садиков Г. Г., Кокшарова Т. В., Анцышкіна А. С., Сергиенко В. С. // *Ж. неорган. химии.* — 2005. — Т. 50, № 2. — С. 236–242.

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, Т. В. Мандзій

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

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З СЕМІКАРБАЗИДОМ

Резюме

В огляді проілюстровані різні аспекти хімії координаційних сполук семікарбазиду з 3d-металами: склад, будова, фізико-хімічні властивості, можливі області застосування.

Ключові слова: семікарбазид, координаційні сполуки, 3d-метали

T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko, T. V. Mandziy

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

3d-METAL SEMICARBAZIDE COMPLEXES

Summary

The various aspects of the 3d-metal semicarbazide complexes chemistry such as composition, structure, physicochemical properties, possible fields of application — have been illustrated in this review.

Key words: semicarbazide, complexes, 3d-metals.

УДК 541.128.3

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Биотехнологический научно-учебный центр, проблемная научно-
исследовательская лаборатория топливных элементов, проблемная научно-
исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЙ КИСЛОРОДНО-ЦИНКОВЫЙ ЭЛЕМЕНТ С КАТОДОМ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Изучено поведение катодов на основе комплексов тетраметоксифенилпорфирина с Co(II) и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]-порфирина с Fe(III) , Co(II) в условиях работы перезаряжаемого кислородно-цинкового элемента. Приведены результаты испытаний элемента в потенциодинамических и гальваностатических условиях в щелочном растворе. Катоды на основе данных электрокатализаторов показали высокую активность и химическую устойчивость в процессе испытаний при высокой плотности зарядного и разрядного тока.

Ключевые слова: металлопорфирины, катод, кислородно-цинковый элемент.

Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств металлокомплексов порфиринов имеет большое практическое значение, поскольку позволяет разрабатывать новые дешевые каталитические композиции для катодов источников тока с высокой активностью, стабильностью и устойчивостью к высококонцентрированным кислым и щелочным электролитам. Анализ литературных данных и проведенных исследований по разработке новых электродных материалов для кислородного электрода химических источников тока показал перспективность использования металлопорфиринов как катализаторов реакции электровосстановления кислорода [1–4]. Наряду с изучением электрохимического поведения металлокомплексов порфиринов в щелочном растворе, важным является определение макрокинетических характеристик и стабильности работы пористых газодиффузионных электродов на их основе в условиях работы источника тока. В литературе имеется небольшое число работ по испытанию катодов на основе металлопорфиринов в условиях работы металл-кислородного источника тока [5–6]. В связи с этим представляет интерес определение возможности использования данных электрокатализаторов в составе источника тока указанного типа.

Цель настоящей работы — изучение поведения и определение электрохимических характеристик газодиффузионных электродов с кислородной деполяризацией на основе некоторых металлопорфиринов в условиях работы кислородно-цинкового элемента.

В качестве электрокатализаторов использовали комплексы: 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина с Co(II) (далее — СоТМФП)

и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфирина с Fe(III) (далее — СОТФПFeCl), Co(II) (далее — СОТФПCo). Металлопорфирины синтезировали взаимодействием указанных порфиринов с ацетататами соответствующих металлов в растворе диметилформамида при кипячении [7].

Электрокатализаторы восстановления кислорода получали нанесением металлопорфиринов на высокодисперсный носитель (гидрофобная ацетиленовая сажа) из диметилформамидных растворов. Для испытаний кислородно-цинкового элемента были изготовлены катоды с активным слоем на основе данных электрокатализаторов [8]. Цинковый анод получали методом электрохимического осаждения на латунную сетку. Для получения кислорода методом электрохимического концентрирования из воздуха использовали двухэлектродную ячейку, катодом и анодом которой служили газодиффузионные электроды на основе NiCo_2O_4 .

Испытания кислородно-цинкового элемента (далее — КЦЭ) в потенциодинамических и гальваностатических условиях проводили на потенциостате ПИ-50–1.1 с регистрацией напряжения, потенциалов катода и анода, тока, температуры с помощью автоматического потенциометра КСП-4. Основной конструкционной особенностью лабораторного образца перезаряжаемого КЦЭ является горизонтальное расположение электродов, которое позволяет избежать оплывание анодной массы при циклировании.

Конструкционно ячейка элемента состоит из нижней и верхней частей (рис. 1). В нижней части элемента располагается электролитная камера 1 с водяной оболочкой термостата 2. Верхняя часть — крышка элемента, на которой располагаются катодный 6 и анодный 9 узлы; окисно-ртутный электрод сравнения 17; штуцеры для входа и выхода кислорода 12; токовые коллекторы катода 13 и анода 14; отверстие для введения электролита 15. Выравнивание давления на газовую и электролитную стороны катода осуществляется соединением кислородной и электролитной камер с помощью штуцера 16. Две части элемента соединяются между собой через изоляционную резиновую прокладку 5 болтами.

Программа испытаний включала следующие этапы: предварительную пропитку газодиффузионного электрода водно-спиртовым раствором КОН; съемку циклических $I-E$ -кривых до постоянного хода в интервале потенциалов $(-0,4) \div (0,7)$ В; определение ресурсных возможностей элемента в циклах в гальваностатическом режиме. По циклическим $I-E$ и $I-U$ -кривым, которые снимали через каждые 20 заряд-разрядных циклов, наблюдали за изменением электрохимической активности электродов и механизмом реакции электровосстановления кислорода при циклировании элемента. Испытания проводили при температуре 30°C в атмосфере кислорода. В качестве электролита использовали водный раствор КОН (40 %, мас.), содержащего ZnO (30 г/л). Плотность тока при разряде продолжительностью 10 минут составляла 100 мА/см^2 . Заряд осуществляли асимметричным переменным током средней плотности 40 (СОТМФП) и 20 мА/см^2 (СОТФПCo, СОТФПFeCl) до потенциала анода $(-1,45)$ В.

Результаты испытаний катодов на основе данных металлопорфиринов в условиях работы кислородно-цинкового элемента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний кислородно-цинкового элемента

Характеристика	Катализатор											
	СоТМФП				СоТФПСо				СоТФПFeCl			
	нач.	макс.	кон.	нач.	нач.	макс.	кон.	нач.	нач.	макс.	кон.	кон.
ЭДС, В	1,40±0,01			1,41±0,01				1,39±0,01				
$J_{U=1 В}$, мА/см ²	122	186	136	102		156	56	74		74		16
$J_{E=-0,4 В}$, мА/см ²	177	403	226	154		300	64	146		146		19
$J_{E=0,7 В}$, мА/см ²	71	88	30	32		59	7	11		21		4
п, цикл	1	10	60	1		10	100	1		10		38
$\bar{E}_k$ раз., В	-0,20±0,02	-0,20±0,02	-0,23±0,01	-0,33±0,03		-0,30±0,06	-0,41±0,05	-0,30±0,01		-0,31±0,02		-0,39±0,05
$\bar{E}_k$ зар., В	0,68±0,01	0,70±0,03	0,76±0,02	0,67±0,02		0,67±0,01	0,74±0,04	0,75±0,02		0,74±0,01		0,79±0,05
$\bar{E}_a$ раз., В			-1,30±0,02				-1,29±0,02					-1,27±0,02
$\bar{U}_{j=100 \text{ мА/см}^2}$, В	1,1±0,02	1,1±0,03	1,07±0,02	0,98±0,04		1,0±0,07	0,88±0,06	0,97±0,02		0,96±0,03		0,88±0,06
E_p , мВ/цикл	7,5	-0,72	-2,8	31,0		-1,4	-5,2	3,7		-1,4		-6,8
E_s , мВ/цикл	-3	1,4	5,5	-2,8		0,8	10,0	-12,0		1,6		12,7
Интервал, цикл	1-4	5-54	55-60	1-4		5-76	77-100	1-3		4-31		32-38

Анализ результатов испытаний показал, что для всех типов катализатора получена достаточно высокая электрохимическая активность в катодной области.

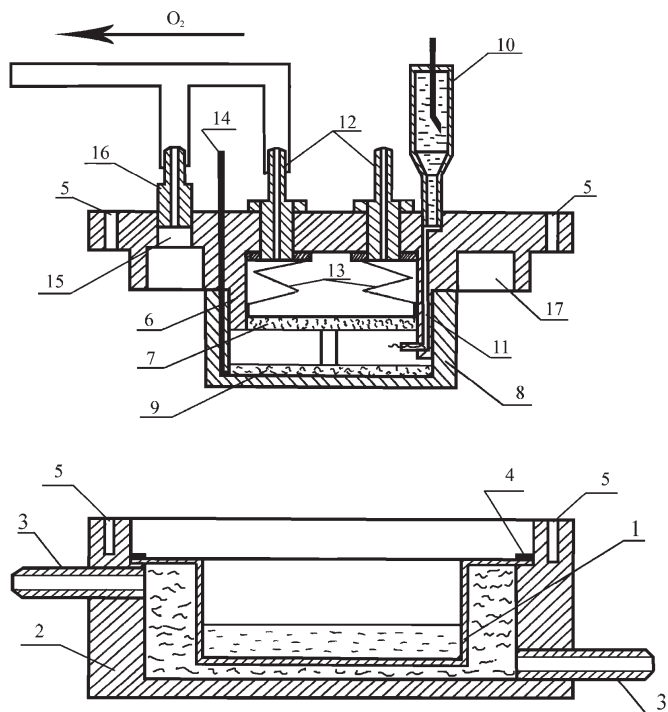


Рис. 1. Лабораторный образец кислородно-цинкового элемента:

1 — электролитная камера; 2 — водяная оболочка термостата; 3 — входное и выходное отверстия термостата; 4 — отверстия для соединения частей;

5 — резиновая прокладка; 6 — катодный узел; 7 — катод; 8 — анод;

9 — анодный узел; 10 — капилляр электрода сравнения; 11 — камера для сбора газообразных продуктов; 12 — штуцеры для входа и выхода кислорода;

13 — токовые коллекторы катода; 14 — токовый коллектор анода;

15 — отверстие для введения электролита;

16 — штуцер для соединения камер; 17 — электрод сравнения

При этом, в условиях циклической нагрузки электрохимическая активность и устойчивость электродов зависит как от природы центрального атома, так и структуры лиганда. Испытания электродов на основе данных комплексных соединений в составе кислородно-цинкового элемента показали, что независимо от структуры лиганда, комплексные соединения с Co(II) имеют более высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем комплекс порфирина с Fe(III) ($403 > 300 > 146$). Для одного и того же типа центрального атома наибольшая электрокаталитическая активность получена для

СоТМФП. Это, очевидно, объясняется наличием в структуре СОТФПСо карбонильной группы с электроакцепторными свойствами, которая снижает электронную плотность на центральном атоме и, как следствие, снижается каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода. Более высокая электрокаталитическая активность СоТМФП наблюдается и в анодной области. Устойчивость электродов при испытаниях в режиме заряд-разряд определяется механизмом реакции электровосстановления кислорода. Так для комплексных соединений с Со(II) реакция электровосстановления кислорода протекает, в основном, по четырехэлектронному механизму с незначительным образованием пероксид-иона, а для комплекса с Fe(III) — по двухэлектронному, что является нежелательным, так как сопровождается снижением потенциала катода и эффективности (вдвое) использования кислорода. При этом создаются условия для оксидного распада катализатора [9]. Образование пероксид-иона влияет и на количество заряд-разрядных циклов. Минимальное число циклов (38) получено для элемента с катодом на основе СОТФПFeCl. Элементы с электродами на основе комплексных соединений с Со(II) отработали 60 (СоТМФП) и 100 (СОТФПСо) заряд-разрядных циклов. При этом скорость поляризации в катодной области ~ в 2 раза выше для СОТФПСо, а в анодной — практически одинаковая.

Наличие в щелочном растворе при разряде элемента с СОТФПFeCl значительного количества HO_2^- вызывает, очевидно, окисление поверхности анода, вследствие чего наблюдается смещение потенциала анода в положительную область ~ на 20 мВ. Образование пероксид-иона снижает эффективность работы элемента, так как повышает ~ на 10 % количество зарядной емкости, необходимой на его окисление. Исследования показали влияние HO_2^- не только на электрохимические характеристики элемента, но и на механическую прочность катодов. Так поверхность каталитически активного слоя электрода на основе СОТФПСо после испытаний покрыта сеткой мелких трещин, а для катода на основе СОТФПFeCl наблюдается полное разложение каталитически активного слоя и вымывание его в объем электролита.

Проведенные исследования показали, что ресурс работы кислородно-цинкового элемента в условиях циклической нагрузки выше для катодов на основе комплексных соединений с Со(II), для которых при разряде практически не наблюдалось образование пероксид-иона. Разработанные недорогие каталитические композиции с высокими электрохимическими характеристиками и ресурсом работы в сравнении с традиционными образцами катализатора можно рекомендовать для практического использования при изготовлении катодов для кислородно-цинкового элемента.

Литература

1. Самолетов О. В., Базанов М. И., Евсеев А. А., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства β -октабром-мезо-тетрафенилпорфирина и его μ -оксодимерного комплекса с железом // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 21–23.
2. Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-фенилзамещенных кобальтовых комплексов тетрабензопорфина // Там же. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 24–27.
3. Джамбек Г. О., Макордей Ф. В., Джамбек О. И., Джамбек О. А. Циклічна вольтамперометрія для кисневого газодифузійного електроду на основі комплексу Ni (II) з мезо-тетра-(3,5-дитретбутилфеніл)-порфірином // Укр. хим. журн. — 2002. — Т. 68, № 7. — С. 43–46.
4. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Жилина З. И., Ишков Ю. В. Электрохимическое исследование комплекса Mn(III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода // Там же. — 2006. — Т. 72, № 2. — С. 101–104.
5. Базанов М. И., Жарникова М. А. и др. Использование полимерных макрогетероциклических соединений в разработке катодных масс для воздушно-цинковых элементов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 1993. — Т. 36, вып. 6. — С. 72–75.
6. Побединский С. Н., Новикова Н. П. Исследование электрохимических характеристик ХИТ воздушно-цинковой системы с угольным катодом, активированным макроциклическими комплексами некоторых металлов, в солевом растворе // Журн. прикладной химии. — 1995. — Т. 68, вып. 9. — С. 1478–1479.
7. Adler A. D., Longo F. R., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — V. 32, № 7. — P. 2443–2445.
8. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Блайда И. А., Ишков Ю. В. Электрокаталитические свойства оксо-порфина и его комплексов с Fe(II), Co(II) в реакции восстановления кислорода // Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, № 3. — С. 92–96.
9. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. Металлопорфирины. — М.: Наука, 1988. — 159 с.

О. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Біотехнологічний науково-навчальний центр, проблемна науково-дослідна
лабораторія паливних елементів, проблемна науково-дослідна лабораторія
синтезу лікарських засобів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ПЕРЕЗАРЯДЖАЄМИЙ КИСНЕВО-ЦИНКОВИЙ ЕЛЕМЕНТ З КАТОДОМ НА ОСНОВІ ДЕЯКИХ МЕТАЛОПОРФІРИНІВ

Резюме

Вивчено поведінку катодів на основі комплексу тетраметоксифенілпорфірину з Co(II) та 10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]-порфірину з Fe(III), Co(II) в умовах роботи перезаряджаемого киснево-цинкового елемента. Наведено результати випробувань елемента в потенціодинамічних та гальваностатичних умовах в лужному розчині. Катоди на основі даних електрокаталізаторів показали високу активність і хімічну стійкість в процесі випробувань при високій щільності зарядного та розрядного струму.

Ключові слова: металопорфірини, катод, киснево-цинковий елемент.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, Yu. V. Ishkov

Odessa National University, Biotechnological Scientific — educational Centre,
Problematic Research Laboratory of Fuel Cells, Problematic Research Laboratory
of Drug Synthesis,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

RECHARGEABLE OXYGEN-ZINC ELEMENT WITH CATHODE ON THE BASIS OF SOME METAL-PORPHYRINES

Summary

The behaviour of cathodes on the basis of a tetramethoxyphenylporphyrin complex with Co(II) and 10,15,20-triphenyl-1-oxonaphto-[2, 3, 4-c,d]-porphyrin complexes with Fe(III), Co(II) in conditions of rechargeable oxygen-zinc element work have been studied. The test results for the element in potentiodynamik and galvanostatical load conditions in an alkaline solution are given. The cathodes on the basis of given electrocatalysts have shown high activity and chemical stability during tests at high density of charging and discharging current.

Key words: metal-porphyrines, cathode, oxygen-zinc element.

УДК 678.706

Ю. А. Анисимов, М. А. Даниленко, Ю. Н. Анисимов

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, 65026, Украина, Одесса. E-mail: vant-hoff@mail.ru

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ К ОЛИГОМЕРНОМУ КАУЧУКУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ

Исследована кинетика низкотемпературной привитой сополимеризации триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) и дитриэтиленгликольфталатдиметакрилата (МГФ-9) к ненасыщенному олигомерному бутадиеновому каучуку Krasol LBN-3000 в зависимости от состава исходных смесей компонентов. Установлено влияние природы олигоэфиракрилатов на эффективность их прививки к олигомерному каучуку и определены прочностные характеристики сополимеров.

Ключевые слова: олигомерный каучук, олигоэфиракрилат, привитая сополимеризация.

Сополимерные материалы на основе ненасыщенных олигомерных бутадиеновых каучуков, обладая высокими физико-механическими характеристиками, находят широкое применение [1, 2]. Наряду с низкомолекулярными мономерами, такими как стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА), при получении сополимеров находят применение и олигоэфиракрилаты (ОЭА) различных типов [3]. Использование ОЭА при проведении привитой сополимеризации к ненасыщенным олигомерным каучукам позволяет повысить эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов. Однако кинетика привитой сополимеризации при относительно низких температурах (20–40 °С) и свойства полученных сополимеров при этих условиях, изучены недостаточно [2].

Ранее [4,5] была изучена низкотемпературная привитая сополимеризация ОЭА к ненасыщенным полиэфирным смолам, а также закономерности гомополимеризации двух типов ОЭА и свойства полученных полимеров [6]. Задачей данной работы являлось изучение кинетики низкотемпературной сополимеризации двух типов ОЭА с ненасыщенным олигомерным каучуком и определение эффективности прививки ОЭА в зависимости от состава исходных смесей олигомеров, природы иницирующих систем и температуры, определение некоторых прочностных характеристик сополимеров.

Изучена кинетика низкотемпературной сополимеризации двух типов ОЭА: триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ) и дитриэтиленгликольфталатдиметакрилата (МГФ), характеристики которых соответствовали ранее описанным [3]. Выбор данных типов ОЭА обусловлен существенным различием в их молекулярных массах и вязкости, а также наличием в молекулах МГФ, наряду с подвижными «шарнирными» группами $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, жёсткоплоскостных фталевых фрагментов. Прививку ОЭА осуществляли к ненасы-

ценному олигомерному бутадиеновому каучуку — Krasol LBH-P со средней молекулярной массой 3200 отн. ед. и следующими характеристиками:

Гидроксильное число — 36 мг КОН/г;

Микроструктура:

1,4-цис — 15 %;

1,4-транс — 25 %;

1,2-винил — 60 %;

3. Плотность при 20 °C — 0,9 г/см³.

В качестве иницирующей окислительно-восстановительной системы использована система пероксид бензоила — диацетилацетонат кобальта (ПБ — ДАК) [7]. Определены оптимальные концентрации компонентов иницирующих систем.

Двухсоставные композиции готовили путём гомогенизации отдельно каждого из компонентов при 20 °C в течение 10–15 мин: сперва растворяли иницирующую систему в ОЭА, а затем добавляли каучук и перемешивали. Кинетические характеристики сополимеризации изучены методом ИК-спектроскопии с использованием специальных кювет с пластинами бромистого калия, помещённых в устройство, позволяющее термостатировать кювету с точностью $\pm 0,5$ °C непосредственно в кюветном отделении спектрофотометра «Спекорд-75 IR». Состав сополимеров исследовали методом ИК спектроскопии по полосам поглощения 1640, 1460, 1380, 1300, 970, 910 см⁻¹. Указанные полосы выбраны, поскольку предварительно была показана их высокая чувствительность к содержанию двух типов мономерных звеньев в сополимерах. ИК спектры сополимеров изучали в виде таблеток с KBr [4].

Эффективности прививки олигомеров к жидкому каучуку определяли по данным экстракции отверждённых композиций в кипящем бензоле в течение 6 ч с использованием прибора Сокслетта. Пространственная структура изученных композиций охарактеризована параметрами эффективности прививки (z) и плотности сшивки ($\rho_{\text{сш}}$), приведёнными в табл. 1 и 2. Величины плотности сшивки рассчитаны по формуле Чарлзби, приведённой в [9]:

$$\rho_{\text{сш}} = \frac{\frac{1}{\sqrt{m_s}} - 1}{1 - m_s},$$

где m_s — содержание растворимой (золь-фракции) в полученных композициях (масс. дол.).

Кинетические характеристики привитой сополимеризации олигоэфиракрилатов

ТГМ и МГФ к жидкому каучуку Krasol LBH-3000 при температуре 20 °C в зависимости от состава исходных смесей, приведены в табл. 1 и на рис. 1. Скорости сополимеризации измерены на начальных стадиях процесса до глубины превращения 8–10 %. Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания ОЭА в исходных композициях приводит к пропорциональному увеличению скорости сополимеризации.

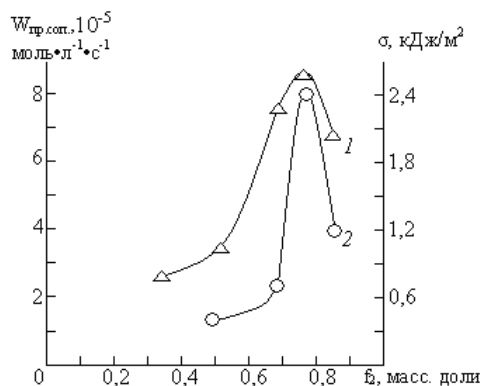


Рис. 1. Зависимость скорости привитой сополимеризации олигоэфиракрилата ТГМ-3 к олигомеру бутадиена-1,3 LBN-3000 ($W_{пр.соп.}$, 10^{-5} моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$) и ударной прочности сополимеров (σ , кДж/м 2) от состава исходной смеси: 1 — зависимость скорости привитой сополимеризации ($W_{пр.соп.}$) от содержания ТГМ-3 по массе ($\omega_{\text{ТГМ-3}}$); 2 — зависимость ударной прочности (σ) от содержания ТГМ-3 по массе ($\omega_{\text{ТГМ-3}}$)

В табл. 1 приведены данные зависимости эффективности прививки олигоэфир-акрилата от скорости привитой сополимеризации. С увеличением содержания ТГМ-3 в исходной смеси эффективность прививки падает, в то время как скорость привитой сополимеризации увеличивается (табл. 1). Плотность сшивки с увеличением содержания ТГМ-3 наоборот, увеличивается и достигает максимума, затем падает. Точно так же изменяется и скорость привитой сополимеризации. Максимум и для плотности сшивки, и для скорости сополимеризации наблюдается при составе 1:3 (0,75 масс. доли ТГМ-3). Из этих данных следует, что оптимальным составом исходной смеси олигомеров по кинетике процесса и эффективности прививки является состав 1:3 или 0,75 масс. долей ТГМ-3.

Таблица 1

Кинетические характеристики привитой сополимеризации олигоэфиракрилата ТГМ-3 к олигомеру бутадиена-1,3 LBN-3000, пространственная структура и свойства сополимеров

Соотношение Кра-сол: ТГМ-3 по массе	$f_{\text{ТГМ-3}}$, мол. доли	$\omega_{\text{ТГМ-3}}$, масс. доли	Содержание, массов. доли		Эффективность прививки, z	Плотность сшив-ки, $\rho_{\text{сш}}$	$W_{пр.соп.} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\sigma_{\text{уд}}$, кДж/м 2
			золь-фракции, m_3	гель-фракции				
1:0,5	0,85	0,33	0,16	0,84	2,5	1,8	2,6	
1:1	0,92	0,50	0,12	0,88	1,8	2,1	3,4	0,4
1:2	0,96	0,67	0,10	0,90	1,3	2,4	7,4	0,7
1:3	0,97	0,75	0,02	0,98	1,3	6,3	8,5	2,4
1:5	0,98	0,83	0,04	0,96	1,2	4,2	6,6	1,2
ТГМ-3	1,00	1,00						1,4

Сопоставление кинетических данных и прочностных характеристик на рис. 1 показывает пропорциональное увеличение прочностных характеристик и скорости сополимеризации до содержания ТГМ-3 0,75 масс. доли.

В табл. 2 показана зависимость эффективности прививки от скорости привитой сополимеризации МГФ-9 и каучука Красол-3000. Наблюдается такая же зависимость, как и в случае с ТГМ-3 — скорость увеличивается, а эффективность прививки уменьшается и достигает затем постоянного значения (рис. 2).

Таблица 2

Кинетические характеристики привитой сополимеризации олигоэфиракрилата МГФ-9 к олигомеру бутадиена-1,3 LBH-3000, пространственная структура и свойства сополимеров

Соотношение Красол: МГФ-9 по массе	$f_{\text{МГФ-9}}, \text{ мол. доли}$	$\omega_{\text{МГФ-9}}, \text{ масс. доли}$	Содержание, массов. доли		Эффективность прививки, z	Плотность сшивки, $\rho_{\text{сш}}$	$W_{\text{пр. соп.}} \cdot 10^5, \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$	$\sigma_{\text{уд}}, \text{ кДж/м}^2$
			золь-фракц, m_3	гель-фракции				
1:0,5	0,75	0,33					1,3	
1:1	0,85	0,50	0,17	0,83	1,7	1,7	2,4	10
1:2	0,92	0,67	0,18	0,82	1,2	1,6	5,1	12
1:3	0,94	0,75	0,19	0,81	1,1	1,6	7,5	15
1:4	0,96	0,80	0,19	0,81	1,0	1,6		16
1:5	0,97	0,83	0,19	0,81	1,0	1,6	6,4	16
МГФ-9	1,00	1,00						23

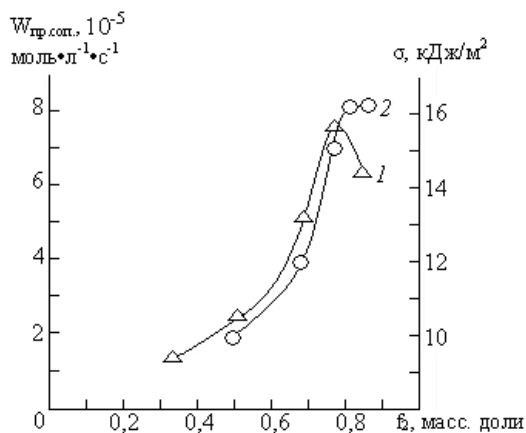


Рис. 2. Зависимость скорости привитой сополимеризации олигоэфиракрилата МГФ-9 к олигомеру бутадиена-1,3 LBH-3000 и ударной прочности сополимеров от состава исходной смеси:

1 — зависимость скорости привитой сополимеризации ($W_{\text{пр.соп.}}$) от содержания МГФ-9 по массе ($\omega_{\text{МГФ-9}}$); 2 — зависимость ударной прочности (σ) от содержания МГФ-9 по массе ($\omega_{\text{МГФ-9}}$)

Плотность сшивки при этом остаётся почти всегда постоянной. Как и в случае с ТГМ-3, максимум скорости наблюдается при составе 1:3 или 0,75 масс. доли МГФ-9 в исходной смеси олигомеров. Похожая зависимость от состава и для ударной вязкости: она достигает максимума при составе 0,75 масс. доли МГФ-9, а затем практически не меняется (рис. 2).

Сравнительный анализ данных по кинетике привитой сополимеризации к полибутадиеновому каучуку двух типов олигомеров (табл. 1, 2; рис. 1, 2) позволяет провести корреляцию влияния строения молекул олигомеров на скорость процессов. При использовании сравнительно низкомолекулярного алифатического ОЭА ТГМ-3 с относительно низкой вязкостью скорость привитой сополимеризации не лимитируется диффузионными факторами и акрилатные группы сравнительно легко вступают в реакцию с двойными связями олигомерного каучука. Влияние указанного фактора проявляется в увеличении скорости сополимеризации ТГМ-3 по сравнению с ОЭА МГФ-9 (табл. 2, рис. 1, 2). Олигомер диметакрилата МГФ-9 обладает значительно большей молекулярной массой, содержит в составе молекулы ароматический фрагмент, обладает более высокой вязкостью по сравнению с ТГМ-3. Прививка МГФ-9 к каучуку осуществляется в условиях высокой вязкости среды, возникают значительные диффузионные трудности при проведении реакции прививки, поэтому скорость сополимеризации МГФ-9 ниже по сравнению с ТГМ-3 при проведении процесса при прочих равных условиях (табл. 1, 2).

Пространственную структуру привитых сополимеров, а также глубину протекания процессов сополимеризации оценивают по величинам степени или эффективности прививки [8]. Наиболее информативной является величина эффективности прививки (Z), определяемая как отношение количества привитого олигоэфиракрилата к общему количеству привитого и гомополимера в полученных сополимерах. Проведено экспериментальное определение эффективности прививки двух типов ОЭА к олигомерному каучуку в зависимости от состава исходных смесей компонентов. Полученные данные (табл. 1, 2) показывают уменьшение эффективности прививки в сополимерах при увеличении содержания ОЭА в исходных смесях до 0,96 мол. дол., в дальнейшем данный параметр не изменяется. При аналогичных условиях проведения сополимеризации наибольшие значения Z наблюдаются при сополимеризации ТГМ. Следует отметить, что оптимальные величины эффективности прививки ОЭА достигаются при примерно одинаковых значениях их мольных долей в исходных смесях 0,96. Однако это соответствует различным весовым долям ОЭА в исходных смесях: для ТГМ — 67 % масс., для МГФ — 80 % масс.

Сопоставление данных рис. 1 и 2, табл. 1 и 2 позволяет оптимизировать составы исходных композиций и условия сополимеризации с целью ускорения процессов и получения сополимеров с высокими параметрами эффективности прививки ОЭА.

Литература

1. Межиковский С. М. Принципы регулирования структуры и свойств вулканизатов, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем // Каучук и резина. — 2007, №5. — С. 30–38.
2. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. — 216 с.
3. Берлин А. А., Королёв Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983. — 232 с.
4. Ю. Н. Анисимов, А. В. Колодяжный. Кинетика привитой сополимеризации олигоэфиракрилатов к ненасыщенным полиэфирным смолам // Укр. Хим. Журн. — 1997. — 63, № 4. — С. 137–142.
5. А. В. Колодяжный, С. Н. Савин, Ю. Н. Анисимов. Определение констант низкотемпературной сополимеризации в системах олигоэфиракрилаты — ненасыщенные олигоэфирные смолы и их аналогов // Укр. Хим. Журн. — 2002. — 68, № 6. — С. 123–125.
6. Анисимов Ю. Н., Колодяжный А. В. Низкотемпературная полимеризация олигоэфиракрилатов и физико-механические свойства полимеров // Журн. прикл. химии. — 1996. — 69, № 7. — С. 1179–1182.
7. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. — К.: Наукова думка, 1983, — 128 с.
8. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. — Л.: Химия, 1985. — 280 с.
9. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфирсы. — М.: Химия, 1977. — 232 с.

Ю. А. Анисимов, М. О. Даниленко, Ю. Н. Анисимов

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

E-mail: vant-hoff@mail.ru

КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ЩЕПЛЕННЯ ОЛІГОЕСТЕРАКРИЛАТІВ ДО ОЛІГОМЕРНОГО КАУЧУКУ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОПОЛІМЕРІВ

Резюме

Досліджено кінетику низькотемпературної прищепної співполімеризації триетиленглікольдиметакрилату і дитриетиленгліколь-фталатдиметакрилату до олігомерного бутадієнового каучуку в залежності від складу вихідних сумішей компонентів. Знайдені експериментальні константи швидкості співполімеризації та ефективності прищеплювання олігоэфіракрилатів до олігомерного каучуку. Встановлений вплив природи олігоестеракрилатів на ефективність їхнього щеплення до олігомерного каучуку та визначені міцнісні характеристики сополімерів.

Ключові слова: олігомерний каучук, олігоестеракрилат, кополімеризація щеплення.

Y. A. Anisimov, M. A. Danilenko, Y. N. Anisimov

I. I. Mechnikov Odessa National University, Chemical Faculty,
Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine.
E-mail: vant-hoff@mail.ru

GRAFT COPOLYMERIZATION OF OLYGOESTERACRYLATES WITH LIQUID RUBBER AND COPOLYMER'S CHARACTERISTICS

Summary

The kinetic of graft copolymerization of threeethyleneglicoldimethacrylate and di threeethyleneglicolftalatedimethacrylate with liquid buthadiene rubber have been studied as a function of the olygomers composition. The experimental constants of copolymerization rate and efficiency olygoesteracrylates graft to liquid rubber were determined. The ihfluence of olygoesteracrylates' nature on the grafting efficiency to olygomer rubber is determined and the strength characteristics are found.

Key words: liquid rubber, olygoesteraclylate, graft copolymerization.

УДК 544.351.3–143

Т. П. Реброва

Институт сцинтилляционных материалов,
Национальная академия наук Украины,
отдел синтеза сцинтилляционных материалов,
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ Be^{2+} И Mg^{2+} С ОКСИД-ИОНАМИ В РАСПЛАВЕ ЭВТЕКТИКИ CsCl-KCl-NaCl ПРИ 510 °С

Потенциометрическим методом с использованием индикаторного электрода $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ изучены взаимодействия ионов Be^{2+} и Mg^{2+} с оксид-ионами в расплаве CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,30) при 510 °С. Прибавление ионов O^{2-} в расплав, содержащий Mg^{2+} , ведет к осаждению MgO ($pK_s=11,89\pm0,3$ моль²·кг⁻²). Титрование Be^{2+} протекает с последовательным образованием Be_2O^{2+} ($pK=14,2\pm1$ моль⁻²·кг²) и осаждением BeO ($pK_s=9,6\pm0,8$ моль²·кг⁻²).

Ключевые слова: хлоридные расплавы, потенциометрическое титрование, оксиды, растворимость.

Исследования растворимости оксидов в расплавленных галогенидах щелочных металлов (ГЩМ) представляют значительный интерес для ряда современных высокотехнологичных производств. Это связано с тем, что катион металла, образующего оксид, может быть использован в качестве очищающей добавки, обеспечивающей удаление из расплава кислородсодержащих примесей (КСП). Например, катионы Mg^{2+} , образующие в результате реакции с КСП тугоплавкий MgO ($t_{\text{пл}}=2800$ °С [1]), являются одной из лучших очищающих добавок для очистки ростового расплава CsI [2]. Ранние исследования показали, что растворимость оксидов снижается с уменьшением радиуса катиона и повышением температуры плавления соответствующего оксида. С этой точки зрения весьма перспективным для очистки расплавов может оказаться катион Be^{2+} , с радиусом 0,034 нм (радиус Mg^{2+} равен 0,078 нм), и образующий оксид BeO с $t_{\text{пл}}\approx 2580$ °С [1]. Кислотные свойства катиона Be^{2+} и растворимость BeO в расплавах ГЩМ ранее не изучались.

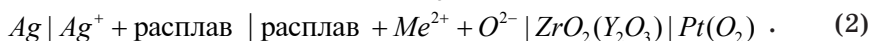
Целью настоящей работы было исследование растворимости оксидов бериллия и магния в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,30) при 510 °С. Выбор расплава-растворителя для эксперимента обусловлен тем, что точки кипения галогенидов бериллия значительно ниже температур плавления индивидуальных ГЩМ, и вследствие этого получить устойчивый раствор достаточно тяжело. Температура плавления эвтектики CsCl-KCl-NaCl равна 480 °С, что ниже температуры кипения BeCl_2 (550 °С) [1].

Расплав CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,30) готовили из хлоридов цезия и натрия «хч» и хлорида калия «осч(м) 23–3». Смесь солей плавил и для удаления КСП обрабатывали продуктами пиролиза CCl_4 «ч» в токе аргона высокой чистоты. Для исследования процессов взаимодействия катионных

кислот с оксид-ионами в расплав добавляли навеску $MgCl_2$ или BeF_2 «чда», примерно соответствующую начальной моляльности $0,05 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ расплава ($m_{Mg^{2+}}^0$ и $m_{Be^{2+}}^0$, соответственно). После этого производили потенциометрическое титрование соответствующего катиона с помощью навесок донора оксид-ионов (KOH, «хч»), который в галогенидных расплавах при высоких температурах полностью диссоциирует по уравнению:



Титрование заканчивали по достижении начальной моляльности титранта ($m_{O^{2-}}^0$) в расчете на O^{2-} около $0,12 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. После каждой добавки определяли значение равновесной ЭДС цепи с индикаторным мембранным кислородным электродом $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$:



Предварительно цепь (2) была отградуирована по известным добавкам KOH, что позволило для каждой точки титрования рассчитать равновесную моляльность O^{2-} ($m_{O^{2-}}$). Градуировочная зависимость $E - pO$ ($pO = -\lg m_{O^{2-}}$) для мембранного кислородного электрода состоит из двух линейных участков которые аппроксимируются следующими уравнениями (здесь и далее доверительные интервалы приведены при $P=0,95$):

$$E = -221(\pm 20) + 84(\pm 10) \cdot pO, \text{ мВ}, (E > 62 \text{ мВ}, pO > 3,5), \quad (3)$$

$$E = -449(\pm 15) + 146(\pm 8) \cdot pO, \text{ мВ}, (E > 62 \text{ мВ}, pO < 3,5). \quad (4)$$

Кривые потенциометрического титрования Mg^{2+} и Be^{2+} в расплаве CsCl-KCl-NaCl приведены на рис. 1, а результаты обработки одной из кривых титрования Be^{2+} добавками KOH сведены в табл. 1.

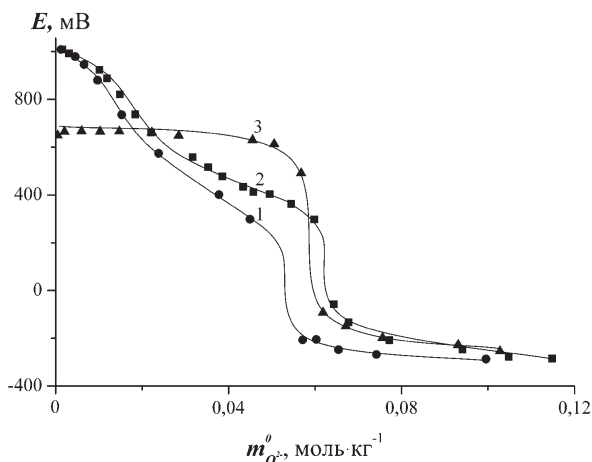
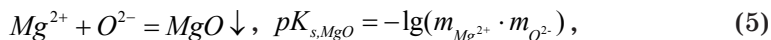


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования Be^{2+} (1 — $m_{Be^{2+}}^0 = 0,052 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, 2 — $m_{Be^{2+}}^0 = 0,062 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) и Mg^{2+} (3 — $m_{Mg^{2+}}^0 = 0,059 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) добавками KOH ($\equiv \frac{1}{2} O^{2-}$) в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl при 510°C

Кривая потенциометрического титрования Mg^{2+} является обычной для подобного рода исследований, она содержит скачок pO в точке эквивалентности, отвечающий соотношению реагирующих веществ $m_{Mg^{2+}}^0 : m_{O^{2-}}^0 = 1$, что соответствует реакции:



значение $pK_{s,MgO}$ равно $11,89 \pm 0,3$ моль²·кг⁻².

В отношении стехиометрии взаимодействия $Mg^{2+} + O^{2-}$ следует сказать, что авторы работы [3] наблюдали 2 ступени на кривой титрования Mg^{2+} в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 1000 К (на 70 К выше температуры плавления расплава KCl-NaCl), первая из которых соответствовала образованию иона Mg_2O^{2+} , а вторая — осаждению MgO. Подобный эксперимент проводился также в работах [4,5], однако образования Mg_2O^{2+} авторы этих работ не наблюдали.

Форма кривой 3 на рис. 1 позволяет утверждать, что в расплаве эвтектики CsCl-KCl-NaCl вблизи температуры плавления ион Mg_2O^{2+} также не образуется.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные, полученные при титровании раствора

Be^{2+} ($m_{Be^{2+}}^0 = 0,062$ моль·кг⁻¹) в эвтектике CsCl-KCl-NaCl при 510 °С.

1-я ступень титрования $2Be^{2+} + O^{2-} = Be_2O^{2+}, pK_{Be_2O^{2+}}$				2-я ступень титрования $Be_2O^{2+} + O^{2-} = 2BeO \downarrow, pK_{s,BeO}$			
$m_{O^{2-}}^0$	E , мВ	pO	pK_{BeO}	$m_{O^{2-}}^0$	E , мВ	pO	$pK_{s,BeO}$
0,0016	1009	14,64	14,34	0,0386	478	8,32	9,99
0,0031	992	14,44	14,47	0,0434	434	7,80	9,58
0,0101	923	13,62	14,42	0,0457	412	7,54	9,38
0,0119	888	13,20	14,16	0,0495	403	7,43	9,41
0,0149	832	12,39	13,61	0,0545	362	6,94	9,20
0,0184	737	11,40		0,0598	297	6,17	9,86

Стехиометрия взаимодействия оксид-ионов с ионами Be^{2+} и Mg^{2+} различна. Об этом свидетельствует наличие двух скачков на кривых титрования (рис. 1, кривые 1 и 2). Первый скачок соответствует образованию Be_2O^{2+} , а второй — осаждению BeO из насыщенного раствора.

Расчетные данные по первой ступени титрования (табл.1) показывают, что ион Be^{2+} обладает чрезвычайно сильными кислотными свойствами в хлоридном расплаве, среднее значение $pK_{Be_2O^{2+}}$ равно $14,2 \pm 1$. На второй ступени в результате взаимодействия катионов Be_2O^{2+} с оксид-ионами образуется нерастворимый BeO ($pK_{s,BeO} = 9,6 \pm 0,8$).

Из полученных результатов следует, что при избытке катиона Be^{2+} в галогенидном расплаве не происходит осаждения оксида, и он остается в

расплаве в форме Be_2O^{2+} . При эквивалентной же добавке образуется BeO , имеющий растворимость, практически на порядок превышающую таковую для MgO (т.к. значения pK_s для BeO и MgO различаются на 2,3). Поэтому, несмотря на малый радиус Be^{2+} и достаточно высокую температуру плавления BeO , катион бериллия как добавка для очистки расплавов от КСП значительно уступает катиону Mg^{2+} . В то же время, его можно использовать для регулирования кислотности в расплавах при проведении электрохимических процессов, течение которых значительно замедляется в присутствии КСП.

Литература

1. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А. И. и др. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
2. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI / В. Л. Чергинец, Ю. Н. Дацько, Т. П. Реброва, В. Ф. Гончаренко, В. Ю. Педаш // Вісник ХНУ. Сер.Хім. — 2010. — Вип. 18(41). — С. 203–208.
3. Dissociation and solubility variation vs. pO^{2-} of some alkaline earth oxides in molten NaCl-KCl (at 1000 K) / R. Combes, F. De Andrade, A. De Barros, H. Ferreira // Electrochim. Acta. — 1980. — Vol. 25, № 4. — P. 371–374.
4. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Овсянникова Н. Н. Потенциометрическое изучение реакций образования некоторых окислов в расплавах // Укр. хим. журн. — 1977. — Т. 43, № 2. — С. 115–119.
5. Чергинец В. Л., Баник В. В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К // Расплавы. — 1991. — № 1. — С. 66–69.

Т. П. Реброва

Інститут сцинтиляційних матеріалів, Національна академія наук України, відділ синтезу сцинтиляційних матеріалів, пр. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна

ВЗАЄМОДІЯ КАТІОНІВ Be^{2+} ТА Mg^{2+} З ОКСИД-ІОНАМИ У РОЗПЛАВІ ЕВТЕКТИКИ CsCl-KCl-NaCl ПРИ 510 °С

Резюме

Потенціометричним методом з використанням індикаторного електроду $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ вивчено взаємодію Be^{2+} та Mg^{2+} з оксид-іонами у розплаві CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,30) при 510 °С. Додавання іонів O^{2-} до розплаву, що містить Mg^{2+} , веде до осадження MgO ($pK_s=11,89\pm0,3$ моль²·кг⁻²). Титрування Be^{2+} супроводжується послідовним утворенням Be_2O^{2+} ($pK=14,2\pm1$ моль⁻²·кг²) і осадженням BeO ($pK_s=9,6\pm0,8$ моль²·кг⁻²).

Ключові слова: хлоридні розплави, потенціометричне титрування, оксиди, розчинність.

T. P. Rebrova

Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine,
Department of Synthesis of Scintillation Materials,
Lenin avenue, 60, Kharkov, 61001, Ukraine

INTERACTIONS OF Be^{2+} AND Mg^{2+} CATIONS WITH OXIDE IONS IN MOLTEN EUTECTIC CsCl-KCl-NaCl AT 510 °C

Summary

Reactions of Be^{2+} and Mg^{2+} with O^{2-} in molten eutectic mixture CsCl-KCl-NaCl (0.455:0.245:0.30) at 510 °C were studied by a potentiometric method using $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ indicator electrode. Addition of O^{2-} ions to the melt containing Mg^{2+} results in precipitation of MgO ($pK_s=11.89\pm0.3 \text{ mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}$) whereas interaction of Be^{2+} with O^{2-} is accompanied with sequential formation of Be_2O^{2+} ($pK=14.2\pm1 \text{ mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}$) and precipitation of BeO ($pK_s=9.6\pm0.8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-2}$).

Key words: chloride melts, potentiometric titration, oxides, solubility.

УДК 546.224–31:547.262–304.2

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А. Шестака¹, А. А. Эннан¹, В. О. Гельмбольдт^{1,3}¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина. E-mail: eksvar@ukr.net²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: rek@onu.edu.ua³Одесский национальный медицинский университет,
Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ЭТАНОЛАМИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

На основании результатов редокс- и кондуктометрического изучения взаимодействий в системах оксид серы (IV) — этаноламины (Am) — вода установлен ионный состав, образующихся продуктов, что подтверждает ранее полученные данные рН-метрии. Показано, что образованию «ониевых» сульфитов отвечают положения первых максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования, а гидро- и пиросульфитов — вторых минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых.

Ключевые слова: оксид серы(IV), этаноламины, водные растворы, «ониевые» сульфиты, гидросульфиты и пиросульфиты.

Настоящая работа выполнена в развитие систематических исследований в области разработки теоретических основ улавливания кислых газов органическими основаниями [1]. Ранее установлено [2–7], что перспективными хемосорбентами SO_2 являются водные растворы этаноламинов (Am) и их карбоксилатов.

Как показано [6, 7], при титровании водных растворов Am газообразным оксидом серы (IV) первый максимум на дифференциальных рН-метрических кривых наблюдается при мольном соотношении $\text{SO}_2 : \text{Am} = 1,0 : 2,0$, а второй — $0,9 : 1,0$ ($C_{\text{Am}} = 0,050 \div 0,20$ моль/л). Наблюдаемое отклонение положения второго максимума на указанных кривых в сторону меньшего от ожидаемого эквимольного соотношения реагентов, как и в случае УФ-спектрофотометрических исследований систем « SO_2 — Am — H_2O » при $C_{\text{Am}} = (5 \div 50) \cdot 10^{-5}$ моль/л [8], объяснено нами [6, 7] сосуществованием в области второй точки стехиометричности гидросульфит- и пиросульфит-ионов.

Целью настоящей работы являлось уточнение стехиометрии продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с этаноламинами в водных растворах с использованием независимых методов редокс- и кондуктометрии. Указанные данные интересны не только с точки зрения общетеоретических представлений о химизме сорбционных процессов, но и в плане оценки и прогнозирования поглотительной емкости азотсодержащих хемосорбентов по SO_2 .

Экспериментальная часть

Для исследований использовали моноэтаноламин (МЭА), метилмоноэтаноламин (ММЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА) и триэтаноламин (ТЭА) (Merck «for synthesis»).

Судя по данным [6, 7], в условиях избытка основания метод рН-метрии достаточно информативен для того, чтобы судить о стехиометрии образующихся в системах SO_2 — Am — H_2O соединений. В области сосуществования сульфитов, гидро- и пиросульфитов состав образующихся комплексов может быть определен методом кондуктометрии (измеряемая электропроводность является функцией концентрации и подвижности ионов), однако более достоверную информацию позволяет получить метод редоксметрии [9, 10]: при этом фиксируется изменение окислительно-восстановительного потенциала, обусловленное переходом оксисоединений серы (IV) (сульфит и гидросульфит) в оксисоединения серы (VI) (пиросульфит). Точку стехиометричности определяют по положению минимумов на дифференциальных кривых редоксметрического титрования.

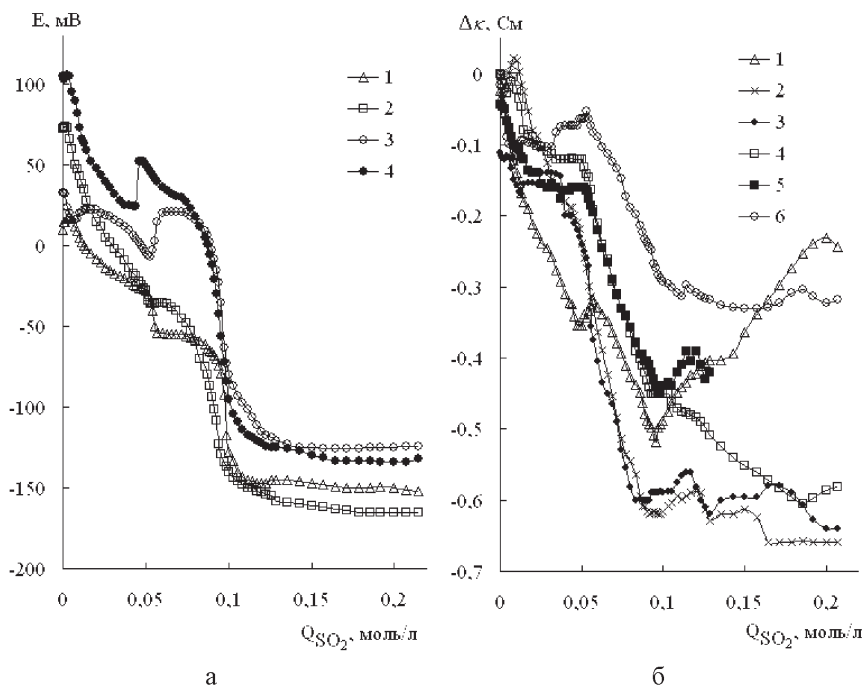
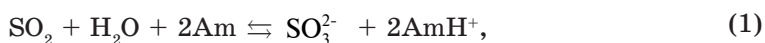


Рис. 1. Редоксметрические (а) и кондуктометрические (б) кривые титрования водного раствора МЭА SO_2 . $C_{\text{МЭА}}^0 = 0,1$ моль/л. Т (К): 273 — 1; 278 — 2б; 283 — 3б; 293 — 2а, 4б; 303 — 3а, 5б; 313 — 4а, 6б. $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_2 - \kappa_1$ (κ_1 — удельная электропроводность (См/м) системы МЭА — H_2O ; κ_2 — удельная электропроводность (См/м) системы SO_2 — H_2O ; κ_3 — удельная электропроводность (См/м) системы SO_2 — МЭА — H_2O); Q_{SO_2} — концентрация поглощенного оксида серы (IV), моль·л⁻¹

Редоксметрическое и хронокондуктометрическое титрование водных 0,1 моль/л растворов названных Ам осуществляли при 273–313 К, как описано в работах [9–11]. Количество вступившего в реакцию SO_2 контролировали йодометрически [12] по методу Шенигера [13].

Как следует из рис. 1а, на интегральных редоксметрических кривых титрования присутствуют два скачка, которым соответствуют минимумы на дифференциальных кривых (см., например, рис. 2).

Положение минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых (рис. 2 и табл. 1) совпадает в первом приближении с положением максимумов на соответствующих рН-метрических кривых [6]. Причем, первый минимум соответствует мольному соотношению $\text{SO}_2 : \text{Am} \cong 1,0 : 2,0$ — образованию при $\text{pH} > 7,0$ этаноламмонийных сульфитов $(\text{AmH})_2\text{SO}_3$ (I) в результате процессов (1–3) [7]:



Второй экстремум (минимум) соответствует соотношению $\text{SO}_2 : \text{Am} = 1,0 : 1,0$ — образованию этаноламмонийных гидросульфитов $(\text{AmH})\text{HSO}_3$ (II) и пиросульфитов $(\text{AmH})_2\text{S}_2\text{O}_5$ (III), вследствие протекания процессов (4–6) при $\text{pH} > 7$ и (7–11) при $\text{pH} < 7$ [6, 7]:

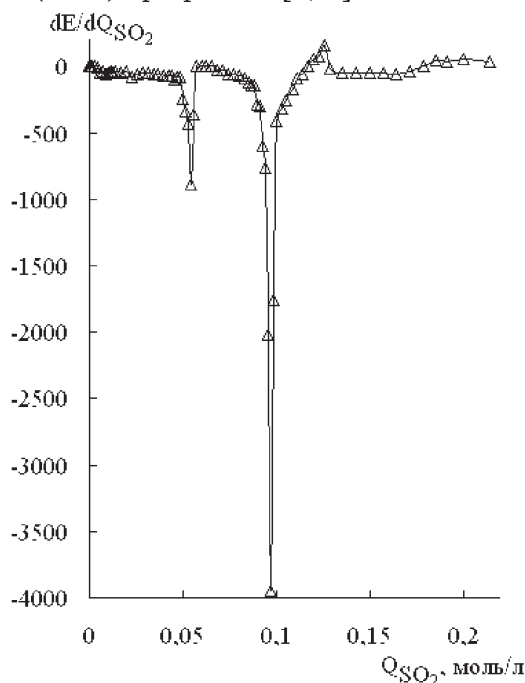


Рис. 2. Дифференциальная редоксметрическая кривая титрования водного раствора МЭА SO_2 при 273 К. $C_{\text{МЭА}}^0 = 0,1$ моль/л

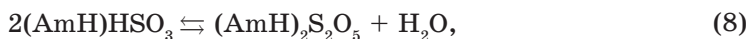


Таблица 1

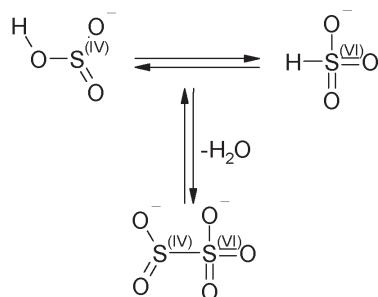
Положения минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых титрования 0,1 моль/л растворов этаноламинов оксидом серы(IV)

Т, К	I-ый минимум			II-ой минимум		
	SO ₂ : Am	E, мВ	dE/dpQ(SO ₂)	SO ₂ : Am	E, мВ	dE/dpQ(SO ₂)
моноэтаноламин						
273	1,0 : 2,0	-50,0	-886,4	1,0 : 1,0	-128,0	-1760
293	1,0 : 2,0	-30,0	-333,6	1,0 : 1,0	-136,5	-1930
303	1,0 : 2,0	-4,0	-158,7	1,0 : 1,0	-63,0	-4351
313	1,0 : 2,0	50,0	-158,8	1,0 : 1,0	-72,0	-2490
диэтаноламин						
293	1,0 : 1,8	-3	-621	1,0 : 1,0	-80	-4732
313	1,0 : 1,8	38	-195	1,0 : 1,0	-69	-3277
N-метилдиэтаноламин						
293	1,0 : 2,0	-4	-263	1,0 : 1,0	-70	-4160
313	1,0 : 2,0	57	-270	1,0 : 1,0	25	-4538
триэтаноламин						
293	1,0 : 1,8	-15	-182	1,0 : 1,0	-98	-2503
313	1,0 : 1,8	32	-88	1,0 : 1,0	-60	-1440

Отметим, что в точке, соответствующей второму максимуму на дифференциальных рН-метрических кривых титрования Ам прекращает вести себя в качестве брэнстедовского основания (SO₂ : Am = 0,9÷1,0 : 1,0 [6, 7]). Последующее понижение рН обусловлено только процессом (9).

Ход редоксметрических кривых при рН < 7 можно объяснить следующим образом. Присутствие в системе SO₂ — H₂O ионов, содержащих серу

различной валентности IV (сульфит и гидросульфит) и VI (пиросульфит), вызывает изменение окислительно-восстановительного потенциала в системе [14]:



Содержание сульфонат-ионов в системе $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ пренебрежимо мало [15] и вышеуказанное изменение потенциала должно описываться уравнением Нернста (12):

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HOSO}_2^-]}, \quad (12)$$

где E и E^0 — равновесный и стандартный электродный потенциал пары $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} / \text{HOSO}_2^-$, соответственно; R — универсальная газовая постоянная (8,314 кДж·моль⁻¹·К⁻¹); T — абсолютная температура, К; n — изменение заряда на атоме S (2); F — число Фарадея (96490 Кл/моль).

С учетом того, что в состав соединения II входят гидросульфит-ионы и протонированная форма Am, а в соединение III — пиросульфит-ионы и протонированная форма Am, уравнение Нернста приобретает вид (13) при $0,05 \leq Q_{\text{SO}_2} \leq 0,10$ моль/л для системы $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$.

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HOSO}_2^-]} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{C_{K_{\text{III}}}}{C_{K_{\text{II}}}}, \quad (13)$$

где $C_{K_{\text{II}}}$ и $C_{K_{\text{III}}}$ — равновесные концентрации соединений II и III, соответственно.

Увеличение значения окислительно-восстановительного потенциала системы с ростом Q_{SO_2} от 0,05 до 0,10 моль/л (рис. 1а) при $\text{pH} < 7$ [6], очевидно, с учетом данных [9] связано с относительным увеличением содержания пиросульфит-ионов (или соединения II) по сравнению с гидросульфит-ионами (или — III). Уменьшение значения E , наоборот, — относительным увеличением содержания гидросульфит-ионов и соединения II относительно содержания пиросульфит-ионов и соединения III, соответственно.

В конце второго скачка при молярном соотношении $\text{SO}_2 : \text{Am} = 1,2 \div 1,3 : 1,0$ завершается процесс (9), что согласуется с ранее полученными нами результатами [7]. Дальнейшее связывание SO_2 обусловлено его гидратацией (11) с реализацией комплекса $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ за счет донорно-акцепторного $\text{S} \leftarrow \text{O}$

связывания (рассчитанное значение энергии образования $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 0,84 кДж/моль) [16]. При этом, по-видимому, происходит самоорганизация структуры воды в условиях высокой кислотности среды ($\text{pH} < 2,40$ [6, 7]) и дополнительная гидролитическая диссоциация «сернистой кислоты» с образованием ионов гидроксония не происходит.

Положению экстремумов на дифференциальных рН- [6] и редоксметрических кривых (рис. 1а) соответствуют изломы на кривых $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ (рис. 1б, табл. 2).

Отрицательные значения $\Delta\kappa$ (рис. 1б, табл. 2) указывают на образование слабодиссоциированных комплексов в системах $\text{SO}_2 - \text{МЭА} - \text{H}_2\text{O}$ [10]. При этом для системы с МЭА относительное уменьшение удельной электропроводности $\Delta\kappa$ (рис. 1б) с ростом содержания оксида серы (IV) вплоть до 0,050 моль/л при 273 и 278 К (рис. 1б; кривые 1, 2) вызвано образованием сульфита моноэтаноламмония, а на участках $0,057 < Q_{\text{SO}_2} < 0,100$ моль/л при 273 (рис. 1б; кривая 1) и $0,050 < Q_{\text{SO}_2} < 0,100$ моль/л при 278 К (рис. 1б; кривая 2) — образованием гидро- и пиросульфита моноэтаноламмония. При остальных температурах проведения эксперимента (283, 293, 303, 313 К) (рис. 1б; кривые 3–6) образование вышеуказанных малодиссоциированных соединений или ионов с меньшей подвижностью сопровождается относительным уменьшением значения $\Delta\kappa$. Участки кривых (рис. 1б, 3), для которых наблюдается увеличение значений $\Delta\kappa$, соответствуют накоплению соединений, отличающихся большей степенью диссоциации [17]. Стационарные участки на кривых $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ (рис. 1б) обусловлены тем, что накопление оксида серы (IV) в системах $\text{SO}_2 - \text{Ам} - \text{H}_2\text{O}$ не сопровождается изменением степени диссоциации образуемых «ониевых» комплексов или их подвижности.

Концентрационные зависимости $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ для остальных систем имеют вид, аналогичный обнаруженному для растворов с МЭА. Поэтому в данной работе приведены лишь характеристики изломов на кондуктометрических кривых титрования, соответствующие образованию соединений (I) — (III) (табл. 2).

Положения максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования для МЭА, ДЭА, МДЭА и ТЭА [6] в первом приближении совпадают с положениями минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых (табл. 1) и положениями изломов на кривых зависимостей $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ (рис. 1б, табл. 2).

Из хода интегральных редоксметрических кривых (рис. 1а) однозначную информацию о составе образующихся соединений получить не удастся, хотя они характеризуются определенными экстремумами. Состав образующихся «ониевых» сульфитов, гидросульфитов и пиросульфитов определяется положением максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования, минимумов — дифференциальных редоксметрических кривых (рис. 2). Отметим, что данные кондуктометрического титрования ($\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ зависимости) в целом согласуются с результатами потенциометрии.

Таблица 2

Характеристики изломов на кондуктометрических кривых титрования 0,1 моль/л растворов этаноламинов оксидом серы(IV)

Т, К	$\text{SO}_2 : \text{Am}$	$\Delta\kappa$	$\text{SO}_2 : \text{Am}$	$\Delta\kappa$
моноэтаноламин				
273	1,0 : 2,0	-0,35	1,0 : 1,0	-0,52
278	1,0 : 2,0	-0,18	1,0 : 1,0	-0,62
283	1,0 : 2,0	-0,20	1,0 : 1,0	-0,59
293	1,0 : 2,0	-0,12	1,0 : 1,0	-0,45
303	1,0 : 2,0	-0,16	1,0 : 1,0	-0,44
313	1,0 : 2,0	-0,06	1,0 : 1,0	-0,31
диэтаноламин				
293	1,0 : 2,0	-0,31	1,0 : 1,0	-0,69
313	1,0 : 2,0	-0,13	1,0 : 1,0	-0,37
N-метилдиэтаноламин				
293	1,0 : 2,0	-0,17	1,0 : 1,0	-0,53
313	1,0 : 2,0	-0,11	1,0 : 1,0	-0,33
триэтаноламин				
293	1,0 : 2,0	-0,48	1,0 : 1,0	-0,85
313	1,0 : 2,0	-0,18	1,0 : 1,0	-0,42

Обращает на себя внимание факт отклонения от стехиометрии «ониевых» сульфитов (1,0 : 2,0) в экспериментах методом редоксметрии, а также гидросульфитов и пиросульфитов (1,0 : 1,0) в экспериментах методом рН-метрии. По нашему мнению, во втором случае отклонения от ожидаемого состава комплексов могут быть связаны с реализацией равновесия:



что, очевидно, вызывает изменение ионной силы раствора (фоновые электролиты в данной работе не используются). Это, вероятно, приводит к заметному изменению активности ионов H^+ при сравнительно малом изменении концентраций гидросульфит- и пиросульфит-ионов.

Таким образом, состав образующихся «ониевых» сульфитов определяется положением первого максимума на дифференциальных рН-метрических кривых титрования при мольном соотношении $\text{SO}_2 : \text{Am} = 1,0 : 2,0$, а гидро- и пиросульфитов — второго минимума на дифференциальных редоксметрических кривых ($\text{SO}_2 : \text{Am} = 1,0 : 1,0$). Экстремумам на дифференциальных потенциометрических кривых титрования водных растворов этаноламинов оксидом серы(IV) отвечают изломы на кондуктометрических кривых $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$, что согласуется с результатами [9]. Результаты настоящей

работы могут оказаться полезными при разработке методов санитарной очистки воздуха от оксида серы(IV), регенерации хемосорбентов и утилизации продуктов сорбции.

Список литературы

1. Эннан А. А. Координационные соединения четырехфтористого кремния и гидрофториды азотсодержащих оснований: Дисс. ... докт. хим. наук. — Одесса, 1975. — 381 с.
2. *Pat. 3904735 USA*, NC 423/242.7. Process for the selective removal of sulfur dioxide from effluent gases / G. R. Atwood, R. J. Blake, K. F. Butwell, D. A. Dunnery; Publ. 09.09.1975.
3. *Pat. 4363791 USA*, NC 423/242.7. Alkanolaminium carboxylate solvents for selective SO₂ absorption / H. L. Trentham, J. H. Crow, F. C. Boston; Publ. 14.12.1982.
4. Хома Р. Е., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. Сорбція діоксиду сірки водними розчинами азотовмісних основ та їх регенерація // Вісник ОНУ. Хімія. — 2000. — Т. 5, № 5. С. 39–44.
5. Яворський В. Т., Савчук Л. В., Берт Е. С., Оленіч Р. Р. // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 312–315.
6. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и химической технологии. — 2009. — № 5. — С. 86–89.
7. Хома Р. Е., Шестака О. О., Гельмбольдт В. О. Взаимодействие оксида серы(VI) с водными растворами моноэтаноламина // Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, № 12. — С. 26–34.
8. Березіна Л. П., Нікітін В. І., Сохраненко Г. П. Вивчення складу, стійкості комплексів оксиду сірки (IV) з етаноламінами в водних та неводних середовищах // Вісник Одеського національного університету. — 1998. — Т. 5, № 2. — С.16–18.
9. Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Анионные комплексы — продукты взаимодействия в системах «SO₂ — карбамид (ацетамид) — H₂O» // Журн. общ. химии. — 2010. — Т. 80, № 5. — С. 729–734.
10. Хома Р. Е., Шестака А. А., Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И., Гельмбольдт В. О. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде // Журн. прикл. химии. — 2011. — Т. 84, № 1. — С. 18–24.
11. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75, № 5. — С. 771–777.
12. Кельман Й. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — С. 200.
13. Климова В. А. Основные методы анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 104 с.
14. Романенко С. А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1986. — 31 с.
15. Horner D. A., Connick R. E. Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. N 14. P. 2414.
16. Li W.-K., McKee M. L. Theoretical study of OH and H₂O addition to SO₂ // J. Phys. Chem.A. — 1997. — V.101. — N50. — P. 9778–9782.
17. Худякова Т. А., Крешков А. П. Кондуктометрический метод анализ. — М.: Высшая школа, 1975. — 207 с.

Р. Є. Хома^{1,2}, О. О. Шестака¹, А. А. Еннан¹, В. О. Гельмбольдт^{1,3}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти та науки України і НАН України,

вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна. E-mail: eksvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: rek@onu.edu.ua

³Одеський національний медичний університет,

Валіховський пров., 2, Одеса, 65082, Україна

ПРО СКЛАД ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ(IV) З ЕТАНОЛАМІНАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Резюме

На підставі результатів редокс- і кондуктометричного вивчення взаємодій у системах оксид сірки(IV) — етаноламіни (Am) — вода встановлено іонний склад, утворених продуктів, що підтверджує раніше отримані дані рН-метрії. Показано, що утворенню «онієвих» сульфітів відповідають положення перших максимумів на диференціальних рН-метричних кривих титрування, а гідро- і піросульфітов — других мінімумів на диференціальних редоксметричних кривих.

Ключові слова: оксид сірки(IV), етаноламіни, водні розчини, «онієві» сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A. Shestaka¹, A. A. Ennan¹, V. O. Gelmboldt^{1,3}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, 65082, Odessa, Ukraine. E-mail: eksvar@ukr.net

²Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya St., 2,

Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: rek@onu.edu.ua

³Odessa National Medical University, Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

ON THE STRUCTURE OF INTERACTION PRODUCTS OF SULFUR DIOXIDE WITH ETHANOLAMINES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

On the basis of early findings of pH-metry and results of redox- and conductometric studies of interactions in systems sulfur dioxide — ethanolamines (Am) — water the formed products ionic structure has been established. It has been shown the «onium» sulphites formation to correspond the positions of the first maximums on the differential pH-metric titration curves as well as the hydro- and pyrosulphites formation to correspond the second minimums on the differential redoxmetric curves.

Key words: sulfur dioxide, ethanolamines, aqueous solutions, «onium» sulphites, hydro- and pyrosulphites.

УДК 652:541.182:622.765.54

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ТЕРМОЛИЗ ПЕННЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ВЫДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ ОМЫЛЕННОГО ТОРФЯНОГО ВОСКА

Описаны результаты термогравиметрических исследований пенных продуктов, образующихся в процессе флотационного выделения ионов меди и никеля, собранных с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска. Показано, что окислительный обжиг в статической атмосфере воздуха — термоллиз пенных продуктов протекает в несколько стадий. На первой стадии термоллиза ($t < 100$ °C) происходит дегидратация пенного продукта, а на последующих ($t = 160 \div 665$ °C) — его термическая деструкция, сопровождающаяся выделением и сгоранием летучих органических веществ. Конечными продуктами деструкции являются оксиды металлов и углерода.

Ключевые слова: ионы меди и никеля, тонкодисперсная водная суспензия торфяного воска, термоллиз, термогравиграммы.

Флотация относится к числу наиболее рациональных методов очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, в частности сточных вод гальванических производств. Одной из задач, которую необходимо решать при использовании флотации, является утилизация пенного продукта, в составе которого извлекаемый металл переходит на поверхность сточной воды, откуда удаляется механическим путем. Обычно пенный продукт подвергают химическому разложению либо окислительному обжигу [1]. Первый процесс обеспечивает регенерацию флотационного собирателя — поверхностно-активного вещества (ПАВ), второй — сопровождается его безвозвратной потерей, однако позволяет получать оксид металла высокого качества.

Окислительный обжиг характеризуется простотой технологии и достаточно широко используется в промышленности [2]. Для решения вопроса об использовании окислительного обжига в том или ином конкретном случае необходимы сведения о закономерностях термического разложения пенных продуктов. Вместе с тем, подобные сведения в литературе крайне малочисленны [3–4] и в ряде случаев противоречивы. Известно, например, что продукты взаимодействия ионов тяжелых металлов и калиевых солей насыщенных жирных кислот (мыла тяжелых металлов) термически устойчивы, в зависимости от природы металла и собирателя, до температуры 200–500 °C. Термической деструкции предшествует плавление мыл тяжелых металлов. Согласно [5] стеараты свинца, меди, цинка и кальция плавятся около 116, 120, 130 и 156 °C соответственно. На температуру плавления пенных продуктов оказывает влияние содержащиеся в них примеси

жирных кислот [6]. В результате термолиза пенных продуктов, образующихся при взаимодействии тяжелых металлов и ПАВ, по мнению [7] образуются оксиды металлов. Однако, согласно [1] термолиз парамолибдатов аминов — пенных продуктов, полученных при флотационном выделении молибдена (VI) с помощью первичных алифатических аминов, завершается при 840–850 °С возгонкой оксида молибдена (VI).

Целью данной работы явилось выяснение закономерностей термического разложения пенных продуктов (сублатов [8]), образующихся при флотационном выделении ионов меди и никеля из растворов их нитратов с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска.

Торфяной воск, выделенный из верхового битуминозного торфа с помощью экстракции бензином при 80 °С и последующей очистки экстракта [9], хорошо зарекомендовал себя в качестве флотационного собирателя ионов тяжелых металлов [10], что обусловлено его химическим составом, включающим в себя, наряду со сложными эфирами и высокомолекулярными спиртами, высшие жирные кислоты.

В данной работе концентрация металлов в растворах равнялась 50 мг/л. К растворам нитратов никеля и меди торфяной воск добавляли в виде его 2%-ной высокодисперсной водной суспензии в количестве, стехиометрически необходимом для полного связывания ионов никеля и меди в поверхностные алкилкарбоксилатные комплексы. Количество карбоксильных групп на поверхности частиц торфяного воска предварительно определяли путем кондуктометрического титрования суспензий торфяного воска соляной кислотой по методу Марона [11].

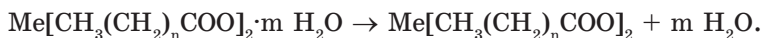
Диспергирование воска осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 Гц. Микроскопическое исследование [12] полученных суспензий, выполненное с помощью бинокулярного микроскопа типа МБИ-11У42, снабженного камерой Горяева, показало, что частицы воска имеют шарообразную форму, а их наименьший радиус (r_n), найденный с помощью дифференциальной кривой распределения частиц по размерам, равен 8,5 мкм.

Выделение сублатов осуществляли на флотационной установке пневматического типа, основной частью которой являлась стеклянная флотационная колонка объемом 100 см³ и дном, выполненным из стеклянного пористого материала, который служил диспергатором воздуха. Требуемые значения рН растворов устанавливали с помощью 0,1М растворов HNO₃ и KOH.

Термический анализ сублатов, предварительно высушенных на воздухе при температуре 20 °С до постоянной массы, осуществляли в статической атмосфере воздуха на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в интервале температур 20–800 °С. Скорость нагрева образцов сублатов (масса 350–500 мг) составляла 10°/мин, сопротивление в цепи ДТА и цепи ДТГ — 1/15. Эталонном служил свежепрокаленный при температуре 1050 °С особо чистый оксид алюминия.

Проведенные исследования, результаты которых представлены на рис. 1–3 и в таблице, а также анализ данных литературы [4–7] позволили сделать вывод о том, что термолиз исследуемых сублатов протекает в несколь-

ко стадий. На первой стадии происходит дегидратация частиц сублатов (испарение адсорбированной воды):



На второй стадии имеет место частичное разложение сублатов, сопровождающееся образованием диалкилкетонов и карбонатов соответствующих металлов:



При дальнейшем нагревании сублатов происходит их полное разложение, продуктами которого являются вода, оксиды металлов и углерода.

Действительно, на кривых ДТА сублатов (рис. 1–2) имеются эндотермические и экзотермические эффекты разной интенсивности. Эндотермические эффекты обусловлены дегидратацией, плавлением, испарением сублатов, а экзотермические — сгоранием летучих органических веществ и выгоранием углерода, образовавшегося в результате термической деструкции органической части сублатов.

Анализ термогравиграмм показал, что дегидратация сублатов происходит при температурах ниже 100 °С (50–85 °С). В этом же интервале температур сублаты плавятся, что соответствует данным литературы [5] о температурах плавления высших жирных кислот и восков. Эндотермические максимумы на кривых ДТА термогравиграмм в интервале температур 200–340 °С связаны, очевидно, с протеканием структурных изменений в сублатах и их испарением. Последнее не противоречит данным литературы [5] о значениях температур кипения при атмосферном давлении высших жирных кислот (270–360 °С), входящих в состав восков.

Дальнейшая термическая деструкция сублатов, обусловленная сгоранием летучих органических веществ, происходит в интервале температур от 345 до 660 °С. С ней связано появление на кривых ДТА экзотермических эффектов в интервалах температур 410–660 °С в случае медьсодержащих сублатов (рис. 1) и 345–520 °С — в случае никельсодержащих (рис. 2).

Заметное влияние на термическую деструкцию сублатов оказывает значение pH раствора, подвергаемого флотационной обработке.

В соответствии с данными о влиянии pH на формы нахождения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в разбавленных растворах их солей [13]* и на процентное содержание в них неионизированной жирной кислоты и ее анионов [14], можно с достаточной степенью вероятности принять, что в растворах нитрата меди с pH 5,5, содержащих тонкодиспергированный воск, на поверхности его частиц образуется смесь средних и кислых мыл меди. Последние представляют собой своеобразные молекулярные соединения среднего мыла с эквимолекулярным количеством кислоты [5]. При значениях pH растворов выше 5,5 и 9,5 образуются основные мыла меди и никеля, соответственно, а при pH 11,5 — их гидроксиды, связанные водородными связями с поверхностными карбоксильными группами частиц воска за счет своих изолированных (не связанных друг с другом водородными связями) гидроксильных групп [15].

* Значения pH начала осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно 5,5, а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — 9,0; pH полного осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно 8–10, значение pH полного осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в указанной литературе отсутствует.

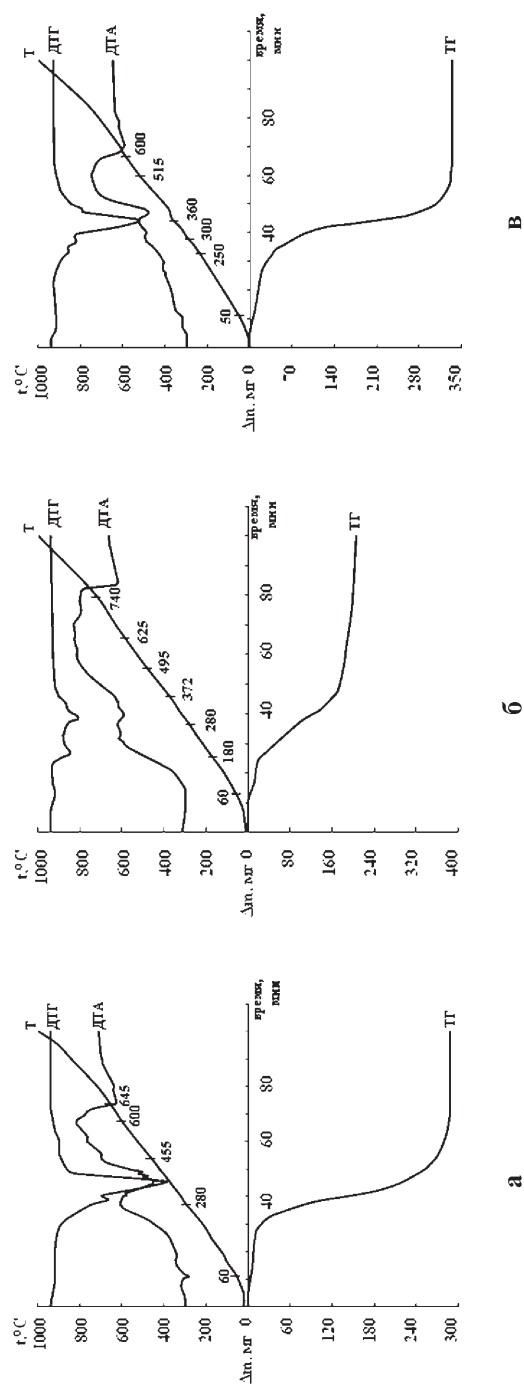


Рис. 1. Термограммы пенных продуктов, образующихся при флотационном выделении меди из $7,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с помощью тонкодиспергированного торфяного воска.

Значения pH растворов: 5,5 (а); 9,5 (б); 11,5 (в)

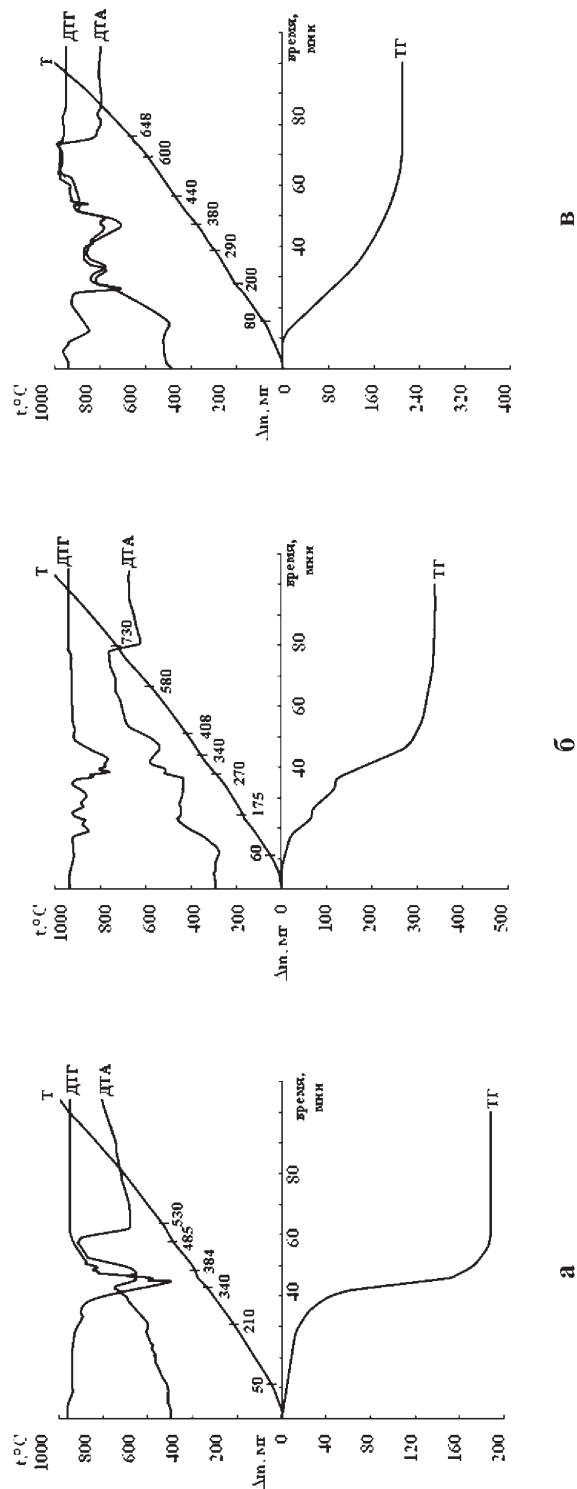


Рис. 2. Термограммы пенных продуктов, образующихся при флотационном выделении никеля из $8 \cdot 10^{-4}$ М растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с помощью тонкодиспергированного торфяного воска. Значения рН растворов: 6,8 (а); 9,5 (б); 11,5 (в)

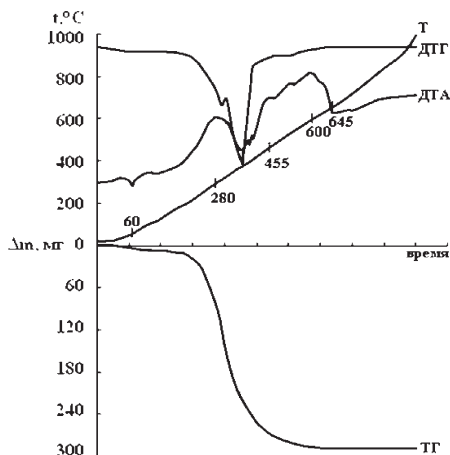


Рис. 3. Термогравиграмма омыленного торфяного воска

В таблице приведены результаты термического анализа шести образцов сублатов, образующихся при флотационном выделении ионов меди и никеля, собранных с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска из растворов нитратов меди и никеля с pH 5,5 (Cu^{2+}), 6,8 (Ni^{2+}), 9,5 (Cu^{2+} , Ni^{2+}) и 11,5 (Cu^{2+} , Ni^{2+}). Химический состав поверхностных соединений образцов сублатов можно представить формулами:

образец I — смесь $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$ и $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2 \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$;

образец II — $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$;

образец III — смесь $\text{Cu}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}$;

образец IV — смесь $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$;

образец V — $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}$;

образец VI — $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}$.

Таблица

Результаты термического анализа медь- и никельсодержащих сублатов

Образец (металл)	pH	1-й эндотермич. максимум, t, °C	2-й эндотермич. максимум, t, °C	Экзотермич. максимум, t, °C	Потеря массы, % (при t, °C)
I (Cu)	5,5	50	220	362	94 (500)
II (Ni)	6,8	50	210	362	93 (485)
III (Cu)	9,5	70	236	340	63 (665)
IV (Ni)	9,5	70	290	320	48 (650)
V (Cu)	11,5	85	160	450	54 (565)
VI (Ni)	11,5	75	200	495	48 (520)

Из таблицы следует, что все образцы сублатов в статической атмосфере воздуха устойчивы в среднем до температуры 210 °C. При температурах, соот-

ветствующих завершению процесса термоллиза (485–665 °С), образуются оксиды меди и никеля. Интегральные и дифференциальные кривые потери массы образцов сублатов в процессе их нагревания имеют ступенчатый характер. Первая ступень соответствует потере связанной воды, вторая — испарению жирных кислот, третья — разложению мыл и гидроксидов меди и никеля.

Для оценки корректности полученных результатов было изучено термическое поведение чистого торфяного воска (рис. 3). Сопоставление термограмм образцов сублатов и торфяного воска показало, что термоллиз воска протекает проще, чем термоллиз сублатов. На кривой ДТА термограммы воска наблюдаются четыре максимума: эндотермические — при $t = 60$ °С (без потери массы), который ответственен за плавление воска, и при $t = 365$ °С, соответствующий температуре кипения жирной кислоты, и экзотермические — при $t = 290$ °С и 575 °С, при которых происходит сгорание промежуточных летучих веществ и выгорание углерода. Термоллиз заканчивается полной потерей массы образца.

Таким образом, полученные данные позволяют выбирать условия термической переработки пенных продуктов, полученных при флотационном выделении ионов меди и никеля с помощью тонкодиспергированного омыленного торфяного воска и получать при этом оксиды металлов. Окислительный обжиг пенного продукта можно осуществлять в муфельной печи при свободном доступе к нему кислорода воздуха. Во избежание возможной вспышки из-за выделения значительного количества тепла при сгорании органической части сублата, необходимо использовать специальную методику его сжигания, описанную в работе [1].

Литература

1. Гольман А. М. Ионная флотация — М.: Недра, 1982. — 143 с.
2. Глембоцкий В. А. Физико-химия флотационных процессов — М.: Недра, 1972. — 302 с.
3. Черчес Х. А., Становая С. С., Лазарев М. Я. Цериевые соли некоторых одноосновных предельных кислот // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1974. — Т. 17, № 3. — С. 323–327.
4. Якерсон В. И. Механизм термического разложения солей карбоновых кислот // Изв. АН СССР. Отд. Хим. наук. — 1963. — № 6. — С. 1003–1011.
5. Тютюнников В. Н. Химия жиров. — М.: Пищевая промышленность, 1974. — 446 с.
6. О продуктах взаимодействия хлорида лантана и каприната калия / Л. Д. Скрылев, В. Ф. Сазонова, И. И. Сейфуллина, И. А. Андор / Acta Phys. et Chem. — 1980. — № 3–4. — Р. 207–212.
7. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Сейфуллина И. И. О продуктах взаимодействия хлорида гольмия и лаурата калия // Ж. неорган. химии. — 1989. — Т. 25, № 11. — С. 2948–2952.
8. Себба Ф. Ионная флотация — М.: Металлургия, 1965. — 170 с.
9. Белькевич П. И., Голованов Н. Г. Воск и его технические аналоги. — Минск: Наука и техника, 1980. — 21 с.
10. Скрылев Л. Д., Бельдид М. Г., Бабинец С. К., Костик В. В. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воск как флотационный собиратель ионов тяжелых металлов // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. — 1992. — Т. 35, № 11–12. — С. 75–79.
11. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / Под ред. Р. Э. Неймана. — М.: Высшая школа, 1972. — 175 с.

12. *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии* / Под ред. С. С. Воюцкого и Р. М. Панич. — М.: Химия, 1974. — 222 с.
13. *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 190 с.
14. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М.: Химия, 1977. — 199 с.
15. *Сазонова В. Ф., Бельдй М. Г., Вовкодав Г. Н.* Адсорбция ионов никеля высокодисперсным твердым раствором буроугольного воска в парафине // Вестник ОНУ имени И. И. Мечникова. Серия «Химия». — 2007. — Т. 12, вып. 1. — С. 58–64.

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй

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

ТЕРМОЛІЗ ПІННИХ ПРОДУКТІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ФЛОТАЦІЙНОМУ ВИЛУЧЕННІ ЙОНІВ КУПРУМУ ТА НІКОЛЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ЗМИЛЕНОГО ТОРФ'ЯНОГО ВОСКУ

Резюме

Приведено опис результатів термогравіметричних досліджень пінних продуктів, які утворюються в процесі флотаційного вилучення йонів купруму та ніколю, зібраних за допомогою тонкодиспергованого змиленого торф'яного воску. Показано, що окиснювальний випал у статичній атмосфері повітря — термолиз пінних продуктів протікає у декілька стадій. На першій стадії термолізу ($t < 100$ °C) відбувається дегідратація пінного продукту, на наступних ($t = 160 \div 665$ °C) — його термічна деструкція, яка супроводжується вилученням та згорянням летких органічних речовин. Кінцевим продуктом деструкції є оксиди металів.

Ключові слова: йони купруму та ніколю, тонкодисперсна водна суспензія торф'яного воску, термолиз, термогравіграми.

V. F. Sazonova, M. G. Beldiy

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

THERMOLYSIS OF FOAM PRODUCTS FORMED AT THE FLOTATION EXTRACTION OF COPPER AND NICKEL IONS BY HELP OF WAX PEAT

Summary

There thermogravimetric study of foam product at the flotation extraction of copper and nickel ions by wax peat results are described. It shown that oxidizing roasting of foam products (i.e. hydrated soaps of polyvalent metals) proceeds in several steps. At the first step ($t < 100$ °C) dehydration takes place. At the next ones ($t = 160 \div 665$ °C) The thermic destruction and burning of organic compounds occurs. The residue is the of metal oxides.

Key words: copper and nickel ions, fine particles wax peat, thermolysis.

УДК 543.27:53.089.6

А. В. Сахаров

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины
и Национальной академии наук Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

**ДИНАМИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ
ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СОРБЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ РЕСПИРАТОРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Представлены результаты разработки динамической установки для определения времени защитного действия сорбционно-фильтрующих материалов респираторного назначения.

Ключевые слова: динамическая установка, диффузионные ампулы, сорбционно-фильтрующий материал, фтороводород, противогазовый элемент, респиратор, аспиратор.

Интенсификация деятельности человека (прежде всего в добывающей и перерабатывающей промышленности, энергетике и транспорте) породила множество проблем, связанных с загрязнением как производственной, так и окружающей среды, наносящих серьезный вред, в частности, органам дыхания человека [1]. В условиях, когда инженерно-технические и санитарно-гигиенические мероприятия малоэффективны, конечной мерой профилактики профзаболеваний является применение работниками средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) — противогазов и газопылезащитных респираторов [2, 3].

В этой связи очевидна актуальность разработки доступных, дешевых сорбционно-фильтрующих материалов (СФМ) широкого спектра с заданными свойствами с учетом как физико-химических свойств выделяющихся газообразных токсических соединений, так и санитарно-гигиенических требований к условиям безопасности при изготовлении и эксплуатации СФМ в составе СИЗОД [4–6].

Обычно, время защитного действия СИЗОД определяют с использованием респиратора (противогаза), надетого на муляж головы человека и специальной динамической установки, позволяющей приготавливать газоздушную смесь (ГВС), содержащую контрольное токсическое вещество (КТВ), с объемным расходом до 30 дм³/мин [7,8].

Однако в реальных условиях при выполнении работ различной степени тяжести человек потребляет от 30 до 120 дм³/мин воздуха [9]. Приготовление в лабораторных условиях такого объема ГВС является сложной технологической задачей.

В то же время, принимая во внимание известную равномерность сорбционных свойств СФМ (используемых, в частности, для изготовления противогазовых элементов (ПГЭ) легких респираторов) для их испытаний

в лабораторных условиях достаточно использовать образцы меньшей (по сравнению с ПГЭ) площади, но с сохранением требуемой линейной скорости ГВС через слой испытуемого СФМ. При этом существенно уменьшаются объемный расход ГВС с КТВ, габариты и масса динамической установки.

В настоящей статье представлены результаты разработки экспериментальной динамической установки (далее ЭДУ), предназначенной для использования в качестве рабочего средства при определении времени защитного действия СФМ респираторного назначения.

Принцип действия ЭДУ основан на том, что приготовленную стабильную ГВС, содержащую КТВ, пропускают через аллонж с испытуемым СФМ и определяют время, через которое КТВ обнаруживается средствами индикации за слоем СФМ, что свидетельствует о наступлении «проскока».

Блок-схема ЭДУ приведена на рис. 1 где:

I — блок подготовки газа-разбавителя, предназначен для подачи потока очищенного от посторонних примесей и осушенного воздуха в блок генератора ГВС. Состоит из безмасляного компрессора, ресивера, снабженного регулятором давления, системы фильтр-поглощительных устройств для очистки воздуха от пыли, паров воды, примесей основных и кислых газов;

II — генератор ГВС;

III — блок пробоотбора, состоящий из аллонжа (насадки) 22 для закрепления испытуемого образца СФМ, электрических пневмоклапанов 18, 20, 21, 23 для переключения воздушных потоков ГВС поступающих либо на анализ приготовленной смеси, либо на аллонж с испытуемым СФМ, средств контроля концентрации КТВ в ГВС и дифманометра 25 для определения сопротивления испытуемого образца постоянному потоку ГВС. Встроенный аспиратор служит для отбора заданного объема ГВС с заданным значением расхода при определении концентрации КТВ и времени защитного действия СФМ; представляет собой самостоятельный узел, содержащий побудитель и измеритель расхода, задатчики объема и расхода ГВС, устройств поддержания заданного расхода, обработки сигналов, полученных от измерителя расхода, отображения информации о протекании процесса пробоотбора. Расходы фиксированные, выбираются трехкнопочным переключателем с зависимой фиксацией.

Конструкция ЭДУ предусматривает, что поток КТВ при приготовлении ГВС заданной концентрации, можно получать либо с использованием источников микропотока газа (диффузионных ампул), помещенных в диффузионную камеру 10, либо непосредственно от баллона с КТВ путем его дозирования в поток газа-разбавителя.

При использовании диффузионных ампул концентрация КТВ в ГВС может варьироваться с помощью изменения температуры и (или) количества ампул (до пяти), одновременно помещаемых в термостатируемую диффузионную камеру.

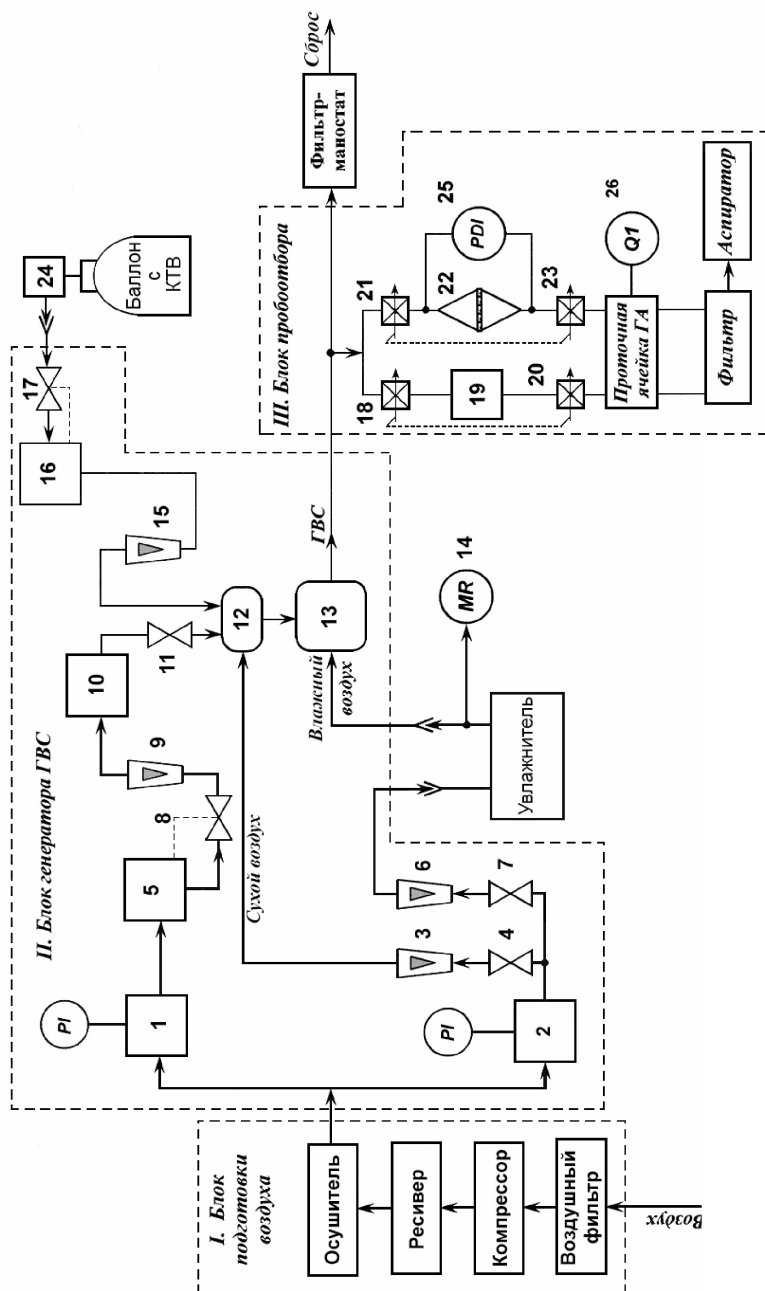


Рис. 1 — Блок-схема динамической установки для определения времени защитного действия СФМ:

1, 2 — регулятор давления; 4, 7, 8, 11, 17 — вентиль; 3, 6, 9, 15 — ротаметр;

5, 16 — стабилизатор расхода; 10 — диффузионная камера; 12, 13 — смеситель; 14 — психрометр;

18, 20, 21, 23 — пневмоклапан электрический; 19 — поглотители;

222 — аллонж с испытуемым СФМ; 24 — редуктор с запорным вентилем, 25 — дифманометр; 26 — газоанализатор

Концентрация КТВ в ГВС контролируется непрерывно с помощью соответствующего газоанализатора 26 с проточной ячейкой или периодическим отбором проб ГВС в поглотители 19 для дальнейшего химического анализа. Переключение воздушных потоков ГВС («Анализ ГВС» — «Испытания СФМ») осуществляется синхронно с помощью электрических пневмоклапанов 18, 20 и 21, 23.

Увлажнительное устройство представляет собой емкость, заполненную увлажненным силикагелем (или раствором серной кислоты определенной концентрации) и предназначено для дозирования водяных паров в поток газа-разбавителя; измерение влажности подготовленного газа-разбавителя, поступающего в «Смеситель 2» осуществляется с помощью цифрового измерителя влажности.

Фильтры на выходе установки и в блоке пробоотбора служат для улавливания КТВ из ГВС, поступающей на сброс и аспиратор.

Работает ЭДУ следующим образом.

Полученный в диффузионной камере 10 поток «единичной» концентрации КТВ через перекрывающий клапан 11 последовательно поступает в смесители 12 и 13, в которые через клапаны 4 и 7, ротаметры 3, 6 и, при необходимости, внешний увлажнитель также подается газ-разбавитель. Смешиваемые потоки КТВ и газа-разбавителя подаются в смесители через соответствующие штуцеры по касательной, чтобы возникающая в смесителях турбулентность способствовала лучшему перемешиванию газовых потоков и быстрейшему установлению равновесия.

Приготовленная ГВС поступает в блок пробоотбора, откуда необходимое ее количество с помощью встроенного аспиратора подается либо в проточную ячейку газоанализатора 26 (для химического анализа — в поглотители 19), либо на аллонж 22 с испытуемым СФМ. Необходимые соотношения потоков увлажненного воздуха, газа-разбавителя и «единичной» концентрации КТВ устанавливаются регулирующими клапанами 4, 7, 8 и контролируются с помощью ротаметров 3, 6, 9. Длина трубопровода от смесителя 13 к блоку пробоотбора выбрана такой, чтобы газовый поток вновь стал ламинарным.

Избыток ГВС очищается, пройдя через фильтр-маностат, и сбрасывается в атмосферу.

В случае использования баллона, поток КТВ поступает в смеситель 12 через редуктор давления 24, стабилизатор расхода 16 с регулирующим клапаном 17; значение установленного расхода измеряется с помощью ротаметра 15.

В качестве примера приведем результаты функциональных испытаний ЭДУ с использованием ГВС, содержащих газообразный фтороводород, сложность получения стабильных концентраций которого обусловлена его высокой агрессивностью, способностью к ассоциации и «налипанию» на внутренних поверхностях трубопровода, деталей установки; последнее серьезным образом сказывается на времени установления динамического равновесия в ГВС.

Метод определения массовой концентрации (МК) фтороводорода в ГВС основан на его поглощении из ГВС сорбционно-буферным раствором, со-

державшим гексаметилентетрамин (ГМТА) (3 % масс.) и нитрат натрия (8 % масс.) с последующим определением концентрации фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода (ФСЭ), присоединенного к стандартному иономеру типа рХ-150. Буферная система на основе ГМТА служит для увеличения сорбционной емкости и поддержания необходимого значения pH поглотительного раствора (8,0–8,6); нитрат натрия — для создания постоянной ионной силы.

Процессу измерения МК фтороводорода в ГВС предшествует процесс градуировки иономера с использованием градуировочных растворов с МК $F^- = (0,0019 \pm 0,19) \text{ г/дм}^3$, которые готовили путем разбавления исходного раствора дважды перекристаллизованного фторида натрия, содержащего $1,9 \text{ г/дм}^3$ фторид-иона и последующим добавлением в полученные растворы необходимых количеств ГМТА и $NaNO_3$.

Отбор проб ГВС, содержащих фтороводород, производили аспирационным методом в два последовательно соединенных поглотителя Рыхтера, заполненных поглотительным раствором, в качестве которого использовали градуировочный раствор с МК фторид-ионов $0,0019 \text{ г/дм}^3$; расход ГВС составлял $(2 \pm 0,05) \text{ дм}^3/\text{мин}$, время отбора проб, в зависимости от концентрации фтороводорода в ГВС, составляло 5–20 мин.

Содержимое поглотителя количественно переносили в тefлоновый стаканчик для измерения, куда также помещали ФСЭ и хлоридсеребряный электрод сравнения; пробу анализировали при $t = (25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

МК фтороводорода в ГВС (C_{HF} , мг/м^3) вычисляли по формуле:

$$C_{HF} = V_p \cdot (C_k - C_n) \cdot M / V_{звс},$$

где V_p — объем поглотительного раствора, см^3 ; C_n и C_k — соответственно начальная и конечная концентрации фтороводорода в поглотительном растворе, моль/дм^3 ; M — молярная масса фтороводорода, мг/моль .

В ходе функциональных испытаний определялись следующие метрологические характеристики: диапазон генерируемой концентрации ПГС, время выхода ЭДУ на стабильный режим работы, нестабильность генерируемых концентраций за 8 ч работы, время выхода ЭДУ на режим генерирования стабильной концентрации ПГС при переходе от одной концентрации к другой; также получены данные о стабильности работы диффузионных ампул.

Статистическую обработку результатов измерений проводили, как рекомендовано [10].

Результаты функциональных испытаний генератора представлены на рис. 2–4 и в табл. 1–3.

Как следует из приведенных на рис. 2 данных, время выхода установки на режим стабильной концентрации для всех диффузионных ампул не превышает трех часов, что соответствует техническим характеристикам ЭДУ.

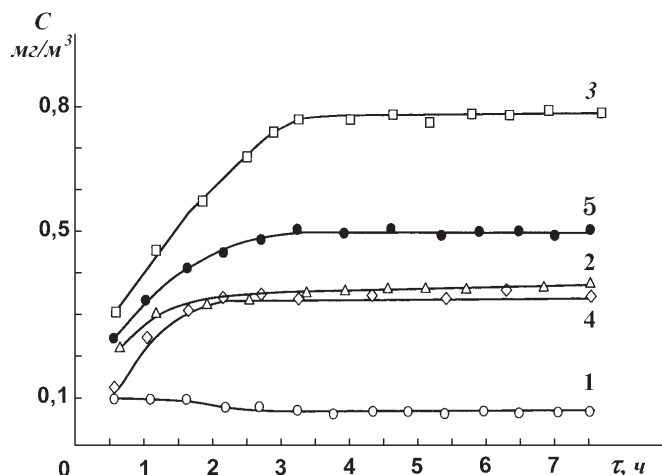


Рис. 2. Динамика выхода ЭДУ на стационарный режим работы (1÷5 — ампулы № 1÷5, соответственно)

Отметим, что предварительное обдувание ампулы потоком теплого воздуха (до помещения ее в диффузионную камеру) в течение 30–60 с существенно сокращает время выхода генератора на стационарный режим (кривая 1 на рис. 2).

Поскольку работа установки имеет периодический характер, связанный с помещением (извлечением) диффузионных ампул в диффузионную камеру, представлялось необходимым исследовать стабильность генерируемой ампулами концентрации при одинаковых заданных условиях (температура, расход). Результаты этого исследования представлены на рис. 3 и табл. 1.

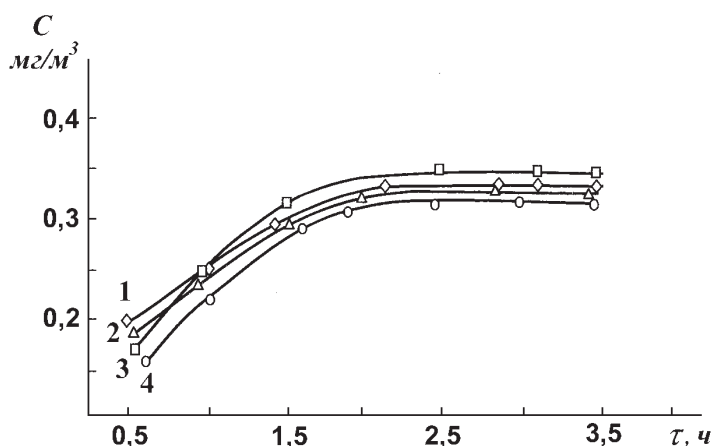


Рис. 3. Стабильность выхода ЭДУ на заданную концентрацию фтороводорода в ПГС (1 — 5.05.10; 2 — 19.05.10; 3 — 10.06.10; 4 — 17.07.10)

Нестабильность получаемых концентраций в ГВС не превысила — 5 %. Т. к. систематическая составляющая погрешности установки температуры не превышает 1 К, (нормируемая характеристика термостата диффузионной камеры) очевидно, основной вклад в величину нестабильности вносит погрешность ротаметров (4 %).

Таблица 1

Определение нестабильности концентрации HF в ГВС (ампула № 4)

№ п/п	C_i , мг/м ³ *	$\Delta C_i \cdot 10^{-2}$	$(\Delta C_i)^2 \cdot 10^{-4}$	Примечание
1	0,316	0,55	0,30	* — средняя установившаяся концентрация в HF в ГВС за 8 ч $\delta_c = \frac{ c_{\max} - c_{\min} }{\bar{c}} \cdot 100 \% = 4,8$
2	0,317	0,40	0,16	
3	0,331	1,00	1,00	
4	0,326	0,50	0,25	
5	0,316	0,55	0,30	
	$\bar{C} = 0,321$			

Диапазон генерируемой концентрации фтороводорода в ГВС составил от 0,1 до 10 мг/м³ (рис. 4).

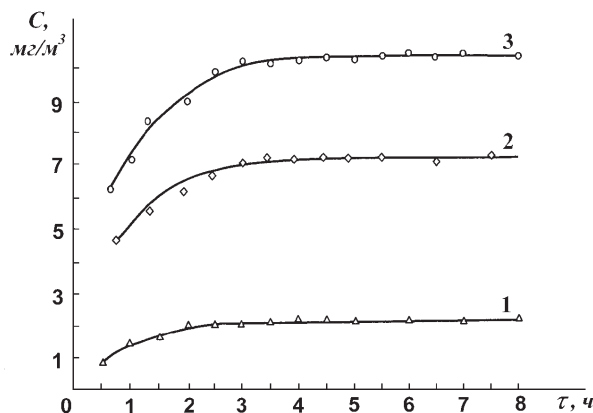


Рис. 4. Концентрация фтороводорода в ГВС при температурах диффузионной камере 30, 40 и 50 °C, соответственно; количество ампул — 1÷5

В табл. 2 приведены результаты определения времени перехода от одной концентрации фтороводорода в ГВС к другой. Как было отмечено выше, в ЭДУ нужная концентрация КТВ в ПГС приготавливается последовательным разбавлением в смесителях 12, 13 (рис. 1) потока полученной в диффузионной камере 10, т.н. «единичной» концентрации КТВ. Это позволяет существенно сократить время перехода от одной концентрации к другой. Напомним, что при изменении температуры в диффузионной камере новое динамическое равновесие устанавливается в течение 3 ч (рис. 2).

Таблица 2

Определение времени перехода от одной концентрации НГ в ГВС к другой

№№ п/п	C_i , мг/м ³	$\Delta C_i \cdot 10^{-2}$	$(\Delta C_i)^2 \cdot 10^{-3}$	Примечание
1	9,57	9,8	9,6	Температура диффузионной камеры — 60 °С; Количество ампул — 5; $S_{\bar{c}} = \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2 / n(n-1)} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ $S_0 = (S_{\bar{c}} / \bar{c}) \cdot 100\% = 0,36$
2	9,42	5,2	2,7	
3	9,47	0,0	0,0	
4	9,52	4,8	2,3	
5	9,38	9,2	8,5	
	$\bar{c} = 9,47$			
Продувка воздухом 30 мин				
6	4,86	12,0	14,40	$S_{\bar{c}} = \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2 / n(n-1)} = 3,34 \cdot 10^{-2}$
7	4,68	6,0	3,60	
8	4,77	3,0	0,90	
9	4,71	3,0	0,90	
10	4,69	5,0	2,50	
	$\bar{c} = 4,74$			
Продувка воздухом 60 мин				
11	1,18			Температура диффузионной камеры — 30 °С; $S_{\bar{c}} = \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2 / n(n-1)} = 1,07 \cdot 10^{-2}$ $S_0 = (S_{\bar{c}} / \bar{c}) \cdot 100\% = 0,67$ При расчете во внимание принимались последние 6 результатов
12	1,62	2,8	0,78	
13	1,55	4,2	1,76	
14	1,58	1,2	0,14	
15	1,61	1,8	0,32	
16	1,60	0,8	0,06	
17	1,61	1,8	0,32	
	$\bar{c} = 1,59$			

В табл. 3 приведены результаты проверки обеспечения заданного значения расхода ГВС, отбираемого с помощью встроенного аспирационного устройства; максимальное значение относительной погрешности расхода ГВС (отбираемого с помощью встроенного аспирационного устройства) от заданного значения, не превышает $\pm 2 \%$.

Таблица 3

**Проверка обеспечения заданного значения расхода ГВС, отбираемого
с помощью встроенного аспирационного устройства**

Значение расхода по каналам, $\text{дм}^3/\text{мин}$						Примечание
$Q_i^{1,5}$	$\Delta Q_i^{1,5}$	$Q_i^{3,0}$	$\Delta Q_i^{3,0}$	$Q_i^{6,0}$	$\Delta Q_i^{6,0}$	Средства измерения: Счетчик газовый барабанный ГСБ-400 ТУ 25-04-2261-75; <i>Секундомер СОСпр-ва-1, ГОСТ 5072-79.</i> Q_i — расход воздуха, рассчитанный по формуле: $Q_i = V_i / \tau_i$ где τ_i — длительность отбора пробы; V_i — объем отобранного воздуха, приведенный к н.у.; $\bar{Q} = \frac{\sum V_i}{\sum \tau_i}$, — среднее значение расхода воздуха за время испытания, $\text{дм}^3/\text{мин}$. $\Delta Q = \frac{ Q_{\text{макс}} - \bar{Q} }{\bar{Q}} \cdot 100\%$, где $Q_{\text{макс}}$ и $\bar{Q}$ — соответственно максимальное из числа Q_i (приведенных к н.у.) и заданное значения расхода ГВС; ΔQ — максимальная относительная погрешность измерения расхода ГВС
1,47	2,00	2,96	1,33	5,98	0,33	
1,49	0,67	2,96	1,33	5,97	0,50	
1,49	0,67	2,96	1,33	5,94	1,00	
1,52	1,33	2,95	1,67	5,95	0,83	
1,53	2,00	2,95	1,67	5,90	1,67	
1,52	1,33	2,96	1,33	5,92	1,33	
1,52	1,33	2,96	1,33	5,94	1,00	
1,49	0,67	2,95	1,67	6,02	0,33	
1,47	2,00	2,95	1,67	6,07	1,17	
1,49	0,67	2,94	2,00	6,02	0,33	
1,49	0,67	2,95	1,67	5,99	0,17	
1,48	1,33	2,95	1,67	5,99	0,17	

Литература

1. Эннан А. А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). — Одесса : Астропринт, 2002. — С. 10-37.
2. Эннан А. А., Байденко В. И., Шнейдер В. Г., Басманов П. И. К истории создания и эволюция конструкции респиратора «Снежок» // Четвертые Петряновские чтения (г. Москва, 16-19 июня 2003 г.) : Тез. докл. — М., 2003. — С. 43-45.
3. Результаты разработки и номенклатура выпускаемых средств индивидуальной защиты органов дыхания / Абрамова Н. Н., Асаулова Т. А., Байденко В. И., Ракитская Т. Л., Эннан А. А. // Чрезвычайные ситуации : предупреждение и ликвидация : Сб. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. — Минск, 2009. — Т. 2. — С. 111-118.

4. Шункевич А. А., Сергеев Г. И., Елинсон И. С. Волокнистые иониты в защите воздушной среды // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. — 1990. — Т. 35, № 1. — С. 64–72.
5. Волокнистые иониты [Электронный ресурс] : база данных. — Режим доступа : http://ifoch.bas-net.by/fiban_rus1.htm, свободный. — Загл. с домашней страницы Интернета.
6. Эннан А. А., Байденко В. И., Захаренко Ю. С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2011. — № 1. — С. 50–56.
7. ГОСТ 12.4.159–90. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
8. ДСТУ EN 405:2003. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Півмаски фільтрувальні з клапанами для захисту від газів або газів і аерозолів. Вимоги, випробовування, маркування.
9. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
10. ДСТУ 8.207–2008. Обработка результатов измерений.

А. В. Сахаров

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти і науки України і Національної академії наук України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

ДИНАМІЧНА УСТАНОВКА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ЗАХИСНОЇ ДІЇ СОРБЦІЙНО-ФІЛЬТРУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Резюме

Представлені результати розробки динамічної установки для визначення часу захисної дії сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення.

Ключові слова: динамічна установка, дифузійні ампули, сорбційно-фільтруючий матеріал, фтороводень, протигазовий елемент, респіратор, аспіратор.

A. V. Sakharov

Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of Ministry of Education and National Academy of Sciences of Ukraine,
Preobrazhenskaya St., 3, Odessa, 65082, Ukraine

DYNAMIC UNIT FOR DETERMINATION OF TIME OF PROTECTIVE ACTION OF SORPTION-FILTERING MATERIAL FOR RESPIRATORY PROTECTION

Summary

The results of development of dynamic unit for determination of time of protective action of sorption-filtering materials for respiratory protection were shown.

Key words: dynamic unit, diffusion ampoules, sorption-filtering material, fluorine hydrogen, gas-mask element, respirator, aspirator.

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 розмішувати по тексту після першого посилання на них).

2. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку.

3. Експертний висновок.

4. Відомості про авторів.

5. 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 один примірник “роздруковки” з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ — ОBOB’ЯЗKOBІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п’яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОBOB’ЯЗKOBИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК — зліва.

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

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

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

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

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. *Organic Analysis* / I. L. Yungnickel, E. D. Peter, A. Polgar, E. T. Weiss. — Vol. 1. — New York, 1953. — P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И. И., Скороход Л. С. Андреев А. Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. — 1985. — Т. 55, № 11. — С. 25–59.
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. *Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide* / E. A. Malinka, G. L. Kamalov, S. V. Vodzinskii, V. I. Melnik, Z. I. Zhilina // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. — 1995. — Vol. 90. — 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. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ.” — Одесса, 2001. — Т. 1. — 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 міжнар. участю. — К., 2001. — С. 91.
3. *Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition* / T. L. Rakitskaya, A. Yu. Bandurko, A. A. Ennan, V. Ya. Paina // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. — Quebec (Canada), 2000. — P. 31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л. С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот: Автореф. дис... канд. хим. наук: 20.00.15 / ОНУ. — Одесса, 1991. — 217 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А. Н., Малахова Н. М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. — Одесса, 1987. — Деп. НИИ ПВШ 01.03.87, № 161.

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 від 08.07.2009 р., № 1-05/3 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 автором, а також не приймати рукописи, якщо вони не відповідають вимогам “Вісника ОНУ. Хімія”. Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

•

Том 16 • Випуск 4—5 • 2011

Хімія

Науковий журнал

Українською, російською та англійською мовами

Зав. редакцією *Т. М. Забанова*
Дизайнер обкладинки *В. І. Костецький*
Технічний редактор *Н. С. Жукова*

Підписано до друку 24.06.2011. Формат 70х108/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Шкільна». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 11,90.
Тираж 300 прим. Вид. № 158. Зам. № 469.

Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-24-26, 33-07-17, 37-14-25
www.astroprint.odessa.ua; www.fotoalbom-odessa.com

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.