

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Odesa National University Herald

Вестник Одесского национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія *Хімія*

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 16 випуск 13(39) – 14(40) 2011р.

Одеса

«Одеський національний університет»

2012

Засновник: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

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

Редакційна колегія серії:

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

Мова видання: українська, російська, українська

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

Затверджено до друку Вченою радою ОНУ імені І.І.Мечникова.
Протокол № 3 від 29 листопада 2011 року.

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

Адреса редколегії:

65082, м. Одеса, вул. Дворянська, 2
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
E-mail: visnikonu@list.ru
Факс: (0482) 37-50-23
Тел.: (048) 726-35-17, (048) 726-35-13

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

**ВІСНИК ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ**

**Випуск 13
хімія**

**ТОМ 16
2011**

ЗМІСТ

Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна

Синтез та будова різнометальних Ge-Co комплексів з
піридиноілгідразонами 2-гідроксиарилальдегідів..... 6

Д. І. Александрова, І. І. Леоненко, А. В. Єгорова, В. П. Антонович

Флуоресцентні сенсорні системи
на основі комплексних сполук лантанідів14

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кюсе, О. В. Каменева, О. В. Михайлова

Адсорбційні властивості природних
сорбентів відносно діоксиду сірки..... 25

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко, О. І. Іоргов

Розрахунок гілки десорбції петлі гістерезису для адсорбентів
корпускулярної будови на основі моделі циліндрових пір..... 35

Е. В. Потапенко

Каталітичне окислення кумолу озоном у оцтової кислоти.....41

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк

Механізм флотації тонкоемульгованих жирних кислот.....48

Г. М. Шихалєєва, А. А. Еннан, І. І. Шихалєєв, О. Д. Чурсіна

Динаміка змін гідрохімічних показників стану
поверхневих вод басейну Куяльницького лиману..... 55

СОДЕРЖАНИЕ

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина Синтез и строение разнометалльных Ge-Co комплексов с пиридинойгидразонами 2-гидроксиарилальдегидов.....	6
Д. И. Александрова, И. И. Леоненко, А. В. Егорова, В. П. Антонович Флуоресцентные сенсорные системы на основе комплексных соединений лантанидов	14
Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. В. Каменева, Е. В. Михайлова Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы	25
В. В. Кутаров, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко, А. И. Иоргов Расчет десорбционной ветви петли гистерезиса для адсорбентов корпускулярного строения на основе модели цилиндрических пор	35
Э. В. Потапенко Каталитическое окисление кумола озоном в уксусной кислоте	41
В. Ф. Сазонова, М. К. Кожемяк Механизм флотации тонкоэмульгированных жирных кислот.....	48
Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, И. И. Шихалеев, О. Д. Чурсина Динамика гидрохимических показателей поверхностных вод бассейна Куяльницкого лимана	55

УДК 546.289.131+654.49

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина.
тел.(0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ ukr.net

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ Ge-Co КОМПЛЕКСОВ С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИ-АРИЛАЛЬДЕГИДОВ

Методом «самосборки» реагирующих компонентов в системах «GeCl₄ – пиридинойгидразоны 2-гидроксibenз- (α-, β-, γ-H₂LS) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидов(H₂Lnf) – CoCl₂ – метанол» было синтезировано шесть комплексов состава [Co(Cl)(H₂O)(μ-Ls)₂Ge]Cl · 2H₂O (I-III) и [Co(Cl)(H₂O)(μ-Lnf)₂Ge]Cl · 2H₂O (IV-VI). Установлен тип их электролитической диссоциации и характер термолита. Методами ИК спектроскопии, СДО и измерения магнитной восприимчивости установлено, что в (I-VI) два лиганда являются мостиковыми, находятся в дважды депротонированной форме (Ls²⁻, Lnf²⁻), тридентатно связываются с германием (O_(C-O)-N_(CH=N)-O_(Ph-O)) и монодентатно с ионом кобальта через пиридиновый атом азота. При этом сохраняется октаэдрический полиэдр германия (GeO₄N₂) и формируется тетраэдрический у кобальта.

Ключевые слова: гидразоны, тетрагидрид германия (GeCl₄), кобальт (II), комплексобразование, разнометалльные комплексы.

Введение

Гетероядерным координационным соединениям различных металлов в последние годы посвящается все увеличивающееся число публикаций. Особое внимание в них уделяется структуре, магнитным, каталитическим, спектроскопическим свойствам, а также открывающимся перспективам применения таких комплексов в различных областях науки и техники. При этом методы их синтеза, описанные в литературе, условно подразделяются на две группы: основанные на целенаправленном молекулярном дизайне и те, в которых используются процессы самоорганизации, приводящие к образованию полиядерных структур.

В первом случае в качестве строительных блоков обычно используют моноядерные комплексы с вакантными донорными центрами. Именно такие комплексы германия(IV) были получены нами ранее с пиридинойгидразонами о-гидроксиарилальдегидов [1-6], в которых атом азот пиридинового кольца можно рассматривать как потенциальный центр для связывания двух разных металлов, а их пространственная организация и конформационная гибкость обеспечивают возможность образования устойчивой полихелатной структуры. Отсутствие информации о разнометалльных комплексах германия с пиридинойгидразонами арилальдегидов побудило нас, с учётом вышеизложенного, посвятить настоящую работу исследованию возможности получения Ge-Co комплексов, определению их строения и свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали GeCl₄ «ос.ч.», d = 1,89 г/см³; кристаллогидрат CoCl₂·6H₂O «хч»;

гидразиды α , β -, γ -пиридинкарбоновых кислот «хч»; 2-гидроксibenзойный и 2-гидрокси-1-нафтойный альдегиды «ч» и комплексы германия (IV) состава $[\text{Ge}(\text{Ls})_2]$, $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]$ синтезированные ранее [1, 4, 5]. Органические растворители очищали по методикам [7].

Синтез пиридиноилгидразонов 2-гидроксibenз- (H_2Ls : α - H_2Ps , β - H_2Ns , γ - H_2Is) и 2-гидрокси-1-нафталъдегидов (H_2Lnf : α - H_2Pnf , β - H_2Nnf , γ - H_2Inf) проводили реакцией конденсации альдегидов с эквимольным количеством гидразида соответствующей кислоты в метаноле по общей методике [8]. Чистоту полученных гидразонов контролировали методом Т СХ на пластинках Silufol UV-254 в элюентах хлороформ : ацетон = 1:10 (H_2Ls) и хлороформ : метанол = 20:1 (H_2Lnf). Идентификацию проводили по $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$): α - H_2Ps (165), β - H_2Ns (190), γ - H_2Is (240), α - H_2Pnf (170), β - H_2Nnf (240), γ - H_2Inf (255). Выход 75-85%. Основные частоты в ИК спектрах, см^{-1} : $\nu(\text{OH})=3420$, 3450 ; $\nu(\text{NH})=3230$, 3190 , 3200 , 3275 ; $\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}=3050$, 2930 ; $\nu(\text{C=O})=1680$, 1670 ; $\nu(\text{C=N})=1625$, 1620 ; $\nu(\text{C=C})_{\text{кольца}}=1600$, 1580 , 1490 ; $\delta(\text{NH})=1560$, 1540 ; $\nu(\text{Ph-O})=1286$ - 1290 .

Комплексы $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ps})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ns})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Is})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Pnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Nnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (V), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Inf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (VI) синтезировали по следующей методике: к горячим ($t = 50$ - 55°C) метанольным растворам $0,002$ моль лигандов H_2Ps ($V=15$ мл), H_2Ns ($V=15$ мл), H_2Pnf ($V=60$ мл), H_2Nnf ($V=75$ мл), H_2Inf ($V=65$ мл) и взвеси H_2Is ($0,002$ моль в 20 мл) прибавляли при непрерывном перемешивании GeCl_4 ($V=0,12$ мл, молярное соотношение GeCl_4 : лиганд = 1:2). Образовавшиеся окрашенные растворы (желтые в случае H_2Ls и оранжевые для H_2Lnf) выдерживали при температуре 50°C в течение 10 минут и прибавляли, продолжая перемешивание, метанольный раствор хлорида кобальта(II) ($0,001$ моль). При этом в случае синтеза комплексов (IV-VI) практически сразу наблюдалась кристаллизация из зеленых растворов осадков темно-оливкового цвета. Для выделения ярко-зеленых соединений (I-III) соответствующие зеленые растворы выдерживали в течение 5 - 10 мин при температуре 40°C до начала кристаллизации, а затем оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре для полноты осаждения. Соединения отделяли на фильтре Шотта, промывали ацетонитрилом (2×5 мл), сушили при 80°C до постоянной массы, а затем анализировали на содержание хлора, германия и кобальта. Результаты элементного анализа и выход комплексов приведены в таблице 1.

Полученные соединения анализировали на хлор – меркурометрически [9], германий, кобальт – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima – 2100 DV» фирмы «Perkin – Elmer». Удельную электропроводность 10^{-3} М диметилформамидных растворов соединений I-VI измеряли в ДМФА с помощью цифрового измерителя «Экономикс – эксперт», тип электролита определяли в соответствии с таблицами [10]. Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериwаtографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 600°C со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 100 мг, держатель образца – платиновый тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры поглощения ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Магнитную восприимчивость разнометалльных комплексов определяли по методу Гуи на установке, изготовленной на кафедре общей химии и полимеров Одесского национального университета. Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 9.

Обсуждение результатов

В данной работе были использованы известные в литературе методы получения разнометалльных комплексов: с использованием однороднометалльных комплексов в

качестве конструкционных блоков и метод «самосборки» — одновременное взаимодействием всех реагирующих компонентов

Ранее было установлено, что GeCl_4 образует с пиридилоилгидразонами салицилового альдегида (H_2Ls) комплексы-неэлектролиты состава $[\text{Ge}(\text{Ls})_2](1-3)$ и $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2](4-6)$, в которых реализуется тридентатная координация дважды депротонированной формы лиганда через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и оксигрупп. С учётом того, что (1-6) содержат вакантный пиридиновый атом азота, способный связываться со вторым металлом, их использовали в качестве «конструкционных блоков» для синтеза на их основе Ge-Co комплексов. Однако исследование систем «комплексы (1-6) — $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ », показало что (1-6) непосредственно не взаимодействуют с хлоридом кобальта (II) и разнометалльные комплексы таким методом получить не удаётся.

Использование метода «самосборки» позволило выделить из системы « $\text{GeCl}_4 - \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) - \text{CoCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ » шесть координационных соединений, в которых по результатам элементного анализа (табл. 1) реализуется молярное соотношение $\text{Ge} : \text{Co} : \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) : \text{Cl} = 1 : 1 : 2 : 2$. Соединения представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМФА и ДМСО (с последующим разложением в течение 24 ч), средне — в метаноле (с разложением) и ацетонитриле (концентрация $< 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и нерастворимые в ацетоне, нитробензоле, хлороформе. По результатам измерения электропроводности в ДМФА (свежеприготовленные растворы), комплексы являются двухионными электролитами $\kappa = 60-75 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$, что позволило, с учётом элементного анализа приписать им следующий состав: $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (I-III), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (IV-VI). Следует отметить, что комплексы такого состава образуются независимо от молярного соотношения исходных реагентов ($\text{GeCl}_4 : \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) : \text{Co} = 1 : 1 : 1, 2 : 1 : 1, 1 : 1 : 2, 2 : 1 : 2$).

Термолиз I-VI начинается эндоэффектом в интервале температур $90 - 135^\circ\text{C}$ (100°C) и сопровождается убылью массы (табл. 2). В соответствии с расчетами по ТГ ($\Delta m = 5.0-5.1\%$ для I-III и $4.2-4.8\%$ для IV-VI) и результатами изотермического закалывания образцов I-VI при температуре 120°C с последующим анализом твердого остатка на содержание хлора, при этом эффекте происходит удаление двух молей кристаллизационной воды ($\% \text{Cl} = 10.10-10.21\%$ и $8.91-8.93\%$ для продуктов закалки I-III и IV-VI соответственно; для $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl}$ вычислено 10.16% и 8.82% соответственно).

После участка стабильности ($135-220^\circ\text{C}$) на термограммах комплексов наблюдается второй эндоэффект в интервале температур $210 - 310^\circ\text{C}$ с потерей массы по ТГ $7.3-7.6\%$ для I-III и $6.7-6.8\%$ для IV-VI. С учётом того, что комплексы затем термически устойчивы вплоть до температуры $460-500^\circ\text{C}$, была проведена вторичная закалка образцов при температуре 300°C . Анализ твердого остатка ($\% \text{Cl} = 5.51-5.52\%$ для I-III и $4.75-4.77\%$ для IV-VI) показал, что при этом эффекте происходит удаление одного моля хлороводорода. Однако, расчёты убыли массы по ТГ и в результате закалки ($\Delta m_{\text{зак}}$) позволили сделать вывод, что дегидрохлорирование сопровождается дополнительным удалением одного моля H_2O . В интервале температур $460-600^\circ\text{C}$ на термограммах I-VI наблюдается ряд экзоэффектов, сопровождающихся значительной убылью массы по ТГ ($38-50\%$), связанных с деструкцией и выгоранием органической части молекулы.

Способ координации лигандов в комплексах определяли методом ИК спектроскопии, с использованием как литературных данных [11-14], так и ранее полученных нами [1-5]. Сравнение ИК спектров комплексов I-VI, гидразонов, а также нейтральных хелатов $[\text{Ge}(\text{Ls})_2]$ (1-3) [1-4] и $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]$ (4-6) [5] показало, что в разнометалльных комплексах сохранился координационный узел германия, реализующийся в комплексах состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) = 1 : 2$ (1-6).

Таблица 1.
Результаты химического анализа синтезированных соединений I–VI

№	Найдено, %						Брутто-формула	Вычислено, %						Выход, %
	Ge	Co	N	C	H	Cl		Ge	Co	N	C	H	Cl	
I	9,85	7,98	11,37	42,46	3,21	9,61	$C_{26}H_{20}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	9,88	8,03	11,43	42,47	3,27	9,67	59
II	9,91	7,86	11,46	42,35	3,32	9,57	$C_{26}H_{20}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	9,88	8,03	11,43	42,47	3,27	9,67	64
III	9,81	8,1	11,41	42,43	3,25	9,58	$C_{26}H_{20}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	9,88	8,03	11,43	42,47	3,27	9,67	70
IV	8,68	7,01	10,04	48,86	3,39	8,45	$C_{34}H_{24}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	8,69	7,07	10,06	48,89	3,35	8,51	81
V	8,65	6,98	10,09	48,92	3,26	8,58	$C_{34}H_{24}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	8,69	7,07	10,06	48,89	3,35	8,51	86
VI	8,74	7,1	9,96	48,81	3,33	8,52	$C_{34}H_{24}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	8,69	7,07	10,06	48,89	3,35	8,51	85

Таблица 2.

Результаты исследования термической устойчивости (I-VI)

соединение	Температурный интервал $\Delta T(t_{\max}, ^\circ\text{C}) \uparrow \downarrow$	$T_{\text{зак}}$	$\Delta m_{\text{зак}}, \%$	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}, \%$
I	90-130 (100↓)	120	4,9	5,0	-H ₂ O=4,9
	220-300 (290↓)	300	7,4	7,3	-(HCl+H ₂ O)=7,4
	500-600(520↑, 565↑)			46	
II	100-130 (120↓)	120	4,8	5,0	-H ₂ O=4,9
	200-290 (220↓)	300	7,4	7,5	-(HCl+H ₂ O)=7,4
	500-600 (520,570)			48	
III	100-135 (120↓)	120	4,9	5,1	-H ₂ O=4,9
	200-290 (280↓)	300	7,4	7,6	-(HCl+H ₂ O)=7,4
	480-600 (520↑, 540↑)			38	
IV	90-130 (120↓)	120	4,4	4,6	-H ₂ O= 4,3
	220-310 (290↓)	300	6,6	6,7	-(HCl+H ₂ O)=6,5
	470-600 (465↑, 510↑, 520↑)			48	
V	90-130 (120↓)	120	4,5	4,2	-H ₂ O= 4,3
	210-300 (290↓)	300	6,5	6,8	-(HCl+H ₂ O)=6,5
	460-600 (470↑, 500↑, 520↑)			45	
VI	100-135 (120↓)	120	4,4	4,8	-H ₂ O= 4,3
	200-310 (260↓, 300↓)	300	6,7	6,8	-(HCl+H ₂ O)= 6,5
	480-600 (480↑, 520↑, 560↑)			50	
	460-600(500↑, 560↑)			40	

Так, в спектрах I-VI, также как в ИК спектрах комплексов германия:

- отсутствуют полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ и $\delta(\text{NH})$, наблюдающиеся в спектрах лигандов; следует отметить, что идентификация частот $\nu(\text{OH})$ в спектрах I-VI была затруднена из-за наличия интенсивной полосы $\nu_s(\text{OH})$ и $\nu_{as}(\text{OH})$ координированной воды в области $3530\text{--}2250\text{ см}^{-1}$;
- присутствуют интенсивные полосы скелетных колебаний фрагмента $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ при $1600\text{--}1605\text{ см}^{-1}$;
- повышаются частоты $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ на $\sim 20\text{ см}^{-1}$ и понижаются частоты азометиновой группы $\nu(\text{C}=\text{N})$ на 10 см^{-1} ;
- появляются новые полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 680\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ge}-\text{N}) \sim 620\text{ см}^{-1}$ по сравнению с лигандами.

Эти изменения свидетельствуют о том, что во всех комплексах лиганд связывается с германием в дважды депротонированной форме через атомы азота азометиновой и кислорода оксиазинной и окси-групп. Таким образом, с учётом установленного состава в I-VI реализуется координационный узел GeO_4N_2 .

При сравнении ИК спектров в области деформационных колебаний пиридинового кольца было обнаружено, что в спектрах комплексов I-VI они проявляются при $\sim 1010\text{--}1015$, $635\text{--}640$, $410\text{--}420\text{ см}^{-1}$, а в спектрах комплексов $[\text{Ge}(\text{Ls})_2]$ и $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]$ совпадают с соответствующими частотами, характерными для лигандов (~ 995 , 620 , 400 см^{-1}) [1, 4, 5, 11]. Наряду с этим в спектрах I-VI появляются новые полосы: в области $795\text{--}805\text{ см}^{-1}$ и $430\text{--}460\text{ см}^{-1}$, которые можно идентифицировать как веерные колебания координированной воды и валентные колебания связей $\nu(\text{Co} \leftarrow \text{O})$ и $\nu(\text{Co} \leftarrow \text{N})$ соответственно. На основании этого был сделан вывод о том, что в разнометалльных комплексах кобальт (II) связывается с пиридиновыми атомами азота, а лиганды выполняют мостиковую функцию; строение координационного узла германия (КЧ=6, октаэдр) сохраняется таким же, как и в его моноядерных комплексах.

Координационное число $\text{Co}(\text{II})$, равное четырем, насыщается за счет дополнительных связей с хлоридным ионом и молекулой воды. Его координационный полиэдр в составе комплексов I-VI определяли, исходя из данных СДО и значений магнитной восприимчивости. Данные приведены в табл. 3.

Отмеченные электронные переходы в спектрах диффузного отражения поликристаллических соединений позволяют интерпретировать их в приближении сохранения тетраэдрической симметрии центрального атома металла (табл. 3) [15]. Переходы

Таблица 3.

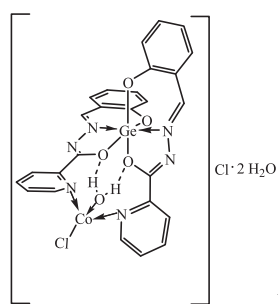
Спектроскопические параметры и величины эффективных магнитных моментов комплексов I-VI

Соединение	Электронный переход, см^{-1}		$\mu_{\text{эф.}}$ м.б. ($T=295\text{K}$)
	ν_2	ν_3	
	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{F})$	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{P})$	
I	6094-4930	15893-14312	4,25
II	6095-4937	15954-14384	4,18
III	6096-4889	15895-14289	4,24
IV	6092-4865	15894-14316	4,21
V	6098-4902	15896-14400	4,14
VI	6096-4866	15890-14471	4,01

$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(F)$ и $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(P)$ проявляются в виде мультиплетов в ближней ИК и видимой областях соответственно.

Величины $\mu_{\text{эфф}}$ для I-VI однозначно указывают на образование высокоспиновых тетраэдров [16]. Более высокие по сравнению с чисто спиновым ($\mu_{\text{эфф}} = 3,87$ М.В.) значения эффективных магнитных моментов обусловлены большим вкладом орбитальной составляющей, которая является функцией поля лигандов и симметрией комплекса.

Таким образом, на основании совокупности данных физико-химических методов исследования для всех синтезированных разнометалльных комплексов можно предложить аналогичное строение, показанное на примере комплекса I:



Список литературы

1. Сейфуллина И.И. О комплексообразовании GeCl_4 с салицилальгидразонами β - и γ -пиридинкарбоновых кислот (H_2Ns , H_2Is) в метаноле. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{GeCl}_2(\text{NsHCl})\text{CH}_3\text{OH}]\text{CH}_3\text{OH}$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Журн. неорган. химии. – 2004. – Т.49, № 3. – С.401-407.
2. Сейфуллина И.И. Особенности комплексообразования тетрахлорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, №3. – С. 228-234.
3. Сейфуллина И.И. О комплексообразовании GeCl_4 с α -, β -, γ -пиридилоил-(α -R-бензоил)гидразонами салицилового альдегида (H_2s , $\text{R-H}_2\text{s}$, где $\text{R}=\text{H}$, OH , NH_2) в бензоле. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Ge}(\text{2-NH}_2\text{Bs})_2] \times \text{CH}_3\text{OH}$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, №.7. – С. 992-998.
4. Сейфуллина И.И. Особенности взаимодействия GeCl_4 с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида (H_2Ps). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ps} \times \text{HCl})] \times 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, №.11. – С. 1676-1682.
5. Сейфуллина И.И. Бисхелаты Ge(IV) с пиридилоилгидразонами 2-гидроксинафталальдегида. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном (H_2Inf) – $[\text{Ge}(\text{Inf} \times \text{HCl})_2] \times 5\text{H}_2\text{O}$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, №4. – С. 486.
6. Сейфуллина И.И. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридилоил)гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В. Вісник ОНУ. – 2007. - Т.13, №2. С. 5-26.
7. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ./ Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
9. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу / Ключников Н.Г. – М.: Химия, 1965. – 104 с.
10. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Geary W.J. Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P.81-122.
11. Dutta R.L. Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhydrazones and related ligands // Dutta R.L., Hossain Md., Munkir. J. of Scientific and Ind. Research. – 1985. – Vol.44. – P.635-674.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ./ Наканиси К. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. / На-

- камото К. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
 14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
 15. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Ливер Э. – М.: Мир, 1987. – Т.2 – 443 с.
 16. Зеленцов В.В. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений кобальта (II) // Зеленцов В.В., Богданов А.П. Журн. неорганической химии. – 1976. – Т. 21, №8. – С. 2003-2021.

Н.В. Шматкова, І.Й. Сейфулліна

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

тел.(0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ukr.net

СИНТЕЗ ТА БУДОВА РІЗНОМЕТАЛЬНИХ GE-CO КОМПЛЕКСІВ З ПІРИДИНОЇЛГІДРАЗОНАМИ 2-ГІДРОКСИАРИЛАЛЬДЕГІДІВ

РЕЗЮМЕ

Методом «самозбірки» реагуючих компонентів у системах « GeCl_4 – піридиноїлгідрозони 2-гідроксибенз- (α -, β -, γ - H_2Ls) та 2-гідрокси-1-нафталальдегідів(H_2Lnf) – CoCl_2 – метанол» було синтезовано комплекси: $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I-III) і $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV-VI) і встановлено тип їх електролітичної дисоціації та характер термолізу. Методами ІЧ спектроскопії, СДВ та вимірюванням магнітної сприйнятливості встановлено, що в (I-VI) два ліганди є містковими, знаходяться у двічі депротонованій формі (Ls^{2-} , Lnf^{2-}), тридентатно зв'язуються з атомом германію ($\text{O}_{(\text{C-O})}\text{-N}_{(\text{CH=N})}\text{-O}_{(\text{Ph-O})}$) та монодентатно з іоном кобальту через піридиновий атом нітрогену. При цьому зберігається октаедричний поліедр германію (GeO_4N_2) та формується тетраедричний у кобальта.

Ключові слова: гідрозони, тетрахлорид германію (GeCl_4), кобальт (II), комплексоутворення, різнометальні комплекси.

N.V. Shmatkova, I.I. Seifullina

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

Tel. (0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ukr.net

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETAL GE-CO COMPLEXES WITH 2-HYDROXYARYLALDEHYDES PYRIDINOYLHYDRAZONES

Summary

By the method of self-assembly of the reacting components in the systems “ GeCl_4 – pyridinoylhydrazones 2-hydroxybenz- (α -, β -, γ - H_2Ls) and 2-hydroxy-1-naphth-aldehydes (H_2Lnf) – CoCl_2 - methanol” six complexes of the composition $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I-III) and $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV-VI) have been synthesized. Their electrolytic dissociation type and thermolysis character have been stated. It has been stated by the methods of IR spectroscopy, diffuse reflectance spectra, and magnetic susceptibility measurements two ligands in the (I-VI) to be bridged, doubly deprotonated (Ls^{2-} , Lnf^{2-}), and tridentately linked to germanium ($\text{O}_{(\text{C-O})}\text{-N}_{(\text{CH=N})}\text{-O}_{(\text{Ph-O})}$) and monodentately linked to cobalt ion via pyridine nitrogen atom. At that germanium geometry holds the octahedral (GeO_4N_2) and cobalt one forms the tetrahedral shape.

Keywords: hydrazones, germanium tetrachloride (GeCl_4), cobalt (II), complexation

УДК 543.426:546.65:541.49

Д. И. Александрова, И. И. Леоненко, А. В. Егорова, В. П. Антонович

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

Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ

Часть I. Некоторые вопросы теории, определение катионов

Систематизированы литературные данные, посвященные аналитическому применению комплексных соединений лантанидов в качестве флуоресцентных сенсорных систем. Обсуждены некоторые теоретические аспекты функционирования таких сенсоров. Акцентируется внимание на возможностях определения различных неорганических катионов.

Ключевые слова: люминесценция, комплексные соединения, тербий (III), европий (III), определение катионов.

Специфические физико-химические свойства ионов лантанидов Ln(III) связаны с особенностями их электронной структуры. Электроны 4f-уровня ионов Ln(III) защищены от внешнего воздействия экранированием электронов более высоких уровней (5s и 5p). Электронные переходы внутри 4f-уровня ответственны за характеристическое поглощение и узкополосные спектры люминесценции, а также длительное время жизни возбужденных состояний (порядка миллисекунд), что позволяет использовать данные ионы для целей биоанализа. Однако прямое возбуждение ионов лантанидов неэффективно вследствие того, что f-f переходы являются запрещенными (коэффициенты экстинкции порядка $0.5\text{--}3\text{ дм}^3\text{ моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$) [1]. Один из способов повышения эмиссии Ln(III) состоит в координации иона лантанида с лигандом-хромофором (часто называемым “антенной”), который поглощает энергию в УФ- или видимой областях спектра и передает ее иону металла, в результате чего наблюдается сенсibilизированная люминесценция (СЛ) иона лантанида (Рис. 1). Согласно существующим представлениям при поглощении кванта света молекула органического соединения переходит в возбужденное синглетное состояние (S_1), из которого часть молекул переходит в триплетное состояние (T_1), обладающее большей продолжительностью жизни, так как переход из него в основное состояние запрещен. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спину перехода ($T_1 \rightarrow S_0$, молекулярная фосфоресценция), либо передаваться иону Ln(III) , который при этом переходит в возбужденное состояние и затем высвечивает, выделяя квант света [2–5].

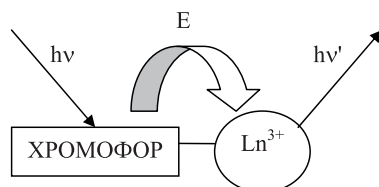


Рис. 1. Схематическое изображение процесса излучения энергии ионом лантанида при его взаимодействии с лигандом-хромофором

Для эффективного переноса энергии возбуждения необходимы следующие условия: наличие комплексообразующих групп и высокая дентатность лиганда; дезактивирующие лигандные переходы $S_1 \rightarrow S_0$ либо $T_1 \rightarrow S_0$ должны быть минимальными; энергия триплетного состояния лиганда приблизительно равна или больше энергии резонансного уровня иона Ln(III); безызлучательные переходы возбужденных ионов Ln(III) должны быть минимизированы.

Для ионов лантанидов и их комплексных соединений характерны узкополосные спектры испускания, большой стоксов сдвиг (150–300 нм), большое время жизни (10 нс – 3 мс), что позволяет проводить детектирование сигнала с разрешением во времени (элиминирование фонового излучения) и, соответственно, применять сенсibilизированную люминесценцию ионов лантанидов для высокочувствительного определения катионов, анионов, а также сложных органических молекул.

Ионы европия (III) и тербия (III) наиболее часто используются в люминесцентных сенсорных системах, так как для этих лантанидов энергетические зазоры между нижшим излучательным уровнем и основным состоянием обеспечивают наиболее высокую интенсивность люминесценции, а излучение происходит в видимой области.

Некоторые теоретические аспекты действия флуоресцентных сенсоров

Одной из актуальных задач аналитической химии является создание и совершенствование высокочувствительных и надёжных методов определения различных компонентов, включая биологически активные вещества, в том числе различные лекарственные препараты [2].

Среди многочисленных высокочувствительных методов анализа важное место занимают методы электронной спектроскопии [3], из которых наиболее чувствительным является флуоресцентный анализ [4], часто реализуемый в виде флуоресцентных сенсоров.

В общем виде флуоресцентная сенсорная система содержит рецептор (функциональную группу), селективно взаимодействующий с субстратом-аналитом (ионом, атомом, молекулой); сигнальный фрагмент (фрагмент сенсора, отзывающийся изменением физических свойств на химическую реакцию рецептора); мостик — группу атомов, соединяющих рецептор с сигнализатором (последний фрагмент может отсутствовать) [9]. В результате взаимодействия рецептора с субстратом происходят спектральные изменения сигнального фрагмента, что позволяет судить о природе субстрата-аналита и определять его количественно.

Взаимодействие субстратов с комплексными соединениями лантанидов, являющимися сигнальными фрагментами сенсорных систем, может осуществляться по двум различным механизмам [5, 6]:

- согласно первому механизму субстрат присоединяется к рецептору, который является частью органического лиганда-сенсibilизатора (рис. 2). В большинстве случаев данный вид взаимодействия используется в создании флуоресцентных сенсоров для определения катионов;

- согласно второму механизму субстрат (анион) замещает молекулы воды, входящие во внутреннюю координационную сферу центрального иона металла (рис. 3). Данный вид взаимодействия используется в создании флуоресцентных сенсоров для определения анионов.

Присоединение субстрата (катиона) к системе антенна/рецептор приводит к изменению ее фотофизических свойств, что может проявляться в:

- изменении энергии триплетного уровня лиганда, которая определяет величину передаваемой энергии от лиганда к иону лантанида (III) и, как следствие, интенсивность люминесценции [7];



Рис. 2. Схематическое изображение флуоресцентного сенсора на основе комплексного соединения Ln(III) для определения катионов

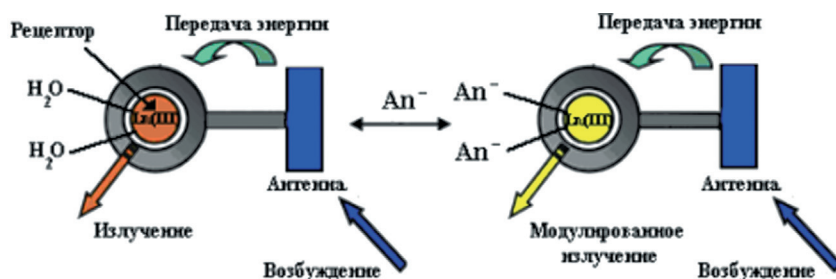


Рис. 3. Схематическое изображение флуоресцентного сенсора на основе комплексного соединения Ln(III) для определения анионов

- изменении времени жизни люминесценции возбужденного состояния иона лантанида (III);
- подавлении фотоиндуцированного электронного переноса (PET; photo-induced electron transfer) в результате присоединения катионов к антенне/рецептору, что приводит к увеличению $I_{\text{люм}}$ ионов лантанидов (III) [10, 8].

Способность неорганических и органических анионов входить во внутреннюю сферу комплексных соединений лантанидов с органическими лигандами и влиять (усиливать или тушить) на интенсивность люминесценции Ln(III) использована при создании люминесцентных сенсоров для определения анионов [10, 14–23]. Присоединение субстрата (аниона) к комплексному соединению Ln(III) [17, 18] может приводить к:

- изменению возбужденного состояния лиганда-сенситизатора и скорости передачи энергии на ион лантанида, что вызывает уменьшение интенсивности люминесценции;
- увеличению времени жизни и интенсивности излучения комплекса, вследствие уменьшения дезактивирующего влияния ОН-групп молекул воды, координированных ионом лантанида [19].

Возможно также замещение анионами молекул лигандов-сенситизаторов, что приводит к тушению интенсивности люминесценции ионов лантанидов.

В последнее время актуальным является направление, связанное с созданием multifunctional люминесцентных сенсоров, способных одновременно определять несколько субстратов (pH , O_2 , CO_2) или параметров (например, температуры) [27–30].

Область применения флуоресцентных сенсоров расширяется: из рутинных лабораторных реагентов на катионы и анионы они превращаются в системы для идентификации и определения сложных органических молекул [24, 25] и различных биологических субстратов [33–37].

Флуоресцентные сенсорные системы для определения катионов

В состав лантанидных комплексных соединений, являющихся сенсорными системами для определения катионов, должна входить антенна /рецептор. Известно, что введение определяемых катионов в систему лантанид (III) — лиганд-сенсibilизатор может приводить как к тушению, так и к увеличению $I_{\text{люм}}$ иона лантанида. Эффект тушения $I_{\text{люм}}$ используют для определения ионов меди [38-42], ртути [43-44], хрома [45], железа [46]. Эффект усиления $I_{\text{люм}}$ используют для определения ионов меди [40, 41], щелочных металлов [47-48], цинка [53-58], серебра [52], хрома [53]. В таблице представлены люминесцентные сенсорные системы, применяемые для определения катионов.

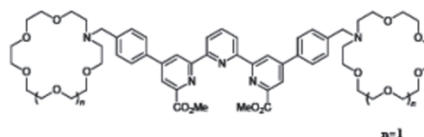
Показана возможность высокочувствительного определения Cu(II) по тушению люминесценции комплексного соединения Tb(III) с производным оксохинолин-3-карбоновой кислоты с пределом обнаружения 5×10^{-9} моль/л Cu(II) [41].

Противоположный эффект — увеличение ионами меди люминесценции тербия (III) в разнометалльном комплексе с 1,5-бис(2-гидразинокарбофенокси)-3-оксапентаном показан в работах авторов [47, 48], что использовано для люминесцентного определения микроколичеств меди в присутствии 1000-кратных количеств Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II).

Хемосенсоры, в которых рецепторами являются краун-эфиры, — наиболее распространенный тип сенсоров для катионов различных металлов. Для повышения эффективности краун-эфирного рецептора в цикл обычно дополнительно вводят активные комплексообразующие группировки. В работе [49] изучено влияние ионов щелочных металлов на интенсивность люминесценции водного раствора комплексного соединения Tb(III) с цикленом, содержащим фрагмент 15-краун-5. При добавлении 0.13 моль/л раствора ионов натрия к водному раствору данного комплекса (pH=6.8) наблюдается увеличение времени жизни люминесценции от 1.78 мс до 2.95 мс, а также интенсивности излучения на 65 %. В случае же ионов K^+ и Li^+ увеличение времени жизни люминесценции менее значительно.

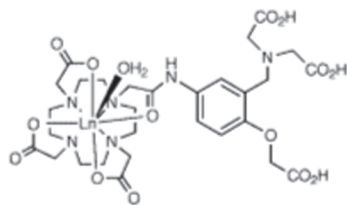
На основе циклена, модифицированного 18-краун-6, получены комплексы тербия, которые предложены в качестве люминесцентного сенсора для определения ионов Na и K^+ , при введении которых в водные растворы комплекса при pH=7.4 наблюдается увеличение интенсивности люминесценции Tb(III) в интервале длин волн (490–622) нм [50, 51].

При взаимодействии ионов щелочных металлов с комплексным соединением европия (III) с лигандом 1 наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ ионов Eu(III) [52], максимальное в случае K^+ . Данное явление авторы объясняют тем, что легко подвижные ионы Na смещаются от мягкого атома азота к более жестким атомам кислорода, что приводит к уменьшению подавления PET-процесса. Лучшее соответствие ионного радиуса K^+ размеру полости данного макроцикла приводит к более значительным спектральным изменениям (по сравнению с Na^+).



1

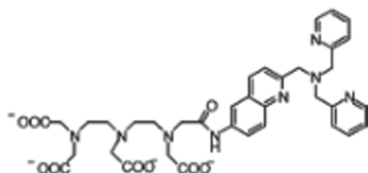
В работах [53, 54] для определения ионов цинка предложен комплекс 2. Установлено, что при pH 7.4 в среде 20 ммоль/л KCl при добавлении 0.6 мкмоль/л ионов цинка к раствору этого комплекса наблюдается увеличение интенсивности люминесценции ионов тербия.



2 (Ln = Tb)

Аналогичный эффект наблюдается в случае комплексов Eu(III) с азамacroциклом, модифицированным карбоксильными группами, [55] и Tb(III) с N-(2-пиридинил)кетонацетамидом [56].

При добавлении Zn^{2+} к раствору [Eu-3] наблюдается значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ европия (III) в интервале концентраций ионов цинка (5-500) мкмоль/л [57]. Хинолин выступает как в роли хромофора, так и в роли рецептора, способного присоединять ионы цинка.



3

Под действием ультразвукового излучения получены люминесцирующие наночастицы: Tb(III) /ацетилацетон/полиакриламид (Tb(III) /АА/ПАА). На основе эффекта тушения $I_{\text{люм}}$ Tb(III) /АА/ПАА ионами хрома (VI) разработана методика определения Cr(VI) в воде в присутствии Cr(III) [60].

Лантанидные комплексные соединения Eu(III) и Tb(III) используют также в качестве рН- и pO_2 -сенсоров [11, 26, 28, 61–82].

В качестве рН-сенсоров применены комплексные соединения европия(III) с цикленами, модифицированными фенантридиновым фрагментом [26, 61], при протонировании которого наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ ионов Eu(III) в 500 раз. Схематически усиление $I_{\text{люм}}$ ионов Ln(III) в результате присоединения протона к антенне/рецептору показано на рис. 4. Изменения в $I_{\text{люм}}$ могут происходить вследствие изменения энергий синглетного (триплетного) уровней лиганда, либо вследствие понижения энергии возбужденного уровня лантанида. При возбуждении депротонированной формы антенны/рецептора перенос энергии на возбужденный электронный уровень иона лантанида (III) неэффективен (состояние “switched off” – “выключено”). Люминесценция возникает в кислой среде (состояние “switched on” – “включено”). Данный процесс должен быть полностью обратимым [11]. Увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) при протонировании аналогичного комплекса не наблюдается, что связано с низким значением энергии триплетного уровня лиганда [63].

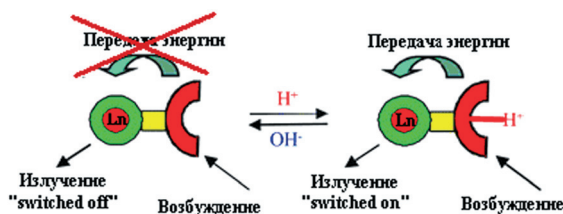


Рис. 4. Схема действия флуоресцентного сенсора на основе комплексного соединения Ln(III) для определения рН

Таблица

Определение катионов с использованием сенсibilизированной люминесценции ионов Ln(III)

Катионы	Ln – L	Условия эксперимента	Концентрационный интервал	Предел обнаружения	Литература
Cu(II)	Eu-циклен-1,10-фенантролин	pH=7.4; водный раствор	$(1 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-5})$ моль/л	-	[38]
Cu(II)	Eu-териридин-полиамино-поликарбоксилат	pH=2.5; в присутствии NaCl	$(9.0 \times 10^{-8} - 1.25 \times 10^{-6})$ моль/л	3.0×10^{-8} моль/л	[39]
Cu(II)	Eu – тетрациклин – H_2O_2	pH=6.9; MOPS –буферный раствор	$(1.6 \times 10^{-6} - 2.0 \times 10^{-5})$ моль/л	2.0×10^{-7} моль/л	[40]
Cu(II)	Tb-производное оксохинолин-3-карбоновой кислоты	pH = 7.5; уротропиновый буферный раствор	$(1 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-5})$ моль/л	5×10^{-9} моль/л	[41]
Cu(II)	Tb-1,5-бис(2-гидразинокарбофенокси)-3-оксапентан	pH=6.2; ацетатно-аммиачный буферный раствор	$(0.01 - 0.5)$ мкг/мл	-	[47, 48]
Zn(II)	Tb-N-(2-пиридинил) кетоацетамид	в среде триэтиламина; метанольный раствор	$(8.0 \times 10^{-7} - 5.0 \times 10^{-6})$ моль/л	9.9×10^{-8} моль/л	[56]
Zn(II)	Eu-N-[2-N,N-бис (2-пиридилметил)-аминометилхинолин-6-ил] карбамоилметил} N,N',N'',N'''-диэтилен триаминотетраацетатом	pH 7.4; HEPES буферный раствор	$(5-500)$ мкмоль/л	-	[57]
Ag(I)	Tb-1,10-бис(2'-карбоксифенил)-1,4,7,10-тетраоксадекан	pH=5.68; 0.01 моль/л KCl	$(0.5-20)$ мкг/мл	-	[59]
Cr(VI)	Tb/ацетилацетон/полнакриламид		$(5-600)$ нг/мл	0.8 нг/мл	[60]

Аналогичная зависимость $I_{\text{люм}}$ от pH среды характерна для комплексов Yb(III) с подобными лигандами [64], а также Eu(III) с:

- тетраазамакроциклическими лигандами, содержащими метилхиолин [65, 28];
- DOTA-тетраамидными лигандами (DOTA = 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота) с “пришитыми” фенольной или пиридиновой группами [66];
- триамид-цикленом, содержащим *n*-нитрофенольный заместитель [67];
- криптаном с бипиридиновым фрагментом [68].

Комплекс европия (III) с цикленом, модифицированным 1,10-фенантролином, предложен в качестве обратимого pH сенсора. Интенсивность люминесценции данного комплекса изменяется в двух интервалах pH: 3.0–5.0 ($I_{\text{люм}}$ увеличивается) и 6.5–8.5 ($I_{\text{люм}}$ уменьшается) [69]. Комплекс европия (III) с цикленом, модифицированным 1,10-фенантролином, модифицированным метил- N -(3-хинолил)этанамидными группами, также предложен в качестве обратимого pH сенсора, интенсивность люминесценции которого увеличивается при pH 3.0–6.0, и уменьшается при pH 1.5–3.0 [70].

Предложен новый метод измерения рН, основанный на разрешённой во времени люминесценции [71]. Люминесценция комплекса европия(III) с терпиридином тушится основной формой бромтимолового голубого (БТГ), а время затухания люминесценции пропорционально концентрации протонированной формы БТГ и зависит от рН раствора.

В вышеуказанных работах перечислены рН сенсоры, работающие в водных растворах. В последнее время для практических целей чаще используют сенсоры, введенные в состав матриц, таких как полимеры, золь-гели, стеклянные поверхности [79, 80]. Предложен новый обратимый сенсор для определения кислотности растворов в интервале рН 5.0–9.0, который изготовлен при введении в золь-гель матрицу ассоциата комплекса европия (III) с 4-трифлуорометилкарбостирил-диэтилтриаминопентауксусной кислотой с бромтимоловым голубым [81, 82].

Литература

1. Полужукотв Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – К.: Наукова Думка, 1989. – 254 с.
2. Weissman S. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium // J. Phys. Chem. – 1942. – Vol. 10. – P. 214–217.
3. Lis S., Elbanowski M., Makowska B., Hnatejko Z. Energy transfer in solution of lanthanide complexes // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2002. – Vol. 150. – P. 233–247.
4. Brunet E., Juanes O. and Rodriguez-Ubis J.C. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications // Current Chem. Biol. – 2007. – Vol. 1. – P. 11–39.
5. Hill R.J., Long D.L., Hubberstey P., Schroeder M., Champness N.R. Lanthanide coordination frameworks: Opportunities and diversity // J. Solid. State. Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 2414–2419.
6. Брень В.А. Флуоресцентные и фотохромные хемосенсоры // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 12. – P. 1152–1174.
7. Probe Design and Chemical Sensing. Topics in Fluorescence Spectroscopy / Ed. Lakowicz J.R. – Vol. 4. Plenum, New York, London, 1990.
8. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Вайнфорднера Дж. – М.: Мир, 1979. – 237 с.
9. Lohr H.-G.; Vogtle F. Chromo- and fluoroionophores. A new class of dye reagents // Acc. Chem. Res. – 1985. – Vol. 18. – P. 65–72.
10. Leonard J.P. and Gunnlaugsson T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices // J. Fluorescence. – 2005. – Vol. 15, № 4. – P. 585–595.
11. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. Responsive lanthanide luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to

- supramolecular architectures // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3114–3131.
12. Yu J.-A., Lessard R.B., Bowman L.E. and Nocera D.G. Direct observation of intramolecular energy transfer from a β -diketonate to terbium (III) ion encapsulated in a cryptand // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 187. – P. 263–268.
13. Kavarnos G.J. *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*. VCH, Weinheim, 1993.
14. Thibon A., Pierre V.C. Principles of responsive lanthanide-based luminescent probes for cellular imaging // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2009. – Vol. 394. – P. 107–120.
15. Parker D. Excitement in f block: structure, dynamics and function of nine-coordinate chiral lanthanide complexes in aqueous media // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – Vol. 33. – P. 156–165.
16. Parker D., Dickins R.S., Puschmann H., Crossland C., Howard J.A.K. Being Excited by Lanthanide Coordination Complexes: Aqua Species, Chirality, Excited-State Chemistry, and Exchange Dynamics // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102. – P. 1977–2010.
17. Montgomery C.P., Murray B.S., New E.J., Pal R., Parker D. Cell-Penetrating Metal Complex Optical Probes: Targeted and Responsive Systems Based on Lanthanide Luminescence // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42, № 7. – P. 925–937.
18. Murray B.S., New E.J., Pal R. and Parker D. Critical evaluation of five emissive europium(III) complexes as optical probes: correlation of cytotoxicity, anion and protein affinity with complex structure, stability and intracellular localisation profile // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – Vol. 6. – P. 2085–2094.
19. Bunzli J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 2729–2755.
20. Shinoda S. and Tsukube H. Luminescent lanthanide complexes as analytical tools in anion sensing, pH indication and protein recognition // *Analyst* – 2011. – Vol. 136. – P. 431–435.
21. Пат. 6749811 США, МКИ G01N 21/77, G01N 33/84. Molecularly imprinted polymer solution anion sensor / Murray G.M. (США); THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY. – № 10/272834; Заявл. 16.10.2002; Опубл. 15.06.2004. – 15 с.
22. Pandya S., Yu J. and Parker D. Engineering emissive europium and terbium complexes for molecular imaging and sensing // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 2757–2766.
23. Parker D. and Bretonniere Y. Luminescent Lanthanide Complexes as Sensors and Imaging Probes / Bogdanov A.A., Licha K. (eds). *Molecular Imaging. An Essential Tool in Preclinical Research, Diagnostic Imaging, and Therapy* / Springer, Berlin. – 2004. – P. 123–146.
24. Martı́nez-Manez R., Sancenon F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 4419–4476.
25. Martı́nez-Manez R., Sancenon F. New advances in fluorogenic anion chemosensors // *J. Fluorescence*. – 2005. – Vol. 15, № 3. – P. 267–285.
26. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 205. – P. 109–130.
27. Nagl S. and Wolfbeis O.S. Optical multiple chemical sensing: status and current challenges // *Analyst*. – 2007. – Vol. 132. – P. 507–511.
28. Gunnlaugsson T., Mac Dónaill D.A. and Parker D. Lanthanide macrocyclic quinolyl conjugates as luminescent molecular-level devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – P. 12866–12876.
29. Borisov S.M., Klimant I. Blue LED excitable temperature sensors based on a new europium(III) chelate // *J. Fluorescence*. – 2008. – Vol. 18. – P. 581–589.
30. Borisov S.M., Wolfbeis O.S. Novel temperature-sensitive europium(III) probes and their use for simultaneous optical sensing of temperature and oxygen // *Anal. Chem.* – 2006. – Vol. 78. – P. 5094–5101.
31. Best M.D., Anslyn E.V. A Fluorescent sensor for 2,3-bisphosphoglycerate using a europium tetra-n-oxide bis-bipyridine complex for both binding and signaling purposes // *Chem. Eur. J.* – 2003. – Vol. 9, № 1. – P. 51–57.
32. Menzel E., Menzel L., Schwierking J. Rapid fluorophosphate nerve agent detection with lanthanides // *Talanta*. – 2005. – Vol. 67. – P. 383–387.
33. Wang D., Zhao Y., Xu J., Guo X. Sensitive determination of nucleotides and polynucleotides based on the fluorescence quenching of the Tb³⁺ – Tiron complex // *Fres. J. Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 358. – P. 514–518.
34. Bian W., Jiang C. Highly sensitive spectrofluorimetric determination of trace amounts of lecithin using a norfloxacin–terbium probe // *Clin. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 368. – P. 144–148.
35. Miao Y., Liua J., Houa F., Jianga C. Determination of adenosine disodium triphosphate (ATP) using norfloxacin–Tb³⁺ as a fluorescence probe by spectrofluorimetry // *J. Luminescence*. – 2006. – Vol. 116. – P. 67–72.
36. Wu X., Guo C., Yang J., Wang M., Chen Y., Liu J. The sensitive determination of nucleic acids using fluorescence

- enhancement of Eu³⁺-benzoylacetone-cetyltrimethylammonium bromide-nucleic acid system // J. Fluorescence. – 2005. – Vol. 15, № 5. – P. 655–660.
37. Yegorova A.V., Scripinets Y.V., Duerkop A., Karasyov A.A., Antonovich V.P., Wolfbeis O.S. Sensitive luminescent determination of DNA using the terbium(III)-difloxacin complex // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 584. – P. 260–267.
38. Gunnlaugsson T., Leonard J.P., Sénéchal K., Harte A.J. Eu (III)-cyclen-phen conjugate as a luminescent copper sensor: the formation of mixed polymetallic macrocyclic complexes in water // Chem. Commun. – 2004. – P. 782–783.
39. Kessler M. Determination of copper at ng ml⁻¹-levels based on quenching of the europium chelate luminescence // Anal. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 364. – P. 125–129.
40. Cono-Raya C., Fernandez R., Maria D., Capitan V., Luis F., Wolfbeis O., Schaferling M. Fluorescence quenching of the europium tetracycline hydrogen peroxide complex by copper (II) and other metal ions // Applied Spectroscopy. – 2005. – Vol. 59, № 10. – P. 1209–1216.
41. Turel M., Duerkop A., Yegorova A., Scripinets Y., Lobnik A., Samec N. Detection of Nanomolar Concentrations of Copper (II) with a Tb-quinoline-2-one Probe Using Luminescence Quenching or Luminescence Decay Time // Anal. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 644, № 1-2. – P. 53–60.
42. Barja B.C., Remorino A., Aramendia F.P. Luminescence Quenching of Eu(III) Carboxylates by Cu(II) in a Composite Polymer Xerogel Film // Photochem. Photobiol. – 2006. – Vol. 82, № 1. – P. 43–49.
43. Tan H., Zhang Y., Chen Y. Detection of mercury ions (Hg²⁺) in urine using a terbium chelate uorescent probe // Sensors and Actuators B. – 2011. – Vol. 156. – P. 120–125.
44. Fu J., Wang L., Chen H., Ling B., Zhou C., Chen J. A selective fluorescence probe for mercury ion based on the fluorescence quenching of terbium(III)-doped cadmium sulfide composite nanoparticles // Spectrochim. Acta Part A. – 2010. – Vol. 77. – P. 625–629.
45. Chen H., Chen J., Wang L., Zhou C., Ling B. and Fu J. A sensitive method for determination of trace amounts of chromate (III) with terbium (III) sodium hexametaphosphate chelate as fluorescent probe // Luminescence – 2011. – Vol. 6, № 6. – P. 434–438.
46. Cai S.-L., Zheng Sh.-R., Fan J., Xiao T.-T., Tan J.-B., Zhang W.-G. A new sensor based on luminescent terbium-organic framework for detection of Fe³⁺ in water // Inorg. Chem. Commun. – 2011. – Vol. 14, № 6. – P. 937–939.
47. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Городнюк В.П., Кирияк А.В., Антонович В.П., Андрианов А.М. Сенсбилизация ионами меди 4f-люминесценции тербия и ее аналитическое использование // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 1049–1053.
48. Мешкова С.Б., Топилова З.М., Кирияк А.В., Чеботарская И.И., Городнюк В.П., Антонович В.П. Сенсбилизация ионами меди люминесценции Tb³⁺ в растворе биядерного комплекса // Журн. прикл. спектр. – 2005. – Т. 72, № 5. – P. 582–585.
49. Li C., Wong W. Luminescent terbium(III) complexes with pendant crown ethers responding to alkali metal ions and aromatic antennae in aqueous solution // Chem. Commun. – 2002. – P. 2034–2035.
50. Gunnlaugsson T., Leonard J. P. H⁺, Na⁺ and K⁺ modulated lanthanide luminescent switching of Tb(III) based cyclen aromatic diaza-crown ether conjugates in water // Chem. Commun. – 2003. – P. 2424–2425.
51. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. Lanthanide luminescent switches: modulation of the luminescence of bis-macrocyclic based Tb(III) conjugates in water by H⁺, Na⁺ and K⁺ // Dalton Trans – 2005. – P. 3204–3212.
52. De Silva A.P., Gunaratne H.Q., Rice T.E. and Stewart S. Switching 'on' the luminescence of one metal ion with another: selectivity characteristics with respect to the emitting and triggering metal // Chem. Commun. – 1997. – P. 1891–1892.
53. Reany O., Gunnlaugsson T., Parker D. Selective signalling of zinc ions by modulation of terbium luminescence // Chem. Commun. – 2000. – P. 473–474.
54. Reany O., Gunnlaugsson T., Parker D. A model system using modulation of lanthanide luminescence to signal Zn²⁺ in competitive aqueous media // J. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 2. – P. 1819–1831.
55. Pope S.J.A. and Laye R.H. Design, synthesis and photophysical studies of an emissive, europium based, sensor for zinc // Dalton Trans. – 2006. – P. 3108–3113.
56. Dang F., Liu W., Zheng J. Study on the New Fluorescence enhancement system of Tb-N-(2-pyridinyl) ketoacetamide-Et₃N-Zn and its application // J. Fluorescence. – 2007. – Vol. 17, № 1. – P. 89–95.
57. Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H., Urano Y., Nagano T. Development of a Zinc Ion-Selective Luminescent Lanthanide Chemosensor for Biological Applications // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 12470–12476.
58. Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H., Urano Y., Nagano T. Selective detection of zinc ions with novel luminescent lanthanide probes // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – Vol. 42, № 26. – P. 2996–2999.

59. Qin W., Liu W., Tan M. Study on the fluorescence enhancement system of Tb-1,10-bis(2'-carboxylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecane in silver chloride collosol and its analytical application // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – Vol. 468. – P. 287–292.
60. Wang L., Bian G., Dong L., Xia T., Hong S., Chen H. Selective fluorescence determination of chromium (VI) in water samples with terbium composite nanoparticles // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2006. – Vol. 65, № 1. – P. 123–126.
61. Parker D., Senanayake K., Williams J. Luminescent chemosensors for pH, halide and hydroxide ions based on kinetically stable, macrocyclic europium -phenanthridinium conjugates // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1777–1778.
62. Parker D. and Williams J.A.G. Taking advantage of the pH and pO_2 sensitivity of a luminescent macrocyclic terbium phenanthridyl complex // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 245.
63. Parker D., Kanthi Senanayake P., Gareth Williams J.A. Luminescent sensors for pH, pO_2 , halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitiser in macrocyclic europium and terbium complexes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1998. – Vol. 10. – P. 2129–2140.
64. Beeby A., Faulkner S., Williams J.A.G. pH Dependence of the energy transfer mechanism in a phenanthridine-appended ytterbium complex // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – P. 1918–1922.
65. Gunnlaugsson T. and Parker D. Europium Tetraazamacrocyclic Sensors/Switches for Wide Range Luminescence pH Sensing in Water // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 511–512.
66. Woods M. and Sherry A.D. Synthesis and Luminescence Studies of Aryl Substituted Tetraamide Complexes of Europium(III): A New Approach to pH Responsive Luminescent Europium Probes // *Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P. 4401–4408.
67. Woods M., Kiefer G. E., Bott S., Castillo-Muzquiz A., Eshelbrenner C., Michaudet L., McMillan K., Mudigunda S.D.K., Ogrin D., Tircso G., Zhang S., Zhao P. and Sherry A. D. Synthesis, Relaxometric and Photophysical Properties of a New pH Responsive MRI Contrast Agent: The Effect of Other Ligating Groups on Dissociation of a p-Nitrophenolic Pendant Arm // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 9248–9256.
68. Bazzicalupi C., Bencini A., Bianchi A., Giorgi C., Fusi V., Masotti A., Valtancoli B., Roque A. and Pina F. pH Modulation of the luminescence emission of a new europium cryptate complex // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 561–562.
69. Gunnlaugsson T., Leonard J.P., Senechal K. and Harte A.J. pH Responsive Eu(III)-Phenanthroline Supramolecular Conjugate: Novel «Off-On-Off» Luminescent Signaling in the Physiological pH Range // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – P. 12062–12063.
70. Gunnlaugsson T. A novel Eu(III)-based luminescent chemosensor: determining pH in a highly acidic environment // *Tetrahedron Letters.* – 2001. – Vol. 42. – P. 8901–8905.
71. Kessler M.A. Probing the dissociation state of acid-base indicators by time-resolved lanthanide luminescence: a convenient transduction scheme for optical chemical sensors // *Anal. Chem.* – 1999. – Vol. 71. – P. 1540–1543.
72. Parker D. and Pal R. A single component ratiometric pH probe with long wavelength excitation of europium emission // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 474–476.
73. Lowe M.P., Parker D. pH Switched sensitisation of europium(III) by a dansyl group // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 317. – P. 163–173.
74. Pal R. and Parker D. A ratiometric optical imaging probe for intracellular pH based on modulation of europium emission // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – Vol. 6. – P. 1020–1033.
75. Stanimirov S.S. and Petkov I.K. Novel pH responsive luminescent poly(oxyethylene phosphate) tris(β -diketonate) europium (III) complexes // *Central European J. Chem.* – 2008. – Vol. 6, № 3. – P. 429–437.
76. Arain S., John G.T., Krause Ch., Gerlach J., Wolfbeis O.S., Klimant I. Characterization of microtiterplates with integrated optical sensors for oxygen and pH, and their applications to enzyme activity screening, respirometry, and toxicological assays // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – Vol. 113. – P. 639–648.
77. Song B., Wang G. and Yuan J. A new europium chelate-based phosphorescence probe specific for singlet oxygen // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3553–3555.
78. Blair S., Katakya R. and Parker D. Sol-gel-immobilised terbium complexes for luminescent sensing of dissolved oxygen by analysis of emission decay // *New J. Chem.* – 2002. – Vol. 26. – P. 530–535.
79. Blair S., Lowe M. P., Mathieu C. E., Parker D. and Senanayake K. P. Narrow-Range Optical pH Sensors Based on Luminescent Europium and Terbium Complexes Immobilized in a Sol Gel Glass // *Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 40. – P. 5860–5867.
80. Gunnlaugsson T., McCoy C. P. and Stomeo F. Towards the development of Eu(III) luminescent switching/sensing in water-permeable hydrogels // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45. – P. 8403–8407.
81. Lobnik A., Majcena N., Niederreiter K., Uray G. Optical pH sensor based on the absorption of antenna gener-

ated europium luminescence by bromothymolblue in a sol-gel membrane // *Sensors and Actuators B.* – 2001. – Vol. 74. – P. 200 – 206.

82. Turel M., Cajlakovic M., Austin E., Dakin J.P., Uray G., Lobnik A. Direct UV-LED lifetime pH sensor based on a semi-permeable sol-gel membrane immobilized luminescent Eu^{3+} chelate complex // *Sensors and Actuators B.* – 2008. – Vol. 131. – P. 247–253.

Д. І. Александрова, І. І. Леоненко, А. В. Єгорова, В. П. Антонович

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

ФЛУОРЕСЦЕНТНІ СЕНСОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ЛАНТАНІДІВ

Частина І. Деякі питання теорії, визначення катіонів

Систематизовані літературні дані, присвячені аналітичному застосуванню комплексних сполук лантанідів у якості флуоресцентних сенсорних систем. Обговорені деякі теоретичні аспекти функціонування таких сенсорів. Акцентована увага на можливостях визначення різних неорганічних катіонів.

Ключові слова: люмінесценція, комплексні сполуки, тербій (III), європій (III), визначення катіонів.

D. I. Aleksandrova, I. I. Leonenko, A. V. Yegorova, V. P. Antonovich,

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

FLUORESCENT SENSORY SYSTEMS ON THE BASIS OF LANTANIDE COMPLEXES

Part I. Some questions of theory, cations determination

Literary information about analytical application of lanthanide complexes as fluorescent sensory systems has been systematized. Some theoretical aspects of functioning of such sensors have been discussed. Attention on the possibilities of determination of different inorganic cations has been accented.

Keywords: luminescence, complexes, terbium (III), europium (III), determination of cations.

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, О. В. Каменева, О.В. Михайлова

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

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СІРКИ

Досліджено адсорбційні-десорбційні властивості природних сорбентів різного мінералогічного складу (цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи) відносно діоксиду сірки при його вмісті в газоповітряній суміші 150, 200 мг/м³ та температурі 20°C. Встановлено переважно фізичний характер адсорбції SO₂. Отримані результати про поглинальну ємність сорбентів зіставлені з літературними даними.

Ключові слова: діоксид сірки, природні сорбенти, динаміка сорбції.

Природні сорбенти, а саме цеоліти, в 70-х роках XX сторіччя інтенсивно вивчалися щодо можливості використання їх для очистки повітря від діоксиду сірки [1]. Це питання є актуальним і в наш час, про що свідчать деякі обзорні публікації [2-4]. Дослідження останніх років спрямовані на пошук нових перспективних природних сорбентів діоксиду сірки, серед яких поліфазні базальтові туфи [5] та дисперсні кремнеземи (пемза) [6].

Мета роботи — зробити аналіз літературних даних по адсорбції діоксиду сірки природними та деякими синтетичними цеолітами; виявити основні чинники, що впливають на поглинальну здатність і захисні властивості природних сорбентів різного походження; провести порівняльні дослідження адсорбції SO₂ із газоповітряних сумішей природними сорбентами України (цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи) за умови $C_{\text{SO}_2} \geq 100 \text{ мг/м}^3$ (≥ 10 ГДК).

Загальна характеристика поглинальних та захисних властивостей сорбентів щодо діоксиду сірки.

Аналіз численних даних показав, що основна увага дослідників зосереджена на вивченні впливу температури, складу газової суміші (концентрація SO₂, присутність інших газоподібних домішок), природи цеолітів і способів їхнього модифікування (кислотна обробка, іонообмінна адсорбція) на поглинальну здатність у статичних і динамічних умовах. Виявлені такі основні закономірності. З підвищенням температури в області 25-150 °C зменшується статична активність цеолітів (цеоліт регенерується при 200-350°C) [7-10]. Вміст SO₂ у газовій суміші складає 0,2-2,5 об. % (5854-71428 мг/м³), решта — N₂, або N₂ і пари води (до 10,0 %), або N₂, пари води і CO₂ (до 7 об. %): зі збільшенням вмісту H₂O сорбція SO₂ зменшується [1]. Низькокремністі (SiO₂/Al₂O₃ ≈ 2-3) синтетичні цеоліти, наприклад, NaX, NaA, 5A, мають високу питому поглинальну здатність (365, 332, 220 мг/г відповідно) [1,11], а висококремністі (SiO₂/Al₂O₃ ≈ 10) природні цеоліти (клиноптилоліт і морденіт) поглинають набагато менше

(відповідно, 78 і 26 мг/г [12,13] або 109 мг/г [1]), але це є достатньо, щоб використовувати їх для очистки відходячих газів промислових підприємств. Після кислотної обробки цеоліти цілком втрачають або значно знижують адсорбційну активність і тільки у випадку природних клиноптилоліту і морденіту діоксиду сірки адсорбується, відповідно, на 7 і 14 мг/г більше. Цеоліти, модифіковані різними катіонами металів, ефективно адсорбують SO_2 при високих температурах 350-550 °C [1].

Слід зазначити практично співпадаючі значення статичної і динамічної активності цеолітів, що забезпечує високий ступінь використання їхньої адсорбційної ємності в процесі очистки газів.

В літературі мало уваги приділено даним, що характеризують захисні властивості цеолітів, через що важко оцінити можливість використання їх як у засобах індивідуального, так і колективного захисту органів дихання.

Нами систематизовані і проаналізовані найбільш інформативні дані про сорбцію SO_2 у динамічних умовах (табл.1), на підставі яких можна зробити висновки про вплив різних факторів на час захисної дії ($\tau_{\text{ГДК}}$) і кількість поглиненого за цей час SO_2 ($q_{\text{ГДК}}$). В усіх випадках, крім [14], дані про $q_{\text{ГДК}}$ розраховані нами. Там, де є відомості про масу цеоліту, визначали питому поглинальну ємність ($q_{\text{ГДК}}$, мг/г); у ряді випадків можливо зробити розрахунок тільки поглинальної ємності ($q_{\text{ГДК}}$, мг). Слід зазначити, що кількісно зіставити дані різних авторів не представляється можливим, тому що отримані вони за різних умов тестування зразків (табл. 1). Однак виявлено наступні фактори, що впливають на $\tau_{\text{ГДК}}$.

1. *Склад газової суміші і вміст у ній компонентів.* Для дослідження динаміки сорбції SO_2 цеолітами використовувалися модельні суміші, що не містять у своєму складі кисень, крім даних [8]. При цьому з огляду на конкурентну адсорбцію газоподібних молекул і слабку адсорбцію SO_2 , закономірним є зменшення часу захисної дії природного клиноптилоліту з появою в газовій фазі пари води (до 10 об. %) і CO_2 (до 7 об. %) [1]. Незалежно від природи цеоліту, з підвищенням вмісту парів води в газовій суміші зменшується $\tau_{\text{ГДК}}$, а отже, і кількість поглиненого SO_2 [14,15]. Час захисної дії цеолітів зростає зі зменшенням вмісту SO_2 у газовій суміші [15,16], однак ця залежність не носить лінійного характеру. Так, за даними [16] зі зменшенням C_{SO_2} у 5 разів $\tau_{\text{ГДК}}$ зростає усього лише в 3,5 рази (з 50 до 175 хв.). При переході в область більш низьких концентрацій SO_2 – від 5148 до 1470 мг/м³ (від 0,2 до 0,05 об. %) – розходження в значеннях $\tau_{\text{ГДК}}$ мінімальні [15]. Отримані дані свідчать про зростання зовньо- і внутрішньо-дифузійного гальмування сорбції SO_2 зі зменшенням його концентрації в газовій суміші.
2. *Співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.* По відношенню вмісту SiO_2 і Al_2O_3 цеоліти умовно поділяються на низькокремністі ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2-3$) і висококремністі ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10$). При цьому останні через свою стійкість у кислому середовищі є більш перспективними для очистки газів від SO_2 , незважаючи на меншу поглинальну здатність у порівнянні з низькокремністими цеолітами. У табл.1 наведено в основному дані щодо захисних властивостей висококремністих цеолітів, крім цеоліту типу 5A. Автори [15] вивчили вплив співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для цеолітів типу пентасил і морденіт на час їхньої захисної дії. З представлених прикладів видно, що зі збільшенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ час захисної дії цеолітів зменшується. Так, для пентосилу MFI-26 $\tau_{\text{ГДК}} = 65$ хв, а для MFI-150 час захисної дії знижується до 32 хв. Для морденітів MCR-11 і MOR-20 спостерігається така ж залежність.
3. *Температура.* В усіх представлених випадках з підвищенням температури час захисної дії цеолітів убуває [1,15], що свідчить про фізичний характер адсорбції.
4. *Висота адсорбційного шару.* Відповідно до загальноприйнятих уявлень [17] зі збільшенням

висоти шару час захисної дії сорбенту зростає. При постійній температурі це лінійна залежність. При цьому, за даними [1], при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням висоти шару від 10 до 20 см час захисної дії клиноптилоліту зростає з 25 до 189 хв. При підвищенні температури до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, щоб досягти $\tau_{\text{ГДК}} = 180\text{ хв.}$, висота шару повинна складати $\sim 45\text{ см.}$ Однак, виходячи з даних [16], отриманих щодо сорбції SO_2 цеолітом типу 5A, при зміні висоти шару з 3,5 до 6,5 см і температури від $35\text{ до }70^{\circ}\text{C}$, а також з урахуванням протилежної дії цих характеристик на процес, значення $\tau_{\text{ГДК}} = 50\text{ хв}$ представляється нам трохи несподіваним, що може свідчити про перебіг більш складних процесів, аніж фізична адсорбція SO_2 . Таким чином, захисні властивості цеолітів відносно SO_2 досягаються завдяки створенню досить великої висоти адсорбційного шару, що спричиняє зростання опору газовому потоку і обмеження використання сорбенту в ЗІЗОД.

5. *Розмір зерен.* Судячи з представлених даних (табл.1), середній розмір частинок цеолітів складав 0,5-4,0 мм. У випадку [8,14,15] цеоліт попередньо таблетували і діаметр таблеток складав 1,8 і 4 мм. З даних [16] випливає, що зі зменшенням середнього розміру частинок від 1,16 до 0,16 мм (всі інші умови однакові) час захисної дії зростає з 50 до 120 хв., що обумовлено зниженням внутрішньо-дифузійного гальмування і більш повним використанням внутрішньої поверхні цеоліту.

Дані по динаміці сорбції SO_2 з повітряної суміші базальтовим туфом і їх аналіз представлені в [5]. У табл. 1 отримані результати зіставлені з літературними. Видно, що при $C_{\text{SO}_2} = 100\text{ мг/м}^3$ (10 ГДК), довжині шару $L = 3,9\text{ см}$ і температурі $15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ час захисної дії складає 60 хв. Таким чином, базальтовий туф за своїми захисними властивостями не уступає відомим цеолітам.

За результатами проведеного аналізу можна зробити такі висновки:

відсутні дані про дослідження динамічної активності цеолітів при концентрації SO_2 у повітрі $< 15\text{ ГДК}$ ($< 150\text{ мг/м}^3$) — максимальної концентрації SO_2 , при якій можливе застосування полегшених ЗІЗОД — респіраторів;

відсутні дані про дослідження динамічної активності інших природних сорбентів при низьких концентраціях SO_2 у повітрі;

не вивчено вплив хімічного модифікування цеолітів і інших природних сорбентів на час захисної дії.

2. Адсорбція діоксиду сірки природними сорбентами України

В якості сорбентів діоксиду сірки використовували природні зразки мінералів різного походження — цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи, відомості про яких наведено в табл.2.

Досліджувались природні (П) зразки сорбентів як повітряно-сухі (ПС), так і гідратовані з питомим вмістом води в зразках $0,03\text{ г/г}$. Природний трепел модифікували наступним чином. Зразки попередньо кипятили в дистильованій воді протягом 1 години, потім сушили при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до сталої маси; зразки попередньо дегідрували при температурі $100\text{ і }300^{\circ}\text{C}$. Для адсорбції SO_2 використовували зразки повітряно-сухі та гідратовані з питомим вмістом води $0,03\text{ г/г}$

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить SO_2 у концентрації $150, 200\text{ мг/м}^3$, одержували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) концентрації діоксиду сірки визначали за допомогою приладу “Г азоаналізатор 667ЭХО8” (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого — 2 мг/м^3 ; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO_2 сорбентами здійснювали в проточній за газом

Таблиця 1

Вплив умов тестування та природи цеолітів на їх час захисної дії від SO₂

Цеоліт	SiO ₂	T, °C	Склад газової суміші	τ _{ГДК} , хв	q _{ГДК}	Умови тестування	Література	
	Al ₂ O ₃							
1	2	3	4	5	6	7	8	
Клинопти- лоліт (Айдаг, Азербай- джан)	5,7		SO ₂ + N ₂ (+H ₂ O + CO ₂)		-	L = 10 см; ω = 0,89-2,66 л/хв.; ω _с = 0,5-1,5 л/(хв.·см ²); d ₃ = 0,5-1 мм. Параметри реактора: d _p =1,4-1,6 см; S _p =1,77 см ²	[1]	
		25	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm)	25				
		50	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm)	20				
		50	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm) + 10 об.% H ₂ O	5				
		50	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm) + 10 об. % H ₂ O + 7 об. % CO ₂	2				
Пентасил (MFI-26)	26	50	SO ₂ + N ₂ + H ₂ O + CO ₂		5,4 мг	ω = 0,17 л/хв.; ω _с =0,35л/(хв.·см ²); d _{табл} = 0,18 см. Параметри реактора: d _p = 0,78 см; S _p =0,48 см ² ; H _p = 13 см	[14]	
			1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. % = 5143 мг/м ³) + 1,5 об. % H ₂ O + 9 об. % CO ₂	75				
			1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. % = 5143 мг/м ³) + 3,5 об. % H ₂ O + 9 об. % CO ₂	60				
Морденіт (MOR - 20)	20	50	SO ₂ + N ₂ + H ₂ O + O		4,5 мг	ω = 0,17 л/хв; ω _с = 0,35л/(хв·см ²); d _{табл} = 0,18 см. Параметри реактора: d _p = 0,78 см; H _p = 13 см	[14]	
			1800 ppmv SO ₂ (0,18 об.%; 5143 мг/м ³)+ 3,5 об.% H ₂ O + 9 об. % CO ₂	50				
Цеоліт типу 5A	-	35	SO ₂ + N ₂		10	34,3 мг/г	L = 3,5 см; ω = 0,3 л/хв.; m _ц =2,5 г; d ₃ = 1,16 мм; L = 6,5 см; ω = 0,3 л/хв.; d₃ = 0,16 мм; m _ц =5,0 г	[16]
			10000 ppm SO ₂ (28571 мг/м ³ = 1 об. %)					
		70	10000 ppm SO ₂ (28571мг/м ³ = 1 об. %)	120	207,0 мг/г			
			10000 ppm SO ₂ (28571мг/м ³ = 1 об. %)	50	86,3 мг/г			
			7500 ppm SO ₂ (21429 мг/м ³ = 0,75 об. %)	80	102,8 мг/г			
			5000 ppm SO ₂ (14285 мг/м ³ = 0,50 об. %)	120	102,9 мг/г			
			2000 ppm SO ₂ (5714 мг/м ³ = 0,20 об. %)	175	60,1 мг/г			

Продовження табл. 1

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Пентасил MFI-26 (H-ZSM-5)	26	50	SO ₂ + H ₂ O + N ₂			$\omega=0,15$ л/хв.; $\omega_s=0,19$ л/(хв.·см ²); $d_{\text{табл}}=0,18$ см; Параметри реактора: $d_p=1$ см; $S_p=0,79$ см ² ; $H_p=9$ см	[15]
Пентасил MFI-43 (H-ZSM-5)	43		1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. % = 5143 мг/м ³) + 5 об. % H ₂ O	65	50,14 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)	150			50	38,57 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)				32	24,69 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)	20	50	C _{SO₂} , мг/м ³ : 5141,0 (1800 ppm; 0,2 об.%)				
			C _{H₂O} , об. %: 5,0	60	46,29 мг		
			3,0	65	50,14 мг		
			1,4	70	54,00 мг		
Морденіт MOR-20 (H-морденіт)	20	50	C _{H₂O} , об. %: 5,0				
			C _{SO₂} , мг/м ³ (ppm) (об. %):				
			5143,0 (1800) (0,2)	60	46,29 мг		
			2714,0 (950) (0,1)	75	57,86 мг		
Морденіт MOR-20 (Na-морденіт)	11	50	1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. %; = 5143 мг/м ³) + 5 об. % H ₂ O	120	92,57		
		100		70	54,00		
Клинопти- лоліт (Болгарія)	~ 5	14	SO ₂ + повітря 0,34 об. % SO ₂ (9952 мг/м ³ = 3483 ppm)	100	-	L = 70 см; $\omega = 376,8$ л/хв.; $\omega_s = 1,20$ л/(хв.·см ²); $u = 20$ см/с $d_{\text{табл}} = 0,4$ см; Параметри реактора: $d_p = 20$ см; $S_p = 314$ см ² ;	[8]
		120	SO ₂ + N ₂ 0,32 об. % SO ₂ (9366 мг/м ³ = 3278 ppm)	86	-	L = 26,8 см; $\omega = 0,12$ л/хв.; $\omega_s = 1,68$ л/(хв.·см ²); $U = 28$ см/с $d_3 = 0,5$ мм; Параметри реактора: $d_p = 0,3$ см; $S_p = 0,07$ см ² ;	
Базальтови й туф (БТ(1)) (Ровенська обл., Україна, Полицьке II (H=50-70м))	4,2-5,3	15-20	100 мг/м ³ SO ₂ (35 ppm = 3,4·10 ⁻³ об. %) + 6-10 % H ₂ O + повітря	60	0,6 мг/г	L = 3,9 см; $\omega = 1$ л/хв.; $\omega_s = 0,25$ л/(хв.·см ²); $U = 4,2$ см/с $d_3 = 0,5-1,0$ мм; $m_c = 10,0$ г Параметри реактора: $d_p = 2,25$ см; $S_p = 3,97$ см ²	[5]

Умовні позначення до табл.1: L – висота шару, см; ω – об’ємна витрата газового потоку, л/хв.; ω_s – швидкість газового потоку, л/(хв.·см²); U – лінійна швидкість газового потоку, см/с; d_3 – середній діаметр зерен, мм; m_c – маса сорбенту, г; d_p – діаметр реактора, см; $\tau_{\text{ГДК}}$ – час захисної дії, хв.; $q_{\text{ГДК}}$ – питома кількість поглиненого SO₂ за час захисної дії, мг/г; H – глибина залягання пласта.

Таблиця 2

Перелік зразків природних, деяких модифікованих форм сорбентів та їх походження

№ зразка	Природні та модифіковані зразки	Умовне позначення	Родовище України
1	Клиноптилоліт, повітряно-сухий (ПС)	П-CLI-ПС	Закарпатська обл., Сокирниця
2	Клиноптилоліт, гідратований (03)	П-CLI-03	
3	Морденіт, ПС	П-MOR-ПС	Закарпатська обл., Липча
4	Бентоніт, ПС	П-Bent(D)-ПС	Черкаська обл., Дашуковське
5	Бентоніт, гідратований	П-Bent(D)-03	
6	Бентоніт, ПС	П-Bent(G)-ПС	Закарпатська обл., Горбське
7	Бентоніт, гідратований	П-Bent(G)-03	
8	Бентоніт, ПС	П-Bent(K)-ПС	Кіровоградська обл.
9	Бентоніт, гідратований	П-Bent(K)-03	
10	Базальтовий туф, ПС	П-БТ(1)'-ПС	Рівненська обл., Полищук П Н = 20-30 м
11	Базальтовий туф, гідратований	П-БТ(1)'-03	
12	Трепел, ПС	П-Тр-ПС	Кіровоградська обл., Коноплянське
13	Трепел, гідратований	П-Тр-03	
14	Трепел, попереднє кип'ятіння в дистильованій воді протягом 1 години; ПС	H ₂ O-Тр-ПС	
15	Трепел, попереднє кип'ятіння в дистильованій воді протягом 1 години; гідратований	H ₂ O-Тр-03	
16	Трепел, попередня дегідратація при 100 °С; ПС	100-Тр-ПС	
17	Трепел, попередня дегідратація при 300 °С; ПС	300-Тр-ПС	
18	Трепел, попередня дегідратація при 300 °С; гідратований	300-Тр-03	
19	Трепел, ПС	ТЗК-М-ПС	Зікєєвський кар'єр, Нижній Новгород, Росія

термостатований при температурі 18–20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС 1 л/хв. і відносній вологості повітря ~ 65 %.

Розміри реактора, дисперсність зразків і об'ємна витрата ГПС забезпечують відсутність зовнішньо-дифузійного гальмування процесу, режим ідеального витиснення і протікання реакції в кінетичній області. Динамічні криві поглинання SO₂ повітряно-сухими зразками природних сорбентів за умови C_{so}ⁿ = 150 мг/м³ представлені на рис. 1 в координатах C_{so}^k – τ. Треба звернути увагу на те, що всі криві, крім П-CLI-ПС, виходять з початку координат; деякий час C_{so}^k = 0, а потім кінцева концентрація діоксиду сірки поступово зростає та досягає вихідну. Відрізок часу, впродовж якого на динамічній кривій поглинання C_{so}^k = 0, характеризує захисні властивості

сорбенту, τ₀ – час захисної дії. Як правило, після проскоку SO₂ дуже швидко досягається його гранично-допустима концентрація (ГДК_{so} = 10 мг/м³), тому τ₀ ≈ τ_{ГДК}. Із даних рис. 1 видно, що зразок трепелу ТЗК-М-ВС має найкращі показники, а саме τ₀ = 190 хв. Найгірші адсорбційні характеристики показав клиноптилоліт (П-CLI-ПС). Для встановлення типу адсорбції нами вивчено десорбцію діоксиду сірки. Досліди виконувалися таким чином. Після закінчення процесу адсорбції в реактор направляється потік повітря з об'ємною витратою 1 л/хв при t = 18–20 °С. Як приклад, адсорбційні-десорбційні криві показано для клиноптилоліту (рис. 2а) та трепелу ТЗК-М-ПС (рис. 2б). Видно, що зразки десорбують SO₂

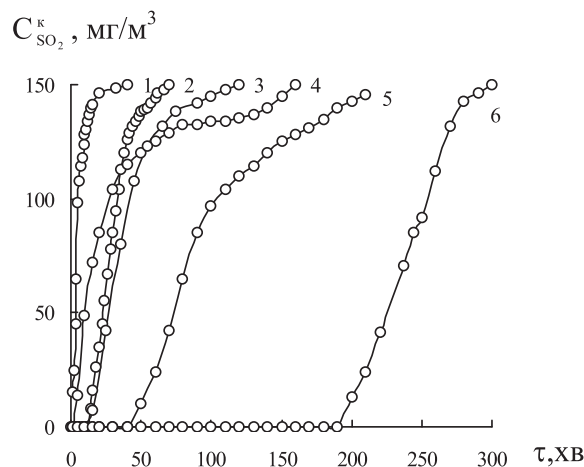


Рис.1. Динаміка адсорбції діоксиду сірки повітряно-сухими (ПС) зразками природних сорбентів різного мінералогічного складу:

1 – П-CLI; 2 – П-Тр; 3 – П-MOR; 4 – П-Bent(G); 5 – П-БТ(1)*; 6 – ТЗК-М.

і, приймаючи до уваги температуру десорбції, можна зробити висновок, що діоксид сірки слабо зв'язаний як з поверхнею П-CLI, так із поверхнею ТЗК-М, тобто переважно відбувається фізична адсорбція. Можна також зробити деякі висновки щодо кінетики десорбції SO_2 . У разі П-CLI, який характеризується складною структурою, тривалість десорбції на 20 хв. більше ніж адсорбції, що вказує на внутрішньо-дифузійне гальмування процесу десорбції. У разі ТЗК-М, в структурі якого переважають макропори, тривалість адсорбції-десорбції SO_2 майже однакові.

Кількісні характеристики процесів адсорбції при $C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$ та адсорбції-десорбції при $C_{SO_2}^n = 200 \text{ мг/м}^3$ для природних та модифікованих зразків сорбентів узагальнені в таблицях 3 і 4, відповідно. Незалежно від початкової концентрації SO_2 час захисної дії сорбентів залежить від їх походження (мінералогічний тип сорбенту, родовище). Найбільші значення τ_0 встановлено для ТЗК-М-ПС та П-БТ(1)*-ПС.

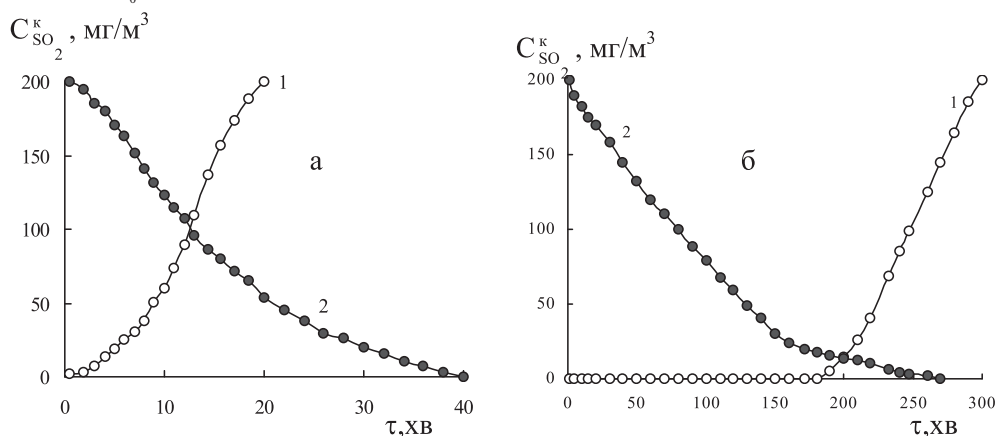


Рис.2. Динаміка адсорбції (1) і десорбції (2) діоксиду сірки повітряно-сухими зразками клиноптилолиту (рис. 2 а) та трепелу ТЗК-М (рис. 2б)

Таблиця 3

Адсорбційні та захисні властивості природних сорбентів

$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$; $d_3 = 0,75 \text{ мм}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$C_{SO_2}^n, \text{ мг/м}^3$	$\tau_{глк}, \text{ хв}$	$Q_{експ} \cdot 10^4, \text{ моль } SO_2$	$Q_{експ}, \text{ мг } SO_2$	$q, \text{ мг/г}$
П-СІІ-ПС	-	0,088	0,56	0,06
П-СІІ-03	-	0,136	0,87	0,09
П-МОР-ПС	10	1,159	7,42	0,74
П-Вент(Д)-ПС	1	0,628	4,02	0,40
П-Вент(Д)-03	5	0,614	3,93	0,39
П-Вент(Г)-ПС	5	1,008	6,45	0,65
П-Вент(Г)-03	-	0,506	3,24	0,32
П-Вент(К)-ПС	1	0,602	3,85	0,39
П-Вент(К)-03	5	0,767	4,91	0,49
П-БТ(1)-ПС	40	2,102	13,45	1,35
П-БТ(1)-03	20	1,302	8,33	0,83
П-Тр-ПС	12	0,639	4,09	0,41
П-Тр-03	18	0,786	5,03	0,50
H ₂ O-Тр-ПС	16	0,758	4,85	0,49
H ₂ O-Тр-03	16	0,656	4,20	0,42
100-Тр-ПС	10	0,742	4,75	0,48
300-Тр-ПС	16	0,809	5,18	0,52
300-Тр-03	20	0,744	4,76	0,48
ТЗК-М-ПС	190	5,297	33,90	3,40

Результати десорбційних вимірювань вказують на переважно фізичний характер адсорбції SO_2 , але деяка кількість SO_2 утримується адсорбентами і величина ΔQ коливається від 0,09 до 10 мг, або від 6,0 до 21 %. Найбільша різниця спостерігається для зразка ТЗК-М-ПС. Порівняння отриманих нами результатів з літературними (табл. 1) свідчить про те, що захисні властивості сорбентів відносно SO_2 досягаються завдяки створенню досить великої висоти адсорбційного шару, що спричиняє зростання опору газовому потоку і обмеження використання сорбенту в ЗІЗОД.

Таблиця 4

Адсорбційно-десорбційні та захисні властивості природних сорбентів

$C_{SO_2}^n = 200 \text{ мг/м}^3$; $d_3 = 0,75 \text{ мм}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Зразки	$\tau_{глк}, \text{ хв}$	$Q_{експ} \cdot 10^4, \text{ моль } SO_2$		$Q_{експ}, \text{ мг } SO_2$		$\Delta Q^*, \text{ мг}$
		адсорбція	десорбція	адсорбція	десорбція	
П-СІІ-ПС	-	0,227	0,213	1,45	1,36	0,09
П-Вент(Г)-ПС	1	1,141	1,078	7,30	6,90	0,40
П-БТ(1)-03	30	2,047	2,016	13,10	12,90	0,20
П-Тр-03	20	1,250	1,114	8,00	7,13	0,87
ТЗК-М-ПС	180	7,375	5,813	47,20	37,20	10,00

$$^* \Delta Q = Q_{адс} - Q_{дес}, \text{ мг}$$

Покращення поглинальних властивостей природних сорбентів відносно SO_2 можна досягти шляхом їх хімічної модифікації. Нами показано, що композиції на основі базальтового туфу, модифікованого гексаметилентетрааміном (ГМТА) [18], або клиноптилоліту, модифікованого ГМТА та хлоридними комплексами купруму(II) [19], можуть бути перспективними для очистки повітря від SO_2 та використання в засобах захисту навколишнього середовища та людини.

Література

1. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. – М. Металлургия, 1976. – С.134-155.
2. Ануров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. – 1996. – Т.65, №8. – С.718-732.
3. Allen S. J., Ivanova E., Koumanova B. / Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol.152, №2-3. – P.389-395.
4. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // Fuel Process. Techn. – 2010. – Vol.91, №10. – P.1175-1197.
5. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, М.І. Гавриленко, В.Я. Волкова, Н.О. Мішаріна // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип.4. – С.5-12.
6. Ozturk B., Yildirim Yi. Investigation of sorption capacity of pumice for SO_2 capture // Process Safety Environ. Protect. – 2008. – Vol.86, N 2. – P.31-36.
7. Ануров С.А., Кельцев А.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами // Журн. физ. химии. – 1977. – Т.51, вып.6. – С.1521-1522.
8. Tsihranska I., Assenov. A. Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles // Chem. Eng. Process. – 2000. – Vol.39, N 2. – P.149-159.
9. Ануров С.А., Кельцев А.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбции в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами // Журн. физ. химии. – 1975. – Т.49, вып.10. – С.2680-2681.
10. Ануров С.А., Кельцев А.В., Торочешников Н.С. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1974. – Вып.79. – С.3-4.
11. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
12. Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы / Н.Ф. Берман, Н.В. Кельцев, В.И. Смола, И.С. Гузеев, А.С. Михайлов // Природные цеолиты. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С.56-62.
13. Динамика адсорбции сернистого ангидрида природным цеолитом / С.А. Ануров, И.А. Белицкий, И.Д. Кравцова, А.В. Кельцев, Н.С. Торочешников // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1974. – Вып.79. – С.5-7.
14. Mello M., Eic M. Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // Adsorption. – 2002. – Vol.8, N 2. – P.279-289.
15. Rouf S.A., Eic M. Adsorption of SO_2 from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. – 1998. – Vol.4, N 1. – P.25-33.
16. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. – 2004. – Vol.43, N 1. – P.9-22.
17. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
18. Пат. 36858 Україна, МПК В 01 J 23/72. Хемосорбент діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Гавриленко М.І., Кіосе Т.О.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u200806913 ; заяв. 19.05.2008 ; надр. 10.11.2008, Бюл. № 21.
19. Пат. 39382 Україна, МПК В 01 J 23/72. Сорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Гавриленко М.І., Кіосе Т.О.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u200811142 ; заяв. 15.09.2008 ; надр. 25.02.2009, Бюл. № 4.

Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. В. Каменева, Е. В. Михайлова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. E-mail: TLR@onu.edu.ua

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ДИОКСИДА СЕРЫ

Резюме

Исследованы адсорбционно-десорбционные свойства природных сорбентов различного минералогического состава (цеолиты, слоистые алюмосиликаты, базальтовые туфы и дисперсные кремнеземы) относительно диоксида серы при его содержании в газовой смеси 150, 200 мг/м³ и температуре 20 °С. Установлен преимущественно физический характер адсорбции SO₂. Полученные результаты о поглотительной емкости сорбентов сопоставлены с литературными данными.

Ключевые слова: диоксид серы, природные сорбенты, динамика сорбции.

T. L. Rakys'tka, T. O. Kiose, A. V. Kameneva, O. V. Mykha'ylova

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

THE PERFORMANCE OF NATURAL SORBENTS IN THE SULFUR DIOXIDE ADSORPTION

Summary

The performance of natural sorbents with different mineralogical makeup (zeolites, layered aluminosilicates, basalt tuffs, and dispersed silicas) in the adsorption-desorption of sulfur dioxide at its contents in the gas-air mixture of 150 and 200 mg/m³ and at the temperature of 20 °C has been studied. The SO₂ adsorption has been found to be predominately the physical one. The adsorption capacity values obtained experimentally for the sorbents have been compared with the data presented in the literature.

Keywords: sulfur dioxide, natural sorbents, dynamics of sorption.

УДК 541. 183: 543. 42

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко, А. И. Иоргов

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики,
ул. Пастера, 27, Одесса, 65082, Украина

РАСЧЕТ ДЕСОРБЦИОННОЙ ВЕТВИ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА ДЛЯ АДсорбЕНТОВ КОРПУСКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР

Предложен метод расчета десорбционной ветви петли гистерезиса для адсорбентов корпускулярного строения базирующийся на модели цилиндрических пор. Применимость уравнения проверена путем сравнение расчетных результатов с данными, определенными по экспериментальным изотермам, на примере двух адсорбционных систем с различными адсорбатами и адсорбатами.

Ключевые слова: адсорбция, изотерма, гистерезис, пленка адсорбата.

Вопросы корректного описания и прогнозирования адсорбционно-десорбционных равновесных характеристик для адсорбентов корпускулярного строения являются в настоящее время предметом повышенного внимания. Это связано как с разрабатываемыми нанотехнологиями, так и с решением проблем термодинамики малых систем. Для большого класса адсорбентов, петли адсорбционного гистерезиса согласно классификации де Бура относятся к типу H1 [1]. Теория адсорбционного гистерезиса для типа H1 была наиболее полно представлена в работах А.В.Киселева и А.П.Карнаухова [2,3]. В этих работах было разработано представление об объемных упаковках (правильной и хаотической) сферических частиц одинакового диаметра и порах (пустотах) в таких упаковках. Существенной особенностью строения таких адсорбентов является то, что стенки пор имеют отрицательную кривизну и образующийся в процессе капиллярной конденсации мениск имеет седловидную форму с двумя радиусами кривизны противоположных знаков [2,3]. Такие особенности адсорбционной системы, безусловно, могут быть строго описаны методами равновесной и неравновесной термодинамики, однако это приводит к сложным моделям, строгое решение для которых, за исключением ряда частных случаев, отсутствует.

В настоящее время теория капиллярно-конденсационного гистерезиса в ее практических применениях основана на приближении «эквивалентных» открытой цилиндрической и сферической пор и успешно используется в расчетах по экспериментальным данным функции распределения пор по их размерам [1]. Однако, даже для столь простого случая строгих теоретических методов расчета петли гистерезиса типа H1 не существует.

Один из возможных подходов расчета петли гистерезиса типа H1 с использованием модели открытых цилиндрических капилляров был предложен авторами данной публикации ранее [4]. В этой работе величина относительного давления адсорбата в объемной фазе для десорбционной ветви петли гистерезиса получалась как решение уравнения Лапласа для бесконечно вытянутого мениска — неравновесного состояния, что приводило к сложным расчетам.

Целью настоящей работы явилась разработка метода расчета десорбционной ветви петли

гистерезиса типа Н1 для адсорбентов корпускулярного строения на основании равновесного состояния мениска, определяющего процесс капиллярного испарения с использованием модели открытых цилиндрических пор.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим открытую цилиндрическую пору. Конденсация в такой поре инициируется пленкой конденсата на стенках цилиндра. Мениск в этом случае имеет цилиндрическую форму с главными радиусами кривизны $R_1 = r_k$ где r_k - радиус поры и $R_2 = \infty$. В процессе конденсации радиус поры уменьшается и равновесное давление над мениском по сравнению с давлением в объемной фазе, становится все более низким. Конденсация приводит к полному спонтанному заполнению поры. Испарение из полностью заполненной поры контролируется полусферическим мениском, с главным радиусом кривизны $R_1 = R_2 = r_k$. При рассмотрении процессов конденсации и испарения в открытом цилиндрическом капилляре будем использовать предложенную авторами ранее модель [4].

Далее рассмотрим открытую цилиндрическую пору постоянного диаметра, находящуюся в контакте с паром при температуре T и относительном давлении $x = p/p_s$, где p и p_s - равновесное давление и давление насыщения адсорбата в объемной фазе, соответственно. Изменение потенциала Гиббса dG , рассматриваемой термодинамической системы, запишется в виде:

$$dG = (\mu_a - \mu_g) dN + \beta \gamma dA \quad (1)$$

В первом слагаемом уравнения (1) μ_a - потенциал адсорбированной фазы толщиной t . Этот потенциал в рамках теории полислоной адсорбции Френкеля-Хелси-Хилла (ФХХ) можно представить в виде: $\mu_a - \mu_l = F(t)$ (2)

где μ_l - потенциал объемной жидкости при той же температуре, а функция $F(t)$ определяется как:

$$F(t) = bt^{-1/\alpha} \quad (3)$$

где b и α - параметры уравнения ФХХ рассматриваемой изотермы полислоной адсорбции [1]. Функция $F(t)$ определяется для $t > t_k$, где t_k - критическая толщина адсорбционной пленки. Величина потенциала газовой фазы μ_g в условиях равновесия определяется соотношением $\mu_g = \mu_l + RT \ln x$.

Второе слагаемое уравнения (1) дает вклад в изменение потенциала Гиббса, связанный с работой образования (исчезновения) мениска. Здесь γ - поверхностное натяжение на границе раздела пар-адсорбат, dA - изменение величины поверхности раздела фаз, β - коэффициент связности пор. Взаимосвязь пор, выражающаяся через функцию связности множества пор, существенно влияет на процессы переноса в пористых структурах.

В термодинамике поверхностных явлений строго показано, что для произвольной поверхности изменения площади поверхности системы при изменении ее объема в условиях равновесия обратно пропорционально среднему радиусу r кривизны поверхности [5]. Для уравнения (1) это условие запишется в виде:

$$\frac{dA}{dN} = \frac{V_l}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \quad (4)$$

где V_l - мольный объем адсорбата, R_1 и R_2 - главные радиусы кривизны поверхности.

Уравнения (1), (2) и (4) позволяют записать условие равновесия для образования устойчивой адсорбционной пленки, последующей капиллярной конденсации (5) и капиллярного испарения (6):

$$-RT \ln x_a - F(t) = \frac{\beta_a \gamma V_l}{r - t_k} \quad (5) \quad RT \ln x_d - F(t) = \frac{2\beta_g \gamma V_l}{r - t_k} \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) β_a и β_g – коэффициенты связности пористой структуры для процессов адсорбции и десорбции соответственно; r – радиус поры и $r - t_k = r_k$ – радиус коры; x_a и x_d – относительное давление адсорбата в объемной фазе процессов адсорбции и десорбции. Уравнение (5) записано для цилиндрического мениска, а уравнение (6) – для сферического мениска. Объединяя уравнения (5) и (6) и выражая функцию $F(t)$ через параметры уравнения ФХХ, после несложных преобразований получим уравнение для расчета величины относительного давления адсорбата в объемной фазе x_g , соответствующее процессу десорбции:

$$x_d = (x_a)^{2\bar{\beta}} \exp \left[bt \frac{1}{\alpha} (2\bar{\beta} - 1) \right] \quad (7)$$

В уравнении (7) $\bar{\beta}$ определяется как отношение коэффициентов связности пор в процессе десорбции к коэффициенту связности пор в процессе адсорбции. Рассмотрим поведение величины $\bar{\beta}$ вдоль десорбционной ветви петли гистерезиса. Для рассматриваемого ансамбля пор процесс заполнения конденсатом в последующей поре не зависит от состояния предыдущей поры. Однако в процессе десорбции, даже для ансамбля пор простой геометрической формы, десорбция из последующей поры будет зависеть от состояния предыдущей поры, так как ход десорбционного процесса определяется, прежде всего, наличием свободного от конденсата канала, связывающего данную пору с внешней поверхностью. Наличие подобного канала зависит от количества конденсата, еще сохранившегося в пространстве пор. И в этом случае необходимо учитывать взаимосвязь пор. В предлагаемом методе расчета десорбционной ветви петли гистерезиса, основанном на уравнении (7), процесс освобождения коры от конденсата не рассматривается. В этом случае в первом приближении можно принять $\bar{\beta} = 1$. В качестве примера рассмотрены две адсорбционные системы с петлей гистерезиса Н1: низкотемпературная адсорбция азота на кремнеземе марки Davisil при $T=70\text{K}$ [7] и адсорбция метанола на силикагеле при $T=293\text{ K}$ [8], структура которых состоит из агломератов, образованных сферическими частицами случайным образом упакованных в пространстве.

Первоначально рассмотрим возможность упрощенного представления процесса десорбции. Для величины времени освобождения коры от капиллярного конденсата может быть использована оценка максимального времени десорбции [9]:

$$\tau_0 \sim \frac{\eta_0}{\Delta p} \quad (8)$$

где η_0 – вязкость конденсата при данной температуре; Δp – шаг изменения давления в адсорбционном эксперименте. Для азота $\eta_0 = 0,21\text{ мПа с}$, а для метанола $\eta_0 = 0,597\text{ мПа с}$ [10].

Шаг изменения величины давления в адсорбционном эксперименте $\Delta p \sim 10^4\text{ Па}$, а характерное время изменения давления в опыте $\tau_y \sim 10^0\text{ с}$. Для рассматриваемых адсорбционных систем характерное время освобождения коры от капиллярного конденсата, рассчитанное по формуле (8) $\tau_0 \sim 10^{-6}\text{ с}$, что существенно меньше времени изменения давления в опыте $\tau_y \gg \tau_0$. Таким образом, предположения, положенные в основу при выводе уравнения (7) можно считать вполне оправданным.

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции-десорбции азота на кремнеземе марки Davisil

при $T=70$ К, а на рис.2 адсорбционная ветвь этой изотермы представлена в координатах уравнения ФХХ [1]:

$$V = \left(\frac{b}{-\ln x_a} \right)^\alpha \quad (9)$$

преобразованного к следующему виду:

$$\ln(-\ln x_a) = \ln b - \frac{1}{\alpha} \ln V \quad (10)$$

Из рис.2 видно, что полислоенная адсорбция проходит в интервале относительного

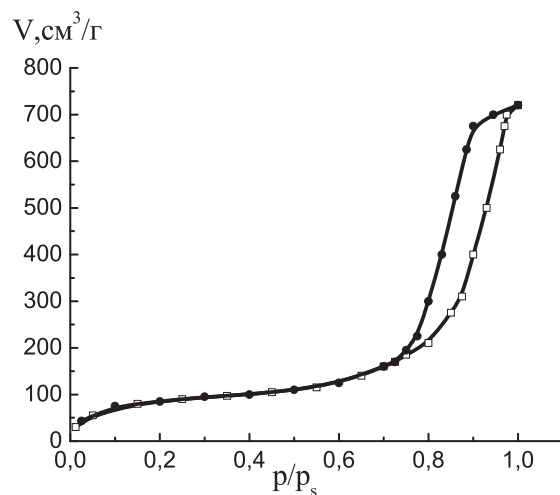


Рис.1. Изотерма адсорбции-десорбции азота на кремнеземе марки Davisil.
(□ – адсорбция, ● – десорбция)

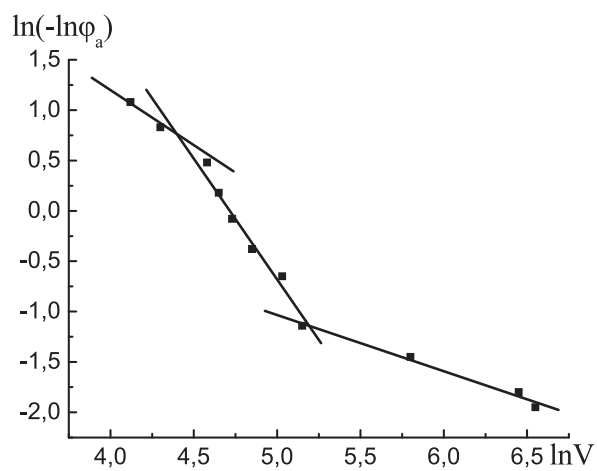


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота на кремнеземе марки Davisil
в координатах уравнения ФХХ.

Таблица 1

Результаты расчетов десорбционной ветви

Кремнезем Davisil + азот			Силикагель+метанол		
x_a	x_d		x_a	x_d	
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет
0,80	0,78	0,79	0,80	0,75	0,77
0,85	0,79	0,81	0,85	0,80	0,82
0,90	0,82	0,84	0,90	0,83	0,85
0,95	0,86	0,88	0,95	0,85	0,87

давления адсорбата в объемной фазе $0,3 \leq x \leq 0,7$. При $x > 0,7$ пленка адсорбата теряет устойчивость, и кора спонтанно заполняется конденсатом. Параметры уравнения (9), определенные по уравнению (10) в интервале $0,3 \leq x \leq 0,7$ равны $b=1,92$; $\alpha=0,485$; $V_m=71 \text{ см}^3/\text{г}$. С этими параметрами уравнение (9) описывает анализируемую изотерму адсорбции в интервале $0,3 \leq x \leq 0,7$ с максимальным отклонением $\pm 8,7\%$.

Аналогичный анализ, проведенный для изотермы адсорбции метанола [8], дал следующие значения параметров уравнения (9) $b=1,67$; $\alpha=0,43$; $V_m=77 \text{ ммоль/г}$. С этими параметрами уравнение (10) описывает рассматриваемую изотерму с максимальным относительным отклонением $\pm 9,3\%$. В таблице 1 представлено сравнение результатов расчета десорбционной ветви петли гистерезиса по уравнению (7) с экспериментальными данными. В уравнении (7) толщина пленки адсорбата рассчитывается как $t = V / V_m$.

Выводы

Таким образом, в качестве определяющего параметра при расчете величины относительного давления адсорбата в объемной фазе, соответствующего процессу десорбции из порового пространства адсорбентов корпускулярной структуры может быть выбрано равновесное состояние сферического мениска, формирующегося при завершении процесса адсорбции в случае применения модели цилиндрических пор. При этом условии отношение коэффициентов связности порового пространства будет величиной постоянной, приближенно равной единице. В такой модели рассчитанные величины относительного давления адсорбата в объемной фазе, соответствующего процессу десорбции, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Литература

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
2. Карнаухова А.П., Киселев А.В. К теории корпускулярной структуры адсорбентов. Капиллярная конденсация и сорбционный гистерезис в зазорах между правильно упакованными шарами. // Журн. физ. химии. - 1957. Т. 31. Вып. 12. С. 2635-2643.
3. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука (Сибирск. презид. РАН). 1999. - 469 с.
4. Кутаров В.В. Теория подобия процессов конденсации и испарения в открытых цилиндрических капиллярах. // Дисперсные системы. XXIV научная конференция стран СНГ 20-24 сентября 2010. - Одесса, Украина. С. 193-194.
5. Базаров И.П. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 1991. - 376 с.
6. Everett D.H. in "The Solid-Gas Interface" (ed. E.A. Flood), Dekker, New York, 1962. p. 1055-1067.

7. Kuchma O.V., Zub Yu.L., Dabrowski A. // Proceedings of the X Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications", September 26-30, 2006, Lviv-Uzhlyssa, Ukraine.–Part 1, P. 187-190.
8. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. - Киев: Наукова думка. 1982.-216с
9. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Гидродинамика. М.:Наука.1986.-735с.
10. Справочник химика т.1. – Ленинград – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. - 1071с.

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко, О. І. Іоргов

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, НДІ фізики
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: v.kutarov@onu.edu.ua

РОЗРАХУНОК ГІЛКИ ДЕСОРБЦІЇ ПЕТЛІ ГІСТЕРЕЗИСУ ДЛЯ АДСОРБЕНТІВ КОРПУСКУЛЯРНОЇ БУДОВИ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ЦИЛІНДРОВИХ ПІР

Резюме

Запропоновано метод розрахунку десорбційної гілки петлі гістерезису для адсорбентів корпускулярної будови заснований на моделі циліндричних пір. Застосування рівняння перевірено шляхом порівняння розрахункових результатів за даними, визначених по експериментальним ізотермам, на прикладі двох адсорбційних систем з різними адсорбатами і адсорбатами.

Ключові слова: адсорбція, ізотерма, гістерезис, плівка адсорбату

V. V. Kutarov, R. M. Dlubovski, V. N. Shevchenko, A. I. Iorgov

I. I. Mechnikov Odessa National University, Physical Research Institute
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: v.kutarov@onu.edu.ua

CALCULATION OF DESORPTION BRANCH OF HYSTERESIS LOOP FOR THE ADSORBENTS OF CORPUSCULAR STRUCTURE ON THE BASIS OF MODEL OF CYLINDRICAL PORES

Summary

The method of calculation of desorption branch of hysteresis loop for the adsorbents of corpuscular structure is offered. The method is based on the model of cylindrical pores. Applicability of equation is tested by a way comparing of calculation results to information, certain on experimental isotherms, on the example of two adsorption systems with different adsorbents and adsorbates.

Keywords: adsorption, isotherm, hysteresis, film of adsorbate.

УДК 542.943:547.571

Э. В. Потапенко

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля
Институт химических технологий (г. Рубежное)
Кафедра общехимических дисциплин
ул. Ленина, 31, Рубежное, 93000

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Изучена реакция окисления кумола озоном в системе уксусная кислота — трифторуксусная кислота в присутствии ацетата Co(II) . Найдено, что основным направлением реакции является окисление алкильной группы, с образованием диметилфенилкарбинола, ацетофенона и бензойной кислоты. Исследованы основные факторы, влияющие на процесс каталитического озонирования кумола. Предложен механизм окислительно-восстановительного катализа. Определены кинетические характеристики основных стадий каталитического цикла.

Ключевые слова: озон, окисление, кумол, ацетат кобальта (II), уксусная кислота, катализ, трифторуксусная кислота.

Окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте протекает преимущественно с разрушением ароматической системы и характеризуется крайне низким выходом продуктов окисления боковой цепи [1]. На примере окисления ряда метилбензолов показано, что изменить направление реакции в сторону окисления алкильной группы удастся, если реакцию проводить в присутствии катализаторов — солей металлов переменной валентности [2 — 4]. Однако возможность использования катализаторов при окислении кумола озоном изучена недостаточно [5]. В связи с этим, в работе исследован процесс озонирования кумола в уксусной кислоте в присутствии ацетата Co(II) .

Материалы и методы исследования

Окисление кумола проводили в стеклянном герметичном термостатированном реакторе, снабженном быстроходной турбинной мешалкой и барбатером диаметром 3 мм. При работающей мешалке в реактор загружали 0,05 л ледяной уксусной кислоты, расчетное количество кумола, катализатора, серной кислоты и подавали озono-воздушную смесь, содержащую $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л озона. При скорости вращения мешалки 29,2 1/с и скорости подачи озono-воздушной смеси $6,0 \cdot 10^{-3}$ л/с окисление протекало в кинетической области. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрически по поглощению в области 254 — 259 нм, содержание Co(III) в реакционной смеси определяли фотометрическим методом, измеряя значения оптической плотности на приборе КФК-2 ($\lambda = 315$ нм, кювета 30 мм), а концентрацию продуктов реакции перекисного характера — иодометрически. За изменением концентрации кумола и продуктов его окисления следили с помощью газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3 м

2 мм, заполненной носителем «Инертон AW-DMCS», с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5% от веса носителя. Концентрацию образовавшейся бензойной кислоты определяли по методике описанной в работе [1].

Методики определения констант скоростей озона с кумолом, Со (II) приведены в работе [6], а Со (III) с кумолом – в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что в уксусной кислоте окисление кумола озоном протекает с образованием в качестве основных продуктов пероксидных соединений (47,6%), диметилфенилкарбинола (ДМФК) (38,4%) и ацетофенона (АФ) (5,3%) (рис. 1). Полученные пероксиды достаточно устойчивы к действию озона, легко взаимодействуют со спиртовым раствором щелочи, что позволяет их идентифицировать как озониды – продукты деструкции ароматического кольца [6].

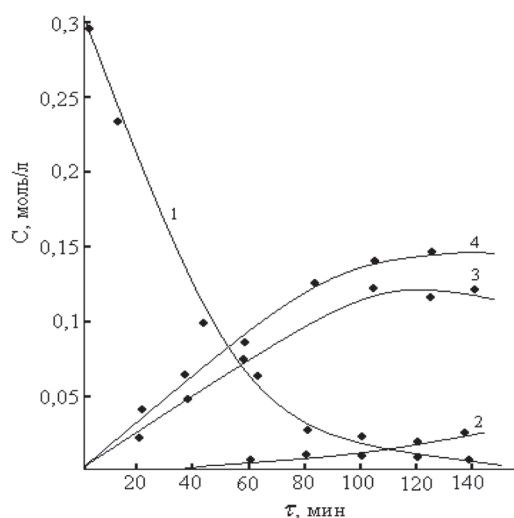


Рис. 1. Окисление кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте при 20 °С.

$[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,3$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

1 – кумол; 2 – ацетофенон; 3 – диметилфенилкарбинол; 4 – пероксиды.

Таблица 1

Выход продуктов реакции при исчерпывающем окислении кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте. $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,3$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Номер опыта	Температура, °С	[Со(II)], моль/л	[CF ₃ COOH], моль/л	Выход продуктов окисления боковой цепи, %		
				ДМФК	АФ	БК
1	20	0,12	—	35,6	13,4	0,9
2	40	0,12	—	26,7	25,9	10,8
3	60	0,12	—	16,3	28,4	28,1
4	80	0,12	—	9,6	30,9	43,1
5	100	0,12	—	7,9	21,4	54,2
6	20	0,04	2,0	37,3	13,7	1,2
7	20	0,07	2,0	32,1	25,4	3,8
8	20	0,10	2,0	27,2	36,5	6,1
9	20	0,12	2,0	21,5	45,8	12,7
10	20	0,16	2,0	23,6	43,2	11,5
11	20	0,12	0,5	36,4	22,1	1,7
12	20	0,12	1,0	29,6	34,3	4,4
13	20	0,12	1,5	25,4	38,4	8,3

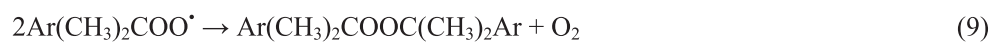
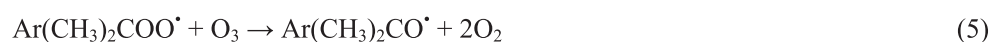
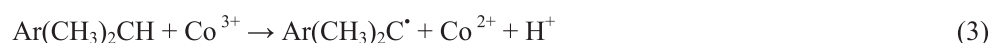
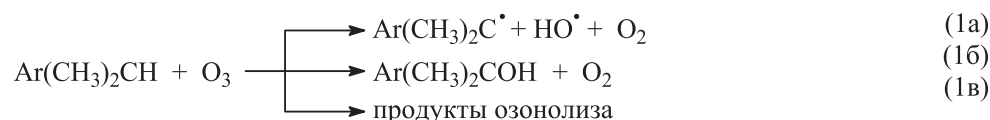
Использование ацетата Co(II) приводит к увеличению выхода продуктов окисления алифатической цепи, при этом максимальная селективность (83,6%) достигается при 80 °С (табл. 1, опыт 1 – 5). Из представленных на рисунке 2 кинетических кривых видно, что в этих условиях увеличивается глубина окисления кумола, концентрации ДМФК и АФ проходят через максимум и в продуктах реакции накапливается значительное количество бензойной кислоты (БК).

Ранее было показано [7], что добавки галогенуксусных кислот при озонировании толуола в уксусной кислоте в присутствии ацетата Co(II) способствуют увеличению селективности окисления по метильной группе.

Введение в каталитическую систему CF_3COOH дало возможность уже при температуре 20 °С провести реакцию с селективностью окисления по алкильной группе равной 80,0 % (табл. 1, опыт 9). В этом случае основным продуктом реакции является АФ, в меньших количествах образуется ДМФК и БК.

В ходе окисления катализатор меняет свою валентность, при этом время выхода Co(III) на стационарную концентрацию и ее величина зависят от условий проведения реакций. В отсутствие сильной кислоты в первые 15 минут практически весь Co(II) переходит в Co(III) и в дальнейшем его концентрация не меняется. В случае использования трифторуксусной кислоты в Co(III) превращается 90 % Co(II). Торможения реакции вплоть до полного расходования кумола не наблюдается. Следует отметить, что прекращение подачи озона в развившийся процесс, приводит к полной остановке окисления и переходу Co(III) в Co(II).

Исходя из полученных экспериментальных и литературных данных [8 – 10], можно предложить следующую схему окисления кумола:



В отсутствие катализатора кумол расходуется по реакции (1). В присутствии ацетата Co(II) озон в первую очередь реагирует с катализатором (реакция (2)) (табл. 2), а непосредственное окисление изопропильной группы кумола осуществляется по реакции с окисленной формой металла (реакция (3)). В пользу высказанного предположения свидетельствует тот факт, что максимальная селективность наблюдается при соизмеримых концентрациях металла и кумола (табл. 1, опыт 6 – 10).

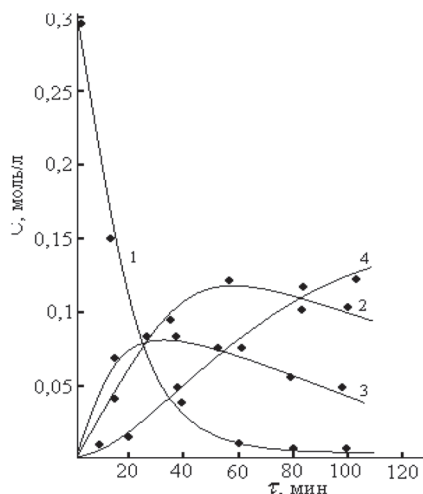


Рис. 2. Каталитическое окисление кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте при 80 °С. $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,3$ моль/л, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{II})] = 0,12$ моль/л. 1 - кумол; 2 - ацетофенон; 3 - диметилфенилкарбинол; 4 - бензойная кислота.

Уменьшение отношения $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{COH}]/[\text{ArCOCH}_3]$ с 7,2 при некаталитическом озонировании до 0,55 при озонировании в присутствии ацетата $\text{Co}(\text{II})$ показывает, что избыточное количество спирта в отсутствие катализатора вероятно образуется в результате первичной реакции озона с кумолом (реакция 1б), а кумилоксирадикал преимущественно распадается по реакции (8).

Повышение селективности озонирования кумола с ростом концентрации трифторуксусной кислоты (табл. 1, опыт 9 – 13) связано с увеличением активности окисленной формы кобальта в реакции с субстратом (рис. 3), которая может быть объяснена деструкцией кластерных комплексов $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{AcOH})_3]\text{OAc}$, образованием мономерных частиц и повышением электрофильности атома металла [11]. Однако при концентрациях CF_3COOH выше 2,0 моль/л настолько увеличивается активность $\text{Co}(\text{III})$, что наряду с окислением кумола становится заметным процесс окисления растворителя (рис. 3, кр. 6). При этом галогенуксусная кислота не оказывает существенного влияния на скорость взаимодействия озона, как с восстановленной формой металла, так и с кумолом в изученном интервале концентраций.

Таблица 2

Кинетические параметры элементарных реакций при каталитическом окислении кумола озоном в уксусной кислоте при 20 °С.

Реакция	[CF ₃ COOH], моль/л	к	А	Е, кДж/моль
		л/(моль·с)		
Ar(CH ₃) ₂ CH + O ₃	—	1,10	4,9 · 10 ⁶	37,3
	2,0	1,25	2,8 · 10 ⁶	35,6
Co ²⁺ + O ₃	—	9,3 · 10 ²	1,6 · 10 ⁹	34,9
	2,0	4,9 · 10 ²	1,4 · 10 ⁸	30,6
Ar(CH ₃) ₂ CH + Co ³⁺	—	8,6 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁶	51,4
	2,0	9,3 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁶	47,3
Ar(CH ₃) ₂ CH + Co ²⁺ Br ·	2,0	7,8 · 10 ⁻²	1,1 · 10 ⁸	51,2

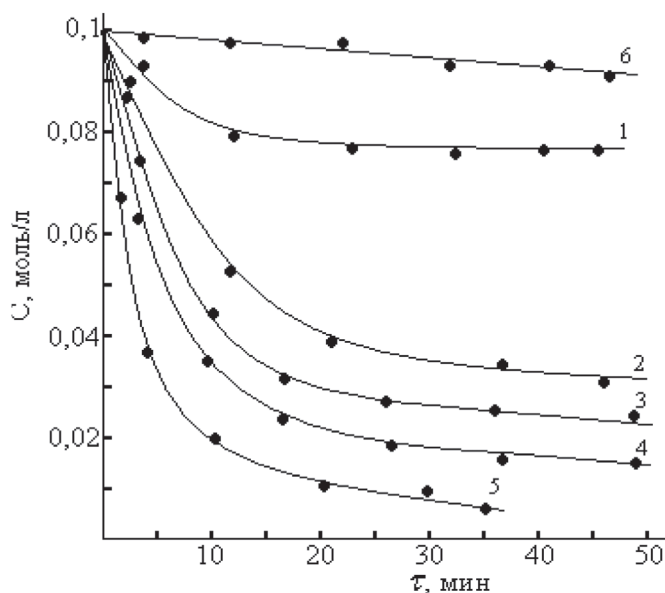


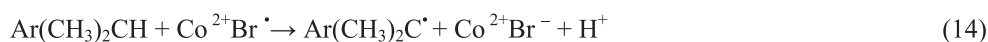
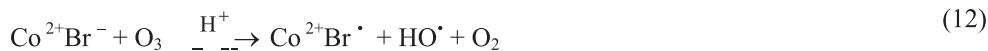
Рис. 3. Кинетика расходования Co(III) в уксусной кислоте в атмосфере азота при различных концентрациях трифторуксусной кислоты.

Температура 20°C , $[\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{CH}] = 0,2$ моль/л.

$[\text{CF}_3\text{COOH}]$, моль/л: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; 6 – 2,5 (в отсутствие кумола).

Известно, что каталитическая активность ионов металлов переменной валентности увеличивается в присутствии бромидов щелочных металлов [9]. Применение бромида натрия позволяет повысить скорость расходования алкилбензола и селективность окисления по алкильной группе до 92,3% (рис. 4).

Повышение каталитической активности ацетата кобальта в присутствии NaBr связано с образованием кобальтбромидного комплекса $\text{Co}^{2+}\text{Br}^-$, способного вовлечь в окисление молекулу толуола с более высокой скоростью, чем Co^{3+} (табл. 2):



Выводы

1. При окислении в уксусной кислоте озон взаимодействует с кумолом, как по ароматическому кольцу, так и по боковой цепи.

2. В присутствии ацетата Co(II) основным направлением реакции является окисление алкильной группы, максимальная селективность (83,6 %) достигается при 80°C .

3. Добавка трифторуксусной кислоты в каталитическую систему позволяет проводить озонирование кумола с селективностью 80,0 % при 20°C .

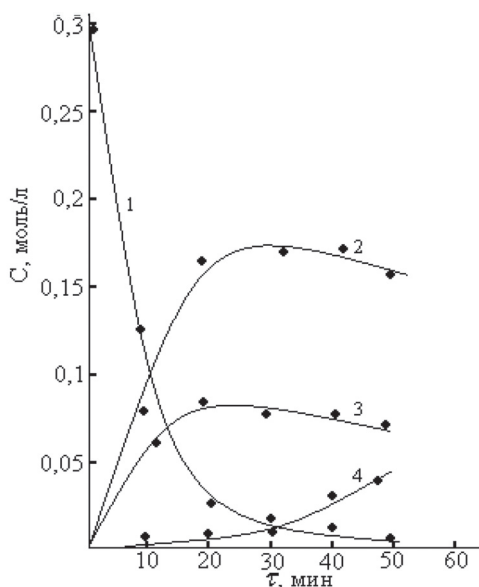


Рис. 4. Окисление кумола озоновоздушной смесью в уксусной кислоте 20 °С в присутствии кобальтбромидного катализатора. $[Ar(CH_3)_2CH] = 0,3$ моль/л, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Co(II)] = 0,06$ моль/л, $[NaBr] = 0,1$ моль/л, $[CF_3COOH] = 2,0$ моль/л. 1 — кумол; 2 — ацетофенон; 3 — диметилфенилкарбинол; 4 — бензойная кислота.

4. Введение в каталитическую систему бромида натрия приводит к ускорению окисления кумола и увеличению выхода продуктов окисления алкильной группы.

Литература

1. Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzoles in liquid phase. // Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment. – Moscow. 1998. – P. 667 – 694.
2. Галстян Г. А., Галстян Т.М., Соколова С.М. Кинетика и механизм реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. 1992. – Т.35. №4. – С. 779 – 787.
3. Плужник И. М., Галстян Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в уксусной кислоте // Нефтехимия. 1999. –Т.39. №2. – С. 120 – 123.
4. Андреев П.Ю., Потапенко Э.В., Погорелова И.П., Красильников С.Н., Банд А.Н. Новый препаративный метод синтеза 3,4-динитробензойной кислоты // Журн. прикладной химии. 2008. – Т.81. № 3. – С. 518 – 520.
5. Раковский С.К., Чернова Д.Р., Шопов Д.М. Окисление кумола озонокисло-родной смесью в присутствии солей переходных металлов // Изв. АН СССР сер. химия. 1979. – Т.9. – С.1991 – 1995.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
7. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. Каталитическое озонирование толуола в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот // Вопр. химии и хим. технологии. 2010. – № 4. – С. 31 – 34.
8. Шерешовец В.В., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. Окисление кумола озонированным кислородом // Нефтехимия. 1980. – Т.22, № 2. – С.245 – 251.
9. Галстян Г. А. Реакции алкилбензолов и их кислородпроизводных с озоном// Дис...докт. хим. наук. – Львов, 1992. – 368 с.
10. Денисов Е.Т. Реакции атомов и радикалов друг с другом в жидкой фазе// Успехи химии. 1970. – Т. 39. № 1. – С 62 – 93.

11. 11. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов.// Успехи химии. 1981. – Т. 50. №6. – С. 1007 – 1045.

Е. В. Потапенко

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)
Кафедра загальнохімічних дисциплін
вул. Леніна, 31, Рубіжне, 93000

**КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСЛЕННЯ КУМОЛУ
ОЗОНОМ У ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Резюме

Вивчено реакцію окиснення кумолу озоном в системі оцтова кислота – трифтороцтова кислота в присутності ацетату Со (II). Знайдено, що основним напрямком реакції є окиснення алкільної групи, з утворенням диметилфенілкарбінолу, ацетофенону і бензойної кислоти. Досліджено основні фактори, що впливають на процес каталітичного озонування кумолу. Запропоновано механізм окислювально-відновного каталізу. Визначено кінетичні характеристики основних стадій каталітичного циклу.

Ключові слова: озон, окиснення, кумол, ацетат кобальту (II), оцтова кислота, каталіз, трифтороцтова кислота.

E. V. Potapenko

The East-Ukrainian National University named after V. Dal'
Institute of Chemical Technology (Rubizhne)
st. Lenina, 31, Rubezhnoe, 93000

CATALYTIC OXIDATION OF CUMENE BY OZONE IN ACETIC ACID

Summary

Studied the reaction oxidation of cumene by ozone in the system acetic acid – trifluoroacetic acid in the presence of acetate Co (II). We found that the main direction of the reaction is the oxidation of the alkyl group to form dimethylphenylcarbinol, acetophenone and benzoic acid. Study the main factors affecting the process of catalytic ozonation of cumene. A mechanism of redox catalysis. The kinetic characteristics of the main stages of the catalytic cycle.

Key words: ozone, oxidation, cumene, acetate cobalt (II), acetic acid, catalysis, trifluoroacetic acid.

УДК 544.77.052.5:547.295.5

В. Ф. Сазонова, М. К. Кожемяк

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии
ул. Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина
e-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

МЕХАНИЗМ ФЛОТАЦИИ ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Установлено, что механизм флотации тонкоэмульгированных жирных кислот определяется знаком и величиной электрокинетического потенциала капель жирных кислот и пузырьков воздуха, а также соотношением сил притяжения и отталкивания между каплями и пузырьками, которые, в свою очередь, являются функциями pH среды. Показано, что в слабо кислой среде (pH 6) степень извлечения составляет 97%, процесс флотации описывается кинетическим уравнением первого порядка, а взаимодействие капель и пузырьков осуществляется в отсутствие энергетического барьера отталкивания между ними. При увеличении кислотности среды (до pH 2) степень извлечения уменьшается до 40%, порядок кинетического уравнения изменяется с первого на второй, а закрепление капель на поверхности пузырьков воздуха происходит в результате дальнего взаимодействия (в дальнем потенциальном минимуме на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия капель и пузырьков от расстояний между ними).

Ключевые слова: флотация, эмульсия, жирные кислоты, электрокинетический потенциал, энергетический барьер отталкивания.

Жирные кислоты, как индивидуальные (каприловая, пеларгоновая, каприновая, ундекановая, лауриновая), так и их фракции (в основном $C_7 - C_9$) широко используются при экстракционном извлечении и разделении цветных и редких металлов (медь, кобальт, никель, рений, вольфрам, молибден, лантан и др. [1-5]). В процессе экстракции жирные кислоты в результате капельного уноса попадают в сточные воды и технологические растворы, что затрудняет переработку последних и создает угрозу загрязнения открытых водоемов неочищенными сточными водами. Наиболее рациональным решением указанной проблемы является извлечение эмульгированных жирных кислот методом флотации. Опыт показывает [6-8], что при соблюдении оптимального режима флотационного процесса концентрацию эмульгированных органических жидкостей в сточных водах можно снизить на 96-98%. В общем случае, для выяснения оптимальных условий флотации необходимы сведения о ее скорости и характере элементарных стадий, т.е. о механизме флотации.

Целью данной работы явилось выяснение механизма флотации тонкоэмульгированных жирных кислот путем изучения влияния pH среды на кинетику их флотационного выделения.

Объектами исследования служили высокодисперсные эмульсии каприловой ($C_7H_{15}COOH$), пеларгоновой ($C_8H_{17}COOH$), каприновой ($C_9H_{19}COOH$) и ундекановой

($C_{10}H_{21}COOH$) кислот. Эмульсии получали в отсутствие эмульгатора путем ультразвукового диспергирования жирных кислот в дистиллированной воде. Радиус капель эмульсий, определенный микроскопически с помощью бинокулярного микроскопа типа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного камерой Горяева, лежал в пределах 2,5 – 6,0 мкм, а наиболее вероятный радиус (r_n) составлял 3,2 мкм. Расчет кривых распределения осуществляли по методике, описанной в литературе [9]. Радиус пузырьков воздуха, определенный фотографически, равнялся 75 мкм.

Извлечение дисперсной фазы эмульсий осуществляли на флотационной установке пневматического типа [10], основной частью которой являлась стеклянная колонка, дном которой и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка, позволяющая получать пузырьки радиусом 70-80 мкм. Объем раствора, заливаемого в колонку равнялся 100 см³, а расход воздуха – 0,037 см³ на 1 см² пористой пластинки. Об эффективности флотации судили по степени извлечения жирной кислоты $\alpha = [(C_0 - C) \cdot 100] / C_0$. Концентрацию кислоты в эмульсии до (C_0) и после (C) флотации определяли экстракционно-фотометрически [11] при соблюдении условий, описанных в работе [12]. Расчет энергии гетерокоагуляционного взаимодействия капель эмульсий и пузырьков воздуха в элементарном акте флотации осуществляли с помощью теории ДЛФО, уравнения которой приведены в работе [12]. Электрокинетический ζ потенциал капель эмульсий и шариков парафина, имитирующих пузырьки воздуха [13], определяли методом микроэлектрофореза [14], а величину ζ -потенциала рассчитывали с помощью уравнения Смолуховского [15].

Для выяснения механизма флотационного извлечения тонкоэмульгированных жирных кислот, анализ кинетических закономерностей процесса флотации осуществляли с позиций формальной кинетики [16] и позиций теории гетерокоагуляции (теории ДЛФО), базирующейся на представлениях Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Фервея и Овербека [17]).

Изучение процесса флотации с позиций формальной кинетики показало, что флотационное извлечение тонкоэмульгированных жирных кислот из эмульсий с рН 5 и 6 хорошо описывается уравнением первого порядка (рис. 1а, кривые 1-4 и 1б, кривая 1)

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C, \quad (1)$$

или в интегральной форме

$$\lg(A - \alpha) = \lg A - \frac{K}{2,303} \cdot t, \quad (2)$$

(A – максимальное (при данных условиях опыта) количество выделенной жирной кислоты, %; α – количество жирной кислоты, выделенной за время t , %; K – константа скорости флотации, мин⁻¹), а из эмульсий с рН 2 – второго (рис. 1б, кривая 1)

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C^2, \quad (3)$$

или в интегральной форме

$$K \cdot t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}. \quad (4)$$

Изменение порядка кинетического уравнения можно объяснить, если предположить,

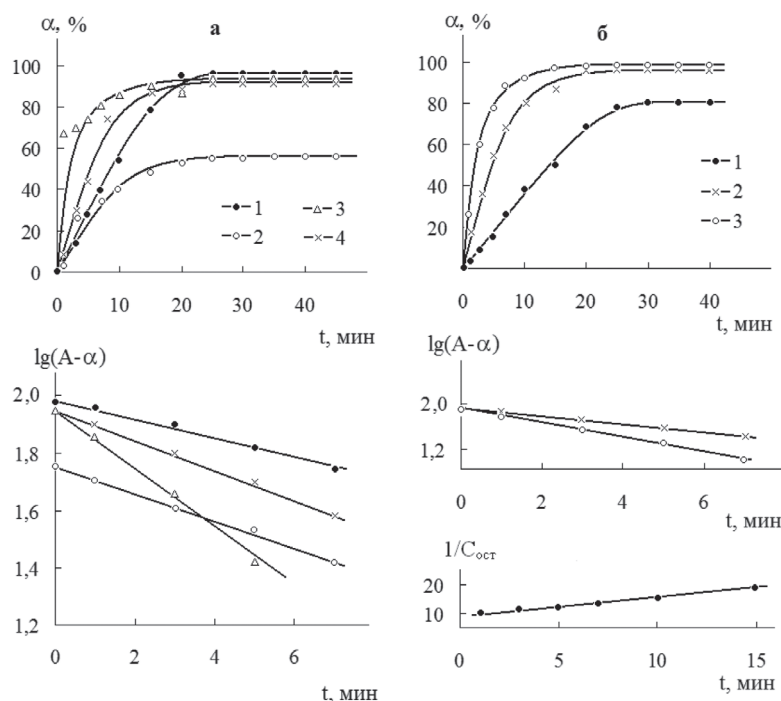


Рис.1. Кинетика флотационного извлечения: **а** – каприловой (1), пеларгоновой (2), каприновой (3) и ундекановой (4) кислот из эмульсий с pH 5; **б** – каприловой кислоты из эмульсий с pH: 2 – (1), 5 – (2), 6 – (3).

что процесс флотации дисперсной фазы эмульсий жирных кислот включает в себя две последовательно протекающие стадии, первой из которых является переход флотируемых капель на поверхность пузырьков воздуха и их адсорбция на пузырьках, а второй – коагуляция адсорбированных капель. Так как скорость первой стадии следует уравнению первого порядка, а скорость второй – второго, то логично предположить, что при pH 5 и 6 лимитирующей стадией флотации является стадия перехода капель на поверхность пузырьков воздуха, а при pH 2 – стадия коагуляции.

Действительно, уравнение (1) было получено [18] на основании допущения о том, что количество флотируемых капель жирных кислот, перешедших на поверхность пузырьков воздуха за время контакта пузырьков с эмульсией, пропорционально их концентрации, а лимитирующей стадией процесса флотации является стадия перехода капель из эмульсии на поверхность пузырьков воздуха. В свою очередь, уравнение (2) было получено [19] на основании предположения о том, что скорость перехода капель на поверхность пузырьков воздуха пропорциональна концентрации капель в эмульсии на свободной (не занятой каплями) поверхности пузырьков. При этом принималось, что лимитирующей стадией флотации является ламинарная [20] (поверхностная) коагуляция адсорбированных капель, происходящая вследствие увеличения их концентрации вблизи пузырьков воздуха и пропорциональная квадрату концентрации капель. Таким образом, изменение порядка кинетического уравнения объясняется изменением характера лимитирующей стадии.

Расчет энергии гетерокоагуляционного взаимодействия капель жирной (каприловой)

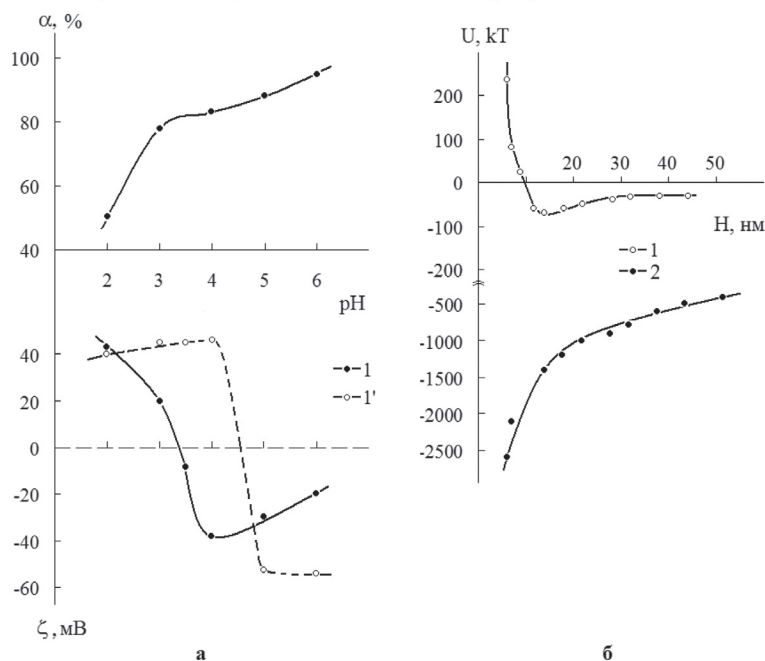


Рис. 2. Влияние pH среды на: **а** – степень (α) флотационного выделения каприловой кислоты и электрокинетический (ζ) потенциал капель дисперсной фазы эмульсий каприловой кислоты (1) и пузырьков воздуха (1'); **б** – потенциальные кривые взаимодействия пузырьков воздуха и капель каприловой кислоты. Значение pH эмульсий: 2 – (1); 6 – (2).

кислоты и пузырьков воздуха с помощью уравнений теории ДЛФО показал (рис. 2б), что оно может осуществляться как в отсутствие, так и при наличии энергетического барьера отталкивания (U).

При pH 6 сближение капель и пузырьков происходит в отсутствие энергетического барьера отталкивания (рис. 2б, кривая 2), что обеспечивает высокую степень извлечения (97%) каприловой кислоты, несмотря на то, что капли и пузырьки при pH 6 имеют одинаковые по знаку ζ -потенциалы (рис. 2а), что должно было бы приводить к их отталкиванию. Однако, согласно теории ДЛФО, сближение двух одноименно, но неодинаково заряженных поверхностей (при условии постоянства потенциалов диффузных слоев, что имеет место в рассматриваемом случае) сопровождается сначала возрастанием сил отталкивания, которые достигают определенного максимального значения при утоньшении прослойки жидкости между поверхностями, а затем сменяются неограниченно возрастающим притяжением. В этом случае кинетика флотационного извлечения жирной кислоты описывается уравнением (1), поскольку лимитирующей (более медленной) стадией, из-за преодоления сил отталкивания, является стадия сближения капель и пузырьков.

При pH 2 наблюдается инверсия знака ζ -потенциала капель и пузырьков (рис. 2а). При этом ζ -потенциал капель и пузырьков приобретают не только одинаковый знак, но и практически одинаковое численное значение, что приводит к их взаимному отталкиванию. Как следствие, на потенциальной кривой взаимодействия капель и пузырьков $U(H)$ появляется

высокий энергетический барьер ($U > 200$ кТ), а кинетическое уравнение флотации в рамках теории ДЛФО принимает вид

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 \cdot C \cdot e^{-U/kT}, \quad (5)$$

где C – концентрация флотируемых капель в момент времени t ; $K = K_0 \cdot e^{-U/kT}$ – константа скорости флотации; K_0 – предэкспонента, характеризующая скорость флотации в отсутствие энергетического барьера отталкивания ($U=0$); $e^{-U/kT}$ – множитель, имеющий смысл фактора замедления скорости флотации W ($W = f\left(\frac{1}{U}\right)$), который показывает, что скорость гетерокоагуляционного взаимодействия капли с пузырьком воздуха определяется величиной энергетического барьера отталкивания.

Кроме того, при pH 2 при большой высоте энергетического барьера отталкивания на кривой $U(H)$ появляется глубокий вторичный (дальний) потенциальный минимум ($U = -75$ кТ) (рис. 26, кривая 1). Поэтому можно полагать, что закрепление капель на поверхности пузырьков происходит в результате дальнего взаимодействия. Согласно Ефремову [21], фиксация частиц дисперсной фазы в дальнем потенциальном минимуме вблизи чужеродной поверхности (в нашем случае поверхности пузырьков воздуха) становится достаточно прочной лишь при коллективном взаимодействии (ламинарной коагуляции [20]) капель друг с другом, что обеспечивает возможность флотационного извлечения тонкоэмульгированных жирных кислот. Ламинарная коагуляция капель происходит на расстояниях от поверхности пузырька, соответствующих равновесной толщине прослойки жидкости между пузырьком и каплей. Образование агрегатов капель повышает их флотационную активность за счет образования на поверхности пузырька многоточечных контактов [22], препятствующих отрыву агрегатов от пузырька гидродинамическим потоком жидкости. Этим и объясняется сравнительно высокая степень извлечения (40 %) при данных, сравнительно неблагоприятных, условиях.

Наличие ламинарной коагуляции капель приводит к изменению порядка кинетического уравнения, которое принимает вид уравнения второго порядка (уравнение 3), поскольку лимитирующими стадиями процесса флотации являются стадии коагуляции одноименно заряженных капель и гетерокоагуляции одноименно заряженных капель и пузырьков.

В заключение отметим, что время необходимое для максимально полного извлечения жирных кислот при заданных условиях эксперимента (температура 20°C, расход воздуха 0,037 см³ на 1 см² пористой перегородки) не превышает 25 мин (рис. 1а). Значения константы скорости (K) извлечения жирных кислот флотацией при pH 6, найденные путем графического решения уравнения (2), равняются:

Кислота	$C_7H_{15}COOH$	$C_8H_{17}COOH$	$C_9H_{19}COOH$	$C_{10}H_{21}COOH$
$K, \text{ мин}^{-1}$	0,035	0,043	0,107	0,06

Таким образом, на механизм флотации тонкоэмульгированных жирных кислот существенное влияние оказывают знак и величина ζ -потенциала капель и пузырьков воздуха, а также соотношение сил притяжения и отталкивания между каплями и пузырьками, которые определяют вид кинетического уравнения процесса флотации и являются, в свою очередь, функциями pH среды.

Литература

1. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.
2. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
3. Ежовска-Тершебятовска Б, Копач С., Кумульский Т. Редкие металлы. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
4. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М.: Недра, 1985. – 256 с.
5. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1982. – 98 с.
6. Сазонова В.Ф., Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Кожемяк М.А. О флотационном выделении алифатических спиртов из их разбавленных эмульсий // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, №10. – С. 96 – 99.
7. Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Кожемяк М.А. Флотаційне виділення тонкоемальгованих нафтових кислот // Вісник ОНУ. – 2002.- Т.6, № 5–6. – С.21 – 25.
8. Скрылев Л.Д., Небеснова Т.В., Сазонова В.Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкоэмульгированных растительных масел // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – №4. – С. 59 – 63.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
10. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Эрнандес Р.Г. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как флотационные собиратели ионов тория // Изв. вузов. Горный журн. – 1993, №2. – С. 126 – 130.
11. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 245 с.
12. Сазонова В.Ф., Кожемяк М.А., Скубская Ю.Э. Интенсификация процесса флотационного выделения тонкоэмульгированной пеларгоновой кислоты // Вісник ОНУ. – 2007.- Т.12, № 10. – С.102 – 112.
13. Collins G.L., Motarjemi M., Jameson G. J. A method for measuring the charge on small gas bubbles // J. Colloid and Interface Sci. – 1978. – 63, №1. – Р. 69 – 75.
14. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. Воюцкого С.С., Панича Р.М. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
15. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
16. Скрылев Л.Д., Аманов К.Б. Кинетика ионной флотации // Ж. прикл. химии. – 1973. – Т.46, №4. – С.819 – 824.
17. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
18. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Легенченко И.А. О перспективах использования пенного фракционирования в практике выделения и разделения ионов редкоземельных элементов. – В.сб.: Химия и технология редких и рассеянных элементов. Вып. 1. – Ереван: Изд-во Ерев. ун-та, 1981. – С. 199 – 207.
19. Свиридов В.В., Каковкина Т.Ф., Скрылев Л.Д. Кинетика флотации дисперсной фазы эмульсий // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58, № 3. – С. 532 – 537.
20. Ермоленко Н.Ф., Пленина Г.Н. Ламинарная коагуляция коллоидной гидроокиси железа // Коллоидн. журн. – 1939. – Т.5, №2. – С. 193 – 199.
21. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
22. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 136 с.

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

МЕХАНІЗМ ФЛОТАЦІЇ ТОНКОЕМУЛЬГОВАНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Резюме

Встановлено, що механізм флотації тонкоемультгованих жирних кислот визначається знаком і величиною електрокінетичного потенціалу крапель жирних кислот і бульбашок повітря, а також співвідношенням сил притягання і відштовхування між краплями бульбашками, які, в свою чергу, є функціями рН середовища. Показано, що у слабкокислому середовищі (рН 6) ступень вилучення складає 97%, процес флотації описується кінетичним рівнянням першого порядку, а взаємодія крапель і бульбашок здійснюється у відсутності енергетичного бар'єру відштовхування між ними. При збільшенні кислотності середовища (до рН 2) ступень вилучення зменшується до 40%, порядок кінетичного рівняння змінюється з першого на другий, а закріплення крапель на поверхні бульбашок повітря відбувається в результаті дальньої взаємодії (в дальньому потенціальному мінімумі на кривій залежності потенціальної енергії взаємодії крапель і бульбашок від відстані між ними).

Ключові слова: флотація, емульсія, жирні кислоти, електрокінетичний потенціал, енергетичний бар'єр відштовхування.

V. F. Sazonova, M. A. Kojemyak

Odessa I.I. Mechnikov National University,

Department of Physical and Colloidal Chemistry,

Dvoryanskaya St.,2, Odessa 65026, Ukraine

E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

THE MECHANISM OF FLOTATION ISOLATION FINE-EMULSIFIED FATTY ACIDS

Summary

It is positioned, that the flotation mechanism fine-emulsified fatty acids is defined by a sign and value of an electrokinetic potential of fatty acids drops and air bubbles, and also a parity of attractive forces and pushing away between drops and air bubbles which, in turn, are functions pH medium. It is shown, that in the subacidic medium (pH 6) extraction degree makes 97 %, flotation process is described by the kinetic equation of the first order, and interaction of drops and air bubbles is carried out in absence of energy barrier of pushing away between them. At increase in acidity of medium (pH 2) extraction degree decreases to 40 %, order of the kinetic equation changes from the first on the second, and fastening of drops on a surface of air bubbles occurs as a result of distant interaction (in a distant potential minimum on the graph of potential energy of interaction of drops and air bubbles from distances between them).

Keywords: flotation, emulsion, fatty acids, electrokinetic potential, energy barrier of pushing away.

УДК 551.481

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

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

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

ДИНАМИКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД БАССЕЙНА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

Приведены результаты гидрохимического анализа вод Куяльницкого лимана и водотоков, впадающих в южную и северную оконечности акватории лимана за 2003–2011 гг. Выполнена классификация состава водных масс водоемов. Определены специфические уровни исследованных показателей, их взаимосвязь и среднегодовые колебания.

Ключевые слова: вода, гидрохимические показатели, Куяльницкий лиман, водотоки, бассейн, многолетняя динамика.

Проблема экологического состояния водных объектов является актуальной для всех водных бассейнов Украины и, в особенности, для бассейнов водоемов с ограниченным водообменом. К группе особо ценных по богатству природного ресурсного потенциала рекреационного назначения и наиболее уязвимых к воздействию антропогенных и природных факторов относится всемирно известный Куяльницкий лиман [1,2], который входит в группу лиманов Северного Причерноморья закрытого типа. Куяльницкий лиман образовался в устьевой части реки Большой Куяльник и представляет вытянутое с севера на юг озеро протяженностью от 17 до 30 км в зависимости от водности года [3,4]. От Хаджибейского лимана он отделен узким водоразделом, максимальная ширина которого на широте Ильинки 7 км, минимальная у устья – 1,8 км, от морского климатического курорта «Лузановка» – пересыпью шириной 1,5–2,5 км. Площадь водосборного бассейна составляет 2147 км². Сведения о водном режиме водотоков лимана и их химическом составе немногочисленны и носят, в основном, эпизодический характер [5,6]. Большинство водоемов до настоящего времени не обследованы и не картированы.

С целью восполнения этого пробела нами, начиная с 2003 г., проводятся регулярные наблюдения за объемами и химическим составом поверхностного стока водотоков бассейна Куяльницкого лимана.

В настоящей работе приводятся результаты анализа многолетней (за 2003–2011 гг) динамики объемов поступлений загрязняющих веществ в Куяльницкий лиман с действующими водотоками и гидрохимических показателей состояния воды лимана. Такой анализ позволяет судить об изменении качества поверхностных вод в бассейне лимана и дает представление об интенсивности воздействия поверхностного руслового стока на гидрохимические параметры Куяльницкого лимана.

Материалы и методы исследования

В работе использованы материалы оригинальных гидрохимических наблюдений по сети 14 станций постоянного мониторинга в акватории Куяльницкого лимана, расположенных вдоль прибрежной полосы лимана на расстоянии до 100 м, 3-х станций - в местах водосброса в лиман поверхностного стока из системы прудов Пересыпи, системы Корсунцовских прудов и реки Большой Куяльник (РБК).

Отбор проб вод осуществлялся с февраля по ноябрь с периодичностью, в основном, один раз в месяц, но не реже одного раза в сезон. В целом обработано и усреднено за указанный период более 430 проб воды, в которых определено около 14000 показателей. Образцы проб вод исследовались по наиболее важным с экологических позиций показателям: температура воды, прозрачность, цветность, рН, содержание взвешенных веществ, растворенного кислорода, главных ионов (гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов, кальция, магния, натрия, калия), биогенных элементов (азота нитратного, азота нитритного, азота аммонийного, фосфора фосфатного, кремния), токсикантов органической (нефтепродукты, фенол, формальдегид) и неорганической (тяжелые металлы: Pb, Cu, Fe, Mn, Cd, V, Cr, Al) природы, химическое (ХПК) и биохимическое (по БПК₅) потребление кислорода.

Гидрохимический анализ образцов вод проводился по стандартным методикам [7-8] в испытательной лаборатории «Мониторинг» ФХИЗОСИЧ, аттестованной на право выполнения метрологических работ ГП «Одесса-стандартметрология» (свидетельство об аттестации № РО-409/2010 от 12.07.10). Металлы определялись методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (электротермический вариант) с применением спектрофотометра «Сатурн 300» с приставкой «Графит 3» [9].

Учитывая, что водоемы в бассейне Куяльницкого лимана используются в рекреационных целях, для сравнимости различных гидрохимических показателей их значения были пронормированы путем деления на величину соответствующей ПДК_в для вод хозяйственного и культурно-бытового назначения.

Классификация состава вод проводилась в соответствии с системой О.А. Алекина [10].

Среднегодовые объемы поступления вод с поверхностным стоком из прудов и РБК рассчитывались на основе результатов еженедельных и ежемесячных прямых гидрологических измерений, соответственно. Многолетняя динамика изменения сброса загрязняющих веществ в Куяльницкий лиман была оценена на основе данных среднегодовых объемов поступления вод с русловым стоком из прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов и РБК с учетом информации об уровне среднегодового загрязнения этих вод по учитываемым параметрам.

Результаты исследований по каждой из станций наблюдений в бассейне Куяльницкого лимана хранятся в картографической электронной базе геоданных. База гидрохимических показателей позволяет накапливать данные и расширять спектр исследуемых показателей. В настоящее время выполнена загрузка данных по 34 станциям наблюдений по состоянию на декабрь 2011 г.

Для анализа временной изменчивости компонентного состава воды использовались пакеты компьютерной программы Excel. В выборки для анализа включались те дни, когда измерения проводили на всех станциях одновременно.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время водный режим Куяльницкого лимана определяется, в основном, объемами поступления атмосферных осадков и процессами испарения [11,12]. Определенную роль в водном режиме лимана играет склоновый и поверхностный сток,

хотя его объемы в результате антропогенной деятельности в бассейне лимана постоянно сокращаются. Основными источниками поступления пресной воды в северную оконечность лимана является водоток из РБК, в южную и центральную части – водотоки из системы Корсунцовских прудов, прудов Пересыпи и ручья на правом побережье центральной части лимана. При этом постоянно действующими водотоками в течение всего года являются водотоки из системы Корсунцовских прудов и прудов Пересыпи, поступающие в южную часть акватории Куяльницкого лимана. Характерной особенностью РБК являются длительные (до 70–80 % дней в году) периоды пересыхания ее нижнего течения даже в те годы, когда уровень хозяйственной деятельности в бассейне лимана был в несколько раз меньшим, чем в настоящее время [6]. В последнее десятилетие диапазон колебаний расхода вод РБК также отличается большой изменчивостью (0,008–1,16 м³/с) и сток реки в Куяльницкий лиман наблюдается только в зимне-весеннее время. Причем, поверхностный сток РБК, в основном, уходит в почву речной долины не доходя до лимана несколько километров. Прокладка трассы газопровода через долину Куяльницкого лимана замкнула его контур в северной части на расстоянии 28 км от Пересыпи. Некогда впадавшие в лиман на левом берегу реки Долдока и Кубанка практически полностью пересохли и движение воды по их руслу наблюдается только во время паводков и ливней.

Данные многолетних наблюдений свидетельствуют о существенных изменениях химического состава воды Куяльницкого лимана, выражающихся, главным образом, в увеличении ее минерализации, ухудшении состояния кислородного режима и снижении вследствие этого скорости окисления органических и химических веществ, поступающих в водоем, что приводит к возрастанию уровней токсического загрязнения водоема органическими и неорганическими соединениями (табл.1).

По критериям минерализации вода Куяльницкого лимана относится к классу соленых вод, категории ультрагалинных; воды водотоков (прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов и РБК) – к классу солоноватых вод, категории β – мезогалинных вод.

Водные массы всех изучавшихся объектов в бассейне Куяльницкого лимана имеют нейтральную и слабощелочную реакцию. Наблюдается слабовыраженный сезонный тренд pH в сторону более высоких значений, причем минимальные значения регистрируются в мае, максимальные – в августе - октябре. Увеличение pH в летне-осенний период свидетельствует об активизации процессов фотосинтеза.

Данные гидрохимических исследований (табл.1) поверхностных вод в бассейне Куяльницкого лимана свидетельствуют о высоком уровне их загрязнения азотом аммонийным, органическими соединениями и тяжелыми металлами. Анализ временной изменчивости гидрохимических показателей исследованных вод показал, что из всех проанализированных показателей за многолетний период наблюдений случаи (в % от общего числа измерений) с превышением предельно допустимых концентраций в воде Куяльницкого лимана зафиксированы для 14 параметров: сульфаты -100, фенолы -100, БПК₅ - 94,0, ХПК – 91,7, нефтепродукты – 84,8, формальдегид - 57,3, азот аммонийный – 83,8, ванадий – 97,0, кадмий – 93,3, свинец - 88,4, алюминий – 85,5, хром – 83,3, марганец –60,7, железо -12. В поверхностном русловом стоке из РБК и прудов за весь период наблюдений зафиксированы случаи превышения ПДК_к для 13 параметров (нефтепродукты, сульфаты, БПК₅, ХПК, формальдегид, азот аммонийный и металлы :V, Cd, Pb, Al, Cr, Mn, Fe). Причем, более чем в 90 % случаях превышение нормативов фиксировалось для нефтепродуктов и ванадия, более чем в 70 % случаях – для сульфатов, БПК₅, кадмия и более 50 % случаев – для алюминия.

Как следует из приведенных данных и табл. 1, на фоне высокой минерализации воды в лимане наблюдается повышенное по сравнению с пресными водотоками концентрирование тяжелых металлов.

Динамика показателей, среднееголетние значения которых превышают ПДК_в более чем в 5 раз, представлена на диаграммах рис.1-4.

Анализ временного хода среднегодовых значений гидрохимических показателей в водоемах бассейна Куяльницкого лимана позволяет отметить следующие особенности их динамики.

Самым значительным по величине и устойчивым во времени является загрязнение вод Куяльницкого лимана и его водотоков нефтепродуктами. Среднегодовые в период 2003-2011 гг. значения концентраций нефтепродуктов (рис.1) в стоках из прудов Пересыпи изменяются в интервале 7 - 20 ПДК_в, из системы Корсунцовских прудов – в интервале 10 - 40 ПДК_в, РБК – в интервале 9 - 35 ПДК_в.

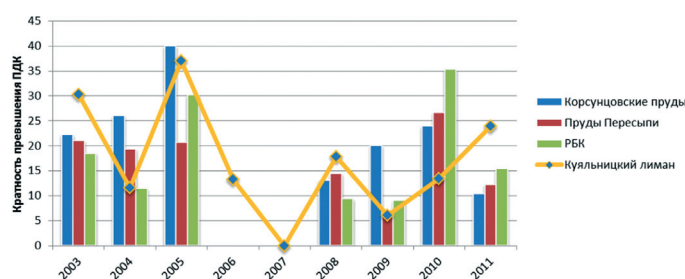


Рис. 1. Динамика изменения среднегодовых концентраций нефтепродуктов (гексановая вытяжка) в водоемах бассейна Куяльницкого лимана

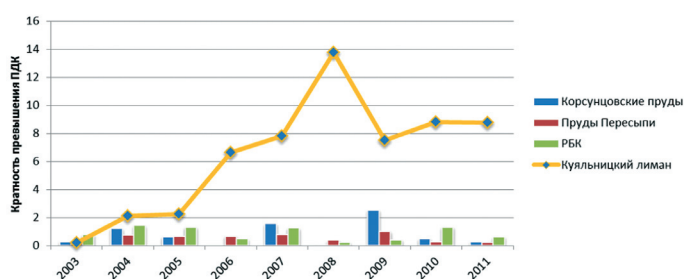


Рис. 2. Динамика изменения среднегодовых концентраций ионов аммония в водоемах бассейна Куяльницкого лимана

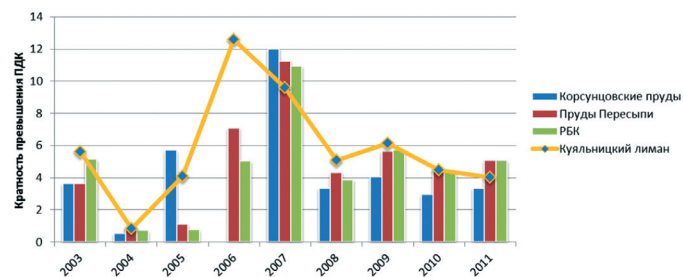


Рис. 3. Динамика изменения среднегодовых концентраций кадмия в водоемах бассейна Куяльницкого лимана

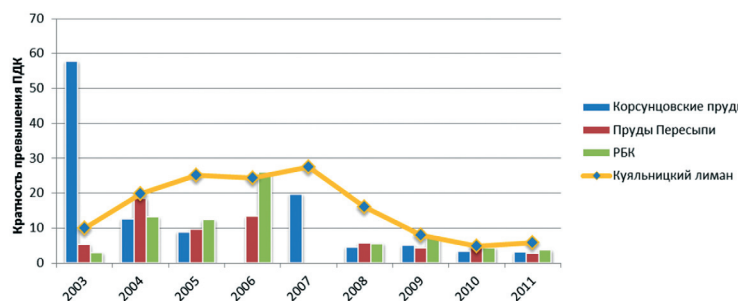


Рис. 4. Динамика изменения среднегодовых концентраций ванадия в водоемах бассейна Куяльницкого лимана



Рис.5. Ход кривых среднегодовой динамики объемов сбросов нефтепродуктов с русловым поверхностным стоком в лиман и динамики их среднегодовых концентраций в Куяльницком лимане в 2003-2011 гг.

Характер хода (рис. 1) среднегодовых концентраций нефтепродуктов в воде Куяльницкого лимана свидетельствует о том, что с 2005 г. наметилась тенденция к уменьшению их концентраций. Это связано, в первую очередь, с приостановлением деятельности Промывно-пропарочной станции «Одесса – Сортировочная» в 2002г. и ликвидацией технологических прудов, воды которых поступали в лиман с поверхностным стоком из системы прудов Пересыпи. Однако в последние годы опять фиксируется тенденция к повышению концентраций нефтепродуктов в лимане, несмотря на уменьшение объемов их поступлений с поверхностным стоком (рис.5). Аналогичная картина наблюдается и для азота аммонийного.

В годы малой водности (2007-2011 гг.) с увеличением минерализации воды в лимане (190-360 г/дм³) нарушается синхронность хода объемов поступления нефтепродуктов и азота аммонийного с ходом их концентраций в лимане. Это, вероятнее всего, связано с тем, что в условиях осолонения воды происходит угнетение деятельности микроорганизмов, в результате чего замедляются процессы биодеструкции белковых тел.

На протяжении всего исследуемого периода в воде Куяльницкого лимана регистрировалось превышение ПДК_в по азоту аммонийному в 78 % случаях, в поверхностном стоке из РБК и прудов Пересыпи – в 17,5 % случаях, стоке из Курсунцовских прудов – в 21,1 % случаев. Временная динамика изменения азота аммонийного (рис. 2) и широкая вариабельность его концентраций в поверхностных водах бассейна лимана связаны также с расположением локальных источников загрязнений, характером и режимом их работ. По данным многолетних наблюдений неоднократно регистрировался аварийный сброс канализационных вод КНС-10 в лиман со стоком из системы Курсунцовских прудов. Повышенные уровни

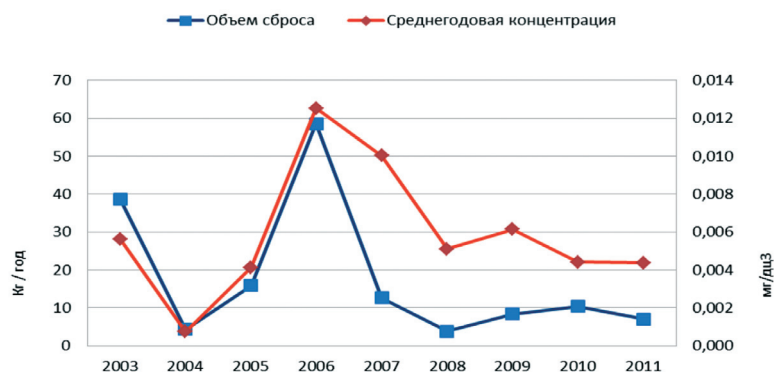


Рис. 6. Ход кривых среднегодовой динамики объемов сбросов соединений кадмия с русловым поверхностным стоком в лиман и динамики его среднегодовых концентраций в Куяльницком лимане в 2003-2011 гг.

Таблица 1

Химический состав поверхностных вод водосборного бассейна Куяльницкого лимана (по усредненным данным за 2003-2011 гг.)

Определяемый ингредиент	Куяльницкий лиман	Водоток из системы прудов Пересыпи	Водоток из системы Корсунцовских прудов	Водоток из реки Большой Куяльник	ГДКВ [13] мг/дм³
Взвешенные вещества, г/дм³	1,808	0,431	0,299	0,371	-
Хлориды, г/дм³	85,812	1,166	0,859	1,089	350
Сульфаты, г/дм³	4,687	0,605	1,497	1,289	500
Гидрокарбонаты, г/дм³	0,255	0,422	0,231	0,503	-
Кальций г/дм³	1,775	0,157	0,294	0,260	-
Магний г/дм³	7,661	0,102	0,177	0,279	-
Натрий г/дм³	33,571	0,664	0,924	0,720	200
Калий г/дм³	0,712	0,041	0,020	0,028	-
Минерализация (по сухому остатку) г/дм³	156,545	2,913	4,362	4,210	1000
Азот нитратный, мг/дм³	0,608	0,203	0,345	0,204	45 (NO ₃)
Азот нитритный, мг/дм³	0,025	0,020	0,028	0,019	3,0 (NO ₂)
Азот аммонийный, мг/дм³	10,972	1,054	1,651	2,818	2,0
Фосфор фосфатный, мг/дм³	0,137	0,406	0,042	0,162	3,5 (PO ₄ ³⁻)
Кремний, мг/дм³	1,559	2,821	0,747	2,088	10,0
ХПК, мг О/дм³	222,8	26,1	32,3	78,2	30,0
БПК ₅ , мг О/дм³	23,06	8,91	10,28	16,11	6,0
Растворенный кислород, мг/дм³	5,177	9,141	10,358	9,134	He < 4
Алюминий, мг/дм³	1,199	0,774	0,859	0,915	0,53
Марганец, мг/дм³	0,164	0,107	0,104	0,141	0,13
Железо, мг/дм³	0,336	0,196	0,140	0,122	0,30
Свинец, мг/дм³	0,053	0,023	0,025	0,030	0,03
Кадмий, мг/дм³	0,006	0,005	0,005	0,005	0,001
Медь, мг/дм³	0,046	0,024	0,020	0,023	1,03
Хром, мг/дм³	0,072	0,027	0,036	0,030	0,05
Ванадий, мг/дм³	1,577	0,806	1,445	0,972	0,1
Нефтепродукты, мг/дм³	5,273	5,330	6,315	5,313	0,3
Формальдегид, мг/дм³	0,133	0,116	0,159	0,069	0,05
Фенолы, мг/дм³	0,051	0,028	0,042	0,043	0,1*

*Для вод хлорированных ПДК составляет 0,001 мг/дм³

азота аммонийного фиксировались также в периоды весеннего половодья и ливневых дождей вследствие смыва азотных удобрений с сельхозугодий. Постоянными источниками загрязнения азотом аммонийным являются неочищенные хозяйственные стоки, поступающие по балкам и оврагам с близлежащих населенных пунктов, расположенных вдоль всей прибрежной части лимана.

Для бассейна Куяльницкого лимана характерен также высокий уровень металлического загрязнения поверхностных вод (табл.1, рис.4).

В формировании уровня загрязнения воды Куяльницкого лимана тяжелыми металлами ощутимую роль играет поверхностный сток из системы прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов и РБК, о чем свидетельствует синхронность хода изменений среднегодовых концентраций металлов в Куяльницком лимане с ходом их среднегодовых поступлений (рис.6).

Выводы

Проведенные исследования показали, что для вод поверхностного стока в бассейне Куяльницкого лимана критическими (превышающими ПДК_в) показателями их качества являются нефтепродукты и тяжелые металлы, в составе которых как по кратности превышений ПДК_в, так и повторяемости случаев превышения доминируют ванадий, кадмий и алюминий; для воды Куяльницкого лимана критическими показателями качества являются нефтепродукты, азот аммонийный и более широкий спектр тяжелых металлов: свинец, кадмий, хром, ванадий и алюминий.

На высокий уровень органического загрязнения воды лимана указывают и интегральные показатели - ХПК и БПК₅: их значения в водотоках изменяются в пределах 26,1 - 32,3 мг О/дм³ и 8,9 - 11,9 мг О/дм³, соответственно. Максимальные значения ХПК и БПК₅ фиксируются в лимане: 222,8 и 23,1 мг О/дм³, соответственно (по среднемноголетним за 2003-2011 гг. данным).

Об антропогенном влиянии на состав поверхностных вод в бассейне водосбора Куяльницкого лимана свидетельствуют:

- резкие колебания концентраций сульфатов;
- повсеместное присутствие азота аммонийного, органических веществ и тяжелых металлов (Al, V, Cd, Pb, Cr, Mn).

Хлориды могут служить свидетелем аридности климата, преобладания испарения над осадками, то есть не являться индикаторами загрязнения. Главным формирующим фактором химического состава вод выступает испарительное концентрирование с выпадением в осадок карбонатов и сульфатов кальция и накоплением натрия и магния.

Основным катионом выступает натрий, формируя в замкнутых водоемах хлоридные натриевые воды.

Литература

1. Адобовский В.В., Большаков В.Н., Миничева Г.Г. Лиманы Северо-Западного Причерноморья // Северо-западная часть Черного моря: Биология и экология / Под ред. Ю.П.Зайцева, Б.Г.Александрова, Г.Г. Миничевой. – Киев: Наук. Думка. – 2006. – С. 351–427.
2. Загоровский Н.А. Лиманы Северного Причерноморья на картах прошлых столетий // Вісник Одеської Комісії краєзнавства при УАН. – 1929. – №4-5. – С.37– 50.
3. Гопченко Є. Д., Гриб О.М. Оцінка складових водного балансу Куяльницького лиману та визначення причин сучасного обміління водойми/ Метеорологія і гідрологія, 2010. – Вип.51. – С. 200-215
4. Тимченко В.М. Эколого-гидрологические исследования водоемов северо-западного Причерноморья. – Киев: Наукова Думка, 1990. – 237 с.
5. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В., Бабинцев С.К., О.Д. Чурсина О.Д. Современное

- гидроэкологическое состояние Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье) // 36. наук. ст./ За загальн.ред. В. Небрата. – Одеса: «ИНВАЦ», 2009. – С. 216– 221.
6. Ресурсы поверхностных вод СССР. Украина и Молдавия. – Л.: Гидрометеиздат. – Т.6. - Вып.1. – 1965. – 444с.
 7. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 1993. – 264 с.
 8. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1973.-376 с.
 9. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред. Л. Г. Подуновой. — М., 1999. — 220 с.
 10. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 440 с.
 11. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В., Бабинцев С.К., Чурсина О.Д. Современное гидроэкологическое состояние Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье) // Матеріали міжн. наук.-практ. конф. – Одеса, 2009. – С.247– 249.
 12. Сизо А.В., Кирюшкина А.Н., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В. К вопросу о гидрологическом режиме и геоморфологии Куяльницкого лимана // 36. наук. ст./ За загальн.ред. В. Небрата - Одеса: «ИНВАЦ», 2011. – С. 288– 291.
 13. Санитарные правила и нормы. Охрана поверхностных вод от загрязнения: Сан ПиН № 4630 – 88.

Шихалеева Г.М., Эннан А.А., Шихалеев І.І., Чурсина О.Д.

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

ДИНАМІКА ЗМІН ГІДРОХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ СТАНУ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД БАСЕЙНУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

Наведено результати гіdroхімічного аналізу вод Куяльницького лиману та його основних водотоків за період 2003–2011 рр. Виконана класифікація складу водних мас водойм. Визначені специфічні рівні досліджуваних показників, їх взаємозв'язок та середньорічні коливання.

Ключові слова: гіdroхімічні показники, оцінка, поверхневі води, басейн, Куяльницький лиман, багаторічна динаміка

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

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

DYNAMICS OF CHANGES IN HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF KUYALNIK ESTUARY SURFACE WATERS

Summary

Below you will find results of hydrochemical analysis of Kuyalnik estuary surface waters and streams flowing into the southern and the northern tip of the estuary for years 2003–2011. Classification of surface waters composition was carried out. Identified specific levels of investigated parameters their interrelation and annual variations.

Key words: surface waters, Kuyalnik Estuary, hydrochemical characteristics, perennial dynamics.

ЗМІСТ

Д. І. Александрова, І. І. Леоненко, А. В. Єгорова, В. П. Антонович
Флуоресцентні сенсорні системи на основі комплексних
сполук лантанідів. Частина II. Визначення аніонів. 66

О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, М.С. Ушанли
Комплексонати германію (IV) з
2-гідроксіпропілен-1,3-діаминтетраоцтовою та
триетилентетрамінгексаоцтовою кислотами. 79

П. Ю. Андреев, І. П. Погорелова, М. В. Шипідченко
Окиснення 2-піколіну озonom у рідкій фазі 88

Т. О. Кіосе
Вплив катионів Li^+ , Na^+ , K^+ на каталітичну активність
композицій $\text{Pd(II)}-\text{Cu(II)}$ /базальтовий туф в реакції низькотемпера-
турного окиснення монооксиду вуглецю. 94

А. Ф. Тимчук
Сорбція аніонних поверхнево-активних речовин природними
полімерними сорбентами. 98

**Ю. В. Ішков, Б. М. Галкін, Г. М. Кириченко,
С. В. Водзінський, О. В. Мазепа, Є. С. Кисель**
Синтез водорозчинного 5,10,15,20-(N-метил-6-хінолініл)
бактеріохлорину 104

Інформація для авторів 108

СОДЕРЖАНИЕ

Д. И. Александрова, И. И. Леоненко, А. В. Егорова, В. П. Антонович Флуоресцентные сенсорные системы на основе комплексных соединений лантанидов. Часть II. Определение анионов.....	66
Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, М.С. Ушанлы Комплексонаты германия (IV) с 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетрауксусной и триэтилететрамингексауксусной кислотами.....	79
П. Ю. Андреев, И. П. Погорелова, М. В. Шипидченко Окисление 2-пиколина озоном в жидкой фазе.....	88
Т. А. Киосе Влияние катионов Li^+ , Na^+ , K^+ на каталитическую активность композиций Pd(II) Cu(II)/базальтовый туф в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода.....	94
А. Ф. Тымчук Сорбция анионных поверхностно-активных веществ природными полимерными сорбентами.....	98
Ю. В. Ишков, Б. Н. Галкин, А. М. Кириченко, С. В. Водзинский, О. В. Мазепа, Е. С. Кисель Синтез водорастворимого 5,10,15,20-(N-метил-6-хинолинил) бактериохлорина	104
Информация для авторов.....	108

УДК 543.426:546.65:541.49

Д. И. Александрова, И. И. Леоненко, А. В. Егорова, В. П. Антонович
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Одесса, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Украина

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ

Часть II. Определение анионов

Рассмотрены возможности применения флуоресцентных сенсорных систем на основе комплексов лантанидов с органическими лигандами, сенсibiliзирующими 4f-люминесценцию ионов европия (III) и тербия (III), для высокочувствительного определения различных анионов, включая компоненты некоторых лекарственных веществ.

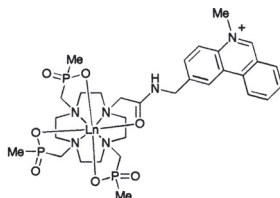
Ключевые слова: люминесценция, комплексные соединения, тербий (III), европий (III), определение анионов.

В данной статье, которая является продолжением нашей предыдущей работы [1], рассмотрены возможности использования комплексов лантанидов в качестве аналитических форм — основ соответствующих флуоресцентных сенсоров для люминесцентного определения неорганических и органических анионов.

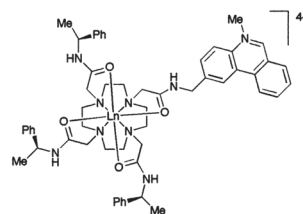
Определение анионов по тушению интенсивности люминесценции ионов лантанидов

Известно, что введение анионов в систему Ln(III) — лиганд-сенсibilизатор может приводить к тушению люм. иона лантанида, что используют для определения: Cl^- , Br^- , I^- [2–4], F^- [5–7]; фосфат-ионов [8]; анионов мочевой кислоты [9–11]; ацетат-, бикарбонат- и лактат-ионов [12].

Присутствие Cl^- , Br^- или I^- анионов в водных растворах комплексов $[\text{Eu}(\text{1})]^+$ и $[\text{Eu}(\text{2})]^{4+}$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 320 \text{ нм}$) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции фенантридина ($\lambda = 405 \text{ нм}$) и европия ($\lambda = 616 \text{ нм}$). Эффективность тушения галогенид-ионами наблюдается в следующем порядке $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ в соответствии со способностью аниона окисляться и с наибольшей вероятностью участвовать в передаче заряда от галогенида к хромофору [2].



$[\text{Eu}(\text{1})]^+$



$[\text{Eu}(\text{2})]^{4+}$

Рассмотренное снижение люминесценции в присутствии хлорид-ионов не зависит от pH среды (в диапазоне 1.5–9.0), а также от присутствия фосфатов, цитратов, лактатов или бикарбонатов, что использовано при разработке сенсорной системы для определения Cl^- в природных водах. Подобный эффект тушения люминесценции также наблюдался при добавлении Br^- и I^- . Труднообъясним тот факт, что люминесценция комплексов тербия (III) с этими же лигандами $[\text{Tb}(\text{I})]^+$ и $[\text{Tb}(\text{II})]^{4+}$ в присутствии хлорид-ионов уменьшается незначительно [3, 4].

В работе [5] изучено влияние анионов на передачу энергии между ионами лантанидов в водных растворах и установлено увеличение константы передачи энергии в присутствии фторид-ионов на три порядка, что объяснено формированием нестабильных биядерных мостиковых комплексов (донор энергии возбуждения – фторид-анион – акцептор), приводящих к увеличению времени столкновения между донором и акцептором и повышению вероятности передачи энергии. Эффект тушения $I_{\text{люм}}$ ионов тербия применен для определения фторид-ионов в воде с использованием системы: $\text{Tb}(\text{III})$ (донор)-ацетилацетон- F^- - $\text{Nd}(\text{III})$ (акцептор).

Для определения фторид-ионов [6] предложен комплекс $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{TMFO})_3$ (TMFO – три-(4-метоксифенил)фосфиноксид), большое время жизни которого ($\tau = 1.8$ мс, $\lambda_{\text{люм}} = 616$ нм) делает возможным использование разрешённой во времени люминесценции. При добавлении F^- к раствору $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{TMFO})_3$ наблюдается значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ TMFO ($\lambda_{\text{люм}} = 297$ нм) и тушение $I_{\text{люм}}$ $\text{Eu}(\text{III})$ ($\lambda_{\text{люм}} = 617$ нм). Данный эффект объясняется вытеснением молекул лиганда (TMFO) из комплекса фторид-ионами, что приводит к уменьшению энергии, передаваемой TMFO ионам $\text{Eu}(\text{III})$.

Люминесцентный зонд на основе комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ – тетрациклин = 1:1 предложен для определения фосфат-ионов, основанного на тушении $I_{\text{люм}}$ ионов $\text{Eu}(\text{III})$ ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 616$ нм, pH 7.0) [8].

Мочевая кислота – гетероциклический уреид мочевины (2,6,8-триоксипурин) у человека является конечным продуктом пуринового обмена. Тушение интенсивности люминесценции смеси комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с одним лигандом – производным тетраазатрифенилена [9–11] использовано для определения концентрации урат-ионов в водных растворах при физиологическом значении pH. Соотношение интенсивностей люминесценции ионов $\text{Tb}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ при 546 нм и 616 нм, соответственно, пропорционально содержанию урат-ионов.

Для определения ацетат-, бикарбонат- и лактат-ионов предложен сенсор на основе тройного комплексного соединения $\text{Eu}(\text{III})$ -циклен- β -дикетон. Указанные анионы вытесняют β -дикетон из тройного комплекса, что приводит к тушению интенсивности люминесценции ионов $\text{Eu}(\text{III})$ [12].

Определение анионов по усилению интенсивности люминесценции ионов лантанидов

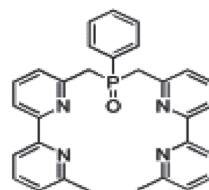
Усиление $I_{\text{люм}}$ в некоторых случаях связано с образованием разнолигандных комплексов, в которых анион и органический лиганд – сенситизатор входят во внутреннюю координационную сферу центрального иона лантанида. В случае полидентатных лигандов (например, порфиринов, краун-эфиров), которые образуют комплексы с ионами лантанидов преимущественно за счет донорно-акцепторных связей, заряд центрального иона требует наличия анионов – экстра-лигандов.

Для некоторых хелатов лантанидов, когда заряд центрального иона компенсирован не полностью, возможно образование ионного ассоциата между комплексным катионом и

неорганическим (органическим) анионом. В тех случаях, когда Ln(III) образует с анионом более устойчивые комплексы, чем с лигандом-сенситизатором, происходит разрушение люминесцирующего комплекса и, как правило, уменьшение интенсивности люминесценции. Известна высокая устойчивость фторидных и фосфатных комплексов лантанидов. Поэтому системы Ln(III)–органический лиганд-сенситизатор, в которых в присутствии фторид- и фосфат-ионов наблюдается не уменьшение, а увеличение 4f-люминесценции, интересны не только в практическом плане, но и в теоретическом отношении.

Увеличение СЛ ионов Ln(III) наблюдается при введении различных анионов: нитрат- [13–19], хлорид- [16, 20], фторид- [21, 22], ацетат- [16], карбонат- и гидрокарбонат-ионов [2, 23–26], ароматических карбоновых кислот [27–29], лактат- [30, 31, 32], салицилат- [30], пиколинат- [33], цитрат- [32, 34–39], малат- [40–42], тиоционат- [43, 44], фосфат-ионов [22, 45–47], HO_2^- [48–50].

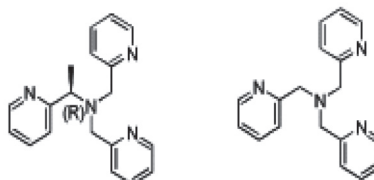
Группа P=O и два бипиридиновых фрагмента бис-бипиридин-фенилфосфин оксида ($\text{PhP(O)}-(\text{bipy})_2$) (3) образуют относительно устойчивые комплексы с катионами Eu(III) и Tb(III).



3

Бипиридиновый фрагмент выступает так называемой “антенной”, способной к высокоэффективной передаче энергии возбуждения иону лантанида. При добавлении нитрат-ионов ($(3 \cdot 10^{-5} - 1.5 \cdot 10^{-4})$ моль/л) обнаружено значительное увеличение интенсивности люминесценции комплексов $[\text{Eu} (3)]^{3+}$ и $[\text{Tb} (3)]^{3+}$. В случае хлорид-, фторид- и ацетат-ионов увеличение $I_{\text{люм}}$ незначительно. Повышение $I_{\text{люм}}$ вызвано, очевидно, замещением молекул растворителя первой координационной сферы Ln(III) указанными анионами. Добавление избытка бидентатного нитрат-иона приводит к тушению $I_{\text{люм}}$ за счет исключения из координации бипиридиновых фрагментов [13–15].

Изучены спектры люминесценции в ацетонитриле комплексов Eu(III) и Tb(III) с лигандами 4 и 5 (4 – хиральный алкилзамещенный трис(2-пиридилметил)амин; 5 – ахиральный трис(2-пиридилметил)амин) в присутствии анионов: I^- , Br^- , Cl^- , F^- , ClO_4^- , NO_3^- , SCN^- , CH_3CO_2^- , HSO_4^- и H_2PO_4^- . Для комплекса $[\text{Eu} (4)]^{3+}$ наибольшее усиление $I_{\text{люм}}$ (с максимумом при 618 нм) наблюдается при добавлении NO_3^- (в 5 раз). В присутствии Cl^- и CH_3CO_2^- это повышение было незначительным, а при введении остальных вышеперечисленных анионов никаких изменений не наблюдалось.



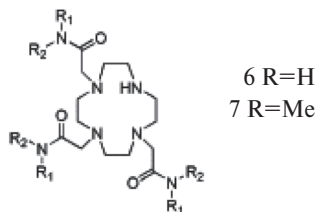
4, 5

Комплекс $[\text{Tb} (4)]^{3+}$ проявляет наиболее значительное усиление интенсивности люминесценции (в 5.4 раза) при 548 нм в присутствии Cl^- . Для NO_3^- , CH_3CO_2^- этот эффект был умеренным, тогда как I^- и F^- оказывают тушащее действие. При изучении комплексов $[\text{Eu} (5)]^{3+}$ и $[\text{Tb} (5)]^{3+}$ также была обнаружена подобная селективность, но уже с более

низкой чувствительностью [16]. Для объяснения перечисленных неожиданных эффектов необходимы специальные спектрально-люминесцентные исследования. Можно лишь предположить тушащее влияние “тяжелого” атома (I^-) и разрушение комплексов $Eu(III)$ и $Tb(III)$ с лигандами (4) и (5) фторид-ионами.

Показана возможность использования флуоресцентного зонда – координационно ненасыщенного комплекса $Eu(III)$ с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой для детектирования фторид- и фосфат-ионов [22]. Установлено, что при добавлении этих анионов наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ зонда и увеличение времени жизни возбуждённого состояния иона европия (для F^- от 0.22 мс до 0.27 мс и для фосфат-аниона до 0.40 мс).

В случае применения комплексов $[Eu(6)]^{3+} \times 2H_2O$, $[Tb(6)]^{3+} \times 2H_2O$, $[Eu(7)]^{3+} \times 2H_2O$ и $[Tb(7)]^{3+} \times 2H_2O$ (6 и 7 – производные 1,4,7,10-тетраазациклододекана) наблюдается обратимое замещение анионами двух молекул воды, координированных $Ln(III)$. Этот эффект использован для изучения влияния анионов на указанные системы. В присутствии фторид-, ацетат- и сульфат-ионов наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ комплекса $[Tb(6)]^{3+}$.



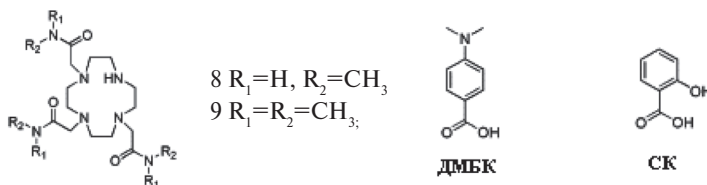
Подобные эффекты усиления $I_{\text{люм}}$ и увеличения времени жизни возбужденных состояний ионов $Ln(III)$ в комплексах с 6 и 7 проявляют гидрокарбонат- (pH 6.5), карбонат- (pH 11.0), цитрат-, малонат- и лактат-анионы. Однако введение в растворы этих комплексов I^- , Br^- , Cl^- и NO_3^- (pH 5.5–6.5) не вызывало существенных изменений их люминесцентных характеристик [2, 23, 24]. С помощью комплексов $[Eu(6)]^{3+} \times 2H_2O$, $[Eu(7)]^{3+} \times 2H_2O$ показана возможность идентификации некоторых анионов, основанная на специфических изменениях в спектрах люминесценции $Eu(III)$, для которого переход $^5D_0 - ^7F_2$ ($\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм) чувствителен к координационному окружению. Установлено, что для комплексов европия (III) с лигандами 6 и 7 соотношение интенсивностей люминесценции полос переходов с $\Delta J=2$ к $\Delta J=1$ различен для разных анионов и составляет 4:1 для HSO_4^- , 4:3 для F^- и 2:1 для $H_2PO_4^-$. Это позволяет не только чувствительно, но и селективно определять перечисленные анионы в водных средах и биологических жидкостях.

Для селективного определения гидрокарбонат-иона при $\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм предложен новый комплекс европия с макроциклическим лигандом, модифицированным акридоновым хромофором [25].

Полимер на основе комплексного соединения тербия (III) с муциновой кислотой $\{[Tb(\text{муцитат})_{1.5}(H_2O)_2] \times 5H_2O\}_n$ предложен в качестве твердого люминесцентного сенсора для обратимого селективного определения анионов. Увеличение $I_{\text{люм}}$ ионов $Tb(III)$ наблюдается в присутствии I^- , Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , CO_3^{2-} . Наибольшее увеличение $I_{\text{люм}}$ вызвано введением карбонат-иона. Авторы предполагают, что увеличение $I_{\text{люм}}$ происходит вследствие заполнения каналов полимера анионами, которые уменьшают вибрационные движения каналов за счёт образования межмолекулярных водородных связей между О Н-группами муциновой кислоты и анионами [26].

Для чувствительного детектирования N,N-диметиламинобензойной (ДМБК) и салициловой (СК) кислот в водных растворах (pH 7.4) использованы комплексы $[Tb(8)]^{3+}$ и $[Tb$

(9)³⁺. ДМБК- и СК- образуют тройные комплексы с [Tb (9)]⁺, замещая две молекулы воды, координированные Tb(III), что приводит к резкому (в 680 раз) увеличению $I_{\text{люм}}$ [27–29].



Комплекс тербия с производным циклена, содержащим макроциклический фрагмент аза-15-краун-5, использован для определения биоактивных лактат- и салицилат-анионов, в присутствии которых происходит образование разнолигандных комплексов, что приводит к значительному увеличению времени жизни и интенсивности люминесценции [30].

В работе [31] с помощью рентгеноструктурного анализа подтверждено образование аддукта [Yb (6)]³⁺: лактат-анион = 1:1, а также бидентатное присоединение лактат-аниона по карбоксильной и гидроксильной группам.

Для определения некоторых анионов в качестве органических лигандов-сенситизаторов используют 1,10-диаза-4,7,13,16-тетраоксациклооктадекан-N,N'-диуксусную кислоту (H₂(dacda)) и 1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-уксусную кислоту (H₂(masma)) [33]. Комплексы [Eu (dacda)]⁺, [Tb (dacda)]⁺ и [Eu (masma)]²⁺ образуют РЛК с ароматическими карбоксилатами в водных растворах (рН 7.5). При добавлении пиколинат-аниона к растворам комплексов наблюдали увеличение интенсивности люминесценции в 250 и 170 раз для [Eu (dacda)]⁺ и [Tb (dacda)]⁺, соответственно. Однако, введение фталат-аниона не вызывает заметных изменений люминесценции этих комплексов. В случае комплекса [Eu (masma)]²⁺ наблюдали увеличение интенсивности люминесценции при добавлении пиколината (в 120 раз), изофталата (в 40 раз), фталата (в 20 раз) и бензоата (в 10 раз). Эти изменения объяснены входжением в структуру комплексов [Eu (dacda)]⁺, [Tb (dacda)]⁺ или [Eu (masma)]²⁺ ароматических карбоксилатов путём замещения молекул воды во внутренней координационной сфере центрального иона лантанида. Координированный карбоксилат выступает в качестве фотоантенны, которая увеличивает перенос энергии возбуждения на ион лантанида.

В присутствии цитрат-ионов установлено значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ ионов европия в комплексе Eu(III) – ОхТС (ОхТС – окситетрациклин) [34]. Данный комплекс был использован в качестве аналитической формы для определения цитратов в фармацевтических препаратах “Цитрамон”, “Алька-Зельцер”. Определение цитрат-ионов проводят в интервале (2.3·10⁻⁶ – 4.0·10⁻⁵) моль/л [34].

Для определения цитрат-ионов предложен сенсор на основе комплекса европия (III) с дикарбокситерпиридином [35]. В присутствии цитрат-ионов наблюдается сдвиг длины волны эмиссии на 5 нм, а также увеличение $I_{\text{люм}}$ комплекса и времени жизни возбужденного состояния ионов Eu(III). Введение моно- или дикарбоновых кислот сульфат-, нитрат-, хлорид-, ацетат- или карбонат-анионов не оказывает значительного влияния на люминесцентные свойства этого комплекса.

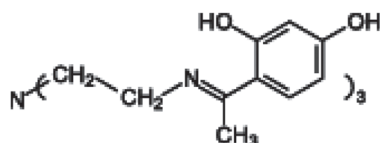
В работах [36, 40] рассмотрено определение цитрат- и малат-ионов при помощи разрешённой во времени флуоресценции. В качестве флуоресцентного зонда используют комплекс европия с тетрациклином (Eu(III) – ТС). Установлено образование тройных комплексов с соотношением компонентов Eu(III):ТС:Cit = 1:1:2. При этом наблюдается увеличения квантового выхода люминесценции и времени жизни возбуждённого состояния Eu(III). Метод [40] основан на значительном различии $I_{\text{люм}}$ тройных комплексов Eu – ТС

— L(D)-малатов. В случае L-малатов наблюдается более значительное увеличение $I_{\text{люм}}$ зонда — в 5 раз.

Для определения цитрат- [37], малат- [41] и фосфат-ионов [45] предложены новые сенсоры, фоточувствительным элементом которых выступают комплексные соединения Eu(III) с цикленами, содержащими пиридитиоксантоновый фрагмент (ПТК). Спектры люминесценции водных растворов комплекса ([Eu(III)-циклен-ПТК]³⁺), записанные в процессе его титрования цитрат- и малат-ионами (pH 7.4, $\lambda_{\text{возб}}$ 384 нм), показали, что при увеличении концентрации цитрат-ионов ((8–1170) мкмоль/л) и малат-ионов ((0–20) мкмоль/л) наблюдаются значительные изменения в отношении интенсивностей полос люминесценции при 616 нм и 579 нм (от 3.4 до 22 и от 3.0 до 15.0, соответственно). Увеличение концентрации лактатов, ацетатов, гидрокарбонатов также приводит к увеличению $I_{\text{люм}}$. Однако для каждого из этих анионов изменение в $I_{\text{люм}}$ не оказало существенного влияния на отношение интенсивностей полос при 616 нм и 579 нм, которое в каждом случае оставалось равным приблизительно 3.5.

Увеличение $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) с цикленом, модифицированным диарил-мочевинной, наблюдается в присутствии фосфат-ионов [46].

При введении фосфат-ионов в раствор комплексного соединения европия (III) с лигандом 10 наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ ионов Eu(III) в 126 раз. Значение $I_{\text{люм}}$ максимально при концентрации фосфат-ионов 0.56 ммоль/л (80% ДМСО, pH = 6.2). Однако при дальнейшем увеличении концентрации PO_4^{3-} (0.87 ммоль/л) $I_{\text{люм}}$ уменьшается [47].



10

Незначительное увеличение $I_{\text{люм}}$ (приблизительно на 30%) комплекса Eu(III) с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой наблюдается в присутствии PO_4^{3-} (pH=6.5; HEPES буферный раствор) [22].

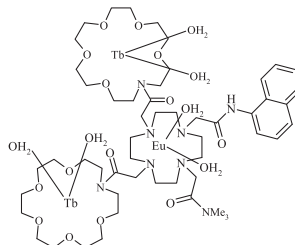
Пероксид водорода в широком интервале концентраций используют в пищевой и фармацевтической промышленности, в частности, для дезинфекции воды и оборудования [51]. Перспективны в плане высокочувствительного определения H_2O_2 в воде люминесцентные методики с использованием в качестве аналитических форм разнолигандных комплексных соединений европия (III) с тетрациклином [48, 49], окситетрациклином [50] и пероксидом водорода. Комплекс Eu(III) — Т С также используют для определения карбамида пероксида — комплекса мочевины с H_2O_2 , широко используемого в качестве антисептического средства [52].

В случае криптатов лантанидов: $[\text{Ln} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ [53] и $[\text{Eu} \subset 2.2.1]^{3+}$ [54], где 2.2.1—4,7,13,16,21-пентаокса-1,10-диазабицикло[8.8.5]трикозан — наблюдаются значительные изменения спектров люминесценции в результате вытеснения молекул воды и растворителей из внутренней сферы комплекса фторид-ионами. Для комплексов Eu(III) наблюдается увеличение, а для комплексов Tb(III) — уменьшение интенсивности люминесценции в широком интервале концентраций F[–] (10^{-6} — 10^{-1}) моль/л. Найти объяснения таким необычно разным свойствам комплексов Tb(III) и Eu(III) с одним и тем же лигандом достаточно трудно, а явление, описанное в работе [53], требует дополнительных исследований. Можно предположить, что эти различия связаны не с химическими, а со спектроскопическими свойствами ионов Eu(III) и Tb(III).

Показана возможность высокочувствительного определения фторид-ионов с использованием тройного комплекса трис(1-фенил-триметил-4-5-пиразолон)

– пиразино [2,3-f]- (1,10-фенантролин-2,3-дикарбонитрила) тербия – Tb(ФМПП)3(ФКН) [55]. Установлено, что квантовый выход люминесценции тройного комплекса Tb(ФМПП)3(ФКН) ниже, чем двойного Tb(ФМПП)3. Это объяснено тем, что триплетный уровень ФКН (20920 см^{-1}) выше излучательного уровня иона тербия (20500 см^{-1}) и ниже триплетного уровня ФМПП (23000 см^{-1}). При образовании разнолигандного комплекса возможен обратный перенос энергии с Tb(III) на ФКН. При добавлении малых количеств фторид-ионов происходит вытеснение ФКН, что приводит к увеличению $I_{\text{люм}}$ тербиевого комплекса. Дальнейшее увеличение концентрации F[–] приводит к вытеснению ФМПП и уменьшению $I_{\text{люм}}$. Этот зонд проявляет значительную селективность к фторид-ионам.

Разнометалльный макроциклический комплекс, в состав которого входят ионы Tb(III) и Eu(III), предложен для детектирования различных анионов. При введении малат-ионов к данному комплексу наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ Eu(III) и тушение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) [56].



Новое направление в создании селективных люминесцентных анионных сенсоров связано с использованием стереоконтролируемых лигандов и их комплексов с ионами лантанидов [57].

Представляет интерес изучение возможности определения ряда лекарственных препаратов, применяемых в форме солей органических кислот и оснований, катионы которых не взаимодействуют с Ln(III), но анионы этих солей усиливают или тушат люминесценцию комплексов Ln(III) с органическими лигандами – сенсбилизаторами. На основе аналитических форм – разнолигандных комплексных соединений европия (III) и тербия (III) с производными фторсодержащих амидов оксохинолинкарбоновой кислоты и тетрациклинами разработаны методики люминесцентного определения лекарственных препаратов – цитратов бутамирата, аргинина, силденафила, окселадина, мосаприда, кломифена и тамоксифена; тартратов платифиллина и буторфанола; малата цитруллина; фторида натрия; фосфата кодеина и дина-триевой соли фосфата дексаметазона, а также алендроната натрия и этидроната в различных лекарственных формах [58–65].

Данные по определению анионов и органических соединений с использованием сенсбилизированной люминесценции ионов Ln(III) систематизированы в таблице.

Выводы

Анализ многочисленных публикаций последних лет, посвященных биоаналитическим аспектам применения комплексных соединений лантанидов, позволяет констатировать повышенный интерес к новым возможностям этих аналитических форм. В случае неорганических и органических анионов, катионов обнаружены эффекты их влияния на сенсбилизированную люминесценцию комплексов лантанидов с органическими лигандами различных классов.

Рассмотренные явления усиления или тушения эмиссии лантанидных люминесцентных зондов различными аналитами открывают новые возможности высокочувствительного определения соединений, не способных самостоятельно сенсбилизировать 4f-люминесценцию.

Определение анионов по изменению сенсibilизированной люминесценции ионов Ln(III)

Анионы	Ln – L	Условия эксперимента	Концентрационный интервал	Предел обнаружения	Литература
I ⁻	2	3	4	5	6
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Tb / Eu – производное фенантридина	pH=1.5–9; водный раствор	(0–250) ммоль/л	-	[2]
F ⁻	Eu(NO ₃) ₃ ·(TMFO) ₃	pH=6.0–7.0; CH ₃ CN	(2–36) мкмоль/л	-	[6]
F ⁻	[Eu bpu, bpu, bpu] ³⁺	pH=7.5; фосфатный буферный раствор	(10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹) моль/л	-	[53]
F ⁻	[Eu 2.2.1] ³⁺	pH=6.5; 0.5 M водный раствор KCl	-	-	[54]
F ⁻	Tb(ФМПП) ₃ (ФКН)	Ацетонитрильный раствор	-	1×10 ⁻⁸ моль/л	[55]
PO ₄ ³⁻	Eu – тетрааклин	pH=7; MOFS-буферный раствор	(5.0×10 ⁻⁶ –7.5×10 ⁻⁴) моль/л	3 мкмоль/л	[8]
NO ₃ ⁻ (Cl ⁻ , F ⁻ , CH ₃ COO ⁻)	[Eu(PhP(O)(bpy) ₂) ₂] ³⁺	Ацетонитрильный раствор; Ln:Eu=1:1	(3×10 ⁻⁵ – 1.5×10 ⁻⁴) моль/л	-	[13–15]
Cl ⁻ , F ⁻	Eu(III) – трис(β-дикетон)	Ацетонитрильный раствор	-	-	[20, 21]
F ⁻ , PO ₄ ³⁻	Eu – 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота	pH=7.5; HEPES-буферный раствор	(1×10 ⁻⁵ – 1×10 ⁻³) моль/л	-	[22]
HCO ₃ ⁻ (малонат-, лактат-, цитрат- ионы)	Eu (Tb) – 1,4,7,10-тетраазациклодекан	pH=5.5–6.5; водный раствор	(1–25) ммоль/л	-	[2, 23, 24]

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
$\text{CO}_3^{2-} (\text{CN}^-, \text{I}^-)$	$\{\text{Tb}(\text{мушгит})_{1,5}(\text{H}_2\text{O}_2)\times 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	pH=7.0; НЕРЕС-буферный раствор	-	-	[26]
цитрат-ионы	Eu – окситетрааклин	pH=7.2; уротропиновый буферный раствор	(0.5–10.0) мкг/мл	0.2 мкг/мл	[34]
цитрат-ионы	Eu – дикарбокситерпиридин	pH=6.5; MOPS-буферный раствор	(10–100) мкмоль/л	-	[35]
цитрат-ионы	Eu – тетрааклин	pH=8.0; НЕРЕС-буферный раствор	$(1.6 \times 10^{-7} - 5.6 \times 10^{-5})$ моль/л	6.0×10^{-8} моль/л	[36]
цитрат-ионы	Eu – 1,4,7,10 – тетраазациклодекан, содержащий пири-дотиоксантоновый фрагмент	pH=7.4	(8–1170) мкмоль/л	-	[37]
малат-ионы	Eu – тетрааклин	pH=8.0; НЕРЕС-буферный раствор	$(7 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-4})$ моль/л	-	[40]
малат-ионы	Eu – 1,4,7,10 – тетраазациклодекан, содержащий пири-дотиоксантоновый фрагмент	pH=7.4	(0–20) мкмоль/л	-	[41]
фосфат-ионы	Eu – 1,4,7,10 – тетраазациклодекан (пири-доксантоновый фрагмент)	pH=7.4; MOPS-буферный раствор	-	-	[45]
фосфат-ионы	Tb – циклен, модифицированный диарил - мочевиной	Ацетонитрильный раствор	(0–57.3) мкмоль/л	-	[46]
NO_2^-	Eu – тетрааклин	pH=6.9; MOPS-буферный раствор	$(2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-9})$ моль/л	1.0×10^{-6} моль/л	[48, 49]
NO_2^-	Eu – окситетрааклин	pH=7.4; уротропиновый буферный раствор	(0.03–0.34) мкг/мл	0.017 мкг/л	[50]

Литература

1. Александрова Д.И., Леоненко И.И., Егорова А.В., Антонович В.П. Флуоресцентные сенсорные системы на основе комплексных соединений лантанидов. Часть I. Некоторые вопросы теории, определение катионов // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т.16, № 13. – С. 14-24.
2. Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO_2 and selected anions // Coord. Chem. Rev. – 2000. – Vol. 205. – P. 109–130.
3. Parker D., Senanayake K., Williams J. Luminescent chemosensors for pH, halide and hydroxide ions based on kinetically stable, macrocyclic europium-phenanthridinium conjugates // Chem. Commun. – 1997. – P. 1777–1778.
4. Parker D., Kanthi Senanayake P., Gareth Williams J.A. Luminescent sensors for pH, pO_2 , halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitizer in macrocyclic europium and terbium complexes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 1998. – Vol. 10. – P. 2129–2140.
5. Sveshnikova E.B., Dudar' S.S. and Ermolaev V.L. Energy Transfer between Ln(III) Ions in Aqueous Solutions Upon Formation of Labile Binuclear Fluoride and Nitrate Complexes of These Ions // Optics and Spectroscopy. – 2000. – Vol. 88, № 6. – P. 875–882.
6. Shi M., Li X.H., Li F.Y., Zhang D.Q., Dai B.B., Yi T., Huang Ch. H. Time-resolved Luminescence-based Chemosensor for Fluoride Anion // Chinese Chem. Let. – 2006. – Vol. 17, № 1. – P. 69–72.
7. Wang Q.M., Tamiaki H.J. Highly efficient and selective turn-off quenching of ligand-sensitized luminescence from europium imidazo[4,5-f]-1,10-phenanth complex by fluoride // Photochem. Photobiol. A: Chemistry – 2009. – Vol. 206. – P. 124–128.
8. Duerkop A., Turel M., Lobnik A., Wolfbeis O.S. Microtiter plate assay for phosphate using a europium-tetracycline complex as a sensitive luminescent probe // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 555. – P. 292–298.
9. Poole R.A., Kiehl F., Richardson S.L., Stenson P.A. and Parker D. A ratiometric and non-enzymatic luminescence assay for uric acid: differential quenching of lanthanide excited states by anti-oxidants // Chem. Commun. – 2006. – P. 4084–4086.
10. Kiehl F., Montgomery C.P., New E.J., Parker D., Poole R.A., Richardson S. L. and Stenson P.A. A mechanistic study of the dynamic quenching of the excited state of europium(III) and terbium(III) macrocyclic complexes by charge- or electron transfer // Org. Biomol. Chem. – 2007. – Vol. 5. – P. 2975–2982.
11. Poole R.A., Montgomery C.P., New E.J., Congreve A., Parker D. and Botta M. Identification of emissive lanthanide complexes suitable for cellular imaging that resist quenching by endogenous anti-oxidants // Org. Biomol. Chem. – 2007. – Vol. 5. – P. 2055–2062.
12. Leonard J.P., Santos M.G., Plush S.E., Cabe T. M. and Gunnlaugsson T. pH driven self-assembly of a ternary lanthanide luminescence complex: the sensing of anions using a β -diketonate-Eu(III) displacement assay // Chem. Commun. – 2007. – P. 129–131.
13. Montalti M., Prodi L., Zacheroni N., Charbonniere L., Douce L., Ziessel R.A. Luminescent anion sensor based on a europium hybrid complex // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 12694–12695.
14. Charbonniere L.J., Ziessel R., Montalti M., Prodi L., Zacheroni N., Boehme C., Wipff G. Luminescent lanthanide complexes of a bis-bipyridine phosphine oxide ligand as tools for anion detection // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 7779–7788.
15. Ziessel R., Charbonniere L.J. Lanthanide probes for luminescence microscopy and anion sensing // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 374. – P. 283–288.
16. Yamada T., Shinoda S., Tsukube H. Anion sensing with luminescent lanthanide complexes of tris(2-pyridylmethyl)amines: pronounced effects of lanthanide center and ligand chirality on anion selectivity and sensitivity // Chem. Commun. – 2002. – P. 1218–1219.
17. Tsukube H., Kataoka Yu., Miyake H., Shinoda S. Anion Sensing Functions of Luminescent Lanthanide Complexes with Tripodal Ligands // Nippon Kagakai Koen Yokoshu. – 2004. – Vol. 84, № 2. – P. 941–944.
18. Masaki M.E., Paul D., Nakamura R., Kataoka Yu., Shinoda S., Tsukube H. Chiral tripode approach toward multiple anion sensing with lanthanide complexes // Tetrahedron. – 2009. – Vol. 65. – P. 2525–2530.
19. Kataoka Yu., Paul D., Miyake H., Yaita T., Miyoshi E., Mori H., Tsukamoto S., Tatewaki H., Shinoda S., Tsukube H. Experimental and Theoretical Approaches Toward Anion-Responsive Tripod-Lanthanide Complexes: Mixed-Donor Ligand Effects on Lanthanide Complexation and Luminescence Sensing Profiles // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14. – P. 5258–5266.
20. Mahajan R. K., Kaur I., Kaur R., Uchida S., Onimaru A., Shinoda S., Tsukube H. Anion receptor functions of lanthanide tris(β -diketonate) complexes: Naked eye detection and ion-selective electrode determination of Cl^- anion. // Chem. Commun. – 2003. – P.2238–2239.
21. Tsukube H., Onimaru A. and Shinoda S. Anion Sensing with Luminescent Tris(β -diketonato)europium(III) Complexes and Naked-Eye Detection of Fluoride Anion // Bull. Chem. Soc. Japan. – 2006. – Vol. 79, № 5. – P. 725–730.

22. Coates J., Gay E., Sammes P.G. Anion effects on the luminescence of europium complexes // *Dyes Pigments*. – 1997. – Vol. 34, № 3. – P. 195–205.
23. Bruce J.I., Dickins R.S., Govenlock L.J., Gunnlaugsson T., Lopinski S., Lowe M.P., Parker D., Peacock R.D., Perry J.J.B., Aime S., Botta M. The selectivity of reversible oxy-anion binding in aqueous solution at a chiral europium and terbium center: signaling of carbonate chelation by changes in the form and circular polarization of luminescence emission // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – P. 9674–9684.
24. Dickins R.S., Gunnlaugsson T., Parker D., Peacock R.D. Reversible anion binding in aqueous solution at a cationic heptacoordinate lanthanide centre: selective bicarbonate sensing by time-delayed luminescence // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 1643–1644.
25. Bretonniere Y., Cann M.J., Parker D. and Slater R. Design, synthesis and evaluation of ratiometric probes for hydrogencarbonate based on europium emission // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – Vol. 2. – P. 1624–1632.
26. Wong K.-L., Yang Y.-Y., Law G.-L. and Wong W.-T. A Highly Porous Luminescent Terbium–Organic Framework for Reversible Anion Sensing // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 1051–1054.
27. Gunnlaugsson T., Harte A.J., Leonard J.P., Nieuwenhuyzen M. Delayed lanthanide luminescence sensing of aromatic carboxylates using heptadentate triamide Tb(III) cyclen complexes: the recognition of salicylic acid in water // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2134–2135.
28. Gunnlaugsson T., Harte A.J., Leonard J.P., Nieuwenhuyzen M. The formation of luminescent supramolecular ternary complexes in water: delayed luminescence sensing of aromatic carboxylates using coordinated unsaturated cationic heptadentate lanthanide ion complexes // *Supramol. Chem.* – 2003. – Vol. 15. – P. 505–519.
29. Harte A.J., Jensen P., Plush S.E., Kruger P.E., Gunnlaugsson T. A Dinuclear Lanthanide Complex for the Recognition of Bis(carboxylates): Formation of Terbium(III) Luminescent Self-Assembly Ternary Complexes in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, № 23. – P. 9465–9474.
30. Li C., Wong W.-T. Luminescent heptadentate Tb³⁺ complex with pendant aza-15-crown-5 showing recognition of lactate and salicylate in aqueous solution // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45. – P. 6055–6058.
31. Dickins R.S., Love C.S., Puschmann H. Bidentate lactate binding in aqueous solution in a cationic, heptadentate lanthanide complex: an effective chiral derivatising agent // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2308–2309.
32. Pal R., Parker D., Costello L.C. A europium luminescence assay of lactate and citrate in biological fluids // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – Vol. 7. – P. 1525–1528.
33. Magennis S.W., Craig J., Gardner A., Fucassi F., Cragg P.J., Robertson N., Parsons S., Pikramenou Z. Crown ether lanthanide complexes as building blocks for luminescent ternary complexes // *Polyhedron* – 2003. – Vol. 22. – P. 745–754.
34. Yegorova A., Vityukova E., Beltyukova S., Duerkop A. Determination of citrate in tablets and of oxytetracycline in serum using europium (III) luminescence // *Microchem. J.* – 2006. – Vol. 83. – P. 1–6.
35. Kozhevnikov V.N., Mandl C., Miltshitzky S., Duerkop A., Wolfbeis O.S., Koenig B. Strong emission increase of a dicarboxyterpyridene europium (III) complex in the presence of citrate and hydrogen peroxide // *Inorg. Chim. Acta*. – 2005. – Vol. 358. – P. 2445–2448.
36. Lin Z., Wu M., Schaferling M., Wolfbeis O.S. Fluorescent imaging of citrate and other intermediates in the citric acid cycle // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 1735–1738.
37. Parker D., Yu J. A pH-insensitive, ratiometric chemosensor for citrate using europium luminescence // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3141–3143.
38. Pal R., Beeby A., Parker D. Analysis of citrate in low-volume seminal fluid samples using a time-gated measurement of europium luminescence // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2011. – Vol. 56. – P. 352–358.
39. Yu J., Parker D., Pal R., Poole R.A., Cann M.J. A europium complex that selectively stains nucleoli of cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 2294–2299.
40. Lin Z., Wu M., Wolfbeis O.S. Time-resolved fluorescent chirality sensing and imaging of malate in aqueous solution // *Chirality*. – 2005. – Vol. 17. – P. 464–469.
41. Yu J., Parker D. Synthesis of a europium complex for anion-sensing involving regioselective substitution of cyclen // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – P. 4249–4252.
42. Lin Zh., Wu M., Schuferling M., Wolfbeis O.S. Fluorescent Imaging of Citrate and Other Intermediates in the Citric Acid Cycle // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 1735–1738.
43. Tsukube H., Suzuki Y., Paul D., Kataoka Y. and Shinoda S. Dendrimer container for anion-responsive lanthanide complexation and “on-off” switchable near-infrared luminescence // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 2533–2535.
44. Tsukube H., Suzuki Y., Dharam P., Kataoka Y., Shinoda S. Luminescence Anion Sensing with Lanthanide Dendrimer Complex // *Nippon Kagakai Koen Yokoshu*. – 2006. – Vol. 86, № 2. – P. 927.
45. Atkinson P., Bretonniere Y., Parker D. Chemosensitive signalling of selected phospho-anions using lanthanide luminescence // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 438–439.
46. Santos M.G., Ferna'ndez P.B., Plush S.E., Leonard J.P. and Gunnlaugsson T. Lanthanide luminescent anion sens-

- ing: evidence of multiple anion recognition through hydrogen bonding and metal ion coordination // Chem. Commun. – 2007. – P. 3389–3391.
47. Yang T., Qin W. Fluorimetric determination of traces of europium(III) using a new chelator and acetate or phosphate in dimethylsulfoxide as enhancers // Microchim. Acta. – 2007. – Vol. 157. – P. 55–59.
48. Wolfbeis O.S., Durkop A., Wu M. and Lin Z. A Europium-Ion-Based Luminescent Sensing Probe for Hydrogen Peroxide // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41, № 23. – P. 4495–4498.
49. Durkop A., Wolfbeis O.S. Nonenzymatic direct assay of hydrogen peroxide at neutral pH using the Eu_3Tc fluorescent probe // J. Fluorescence. – 2005. – Vol. 15, № 5. – P. 755–761.
50. Витюкова Е.О., Егорова А.В., Бельтюкова С.В. Разнолигандные комплексы Eu(III) с тетрациклинами и электроотрицательными лигандами // Тезисы докладов XXII Междуна. Чугаевской конф. корд. химии. – 2005. – С.315.
51. Методичні рекомендації щодо виконання санітарно-гігієнічних вимог до проведення мікробіологічного контролю у виробництві нестерильних лікарських засобів. – Харків: Форт, 2002. – С. 63–80.
52. Silva F.R., Courrol L.C., Tarelho L.V., Gomes L., Dias N. Enhancement of europium luminescence in tetracycline-europium complexes in the presence of urea hydrogen peroxide // J. Fluorescence. – 2005. – Vol. 15, № 5. – P. 667–671.
53. Cross P.J., Dadabhoy A., Sammes P.G. The sensitivity of the lehn cryptand-europium and terbium (III) complexes to anions compared to a coordinatively saturated systems // J. Luminescence. – 2004. – Vol. 110. – P. 113–124.
54. Sabbatini N., Perathoner S., Lattanzi G., Dellonte S., Balzani V. Influence of fluoride ions on the absorption and luminescence properties of the $[\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and $[\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ cryptates // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91. – P. 6136–6145.
55. Zhang D., Shi M., Liu Z., Li F., Yi T., Huang C. Luminescence modulation of a terbium complex with anions and its application as a reagent // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 11. – P. 2277–2284.
56. Plush S.E. and Gunnlaugsson T. Solution studies of trimetallic lanthanide luminescent anion sensors: towards ratiometric sensing using an internal reference channel // Dalton Trans – 2008. – P. 3801–3804.
57. Tsukube H., Yamada T., Shinoda S. Effective modulation of lanthanide luminescence functions via stereo-controlled ligand synthesis: effects of chirality on lanthanide anion sensing // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 374. – P. 40–45.
58. Александрова Д.И., Витюкова Е.О., Егорова А.В., Скрипинец Ю.В. Люминесцентное определение цитратов бутамирата и аргинина с использованием комплексного соединения Eu(III) с хлортетрациклином // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т. 12, вип. 2. – С. 162–171.
59. Duerkop A., Aleksandrova D., Scripinets Y., Yegorova A., Vityukova E. Sensitive terbium (III) probes for luminescent determination of both alkaline phosphatase and codeine phosphate // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 2008. – Vol. 1130. – P. 172–178.
60. Aleksandrova D., Korovin Yu., Yegorova A., Scripinets Y., Bondarenko Y. A novel europium (III) complex for luminescent determination of alendronic and etidronic acids // Luminescence: The Journal of Biological and Chemical Luminescence. – 2008. – Vol. 23, №4. – P. 193–194.
61. Александрова Д.И., Егорова А.В., Скрипинец Ю.В., Горднюк В.П., Українець І.В., Антонович В.П. Люминесцентное определение фосфата дексаметазона с использованием комплексного соединения Tb(III) // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 39, № 820, вип. 16. – С. 121–130.
62. Александрова Д.И., Егорова А.В., Скрипинец Ю.В., Антонович В.П., Українець І.В. Определение лекарственных препаратов – солей органических оснований – по влиянию их анионов на люминесценцию комплексов лантанидов // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 7. – С. 724–732.
63. Пат. 29155 Україна, МПК G01N 33/15. Спосіб кількісного визначення кодеїну фосфату / Александрова Д.І., Скрипинець Ю.В., Витюкова К.О., Егорова А.В., Українець І.В.; заявник та патентовласник Одеса, ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. – №200707432; заявл. 02.07.07; опубл. 10.01.08, Бюл. №1.
64. Пат. 34353 Україна, МПК G01N 33/15. Спосіб кількісного визначення тамоксифену цитрату / Александрова Д.І., Егорова А.В., Скрипинець Ю.В., Українець І.В., Антонович В.П.; заявник та патентовласник Одеса, ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. – №200802649; заявл. 29.02.08; опубл. 11.08.08, Бюл. №15.
65. Александрова Д.І. Визначення деяких лікарських препаратів по впливу їх аніонів на сенсibiлізовану люмінесценцію європію (III) і тербію (III) Автореф. дис. канд.хім. наук: 02.00.02 ; ФХІ ім. О.В.Богатського НАНУ. — Одеса., 2009. — 21 с.

Д. І. Александрова, І. І. Леоненко, А. В. Єгорова, В. П. Антонович

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

ФЛУОРЕСЦЕНТНІ СЕНСОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ЛАНТАНІДІВ

Частина II. Визначення аніонів

Розглянуті можливості застосування флуоресцентних сенсорних систем на основі комплексів лантанідів з органічними лігандами, сенситізуючими 4f-люмінесценцію іонів європію (III) і тербію (III), для високочутливого визначення різних аніонів, включаючи компоненти деяких лікарських речовин.

Ключові слова: люмінесценція, комплексні сполуки, тербій (III), європій (III), визначення аніонів.

D. I. Aleksandrova, I. I. Leonenko, A. V. Yegorova, V. P. Antonovich,

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

FLUORESCENT SENSORY SYSTEMS ON THE BASIS OF LANTANIDE COMPLEXES

Part II. Anions determination

Possibilities of application of the fluorescent sensory systems on the basis of lanthanide complexes with organic ligands, which sensitize 4f-luminescence of europium (III) and terbium (III) ions, for highly sensitive determination of different anions, including the components of some drugs, have been considered.

Keywords: luminescence, complexes, terbium (III), europium (III), determination of anions.

УДК 541.49+541.64

Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, М.С. Ушанлы

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

КОМПЛЕКСОНАТЫ ГЕРМАНИЯ (IV) С 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ И ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНГЕКСАУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Разработаны методики и синтезированы: комплекс германия (IV) с триэтилентетрамин-N, N, N^I, N^{II}, N^{III}, N^{III}-гексауксусной кислотой (H₆Ttha) - [(OH)Ge(μ-Ttha)Ge(OH)]·2H₂O (I), комплексная кислота H₂[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·H₂O (II) и ее соединения с неорганическими катионами Kat₃[Ge(Hpdta)(OH)₂]·2H₂O (H₃Hpdta – 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N, N, N^I, N^I-тетрауксусная кислота; Kat = Na (III), K (IV), NH₄ (V)). Индивидуальность, состав и строение полученных координационных соединений доказаны совокупностью методов исследования: элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: германий, полиаминокарбоновые кислоты, комплексообразование, комплексонаты, хелатообразование.

Исследованиями, проведенными на кафедре общей химии и полимеров начиная с 90-х годов 20 столетия, было установлено, что в системах GeO₂ – комплексон – вода в широком диапазоне pH существуют устойчивые координационные соединения [1]. В твердом виде получены и охарактеризованы комплексонаты германия с нитрилтриуксусной [Ge(OH)(Nta)(H₂O)]·2H₂O (pH=2), K[Ge(Nta)(OH)₂]·H₂O (pH=5), этилендиаминтетрауксусной [Ge(OH)(Hedta)]·H₂O (pH=2-3), диэтилентриаминпентауксусной [Ge(OH)(H₂Dtpa)]·H₂O и N-(2-гидроксиэтил)этилендиаминтриуксусной [Ge(OH)(HNedtra)]·2H₂O кислотами (pH=2) [2-6].

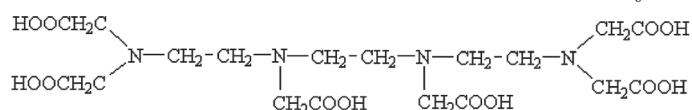
Спектрофотометрически установлено, что в водном растворе GeO₂ с H₃Hpdta образует комплексную кислоту [1], однако в твердом виде были выделены только разнометалльные комплексы с медью [(H₂O)(OH)Ge(μ-Hpdta)Cu(H₂O)]×2H₂O [7] и рядом лантанидов, из которых структурно охарактеризованы соединения с неодимом [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Nd(OH)(H₂O)₃]·H₂O [8], тербием и иттербием [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Ln(H₂O)₃] (Ln=Tb, Yb) [9].

Особенностью всех полученных комплексонатов является гидролизованная форма комплексообразователя: Ge(OH)³⁺(pH=2-3) и Ge(OH)₂²⁺(pH=5), координационное число германия (IV) до шести насыщается за счет связей с гидроксогруппой(ами), донорными атомами лиганда, а также в некоторых случаях молекулой H₂O. Однако, до настоящего времени комплексообразование германия (IV) с H₆Ttha кислотой изучено не было, более того, строение и свойства исходной комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатной (IV) кислоты не были определены. Поэтому, целью

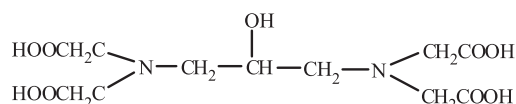
настоящей работы является синтез и всестороннее исследование комплекса Ge (IV) с H_6Ttha , а также указанной комплексной кислоты и ее соединений с катионами натрия, калия и аммония.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали диоксид GeO_2 и тетрагидрид германия $GeCl_4$ «ос.ч», гидрокарбонаты калия и натрия, карбонат аммония и кислоты: триэтилентетрамин -N, N, N', N'', N''', N'''' - гексауксусную (H_6Ttha)



2-гидроксипропан-1,3-диамино-N, N, N', N'-тетрауксусную (H_5Hpda):



При получении комплекса германия (IV) с H_6Ttha к 50 мл 0,001 М горячего водного раствора лиганда добавляли 0,05 М водный раствор диоксида германия в различных мольных соотношениях $GeO_2 : H_6Ttha = 2:1$ (продукт I), $1:1$ (продукт Ia). Полученные прозрачные растворы выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Образовавшиеся через 5-6 часов осадки отделяли декантацией, промывали водой, сушили до постоянной массы при 20-25°C в эксикаторе над $CaCl_2$. Синтез комплексной 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты проводили двумя способами.

Способ 1. К смеси сухих навесок, состоящей из эквимольного количества (по 0.002 моль) H_5Hpda (0.644 г) и GeO_2 (0.2092 г), добавляли 200 мл воды и нагревали до кипения. Взвесь кипятили при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов и упаривали на водяной бане при $t = 80^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часа до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок II.

Способ 2. К взвеси H_5Hpda (0.644 г (0.002 моль) в 200 мл горячей воды) добавляли эквимольное количество 0,24 мл $GeCl_4$, погружая пипетку в кипящий раствор. Полученный через 10 минут прозрачный раствор упаривали на водяной бане до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок IIa.

Синтез соединений 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетра-ацетатогерманатной (IV) кислоты с неорганическими катионами проводили в несколько этапов. На первом этапе была получена комплексная кислота по способу 1. На втором этапе к 50 мл насыщенного раствора 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты с $pH \sim 2$ (комнатная температура) небольшими порциями добавляли $NaHCO_3$ (III), $KHCO_3$ (IV) и $(NH_4)_2CO_3$ (V) до $pH \sim 5$, упаривали до 20 мл и оставляли при комнатной температуре. Осадки комплексов III-V белого цвета были выделены при добавлении к их упаренным растворам равного объема этанола. Осадки отделяли на фильтре Шотта, затем промывали водно-спиртовым раствором и сушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Элементный анализ осадков выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе [10]. Содержание германия в продуктах I, Ia, II, IIa, V определено рН-метрически пирокатехиновым методом после предварительного разложения образцов кипячением в течение часа в 20%-ном растворе азотной кислоты [11].

Содержание германия, калия и натрия в комплексах III и IV определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV". Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН – 0,5 на медном антикатоде с никелевым филь тром. Термогравиметрические кривые (ДТА, ТГ, ДТГ) записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~ 150 мг) велось со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-1000 °С. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры поглощения (400-4000 см⁻¹) образцов комплексов записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S.

Результаты и их обсуждение

В результате элементного анализа продуктов синтеза I и Ia были получены данные (табл. 1), свидетельствующие об образовании в обоих случаях одного и того же соединения с мольным соотношением Ge : N = 1:2 (то есть соотношение Ge : лиганд = 2:1, так как в одной молекуле лиганда 4 атома азота).

Идентичность продуктов I и Ia была подтверждена результатами рентгенофазового анализа: их рентгенограммы характеризуются одинаковым собственным набором межплоскостных расстояний.

Для комплекса I был снят ИК-спектр и проведено термогравиметрическое исследование.

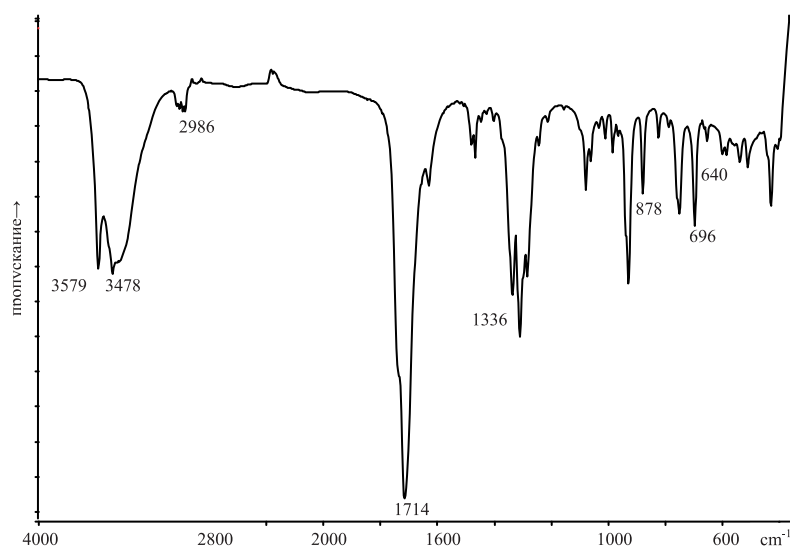


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного комплекса I

Таблица 1

Результаты элементного анализа продуктов I и Ia

№	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %			
		Ge	N	C	H	Ge	N	C	H
I	C ₁₈ H ₃₀ N ₄ O ₁₆ Ge ₂	20.05	7.70	31.21	4.73	20.65	7.96	30.72	4.27
Ia	C ₁₈ H ₃₀ N ₄ O ₁₆ Ge ₂	20.12	7.72	31.00	4.46				

Существование в молекуле комплекса только депротонированных карбоксильных групп однозначно определяется присутствием в его ИК-спектре полос асимметричных и симметричных валентных колебаний $\nu_{as}(\text{COO}) = 1714 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(\text{COO}) = 1336 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1) и отсутствием по сравнению со спектром лиганда полосы $\nu(\text{C=O}) = 1730 \text{ см}^{-1}$ COOH – группы [4-6, 12, 13]. Вывод о связывании карбоксилатных групп с германием был сделан на основании появления в ИК-спектре комплекса новой полосы валентных колебаний связи Ge-O в области 696 см^{-1} [4-6].

В ИК-спектре комплекса была обнаружена еще одна полоса 878 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям группы Ge-O-H [4-6], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Из рассмотренного выше следует, что валентное насыщение каждого атома германия до четырех происходит за счет трех связей с карбоксилатными и одной гидроксильной группами.

Особое внимание в ИК-спектре комплекса было обращено на полосу валентных колебаний связи C-H , которую обычно используют в качестве критерия образования координационной связи металл–азот в комплексонатах [12]. Смещение $\nu(\text{C-H})$ происходит в результате индукционного эффекта $\text{R-C-N} \rightarrow \text{M}$: бетаиновому строению азотсодержащих комплексонов соответствует полоса $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, при образовании координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{M}$ эта полоса сдвигается в низкочастотную область на $15\text{-}30 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре комплекса одна полоса $\nu(\text{CH}) = 2986 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии в его молекуле только координированных атомов азота. Образование координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$ подтверждается и появлением в ИК-спектре комплекса полосы $\nu(\text{Ge-N}) = 640 \text{ см}^{-1}$.

На наличие в молекуле соединения кристаллизационной воды указывает интенсивная широкая полоса в его ИК-спектре при 3478 см^{-1} , ответственная за валентные колебания OH -групп молекул H_2O и гидроксидов.

На термогравиметрической кривой комплекса в интервале температур $70\text{-}135^\circ\text{C}$ (рис. 2) наблюдается эндоз эффект и происходит отделение двух молекул кристаллизационной воды, что согласуется

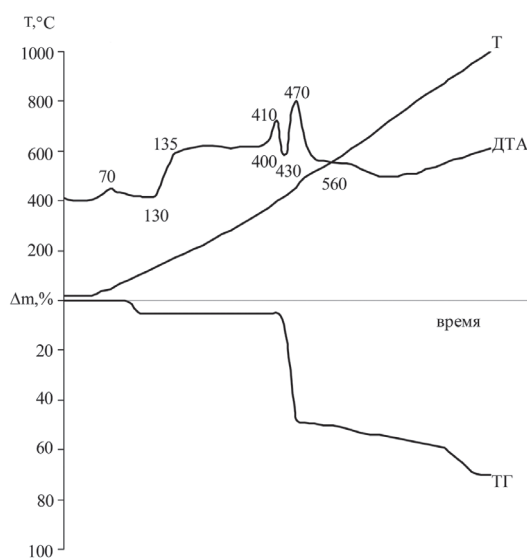
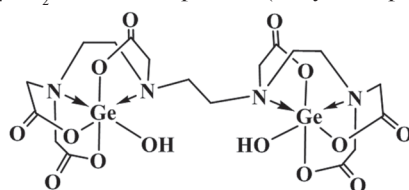


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая синтезированного комплекса I

с расчетами по кривой ТГ. Далее, до температуры 400 °С образец стабилен. Затем следуют друг за другом ряд экзоэффектов с резкой потерей массы: происходит окислительная термодеструкция вещества. На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой ($\Delta m=70\%$) и данных рентгенофазового анализа установлено, что конечным продуктом термолитиза комплекса при 1000°С является диоксид германия.

Таким образом, на основании совокупности результатов химического анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, а также сравнения полученных данных с таковыми для ранее изученных комплексонатов германия [4-6], с учетом характерного для Ge (IV) координационного числа 6 синтезированному комплексу соответствует молекулярная формула $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Ttha})\text{Ge}(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и схема строения (без учета кристаллизационной воды):



В результате элементного анализа продуктов синтеза II и IIa были получены данные (табл. 2), свидетельствующие об образовании в обоих случаях одного и того же соединения (что подтверждается и данными рентгенофазового анализа II и IIa) с мольным соотношением Ge : N = 1:2. На основании анализа продуктов синтеза соединений II-V установлено, что с натрием и калием образуются соединения состава Ge : Na(K) : N = 1:2:2, а с аммонием - Ge : N = 1:4.

По результатам рентгенофазового анализа соединение II является кристаллическим, его штрихрентгенограмма характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний, комплексы III-V рентгеноаморфны. Это указывает на индивидуальность полученных соединений II-V и отсутствие в них примесей исходных веществ.

Термическое разложение II начинается с двух следующих друг за другом эндотермических эффектов в интервале температур 80-100°С и 100-180°С, при каждом из которых в соответствии с расчетами по термогравиметрической кривой происходит удаление одной молекулы воды (табл. 3). Судя по температуре удаления, одна молекула воды является кристаллизационной, а другая имеет внутрисферный характер. Комплексы III-V также являются кристаллогидратами.

При разложении комплекса V потеря массы в результате эндоэффекта при 60-180°С более значительна по сравнению с II-IV. Это, вероятно, объясняется удалением на этом этапе не только молекул кристаллизационной и координированной воды, а и двух молекул аммиака, что характерно для термического разложения солей аммония.

Таблица 2

Состав синтезированных комплексов II-V

№	Найдено, %					Брутто-формулы комплексов	Вычислено, %				
	Ge	Na/K	C	N	H		Ge	Na/K	C	N	H
II и IIa	16.00	-	29.00	6.30	4.09	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Ge}$	16.33	-	29.69	6.30	4.50
III	13.55	13.00	24.50	5.30	3.03	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{GeNa}_3$	13.73	13.05	24.97	5.30	3.59
IV	12.42	19.97	22.76	4.86	3.00	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{GeK}_3$	12.59	20.29	22.89	4.86	3.30
V	14.00	-	25.62	13.51	5.87	$\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}_5\text{Ge}$	14.14	-	25.70	13.63	6.04

Таблица 3

Характеристика термической устойчивости комплексов II-V

№	Δt (ДТА), °C	t_{\max} (ДТА), °C *	Убыль массы, %		Характер процесса	Остаток ($m_{\text{пр}}/m_{\text{расч}}$, %)
			найдено	вычислено		
II	60-100	90(↓)	4.00	4.05	- H ₂ O	GeO ₃ (23.50/23.53)
	100-180	130(↓)	4.00	4.05	- H ₂ O	
III	70-180	130(↓)	10.50	10.22	- 2H ₂ O	Na ₂ GeO ₃ + Na ₄ GeO ₄ (37.50/37.38)
IV	70-175	125(↓)	9.50	9.36	- 2H ₂ O	K ₂ GeO ₃ + K ₄ GeO ₄ (42.50/42.59)
V	60-180	145(↓)	20.50	20.44	- 2H ₂ O - 3NH ₃	GeO ₂ (21.00/20.37)

*↓ – эндотермический эффект.

Дальнейшее термическое разложение II-V (после 200 °C) сопровождается рядом экзотермических эффектов, при которых начинается разложение комплексов. Продуктами глубокого термического распада комплексов (1000 °C) в соответствии с рассчитанной по кривой ТГ массой остатков (табл. 3), а также данным их рентгенофазового и элементного анализа, являются диоксид германия (II, V) либо смесь мета- и ортогерманатов натрия (III) и калия (IV).

Сравнительным анализом ИК-спектров лиганда H₃Npdta и синтезированных комплексов (для примера на рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры комплексов II и IV) была получена информация о способе координации лиганда в II-V. В спектре H₃Npdta бетаиновому строению соответствует полоса $\nu(\text{C-H}) = 3000 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах комплексов II-V наблюдается расщепление полосы $\nu(\text{CH})$ (3000 и 2990 см^{-1}), что свидетельствует о наличии в их молекулах координированного и свободного атомов азота. Образование координационной связи N→Ge подтверждается и появлением в ИК-спектре комплексов полосы $\nu(\text{Ge-N}) \sim 640 \text{ см}^{-1}$.

Существование в молекуле II неравноценных карбоксильных и карбоксилатных групп однозначно определяется присутствием полосы $\nu(\text{C=O}) = 1700 \text{ см}^{-1}$ (эта полоса соответствует валентным колебаниям COOH группы и присутствует в спектре лиганда H₃Npdta), а также

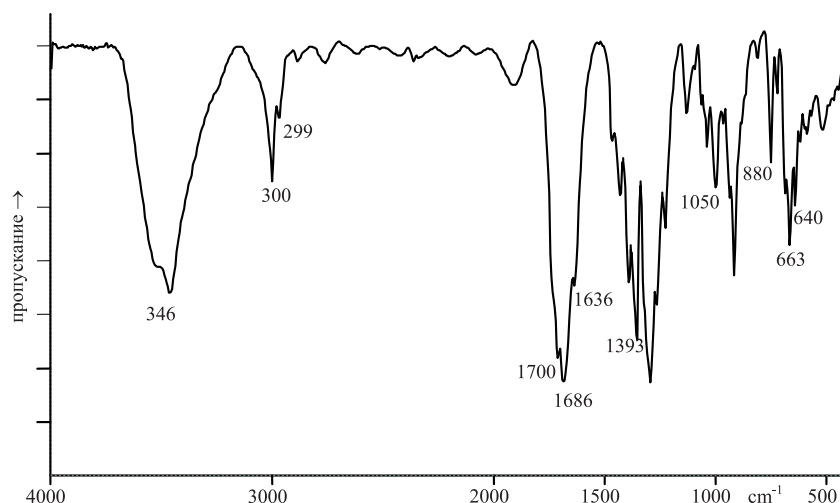


Рис. 3. ИК-спектр поглощения комплекса II

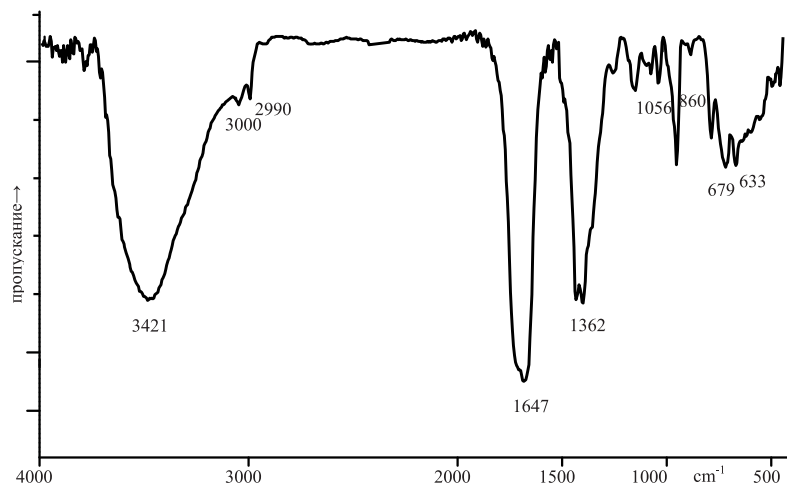


Рис. 4. ИК-спектр поглощения комплекса IV

$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1686 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1393 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3) [13] и $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типа 1050 см^{-1} [14] при отсутствии деформационных колебаний C-OH. Вывод о связывании депротонированной гидроксильной и карбоксилатных групп лиганда с германием был сделан на основании появления в ИК-спектре II новой полосы валентных колебаний связи Ge-O = 663 см^{-1} [1-7].

В ИК-спектре комплекса II была обнаружена еще одна полоса 880 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям группы Ge-O-H [5], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Кроме того, в спектре II присутствует четкая полоса деформационных молекул координированной воды $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1636 \text{ см}^{-1}$ [40] и узкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH}) = 3460 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры комплексов III-V в области колебаний $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{Ge-N})$, $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типа, $\nu(\text{Ge-O})$, $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{GeOH})$ подобны спектру соединения II. Существенным отличием является присутствие в спектрах III-V только полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1647 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1362 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4), сдвинутых в низкочастотную область по сравнению со спектром II, характерных для карбоксилатных групп, связанных с ионами натрия, калия и аммония. Обращает на себя внимание и факт отсутствия в спектрах III-V полосы деформационных колебаний молекул координированной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в области $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$.

С учетом данных элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что в отличие от комплекса I, выделенного из кислой среды, во внутренней сфере германия в комплексах III-V ($\text{pH}=5$) произошло замещение координационно связанной молекулы воды на гидроксогруппу. Это наблюдалось ранее для комплекса германия с нитрилтриуксусной кислотой H_3Nta : неэлектролит $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Nta})(\text{H}_2\text{O})]$ превращался в двухионный электролит $\text{K}[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{Nta})]$, в котором комплексообразователем следу ет считать $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ [3].

На основании совокупности данных различных методов исследования, с учетом характерных для исследуемых металлов степеней окисления и координационного числа германия равного 6, предложены молекулярные формулы комплексной 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{Hpdt})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), ее

соединений с неорганическими катионами $\text{Kat}_3[\text{Ge}(\text{Hpdta})(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Kat} = \text{Na}$ (III), K (IV), NH_4 (V)) и схемы строения синтезированных комплексов (рис. 5).

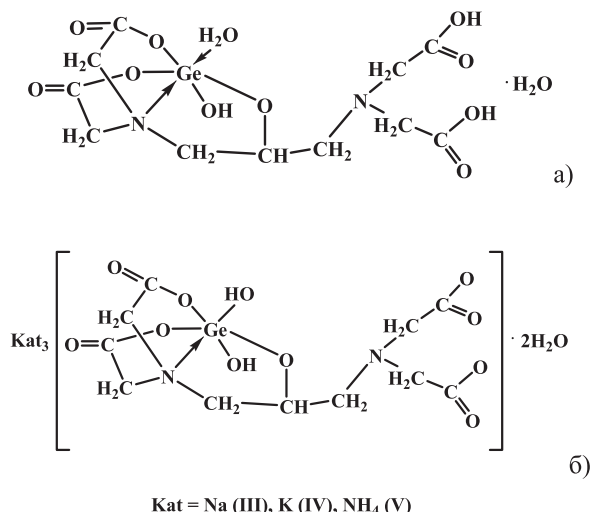


Рис. 5. Схемы строения комплексов II (а) и III-V (б)

Литература

1. Баталова Т. П. Синтез, физико-химические свойства и биологическая активность комплексонов германия (IV): Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1991. – 162 с.
2. Илюхин А.Б., Школьникова Л. М., Сейфуллина И. И., Баталова Т. П. Синтез, структура и свойства комплекса германия (IV) с нитрилтриуксусной кислотой // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, №6. – С.795-800.
3. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Сывак Т.А. и др. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура гидрата калий нитрилтриацетатодигидрогсогерманата (IV) $\text{K}[\text{Ge}(\text{Nta})(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т.54, №9. – С. 1428-1434.
4. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Колчинский Е.В., Бельский В. К.. Физико-химические исследования этилендиаминтетраацетата германия (IV) // Коорд. химия. – 1990. – Т. 16, №6. – С.773-779.
5. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б., Сергиенко В.С. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtra})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43, №10. – С.1628-1631.
6. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Шур Т.А. и др. Синтез, свойства и кристаллическая структура 1,5-гидрата $\{[\text{N}-(2\text{-гидроксиэтил}) \text{этилендиаминотриацетато}]\text{-гидрогсогермания (IV)} [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HNedtra})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, №10. – С. 1621-1628.
7. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Сейфуллина И. И. и др. Новый биядерный комплекс германия(IV) и меди(II) с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1987-1994.
8. Марцинко Е.Э., Смола С.С., Миначева Л.Х., Сейфуллина И. И. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата триакватригидроко(1,3-диамино-2-пропанол-тетраацетато) германия(IV) неодима(III) $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2009. Т.54. №7. – С.1103-1109.
9. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Смола С.С., Сейфуллина И.И. и др. Синтез и характеристика ряда гетероядерных 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатов германия(IV) и лантанидов. кристаллическая и молекулярная структура комплексов $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1097-1106.
10. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 221 с.
11. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. – 262 с.
12. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
14. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений – М.: Наука, 1977. – 85 с.

О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, М.С. Ушанли

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

**КОМПЛЕКСОНАТИ ГЕРМАНІЮ (IV) З
2-ГІДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3-ДІАМИНТЕТРАОЦТОВОЮ ТА
ТРИЕТИЛЕНТЕТРАМІНГЕКСАОЦТОВОЮ КИСЛОТАМИ**

Резюме

Розроблено методики та синтезовано: комплекс германію (IV) з триетиленететрамін-N, N, N^I, N^{II}, N^{III}, N^{III}-гексаоцтовою кислотою (H₆Ttha) - [(OH)Ge(μ-Ttha)Ge(OH)]·2H₂O (I), комплексна кислота H₂[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·H₂O (II) та її сполуки з неорганічними катіонами Kat₃[Ge(Hpdta)(OH)₂]·2H₂O (H₅Hpdta – 2-гідроксіпропілен-1,3-діаміно-N, N, N^I, N^I-тетраоцтова кислота; Kat = Na (III), K (IV), NH₄ (V)). Індивідуальність, склад та будову отриманих координаційних сполук доведено сукупністю методів дослідження: елементного та рентгенофазового аналізів, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова: германій, поліамінокарбоніві кислоти, комплексоутворення, комплексо-
сонати, хелатоутворення.

E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, M. S. Ushanli

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

**GERMANIUM (IV) COMPLEXONATES WITH
2-HYDROXYPROPYLENE-1,3-DIAMINETETRAACETIC AND
TRIETHYLENETETRAMINEHEXAACETIC ACIDS**

Summary

Methodologies worked out and: germanium (IV) co mplex with triethylenetetramine-N, N, N^I, N^{II}, N^{III}, N^{III} -hexaacetic acid (H₆Ttha) - [(OH)Ge(μ-Ttha)Ge(OH)]·2H₂O (I), complex acid H₂[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·H₂O (II) and its co mpounds with inorganic cations Kat₃[Ge(Hpdta)(OH)₂]×2H₂O (H₅Hpdta – 2-hydroxypropylene-1,3-diamino-N, N, N^I, N^I-tetraacetic acid; Kat = Na (III), K (IV), NH₄ (V)) have been synthesized. Individuality, composition and structure of the obtained coordination compounds is well-proven by the combination of research methods: elementary and X-ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy.

Keywords: germanium, polyaminocarbonic acids, complex formation, complexonates, chelate formation.

УДК 546.214:547.7/8

П. Ю. Андреев, І. П. Погорєлова, М. В. Шипідченко
Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)
Кафедра загальнохімічних дисциплін
вул. Леніна, 31, Рубіжне, 93000

ОКИСНЕННЯ 2-ПІКОЛІНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчена реакція 2-піколіну з озоном у розчині оцтової кислоти. Встановлено, що озон взаємодіє з 2-піколіном по трьох напрямках: по гетероароматичному кільцю, по вільній парі електронів атому нітрогену та по металній групі. Основними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця є пероксидні сполуки. Серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковані 2-піколін-N-оксид та 2-піколінова кислота. Реакція 2-піколіну з озоном у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів.
Ключові слова: окиснення, озон, 2-піколін, оцтова кислота, 2-піколінова кислота, пероксидні сполуки.

Рідиннофазне окиснення алкіларенів озоном досить давно розглядається як перспективний шлях отримання ароматичних карбонових кислот. Як правило, окиснення супроводжується деструкцією ароматичного кільця, і вихід продуктів окиснення по метильній групі коливається від 0 до 20% в залежності структури субстрату [1]. Дослідження реакцій алкілпохідних гетаренів у органічних розчинниках раніше не проводились. У зв'язку з цим для розширення уявлень про процеси окиснення алкілгетаренів представляє інтерес вивчити кінетичні закономірності та механізм реакції 2-піколіну з озоном в оцтовій кислоті.

Матеріали та методи дослідження

Окиснення 2-піколіну проводили в скляній колонці з дрібнопористою перетинкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 40 мл льодяної оцтової кислоти і розрахункову кількість 2-піколіну, реактор термостатували і подавали озono-повітряну суміш зі швидкістю $9,3 \cdot 10^{-3}$ дм³/с (концентрація озону у суміші складала $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

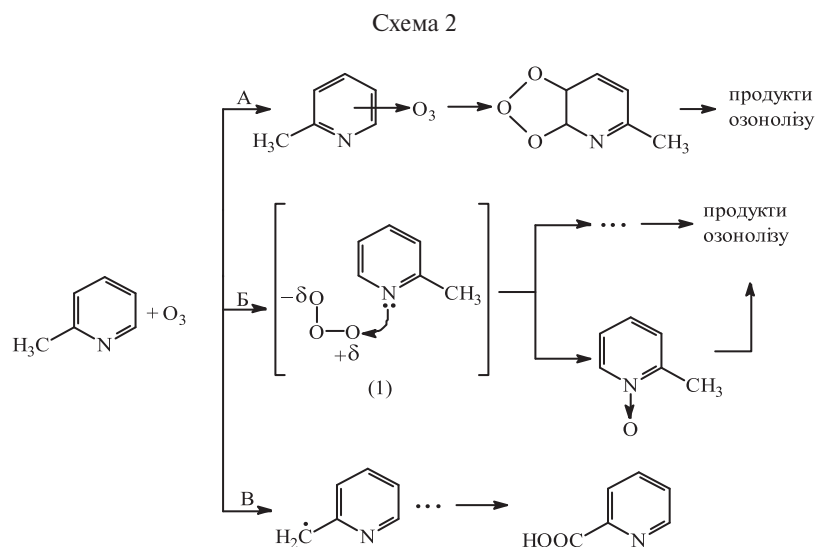
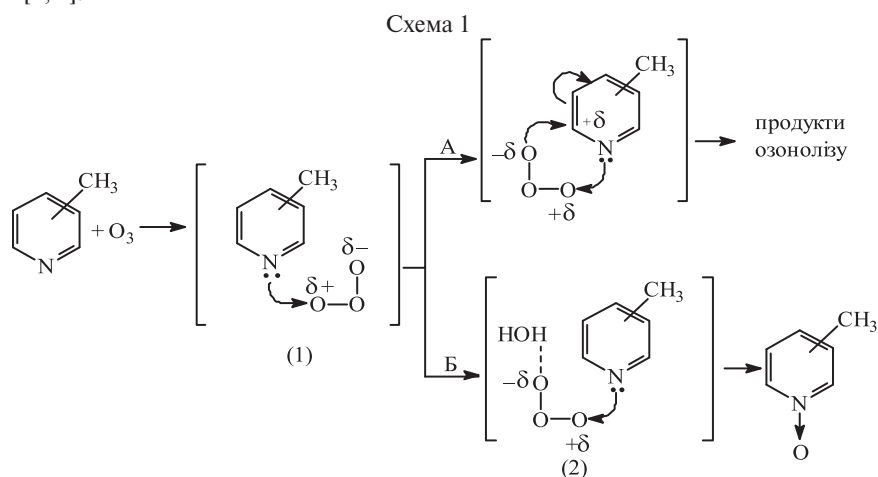
Озон отримували на лабораторному озонаторі, що представляє собою систему послідовно з'єднаних скляних елементів (U-подібні трубки), в які вмонтовані електроди у вигляді мідних стрижнів, наповнених 5% - ним розчином мідного купоросу. Озонатор розміщений у скляній посудині, через яку для охолодження озонатора циркулювала вода. Осушене повітря дозували на ротаметрі типу РС-3А та подавали на озонаторну установку. На електроди подавали напругу від трансформатора типу НОМ-10.

Кількість 2-піколіну визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі "ЛХМ-80" з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2м, заповненою носієм — хроматоном N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою ПМФС — 6 у кількості

5% від маси носія при наступних умовах: температура випарника 473 К, температура термостату 423 К, швидкість газу носія (азот) – 1,8 л·год⁻¹, швидкість кисню 18 л·год⁻¹. Кількість 2-піколін-N-оксиду визначали ваговим методом. Для виділення 2-піколін-N-оксиду з реакційної маси відганяли розчинник та непрореагований 2-піколін, потім екстрагували толуолом, відганяли, а погон охолоджували. 2-Піколін-N-оксид, який випадав у осад фільтрували та сушили над CaCl₂. Кількість пероксидних сполук та концентрацію озону у рідкій фазі визначали йодометричним титруванням 0,05 N розчином натрію тіосульфату. Концентрацію 2-піколінової кислоти находили лужним титруванням 0,05 N розчином гідроксиду натрію, після випаровування розчинника.

Результати дослідження та їх аналіз.

Раніше, на прикладі озонування гомологів піридину у водному розчині показано, що основним напрямом є атака озону на вільну пару електронів атома нітрогену відповідно до схеми 1 [1, 2]:



Атака озону на вільну пару електронів атома нітрогену перебігає з утворенням перехідного стану (1), який далі перетворюється за двома напрямками. Більш пріоритетним є напрям (Б), за яким селективність N-окисдування ізомерних піколінів складає 55 - 75% в залежності від положення метальної групи. Ці дані пояснюються акцепторними властивостями розчинника який за рахунок гідрогенового зв'язку стабілізує перехідний стан (2).

Нами досліджено реакцію 2-піколіну з озоном у розчині льодяної оцтової кислоти. Встановлено, що при озонуванні 2-піколіну при 293 К озон відразу ж атакує гетарен по трьом конкуруючим напрямкам: по C – C зв'язках гетероароматичного кільця (А), по не-поділеній парі електронів атому нітрогену (Б) та по метальній групі (В), що підтверджується співвідношенням продуктів реакції. (схема 2)

Основними продуктами деструктивного окиснення гетероароматичного кільця є пероксидні сполуки. Серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковані 2-піколін-N-оксид та 2-піколінова кислота (рис. 1). Продукти зі збереженою ароматичною структурою та продукти деструктивного озонолізу гетероароматичного кільця накопичуються паралельно.

З рисунку 1 видно, що основними продуктами окиснення 2-піколіну є пероксидні сполуки, вихід яких складає понад 79% (схема 2, напрямок А). Продуктом атаки озону по парі електронів нітрогену є 2-піколін-N-оксид, концентрація якого проходить максимум і далі знижується (рис. 1) з утворенням продуктів озонолізу (схема 2, напрямок Б), що добре узгоджується з літературними даними (відомо що константа швидкості окиснення N-оксидів на порядок вища за вихідні гетарени [3]). Максимальний вихід 2-піколін-N-оксиду не перевищує 21,1%, розраховуючи на прореагований гетарен, при ступеню його конверсії близько 26%. У якості продуктів окиснення 2-піколіну по метальній групі ідентифіковано 2-піколінову кислоту (схема 2, напрямок В), вихід якої не перевищує 10,8% (рис. 1).

Відомо, що озон атакує виключно карбон-карбонів зв'язки ароматичного кільця 2-піколіну, не зачіпаючи карбон-нітрогенового зв'язку. У відповідності з експериментальними та літературними [4 - 6] даними атака озону по C – C зв'язках 2-піколіну (напрямок А у схемі 2) може бути більш детально представлено схемою 3, згідно з якою реакція перебігає через утворення π - (1) та σ -комплексів (2), який трансформується у озонід (3) і далі у мономерний

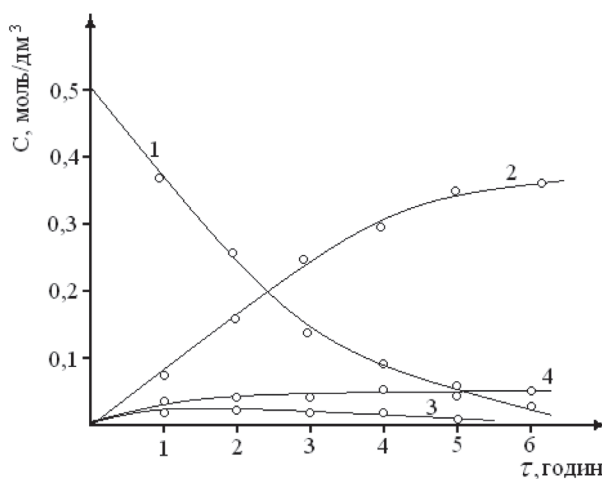
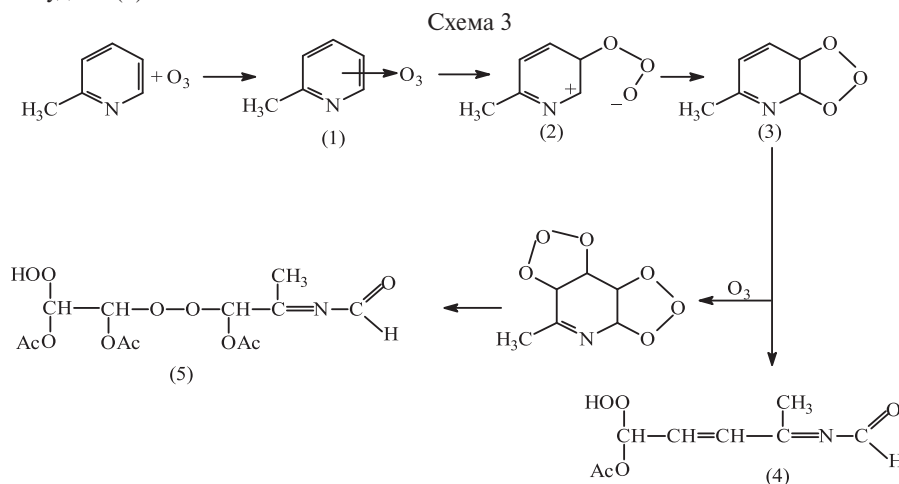


Рис. 1 Окиснення 2-піколіну озonom у розчині оцтової кислоти при 293 К.

$W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$; $[ArH]_0=0,5$; $[O_3]_0=2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

1 – 2-піколін, 2 – пероксиди, 3 – 2-піколін-N-оксид, 4 – 2-піколінова кислота

гідропероксид (4), або з приєднанням ще однієї молекули озону у димерний пероксид лінійної будови (5):



Найвірогідніше, утворені пероксиди являють собою мономери чи димери лінійної будови. Присутність мономерних та димерних пероксидів підтверджується наступними даними. Експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{екс}}$ складає 1,8 моль на моль 2-піколіну. Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (протягом години), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевій гідропероксидній групі; протягом другої, повільної (12 години) - ще однієї, але близько 45% від кількості вихідного 2-піколіну. Відповідно до літературних даних [7] легше вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні угруповання, значно важче відновлюються пероксидні групи, по своїй природі відповідні діалкілпероксидам.

Наведені експериментальні та літературні дані свідчать, що частина мольозоніду (3) з розкриттям циклу переходить у мономерний гідропероксид (4), а частина приєднує ще одну молекулу озону і утворює діозонід і далі димерний пероксид лінійної будови (5). Додатковим підтвердженням запропонованої схеми взаємодії 2-піколіну з озonom за трьома напрямками є отримані кінетичні дані. Нами встановлено, що реакція 2-піколіну з озonom у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів (рис. 2) та виражається наступним рівнянням:

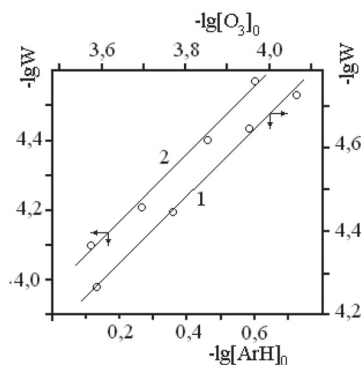


Рис. 2 Залежність початкової швидкості окиснення 2-піколіну від концентрації озону (1) та 2-піколіну (2). $T=293K$; $W_{O_2}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$

Озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення. Ефективна константа швидкості окиснення 2-піколіну озоном у оцтовій кислоті (з урахуванням у сіх можливих перетворень) дорівнює $k_{\text{ef}} = 0,42$ л/(моль×с). Ефективну константу швидкості розраховували по початкових швидкостях витрачання 2-піколіну.

Висновки

1. Встановлено, що при озонуванні 2-піколіну при 293 К атакує гетарен по трьом конкуруючим напрямкам: по С – С зв'язках гетероароматичного кільця, по неподіленій парі електронів атому нітрогену та по металній групі.

2. Основними продуктами окиснення 2-піколіну є мономерні чи димерні пероксидні сполуки лінійної будови, вихід яких складає понад 79%. Продуктом атаки озону по парі електронів нітрогену є 2-піколін-N-оксид, концентрація якого проходить максимум і далі знижується (вихід 2-піколін-N-оксиду не перевищує 21,1%, при ступеню конверсії 2-піколіну 26%). У якості продуктів окиснення 2-піколіну по металній групі ідентифіковано 2-піколінову кислоту з виходом 10,8%.

3. Реакція 2-піколіну з озоном у розчині оцтової кислоти має перший порядок за кожним з вихідних реагентів. Ефективна константа швидкості окиснення 2-піколіну озоном у оцтовій кислоті дорівнює $k_{\text{ef}} = 0,42$ л/(моль×с).

Література.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями в жидкой фазе – Луганск: ВНУ им. В. Даля – 2004. – 272 с.
2. Тюпало Н.Ф., Бернашевский Н.В. Исследование реакции гомологов пиридина в водных растворах // Док. АН СССР. – 1980. – Т. 253. – № 4. – С. 890-894.
3. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений // Реакционная способность органических соединений: Сб. труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1978. – № 103. – С. 66 – 92.
4. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds.// N-Y, L. Academic Press.- 1982.- 497p.
5. Bailey P. S., Ward J. W. Complexes of ozone with carbon π -systems // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V. 93. - P. 3552-3555.
6. Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P., Nich Jr. E., Ficher C. M., Khashab A-I. Y. Studies conceiving complexes of ozone with carbon system // J. Amer. Chem. Soc. -1974. - V. 96, №14. - P. 6136-6140.
7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. - М.: Химия.-1969.- 495с.

П. Ю. Андреев, И. П. Погорелова, М. В. Шипидченко

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля

Институт химических технологий (г. Рубежное)

Кафедра общехимических дисциплин

ул. Ленина, 31, Рубежное, 93000

ОКИСЛЕНИЕ 2-ПИКОЛИНА ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Резюме

Изучена реакция 2-пиколина с озоном в растворе уксусной кислоты. Установлено, что озон взаимодействует с 2-пиколином по трем направлениям: по гетероароматическому кольцу, по свободной паре электронов атома азота и по метильной группе. Основными продуктами деструктивного окисления гетероароматического кольца являются пероксидные соединения. Среди продуктов ароматического характера идентифицированы 2-пиколин-N-оксид и 2-пиколиновая кислота. Реакция 2-пиколина с озоном в растворе уксусной кислоты имеет первый порядок по каждому из исходных реагентов.

Ключевые слова: окисление, озон, 2-пиколин, уксусная кислота, 2-пиколиновая кислота, пероксидные соединения.

P. Yu. Andreev, I. P. Pogorelova, M. V. Shipidchenko

The East-Ukrainian National University named after V. Dal'

Institute of Chemical Technology (Rubizhne)

st. Lenina, 31, Rubezhnoe, 93000

OXIDATION OF 2-PICOLINE OF OZONE IN THE LIQUID PHASE

Summary

Study of the reactions of 2-picoline with ozone in acetic acid solution. It is established that ozone reacts with 2-picoline in three ways: by heteroaromatic ring, a free pair of electrons on the nitrogen atom and the methyl group. The main products of destructive oxidation of heteroaromatic rings are peroxide compounds. Among the products of aromatic character identified 2-picoline-N-oxide and 2-picolinic acid. Reaction of 2-picoline with ozone in acetic acid solution is first order in each of the initial reagents.

Key words: oxidation, ozone, 2-picoline, acetic acid, 2-picolinic acid, peroxide compounds.

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

Т. А. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. E-mail: truba@edu.onu.ua

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Li^+ , Na^+ , K^+ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ Pd(II)-Cu(II) /БАЗАЛЬТОВЫЙ ТУФ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Установлено, что каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода кислородом сложных композиций, содержащих $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) и кислотно-модифицированный базальтовый туф возрастает в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Ключевые слова: монооксид углерода, окисление, катализатор, кислотно-модифицированный базальтовый туф.

Известно [1], что в составе сложных медно-палладиевых композиций, закрепленных на различных носителях, применяемых для низкотемпературного окисления СО кислородом, определяющая роль принадлежит палладию(II), поскольку именно он координирует и активирует молекулу СО, а медь(II) играет роль сокатализатора. Палладий(II) вводят в состав катализатора чаще всего в виде соли M_2PdCl_4 , где $\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$. С применением природных сорбентов (клиноптилолит, морденит, монтмориллонит, базальтовый туф и др.) в качестве носителей Pd(II)-Cu(II) — катализатора [2,3] нельзя не учитывать влияние катионов на локализацию ионов металлов, а следовательно, их координационное окружение в цеолитной матрице [4,5,6], что приведет к изменению активности указанного выше катализатора.

Цель работы — установить влияние катионов щелочных металлов на каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода кислородом сложных композиций, содержащих $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2$ и кислотно-модифицированный базальтовый туф.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексного катализатора использовали природный базальтовый туф (БТ(1)^{*}) (Ровенская обл., Польшское месторождение, глубина залегания пласта — 20-30 м) после его кислотного модифицирования 3М HNO_3 в течение 6 часов при температуре 110 °С (Н-БТ(1)^{*}-6) по методике, описанной в [7].

Стандартный образец катализатора получали методом импрегнирования Н-БТ(1)^{*}-6 пропиточным раствором, содержащим нитрат меди(II), бромид-ионы и в заданных соотношениях M_2PdCl_4 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) [8].

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 0,03 г H_2O на 1 г носителя.

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 газовой смеси (ГВС) соответствовали режиму идеального вытеснения и протеканию изучаемой реакции в кинетической области. Относительную влажность ГВС ($\phi_{\text{ГВС}}$) поддерживали постоянной (67 %).

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

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

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

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

Принимая во внимание первый порядок реакции по СО и протекание процесса в кинетической области, для стационарных участков кинетических кривых константу скорости реакции находили по формуле

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

где τ' – эффективное время контакта ГВС с образцом, с, рассчитанное как отношение высоты слоя к линейной скорости ГВС [9].

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

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

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

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для опытов использовали композиции $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*-6$, для которых $\text{M} = \text{K}^+$ (рис. 1а), Na^+ (рис. 1б), Li^+ (рис. 1в), а содержание палладия(II) для каждой системы изменялось от $8,0 \times 10^{-7}$ до $2,72 \times 10^{-5}$ моль/г.

Хотя вид всех кинетических кривых аналогичен, расчеты показывают что кинетические и стехиометрические параметры реакции зависят от природы внешнесферного катиона (табл. 1). Даже при $C_{\text{Pd(II)}} \leq 0,15 \times 10^{-5}$ моль/г, когда на кинетических кривых отсутствуют стационарные участки, в случае K_2PdCl_4 и Na_2PdCl_4 число каталитических циклов составляет 7,5 и 3,3, соответственно. В тоже время при $C_{\text{Li}_2\text{PdCl}_4} = 0,15 \times 10^{-5}$ моль/г коэффициент $n = 0,7$. Для стационарных участков при одинаковых $C_{\text{Pd(II)}}$ все параметры реакции (W_{H} , $W_{\text{ст}}$, k_1 , $\eta_{\text{ст}}$, n) убывают в такой последовательности $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Влияние природы внешнесферного катиона на активность системы $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*-6$ наглядно демонстрирует также зависимость $W_{\text{ст}} = f(C_{\text{Pd(II)}})$ (рис. 2).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о специфическом влиянии природы внешнесферных катионов щелочных металлов в составе M_2PdCl_4 на каталитическую активность медно-палладиевых композиций, закрепленных на кислотно-модифицированном базальтовом туфе: в ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ активность композиции $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr-H}_2\text{O/H-БТ(1)}^*-6$ убывает.

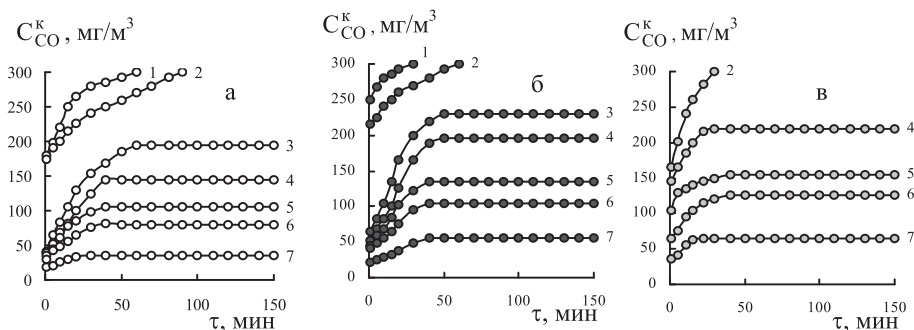


Рис. 1. Изменение C во времени при окислении СО кислородом при разном содержании K_2PdCl_4 (рис. 1а), Na_2PdCl_4 (рис. 1б) и Li_2PdCl_4 (рис. 1в) в составе образцов: $M_2PdCl_4 - Cu(NO_3)_2 - KBr - H_2O/H - BT(1)^*-6$

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$ моль/г: 1—0,08; 2—0,15; 3—0,20; 4—0,30; 5—0,68; 6—1,36; 7—2,72
 $(C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $U = 4,2$ см/с; $d_3 = 1,5$ мм).

Таблица 1

Влияние концентрации палладия(II) в составе образцов $M_2PdCl_4 - Cu(NO_3)_2 - KBr - H_2O/H - BT(1)^*-6$ ($M = K^+, Na^+, Li^+$) на кинетические и стехиометрические параметры реакции окисления СО кислородом

$C_{Cu(NO_3)_2} = 2,90 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C = 300$ мг/м³

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^3$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %	$Q_{оп} \cdot 10^4$, моль CO	n
	W_H	$W_{ст}$					
K_2PdCl_4 -Cu(NO ₃) ₂ -KBr-H ₂ O/H-БТ(1)*-6							
0,08	6,1	-	300	-	-	0,5	6,0
0,15	6,6	-	300	-	-	1,1	7,5
0,20	14,1	6,3	195	0,5	35	6,2	31,1
0,30	14,9	9,3	145	0,9	52	8,4	28,0
0,68	15,3	11,6	106	1,3	65	10,2	15,0
1,36	15,5	13,2	80	1,7	73	11,5	8,5
2,72	16,7	15,8	36	2,7	88	13,6	5,0
Na_2PdCl_4 -Cu(NO ₃) ₂ -KBr-H ₂ O/H-БТ(1)*-6							
0,08	2,0	-	300	-	-	0,1	1,3
0,15	4,5	-	300	-	-	0,5	3,3
0,20	13,0	4,2	230	0,3	23	4,3	21,5
0,30	13,9	6,3	195	0,5	35	6,1	20,3
0,68	14,5	9,9	135	1,0	55	8,8	12,9
1,36	15,1	11,7	105	1,3	65	10,3	7,6
2,72	16,4	14,6	56	2,1	81	12,7	4,7
Li_2PdCl_4 -Cu(NO ₃) ₂ -KBr-H ₂ O/H-БТ(1)*-6							
0,15	1,9	-	300	-	-	0,1	0,7
0,34	8,1	4,8	220	0,4	27	4,3	12,6
0,68	12,8	8,7	155	0,8	48	7,6	11,2
1,36	13,5	10,5	125	1,1	58	9,2	6,8
2,72	15,5	14,1	65	1,9	78	12,1	4,4

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. 191 с.
2. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом / Т.Л. Ракитская, В.О. Василечко, Т.А. Киосе, Г.В. Гришук, В.Я. Волкова // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079–1084.
3. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18–23.

4. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
5. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2001. – Vol. 135. – P. 13–27.
6. Zhao D., Szostak R., Kevan L. Electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopic studies of cupric ion-adsorbate interactions in synthetic clinoptilolite / J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, No. 27. – P. 5382–5390.
7. 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.
8. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С. 5-14.
9. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добрыкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сорока – Л.: Химия, 1979. – 328 с.

Т. О. Киосе

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии та химической экологии, вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Україна. E-mail: truba@edu.onu.ua

ВПЛИВ КАТИОНІВ Li^+ , Na^+ , K^+ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙ Pd(II)-Cu(II) /БАЗАЛЬТОВИЙ ТУФ В РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Резюме

Встановлено, що каталітична активність складних композицій, що містять $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) і кислотно-модифікований базальтовий туф, в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем зростає в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Ключові слова: монооксид вуглецю, окиснення, каталізатор, кислотно-модифікований базальтовий туф.

Т. А. Киосе

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

EFFECT OF Li^+ , Na^+ , AND K^+ CATIONS ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF Pd(II)-Cu(II) /BASALT TUFF COMPOSITIONS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE CARBON MONOXIDE OXIDATION

Summary

It has been found that the catalytic activity of complicated compositions consisting of $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) and acid-modified basalt tuff in the reaction of carbon monoxide oxidation increases in the following sequence: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

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

УДК 544.723.23

А. Ф. Тымчук

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

СОРБЦИЯ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Проведены исследования по выяснению принципиальной возможности использования полимерного сорбента хитозана для извлечения анионных поверхностно-активных веществ. На основании полученных данных показана применимость уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Хилла-Де Бура для описания процесса сорбции исследуемых систем в определенных концентрационных интервалах.

Ключевые слова: сорбция, полимерные сорбенты, хитозан, поверхностно-активные вещества.

Введение

Сорбция из растворов имеет как теоретическое значение для разработки многих физико-химических процессов, так и практическое, для очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ, ионов тяжёлых металлов и других токсичных веществ. Современные технологии сорбционной очистки воды предусматривают поиск новых недорогих, экологически безопасных сорбентов. К числу таких сорбентов могут быть отнесены хитин и хитозан – высокомолекулярные соединения природного происхождения. Хитин – второй по распространенности в природе биополимер после целлюлозы. Наиболее доступными источниками хитина являются отходы промысла морских беспозвоночных, а хитозана – низшие грибы. Хитозан и его производные являются достаточно эффективными сорбентами, кроме того находят применение в медицине, биотехнологии, целлюлозно-бумажном производстве, сельском хозяйстве, парфюмерно-косметической отрасли и других областях [1].

Целью исследований явилось изучение процесса сорбции анионных поверхностно-активных веществ хитозаном и выбор уравнений для описания указанных взаимодействий.

Материалы и методы исследований

Был исследован ряд анионных поверхностно-активных веществ: додецилсульфат натрия (ДДСН), тетрадецилсульфат натрия (ТДСН), гексадецилсульфат натрия (ГДСН), октадецилсульфат натрия (ОДСН) с концентрацией, не превышающей их критическую концентрацию мицеллообразования. В качестве сорбента использовали хитозан, полученный из биомассы гриба *Aspergillus niger* – отхода биотехнологического

Таблица 1

Сравнительная характеристика исследуемого сорбента

Образец	СД, %	Влажность, %	Зольность, %	рН водной вытяжки	Степень набухания
Хитин	0,8	3,9	3,8	6,8	2,50
Хитозан	96	5,3	3,1	7,0	2,80

производства лимонной кислоты авторами [2]. Физико-химические характеристики хитина и хитозана представлены в табл. 1.

Электронные микрофотографии образцов хитозана получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tesla BS – 340 с использованием цифровой системы вывода и записи изображения SEO – DYSS.

Хитозан, 2-амино-2-дезоксиглюкан, получают в результате деацетилирования хитина в жестких условиях путем обработки раствором щелочи при температуре 110-140°C в течение 4-6 часов. Количество структурных модификаций при переходе от хитина к хитозану может увеличиваться до 6 [1]. Конформация макромолекул существенно не изменяется, однако степень кристалличности уменьшается до 40% и нарушается регулярность строения цепи в случае неполного отщепления N-ацетильных групп. Существенное снижение молекулярной массы хитозана по сравнению с хитином свидетельствует о деструкции цепи в результате деацетилирования (рис. 1).

Предварительную подготовку сорбента проводили путем его измельчения с помощью планетарной мономельницы “Pulverisette 6” с последующим рассеиванием по фракциям с использованием вибрационной просеивающей машины “Analysette 3”.

Сорбцию проводили в статических условиях. Использовали серию исходных растворов ПАВ в интервале концентраций от 5 до 50 мг/л. Для установления сорбционного равновесия в системе достаточно было двух часов при навеске сорбента 30 мг. Радиус частиц сорбента составлял $(2-5) \cdot 10^{-6}$ м. Определение содержания ПАВ проводили согласно стандартной методике [3].

Результаты исследований

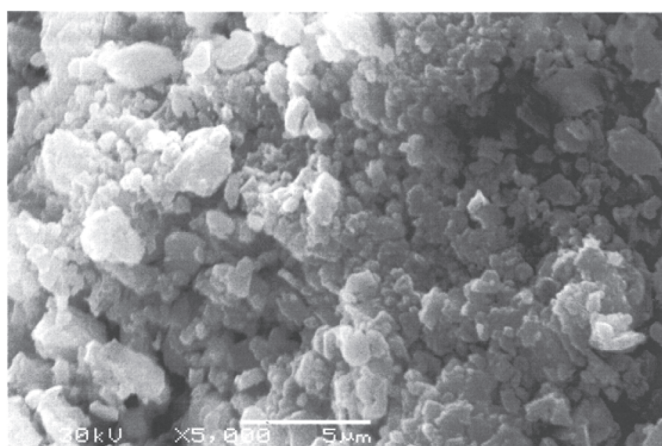
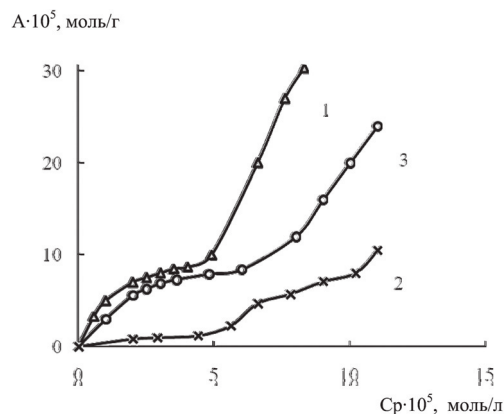
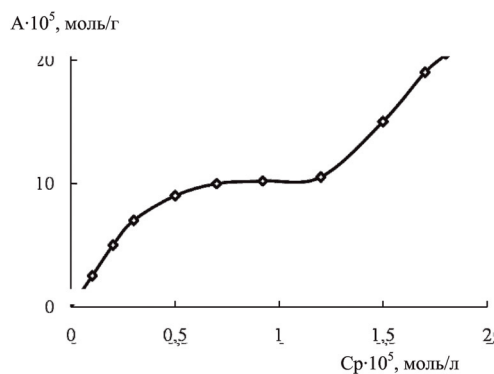


Рис.1 Электронная микрофотография образца хитозана.

Рис. 2 Изотерма сорбции ГДСН (1), ДДСН (2) и ТДСН (3) хитозаном при $T=298$ К.Рис. 3. Изотерма сорбции ОДСН хитозаном при $T=298$ К.

Проведенные исследования показали, что все изотермы сорбции исследуемых ПАВ соответствуют изотермам полимолекулярной сорбции, имеют перегибы в интервале концентраций $(4-7) \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 2), что согласно данным авторов [4] соответствует области проявления критической концентрации мицеллообразования ПАВ. Выше указанной концентрации наблюдается ассоциация молекул алкилсульфатов натрия (АСН) в поверхностном слое. Анализ литературных данных показывает что исследования в области теории сорбции позволили вывести целый ряд уравнений для ее описания. Однако, несмотря на их значительное количество, не всегда можно однозначно применить уравнение для конкретной системы [5-7].

Для анализа исследуемых систем были использованы уравнения [5] Ленгмюра, Фрейндлиха и Хилла - Де Бура. Основными критериями их применимости были простота и возможность линеаризации уравнений для расчета констант.

Уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$a = a_m \frac{kC}{1 + kC}, \quad (1)$$

где a - сорбция, a_m - предельная сорбция, k - константа сорбционного равновесия, C - равновесная концентрация.

В области малых концентраций уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри:

$$a = k_c C, \quad (2)$$

где $k_c = ka_m$.

Уравнение Фрейндлиха относится к эмпирическим уравнениям, с помощью которых можно рассчитать только отдельные начальные участки изотерм:

$$a = \beta c^{1/n}, \quad (3)$$

где a – сорбция, β и n – константы, c – равновесная концентрация.

Уравнение Хилла – Де Бура, связывающее количество сорбированного вещества (выраженное через степень заполнения монослоя) с равновесной относительной концентрацией имеет вид:

$$\frac{C}{C_0} = k_2 \frac{\Theta}{1-\Theta} e^{\frac{\Theta}{1-\Theta}} e^{-k_1 \Theta}, \quad (4)$$

где Θ – степень заполнения поверхности сорбента; k_1 – константа, учитывающая взаимодействие сорбат – сорбент; k_2 – константа, учитывающая взаимодействие сорбат – сорбат.

В модифицированной для сорбции ПАВ из растворов форме уравнение имеет вид [6]:

$$\frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} + \ln \frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} - \ln C_i = \ln K_1 \left(\frac{\omega_i}{\omega_{H_2O} \cdot 55,5} \right) + K_2 \Theta_i, \quad (5)$$

где Θ_i – степень заполнения поверхности сорбента сорбатом; K_1 – константа, отражающая взаимодействие молекул сорбата с сорбентом; K_2 – константа, отражающая межмолекулярное притяжение в сорбционном слое; ω_i и ω_{H_2O} – соответственно площади, занимаемые на поверхности сорбента молекулой органического компонента и молекулой воды; 55,5 – количество молей воды в 1 кг.

Зависимости в прямолинейных координатах выбранных уравнений показывают, что уравнение Фрейндлиха достаточно хорошо описывает сорбцию АСН в интервале концентраций, не превышающих $(4-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уравнение Ленгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, описывает сорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия сорбированных молекул друг с другом. Учесть ассоциацию сорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое позволяет уравнение нелокализованной сорбции Хилла – Де Бура. Оно выполнимо при степенях заполнения сорбента до 0,6–0,8.

Использование линейных уравнений позволило рассчитать некоторые параметры процесса сорбции (табл. 2): константу характеризующую взаимодействие сорбируемого вещества с сорбентом, константу, характеризующую взаимодействие молекул сорбируемого вещества между собой в поверхностном слое, величину предельной сорбции A_∞ .

Константы сорбционного равновесия, характеризующие взаимодействие молекул сорбата с поверхностью сорбента, рассчитанные по уравнению Ленгмюра и Хилла – де Бура практически совпадают. Константа K_2 в уравнении Хилла – де Бура, характеризующая ассоциацию молекул ПАВ в поверхностном слое, соответствует когезии средней силы.

Таблица 2

Параметры сорбции АСН хитозаном

Система АСН - хитозан	Расчеты по уравнению Фрейндлиха		Расчеты по уравнению Ленгмюра		Расчеты по уравнению Хилла-Де Бура	
	1/n	$\beta \cdot 10^4$, л/г	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль	$A \cdot 10^4$, моль/г	$K_1 \cdot 10^{-4}$, л/моль	K_2
ДДСН	0,34	1	5,9	1,04	1,9	5,90
ТДСН	0,37	1	6,0	1,05	2,8	6,13
ГДСН	0,48	1	6,4	1,15	4,4	7,03
ОДСН	0,55	2	6,8	1,62	12,0	3,55

На основании полученных экспериментально изотерм сорбции и рассчитанных параметров показана применимость уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Хилла-Де Бура для описания процесса сорбции алкилсульфатов натрия хитозаном в определенных концентрационных интервалах.

Литература

1. *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application* / Ed. T. Anthon-sen. L.; N.Y.: Elsevier. - 1990. - 400 p.
2. Унрод В.И., Лега Ю.Г., Солодовник Т.В. Получение хитинсодержащих комплексов из мицелля гриба *Aspergillus niger* – отхода биохимического синтеза лимонной кислоты и изучение их свойств // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. - № 3. – С. 22 – 23.
3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Наука. – 1979. – 268 с.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. – Киев: Наукова думка, 1974. – 150 с.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия. – 1974. – 351 с.
6. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – Киев: Наукова думка, 1978. – 176 с.
7. Федорова А.Ф., Абрамзон А.А. Уравнения адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 8. – С. 1776 – 1786.

А. Ф. Тимчук

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

СОРБЦІЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИРОДНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ СОРБЕНТАМИ

Резюме

Проведено дослідження з метою з'ясування принципової можливості використання полімерного сорбенту хітозану для виділення аніонних поверхнево-активних речовин. На підставі отриманих даних показано можливість використання рівнянь Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла-Де Бура для опису процесу сорбції досліджуваних систем у визначених концентраційних межах.

Ключові слова: сорбція, полімерні сорбенти, хітозан, поверхнево-активні речовини.

A. F. Tymchuk

Odessa national university by I.I. Mechnikov,
Department of Physical and Colloid chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

THE ANIONIC SURFACTANTS SORPTION BY THE NATURAL POLYMER SORBENTS

Summary

The researches have shown that the polymer sorbent (chitosan) may be used for extraction of anionic surfactants. The equations of Langmuir, Hill – De Boer, Freundlich have been used for the description of surfactants adsorption process of the investigated systems in certain concentration intervals.

Keywords: sorption, polymer sorbents, chitosan, surfactants.

УДК 547.979.733

Ю.В. Ішков¹, Б.М. Галкін¹, Г.М. Кириченко¹, С.В. Водзінський¹, О.В. Мазепа², Є.С. Кісель¹

¹Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5), вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: jvi@eurocom.od.ua

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

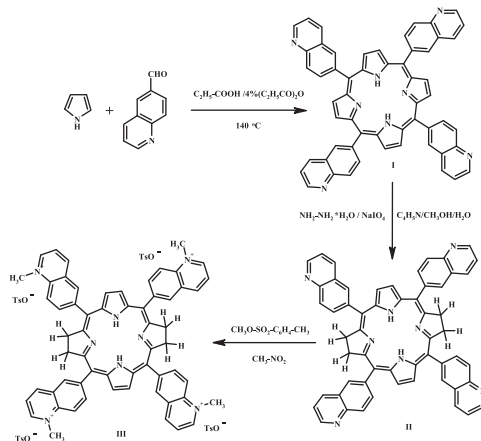
СИНТЕЗ ВОДОРОЗЧИННОГО БАКТЕРІОХЛОРИНУ

Відновленням мезо-тетра(6-хінолініл)порфірину за допомогою діїміду, отриманого при окисненні гідразин-гідрату періодатом натрію у середовищі піридин-метанол-вода був синтезований відповідний бактеріохлорин, який був переведений у водорозчинну форму кватернізацією периферійних мезо-замісників метиловим естером *пара*-толуолсульфоїкислоти у нітрометані в інертній атмосфері.

Порфіринові сполуки активно досліджуються у якості сенсibilізаторів для фотодинамічної терапії (ФДТ) онкологічних захворювань [1], фотодинамічної інактивації (ФДІ) шкідливих мікроорганізмів [2], а також при лікуванні вікової дистрофії сітківки ока [3]. Вже отримані клінічно випробувані ліки, такі, як Фототрін, Фотолон, Фотодитазін, тощо [4]. Природа фотодинамічного ефекту полягає у знищенні клітин пухлини або бактерій оброблених сенсibilізаторами під дією світла з певною довжиною хвилі, яка залежить від максимуму поглинання сенсibilізатора. На відміну від власне порфіринів, максимум поглинання відновлених порфіринів – хлоринів, або дигідропорфіринів, лежить біля 670 нм, а бактеріохлоринів, або тетрагідропорфіринів – біля 760 нм, поблизу інфрачервоного регіону, де поглинання випромінювання оточуючими біологічними тканинами є мінімальним. Зрозуміло, що водорозчинні форми таких сполук значно полегшують працю з біологічними рідинами. Ще в 1999 році німецькими дослідниками був запатентований спосіб отримання цілком синтетичного 5,10,15,20-тетракіс(N-метил-3-піридил)-2,3,12,13-тетрагідро порфірина тетрато зилата (THPTS), який актив досліджується у ФДТ та ФДІ [5]. Проте в прикладі синтезу з цього паянту приводиться лише метод отримання водорозчинної форми THPTS, заснований, до речі, на нашому авторському свідоцтві [6], присвяченому отриманню водорозчинних форм порфіринів, і зовсім нічого не повідомляється про власне відновлення вихідної порфіринової структури.

У цій роботі ми повідомляємо про синтез нового синтетичного водорозчинного бактеріохлорину – 5,10,15,20-тетракіс(N-метил-6-хінолініл)-2,3,12,13-тетрагідро порфірину тетратозилату, який також передбачається досліджувати у якості сенсibilізатора для ФДТ та ФДІ.

Вихідну сполуку – 5,10,15,20-тетра(6-хінолініл)порфірин (I) синтезували конденсацією піролу з хінолін-6-карбальдегідом в умовах, описаних в роботі [7]. З літератури відомо, що серед великої кількості відновлюючих реагентів найбільш популярним та зручним для часткового відновлення порфіринів до хлоринів та бактеріохлоринів є діїмід [8]. Оскільки діїмід є нестійкою сполукою, для отримання позитивних результатів відновлення дуже велике значення має спосіб його генерування *in situ*.



Для відновлення порфірину (I) ми випробували декілька способів генерації діміду – суміш тозилгідразину з поташем у піридині [9], гідразин-гідрат – кисень повітря – піридин [10], гідразин-гідрат – перекис водню – піридин [11], гідразин-гідрат – окис ртуті – піридин [12], гідразин-гідрат – іодат натрію – піридин [13]. Було знайдено, що серед випробуваних способів найкращі виходи бактеріохлорину (II) дає останній, але головною проблемою при його використанні було те, що додавання водного розчину іодату натрію призводило до висадження усіх макроциклічних продуктів з реакційної суміші. Щоб протидіяти цьому процесу ми додавали до реакційної суміші метанол та проводили реакцію при температурі кипіння останнього. Однак, зовсім запобігти висадженню продуктів з реакційної суміші нам все-таки не вдалося. Отже, для повної конверсії порфірину (I) у бактеріохлорин (II) треба було повторювати процес відновлення двічі.

Будову бактеріохлорину (II) доводили за допомогою УФ- та ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрії. Так, електронний спектр бактеріохлорину (II) значно відрізнявся від спектру вихідного порфірину (I) наявністю характерної інтенсивної смуги поглинання біля 760 нм, кількістю та інтенсивністю смуг у інтервалі 350–700 нм. У його ПМР спектрі були характерні сигнали протонів відновлених подвійних зв'язків порфірину при 4.18 м.д., сигнали центральних NH-протонів були зміщені на 1.2 м.д. у слабке поле, β -пірольних протонів на 0.7 м.д. у сильне поле через часткове порушення планарності ароматичного макроциклу та зменшення ароматичного кільцевого струму. Нарешті, мас-спектр сполуки (II) містив молекулярний іон зі значенням $m/z = 822$, що свідчило про приєднання чотирьох атомів водню до молекули вихідного порфірину (I).

Для запобігання окиснення чутливого бактеріохлорину (II) його водорозчинну форму (III) отримували кватернізацією атомів азоту периферійних *мезо*-хінолінів низамісників метиловим естером *пара*-толуолсульфоїкислоти у нітрометані у інертній атмосфері.

Отже, нами практично доведена можливість отримання цілком синтетичного відносно стабільного водорозчинного бактеріохлорину (III), біологічні дослідження якого планується розпочати у найближчий час.

Експериментальна частина

Спектри ПМР вимірювали на спектрометрі DPX-300 фірми «Bruker» з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт – ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FАВ записані на приборі VС 7070 EQ. Десорбцію іонів здійснювали пучком атомів ксенону з енергією 8 kV з

матриці, яка є розчином сполуки, що досліджується, у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних іонів визначалися при роздільній здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТШХ здійснювали на платівках Silufol UV-254, для колонкової хроматографії використовували окис алюмінію III ступеню активності.

5,10,15,20-тетра(6-хінолініл)порфірин (I). До киплячого розчину 23 г (0.146 моль) хінолін-6-карбальдегіду у 620 мл пропіонової кислоти додавали 24 мл пропіонового ангідриду, 9.8 г (10.1 м, 0.146 моль) піролу та суміш кип'ятили протягом 1 год. Потім розчинник упарювали досуха на роторному випаровувачі, залишок кип'ятили з 200 мл води, фільтрували гарячим, сушили та розчиняли у мінімальній кількості хлороформу. Хлороформний розчин поміщали у хроматографічну колонку з окисом алюмінію (3 x 45 см) та елюювали сумішшю хлороформ-метанол, 25:1. Елюат, який містив порфірин (I), об'єднували, упарювали та кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 1:1. Вихід 5.78 г (19.3%). R_f 0.55 (хлороформ-метанол, 10:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.12 д. д. (4H, 2-хінолін), 8.78 с (8H, 2,3,7,8,12,13,17,18-порфірин), 8.62 м (4H, 7-хінолін), 8.52 м (4H, 5-хінолін), 8.40 м (4H, 8-хінолін), 8.24 м (4H, 4-хінолін), 7.55 м (4H, 4-хінолін), - 2.60 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 648 (3.54), 591 (3.78), 553 (4.06), 519 (4.35), 424 (5.76). Мас-спектр, m/z: (M^+) 818.

5,10,15,20-тетра(6-хінолініл)-2,3,12,13-тетрагідропорфірин (II). Розчин 1.3 г ($1.59 \cdot 10^{-3}$ моль) порфірину (I) у суміші 60 мл піридину та 40 мл метанолу в ат.мосфері аргону доводили до кипіння, додавали 30 мл гідразин-гідрату та протягом 100 хв додавали нагрітий до 95 °С розчин 25 г (0.117 моль) періодату натрію та 1 мл концентрованої соляної кислоти у 200 мл води, підтримуючи безперервне кипіння реакційної суміші, потім кип'ятили ще 10 хв, охолоджували до 60 °С та виливали у 1.7 л крижаної води, яка містила 20 г Na_2SO_3 . Осад, який випадав, відфільтровували, промивали водою, сушили. Отримували 1.040 г сухого продукту, який містив приблизно 60% бактеріохлорину (згідно даних електронної спектроскопії). Процедuru відновлення повторювали з тією ж кількістю реагентів, відстежуючи момент закінчення відновлення по зникненню смуги поглинання хлорину при 675 нм. Вихід — 0.815 г (62.4%). R_f 0.17 (хлороформ-метанол, 10:1). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.14 д. д. (4H, 2-хінолін), 8.65 м (4H, 7-хінолін), 8.48 м (4H, 5-хінолін), 8.38 м (4H, 8-хінолін), 8.26 м (4H, 4-хінолін), 8.08 с (4H, 7,8,17,18-порфірин), 7.52 м (4H, 4-хінолін), 4.18 д (8H, 2,3,12,13-порфірин), -1.46 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 763 (4.41), 511 (3.51), 386 (4.26), 366 (4.28). Мас-спектр, m/z: (M^+) 822.

5,10,15,20-тетракис(N-метил-6-хінолініл)-2,3,12,13-тетрагідропорфірин тетратозилат (III). До розчину 0.5 г ($6.08 \cdot 10^{-4}$ моль) бактеріохлорину (II) у 25 мл нітрометану додавали 1 г ($5.38 \cdot 10^{-3}$ моль) метилтозилату та кип'ятили у атмосфері аргону протягом 1 год, потім додавали 0.5 г ($2.69 \cdot 10^{-3}$ моль) метилтозилату, кип'ятили ще 1 год, охолоджували, розчинник упарювали, осад добре промивали сумішшю нітрометан-бензол, 1:2 та сушили на повітрі. Вихід — 0.795 г (83.5%). Електронний спектр у воді, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 761 (4.22), 513 (3.39), 390 (4.06), 372 (4.02).

Література

1. Ethirajan M., Chen Y., Joshi P., Pandey R. K. The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40, № 1. – P. 340-362.
2. Gomes M.C., Woranovicz-Barreira S.M., Faustino M.A.F., Fernandes R., Neves M.G.P.M.S., Tomé A.C., Gomes N.C.M., Almeida A., Cavaleiro J.A.S., Ângela Cunha A., Tomé J.P.C. Photodynamic inactivation of *Penicillium chrysogenum* conidia by cationic porphyrins // Photochem. Photobiol. Sci. – 2011. – Vol.10, № 11. – P.1735-1743.
3. Arnold J., Bressler N.M. Photodynamic therapy of subfoveal choroidal neovascularization in age-related macular

- degeneration with verteporfin // Arch Ophthalmol. – 2001. – Vol. 119, № 2. – P.198-207.
4. Macdonald J.I., Dougherty T.J. Basic principles of photodynamic therapy // J. Porphyrins Phtalocyanines. – 2001. – Vol. 5, № 2. – P. 105-129.
 5. Schastak S., Shulga A., Berr F., Wiedemann P. New porphyrins and their use // Patent PCT/EP99/02228 (WO99/50269). – Int. Cl.⁶ C07D 487/22 — 31.03.1999.
 6. Водзинский С.В., Жилина З.И., Андронати С.А. // Способ получения тетраэзоильной соли мезо-тетракис(N-метил-4-пиридил)порфирина / А. с. № 1521211 (СССР). МКИ⁴ C07D 487/22. Б.И. 1990. № 5.
 7. Водзинский С.В., Жилина З.И., Петренко Н.Ф., Андронати С.А., Грушевая Ж.В. Порфирины и их производные. IX. Синтез и свойства водорастворимых изомерных хинолинилпорфиринов // Журн. Органич. химии. – 1989. – Т. 25, № 7. – с. 1529-1533.
 8. Whitlock H.W., Hanauer M.Y.O., Bower B.K. Diimide reduction of porphyrins // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - Vol. 91, № 26. - P. 7485-7489.
 9. Cusack N.J., Reese C.B., Risius A.C., Rooseipekar B. 2,4,6-Tri-isopropylbenzenesulphonyl hydrazide. A convenient source of di-imide // Tetrahedron. – 1976. - Vol. 32, № 17. – P. 2157-2162.
 10. Wilt J.W., Gutman G., Ranus W.J., Zigman A.R. Studies of benzonorbornene and derivatives. I. Chloro- and brombenzonorbornenes and related compounds // J. Org. Chem. – 1967. – Vol.32, № 4. – P.893-901.
 11. Hünig S., Müller H.-R., Thier W. Reductionen mit Diimid // Tetrahedron Lett. – 1961. – Vol.2, № 11. – P.353-357.
 12. vanTamelon E.E., Dewey R.S., Timmons R.J. The reduction of olefins by means of azodicarboxylic acid *in situ* // J. Amer.Chem. Soc. – 1961. – Vol.83, № 17. – P.3725-3726.
 13. Hoffman J.M., Schlessinger R.H. Sodium metaperiodate: a mild oxidizing agent for the generation of di-imide from hydrazine // J. Chemical. Soc. D, Chem. Commun. – 1971. - № 20. – P. 1245-1246.

Ю.В. Ишков¹, Б.Н. Галкин¹, А.М. Кириченко¹, С.В Водзинский¹, А.В. Мазепа², Е.С. Кисель¹

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

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

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО БАКТЕРИОХЛОРИНА

Восстановлением мезо-тетра(6-хинолинил)порфирина при помощи диимида, полученного при окислении гидразин-гидрата периодатом натрия в среде пиридин-метанол-вода был синтезирован соответствующий бактеріохлорин, который был переведен в водорастворимую форму кватернизацией периферийных мезо-заместителей метиловым эфиром пара-толуолсульфокислоты в нитрометане в инертной атмосфере.

Ключевые слова: бактеріохлорин, порфирин, диимид, кватернизация

Yu.V. Ishkov¹, B.N.Galkin¹, G.M. Kirichenko¹, S. V. Vodzinskii¹, A.V. Mazepa², E.S. Kisel¹

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

E-mail: jvi@eurocom.od.ua

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

SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE BACTERIOCHLORINE

Reduction of meso-tetra(6-quinolinyl)porphyrine by diimide, which was obtained by oxidation of hydrazine-hydrate by sodium periodate in mixture pyridine-methanol-water, lead to corresponding bacteriochlorine, which was transformed in water soluble form by quaternization of peripheric substituents by methyl ester of *para*-toluenesulphonic acid in inert atmosphere.

Key words: bacteriochlorine, porphyrin, diimide, quaternization

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. “Вісник Одеського національного університету. Хімія” здійснює такі типи публікацій:

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції “Вісника ...” подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них)
2. Резюме – 2 примірники;
3. Колонтитул;
4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;
5. Відомості про авторів;
6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники “роздруковки” з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ’ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

- 2.1. Вступ.
- 2.2. Матеріали і методи дослідження.
- 2.3. Результати дослідження.
- 2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).
- 2.5. Висновки (у разі необхідності).
- 2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).
- 2.7. Ключові слова (до п’яти).
- 2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ’ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.
2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.
3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).
4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail, телефон для співпраці з авторами на

окремому аркуші.

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

ПРИКЛАДИ БІБЛІОГРАФІЧНИХ ОПИСАНЬ

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

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

СТАТТІ ІЗ ЖУРНАЛІВ (З НАЗВОЮ СТАТТІ)

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

ЗБІРКИ

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

АВТОРСЬКІ СВІДОЦТВА СНД, ПАТЕНТИ ЗАРУБІЖНИХ КРАЇН

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

АВТОРЕФЕРАТИ ДИСЕРТАЦІЙ

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

ДЕПОНОВАНІ НАУКОВІ РОБОТИ

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передую (окремим абзацем) основному тексту статті.
Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.
Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.
Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал “Вісник Одеського національного університету. Хімія” входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

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

Наукове видання

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского национального университета
•

**ВІСНИК ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія Хімія
Науковий журнал

Том 16 Випуск 13(39) – 14(40)

Виходить 4 рази на рік
(Випуск 13(39), стор. 3-62
Випуск 14(40), стор. 63-110

Українською, російською та англійською мовами

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461-334р від 07.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університет імені І. І. Мечникова
Протокол № 4 від 20 грудня 2011 р.

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

Підп. до друку 17.09.2012. Формат 60x84/8.
Гарн. Таймс. Умов.-друк. арк.6,8. Тираж 100 прим.
Зам. № 425

Видано і віддруковано:
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова
Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua