

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

Odessa National University Herald

•

Вестник Одесского национального
университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

ТОМ 15. Випуск 12—13

Хімія

Випуск 12, стор. 3—58
Випуск 13, стор. 59—114

2010

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

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

Мова видання: українська, російська, англійська

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

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

Рекомендовано до друку вченою радою
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.
Протокол № 3 від 30 листопада 2010 р.

***Редакційна колегія випусків висловлює щирі подяку
випускникам хімічного факультету керівникам МЧП «ТОР»
канд. хім. наук В. В. Лимичу та канд. хім. наук О. В. Мазені
за спонсорську підтримку даних видань***

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

З М І С Т

Л. С. Скороход, І. Й. Сейфулліна, Т. Ф. Гудимович, І. Я. Лавриненко Нові хелати міді(II) з основами Шиффа — продуктами конденсації саліци- лового альдегіду та похідних амінонафталіну	5
Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. С. Давтян, Л. В. Березіна Каталітична активність закріплених на базальтовому туфі хлорокомплек- сів Cu(II), Co(II) та Mn(II)	10
Н. А. Кутузова, М. О. Шибінська, С. А. Ляхов Синтез нових аміноетиліндохіноксалінів, їх гостра токсичність та SAR....	17
Р. Є. Хома, О. О. Шестака, В. О. Гельмбольдт Взаємодія оксиду сірки(VI) з водними розчинами моноетаноламіну	26
Ф. В. Макордей, М. В. Умінський, І. П. Колесникова, Н. М. Щадних, А. В. Колесников Розробка катодних каталізаторів для високотемпературних паливних еле- ментів.....	35
Ю. В. Ішков, Г. М. Кириченко, Т. В. Павловська, В. М. Ганевич, С. В. Водзінський Синтез порфіринів з додатковими координаційними центрами на периферії макроциклу.....	42
О. О. Мислюк, Є. В. Мислюк, Л. М. Соломка Оцінка впливу викидів Черкаської ТЕЦ на стан урболандшафтів	47
О. Д. Андріянов, В. П. Петросян Енергії Фермі Ni, Cr, Zn та електрокаталітична активність потрійних сплавів на основі цих металів	54

СОДЕРЖАНИЕ

Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Т. Ф. Гудимович, И. Я. Лавриненко Новые хелаты меди(II) с основаниями Шиффа — продуктами конденса- ции салицилового альдегида и производных аминафталина.....	5
Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. С. Давтян, Л. В. Березина Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлоро- комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II).....	10
Н. А. Кутузова, М. О. Шибинская, С. А. Ляхов Синтез новых аминоэтилиндолохиноксалинов, их острая токсичность и SAR.....	17
Р. Е. Хома, А. А. Шестака, В. О. Гельмбольдт Взаимодействие оксида серы(IV) с водными растворами моноэтаноламина ...	26
Ф. В. Макордей, М. В. Уминский, И. П. Колесникова, Н. М. Щадных, А. В. Колесников Разработка катодных катализаторов для высокотемпературных топлив- ных элементов.....	35
Ю. В. Ишков, А. М. Кириченко, Т. В. Павловская, В. Н. Ганевич, С. В. Водзинский Синтез порфиринов с дополнительными координационными центрами на периферии макроцикла.....	42
О. А. Мислюк, Е. В. Мислюк, Л. Н. Соломка Оценка влияния выбросов Черкасской ТЭЦ на состояние урболанд- шафтов.....	47
А. Д. Андреянов, В. П. Петросян Энергии Ферми Ni, Cr, Zn и электрокаталитическая активность тройных сплавов на основе этих металлов	54

УДК 541.49:546.562

**Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Т. Ф. Гудимович,
И. Я. Лавриненко**Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

НОВЫЕ ХЕЛАТЫ МЕДИ(II) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА — ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОНАФТАЛИНА

Синтезированы комплексы меди(II) (I—III) с основаниями Шиффа, полученными конденсацией салицилового альдегида с 1-аминонафталином (HL^1), 1,8-диаминонафталином (H_3L^2), 1-аминонафталинсульфоокислотой-8 (H_2L^3): $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ (II), $[\text{Cu}(\text{HL}^3)_2]$ (III). I—III исследованы методами элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии, магнитной восприимчивости, электропроводности, спектроскопии (ИК- и диффузного отражения). Определены способ координации лигандов и геометрическое строение полученных комплексов.

Ключевые слова: 1-аминонафталин, 1,8-диаминонафталин, 1-аминонафталинсульфоокислота-8, салициловый альдегид, основания Шиффа, медь (II).

Ранее нами были синтезированы комплексы Co(II) , Ni(II) с основаниями Шиффа — продуктами конденсации салицилового альдегида (СА): и 1-аминонафталином ($\text{1-АН}(\text{HL}^1)$) [1]; и 1,8-диаминонафталином ($\text{1,8-ДАН}(\text{H}_3\text{L}^2)$) [2]; и 1-аминонафталинсульфоокислотой-8 ($\text{1,8-АНСК}(\text{H}_2\text{L}^3)$) [3]. Получена полная физико-химическая характеристика лигандов и комплексов.

В развитие данных исследований с целью определения влияния комплексобразователя на состав, строение и свойства образующихся координационных соединений была спланирована настоящая работа.

В её задачи входило:

— получить комплексы Cu(II) с HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3 ;

— охарактеризовать их совокупностью элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии, электропроводности, спектроскопии (ИК- и диффузного отражения);

— сравнить состав, свойства и геометрию комплексов с HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3 .

В качестве лигандов (HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3) в процессах комплексобразования с хлоридом меди(II) использовали основания Шиффа, полученные и всесторонне исследованные нами ранее [1—3].

Методика синтеза соединений I—III (табл. 1)

Горячие этанольные растворы лигандов: 0,005 моль HL_1 в 50 мл, 0,004 моль H_3L^2 в 50 мл, 0,0013 моль H_2L^3 в 45 мл смешивали с раствором дигидрата хлорида меди (II) и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 1 ч. Соотношение исходных компонентов составляло 1:2 для $\text{Cu}:\text{HL}_1$ и 1:1 для $\text{Cu}:\text{H}_3\text{L}^2(\text{H}_2\text{L}^3)$. После охлаждения в реакционные смеси по каплям добавляли водный раствор аммиака до появления осадков I—III. Осадки отфильтровывали, промывали спиртом, эфиром

Таблица 1
Результаты элементного анализа и некоторые характеристики комплексов I—III

Комп- лекс	Формула	Содержание (найденно/вычислено)					Цвет	Молярная элек- тропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эф.}}$, М. Б. (293 К)
		C	H	N	Cu	H ₂ O			
I	$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	68,80/68,98	4,00/4,06	4,92/4,73	10,51/10,74	6,28/6,08	Терракотовый	8,4	2,18
II	$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$	69,73/69,68	4,23/4,44	9,32/9,56	10,71/10,85		Светло-коричневый	10,1	2,20
III*	$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{S})_2]$	57,30/57,02	3,02/3,35	3,78/3,91	8,60/8,88		Ярко-коричневый	9,6	1,90

* Найдено/вычислено, %S: 8,69/8,94.

и высушивали при комнатной температуре над безводным CaCl_2 до постоянной массы. Выход: I — 65,6 %; II — 68,3 %; III — 72,6 %.

Содержание меди определяли спектральным рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СПАРК-1 с медным излучением в режиме 12 кВ — 10 мА со скоростью отсчёта 400 имп/с; углерод, водород, азот — на С, Н, N-анализаторе; серу — по методу Шенигера.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-05 на железном антикатоде. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [4].

Термогравиметрический анализ проводили на Q-дериватографе Паулик—Паулик—Эрдей в статической воздушной атмосфере в температурном интервале 20—500 °С, скорость нагрева 10 град/мин, эталон — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000—350 см^{-1} на спектрометре Spectrum-Elmer BX-II FT-IR (таблетки с KBr).

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda-9 в области 3000—30 000 см^{-1} , стандарт MgO ($\beta_{\text{Mg}} = 100\%$).

Измерение активного сопротивления миллимолярных диметилформаидных растворов I—III для расчёта молярной электропроводности проводили с помощью измерителя сопротивления (цифрового) Е 7—8 в пределах 0—10 МОм в сосудах Аррениуса.

Магнитную восприимчивость определяли по методу Гуи при температуре 293 К. В качестве эталона для калибровки использовали $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

Результаты и их обсуждение

Синтез комплексов I—III (табл. 1) осуществлён взаимодействием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с соответствующими лигандами (HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3). На основании элементного анализа в комплексах I—III реализуется молярное соотношение Cu^{2+} :лиганд = 1:2.

Полученные соединения (I—III) устойчивы на воздухе, растворимы в ДМФА и ДМСО, нерастворимы в воде. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об индивидуальности полученных соединений. Комплекс II рентгеноаморфный, а I, III характеризуются собственными наборами межплоскостных расстояний и относительных ин-

тенсивностей: d, E (I/10, %) — I: 2,94 (40), 3,42 (40), 3,81 (62), 6,08 (56), 6,46 (90), 6,81 (100), 9,24 (44), 9,81(56); III: 3,67 (50), 4,04 (19), 6,69 (85), 13,51 (100), 14,57 (54).

Соединения I—III являются неэлектролитами (табл. 1) [5].

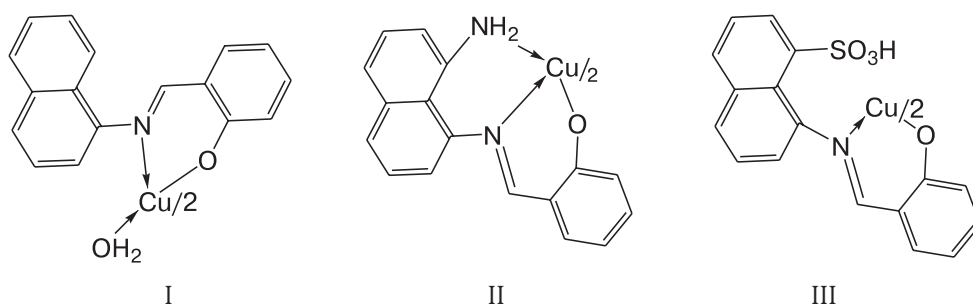
По результатам элементного анализа и термогравиметрии установлено, что в состав комплекса I входят две молекулы воды, чему соответствует убыль массы на кривой ТГ. Их удаление происходит в интервале 130—160 °С. Это позволяет сделать вывод о их внутрисферном характере, что подтверждается присутствием в ИК-спектре указанного комплекса полос деформационных колебаний координированных молекул воды (табл. 2). В отличие от I, термическое разложение II, III не сопровождается низкотемпературным эндоэффектом. Последующий термолиз I — III происходит однотипно. Они термостабильны вплоть до 290 °С (I), 320 °С (II) и 260 °С (III). Затем происходит горение I—III с экзоэффектом. Следует отметить, что термическая устойчивость комплексов Cu(II) выше, чем комплексов Ni(II), Co(II) с соответствующими лигандами.

Сравнение ИК-спектров (HL^1 , H_3L^2 , H_2L^3) и комплексов I—III свидетельствует об отсутствии в спектрах последних полосы валентных колебаний связей OH (табл. 2). Следовательно, лиганды входят в состав комплексов I—III в депротонированной форме. В области колебаний $\nu(C=N)$ (I—III), $\delta(NH_2)$ (II), $\nu(C-O)$ (I—III) обнаружены низкочастотные сдвиги, вызванные участием этих группировок в координации с медью(II). Это нашло подтверждение и в появлении полос поглощения $\nu(Cu-N)$ и $\nu(Cu-O)$ в спектрах I—III. Отсутствие изменений в области $\nu(SO_2)$ для III указывает на то, что эта группа остается вакантной и не связывается с Cu(II).

Пространственное строение комплексов было определено на основании данных СДО и значений эффективных магнитных моментов.

СДО поликристаллических образцов I, II содержат один электронный переход в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$), что соответствует геометрии аксиально удаленного октаэдра [6, с. 211], а III — два перехода ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ ($16\,700 \text{ см}^{-1}$) и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ($19\,500 \text{ см}^{-1}$), характерные для плоскоквадратного окружения Cu^{2+} [6, с. 213]. Это согласуется и со значениями эффективных моментов.

В итоге для комплексов I—III были предложены схемы строения.



Таким образом, проведенное исследование позволило проследить влияние иона-комплексообразователя на способ координации лигандов (HL^1 , H_3L^2 , H_2L^3), а также состав и строение образующихся соединений: с HL^1 комплексы кобальта(II), никеля(II) — тетраэдры, а меди(II) — октаэдр состава $M^{2+}:HL^1 = 1:2$. H_3L с Co(II), Cu(II) образует октаэдры состава $M^{2+}:H_3L^3 = 1:2$, а с Ni(II) — димер с октаэдрическим окружением каж-

Отнесение некоторых колебательных частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения лигандов и комплексов (I—III)

Соединение	HL ^I [1]	I	H ₃ L ² [1]	II	H ₂ L ³ [3]	III
$\nu(\text{OH})$	3480		3480		3480	
$\delta(\text{H}_2\text{O})$		1630				
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1600	1580	1590	1530	1600	1560
$\delta(\text{NH}_2)$			1640	1575		
$\nu(\text{SO}_2)$					1230, 1080	1230, 1080
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1190	1160		1145	1190	1150
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$		590		600		605
$\nu(\text{Cu}-\text{O})$		480		520		490

дого иона Ni^{2+} состава $\text{Ni}^{2+}:\text{HL}^3 = 2:2$. Комплексы кобальта (II), никеля(II) и меди(II) с H_2L^3 — тетраэдры состава $\text{M}^{2+}:\text{H}_2\text{L}^3 = 1:2$. ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и 1:1 ($\text{M} = \text{Ni}$). Реализуется бидентантная координация H_2L^3 для $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и тридентатная — для $\text{Ni}(\text{II})$.

Литература

1. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Джамбек С. А. Комплексы никеля (II), кобальта (II) с продуктами конденсации 1-аминонафталина, 2-аминонафталин-сульфокислоты-5 и ароматических карбинолов // Коорд. химия. — 2002. — Т. 28, № 9. — С. 684—688.
2. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Власенко В. Г., Пирог И. В. Синтез и строение металлохелатов Ni (II), Co (II) с продуктами различной конденсации 1,8-диаминонафталина и салицилового альдегида // Коорд. химия. — 2007. — Т. 33, № 5. — С. 338—344.
3. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Джамбек С. А. Металлохелаты кобальта (II), никеля (II) с продуктами конденсации аминаонафталинмоно(ди)сульфокислот и салицилового альдегида // Коорд. химия. — 2000. — Т. 26, № 4. — С. 278—283.
4. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.
5. Geary W. I. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. V. 7. — P. 81—122.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. — М.: Мир, 1987. — С. 211—213.
7. Богданов А. П., Зеленцов В. В., Строев А. К. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений меди (II) // Журн. неорганической химии. — 1982. — Т. 27, № 1. — С. 5—18.

Л. С. Скороход, І. Й. Сейфулліна, Т. Ф. Гудимович,
І. Я. Лавриненко

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

**НОВІ ХЕЛАТИ МІДІ(II) З ОСНОВАМИ ШИФФА —
ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦІЇ САЛІЦИЛОВОГО АЛЬДЕГІДУ
ТА ПОХІДНИХ АМІНОНАФТАЛІНУ**

Резюме

Синтезовано комплекси міді(II) (I—III) з основами Шиффа, що добуто конденсацією саліцилового альдегіду з 1-амінонафталіном (HL¹), 1,8-діамінонафталіном (H₃L²), 1-амінонафталінсульфою 8 (H₂L³):[Cu(HL¹)₂(H₂O)₂] (I), [Cu(H₂L²)₂] (II), [Cu(HL³)₂] (III). I—III досліджено методами елементного, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, магнітної сприйнятливості, електропровідності, спектроскопії (ІЧ- і дифузного відбиття). Визначено спосіб координації лігандів і геометричну будову добутих комплексів.

Ключові слова: 1-амінонафталін, 1,8-діамінонафталін, 1-амінонафталінсульфо-кислота-8, саліциловий альдегід, основи Шиффа, мідь(II).

L. S. Skorokhod, I. I. Seifullina, T. F. Gudymovich, I. Y. Lavrinenko

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**NEW COPPER(II) CHELATES WITH SHIFF BASES —
CONDENSATION PRODUCTS OF SALICYLIC ALDEHYDE
AND AMINONAPHTHALEN DERIVATIVES**

Summary

The copper (II) complexes (I—III) with Schiff bases — condensation products of salicylic aldehyde with 1-aminonaphthalen (HL¹), 1,8-diaminonaphthalen (H₃L²), 1-amino-8-naphthalensulfonic acid (H₂L³): [Cu(HL¹)₂(H₂O)₂] (I), [Cu(H₂L²)₂] (II), [Cu(HL³)₂] (III) — were synthesized. I—III were investigated by elementary analysis, X-ray powder diffraction, thermogravimetry, magnetic susceptibility and electric conductivity measurements, IR and diffuse reflectance spectroscopy. The way of coordination and the geometry of synthesized complexes were determined.

Key words: 1-aminonaphthalen, 1,8-diaminonaphthalen, 1-amino-8-naphthalene-sulfonic acid, salicylic aldehyde, Schiff bases, copper(II).

УДК 542.924:541.127:546.26

**Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. С. Давтян,
Л. В. Березина**Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА БАЗАЛЬТОВОМ ТУФЕ
ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ Cu(II) , Co(II) И Mn(II)**

Впервые изучена кинетика низкотемпературного разложения озона закрепленными на базальтовом туфе хлорокомплексами Cu(II) , Co(II) и Mn(II) , каталитическая активность которых возрастает в ряду $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^* \ll \text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^* < \text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$.

Ключевые слова: озон, разложение, базальтовый туф, комплексы.

Одним из недостатков известных катализаторов разложения озона является наличие в их составе дорогостоящих носителей [1—3]. В этой связи поиск новых природных материалов, потенциальных носителей металлокомплексных катализаторов разложения озона, является актуальной задачей в области создания катализаторов экологического назначения. Данные о применении природных материалов в качестве носителей оксидных или дисперсных металлических катализаторов крайне ограничены. Кроме наших работ [4, 5], практически нет данных об их использовании в качестве носителей металлокомплексных соединений. Такая ситуация объясняется тем, что обоснованный выбор носителя усложняется переменным составом природных сорбентов и множеством факторов, влияющих на активность металлокомплексных катализаторов [6].

Цель настоящей работы — установить возможность использования природного базальтового туфа в качестве носителя комплексов Cu(II) , Co(II) и Mn(II) и сравнить их каталитическую активность в реакции разложения озона.

Методика эксперимента

В качестве носителя металлокомплексных катализаторов использовали природный базальтовый туф (Ровенская обл., Польшское месторождение), добытый на глубине 20—30 м, имеющий состав, масс. %: SiO_2 — 63,62; Al_2O_3 — 19,6; Fe_2O_3 — 10,49. Далее условно обозначается П-БТ*.

Растворы хлоридов меди(II), кобальта(II) и марганца(II) готовили на бидистиллированной воде из соответствующих реактивов марок «х. ч».

Навеску подготовленного базальтового туфа фракционного состава 0,5—1,0 мм ($\bar{d}_3 = 0,75$ мм) и массой 10 г пропитывали 4 мл раствора, содержащего соответствующие соли, а затем сушили до постоянной массы в воздушной среде при 110 °С.

Кинетику реакции разложения озона изучали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Озоно-воздушную смесь (ОВС) получали с помощью

генератора озона действием тихого электрического разряда на кислород воздуха; подачу ОВС регулировали по показаниям реометра; начальную ($C_{O_3}^n$) и конечную ($C_{O_3}^k$) концентрации озона (мг/м^3) определяли с помощью оптического газоанализатора озона типа «Циклон-Реверс»; минимально измеряемая концентрация составляла 1 мг/м^3 . Опыты проводили при одинаковых условиях: $C_{O_3}^n = 100 \text{ мг/м}^3$, линейная скорость ОВС $U = 3,2 \text{ см/с}$, масса образца $m = 10 \text{ г}$.

Скорость реакции разложения озона рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^n - C_{O_3}^k)}{m} \text{ моль/г} \cdot \text{с}, \quad (1)$$

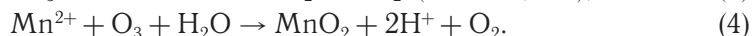
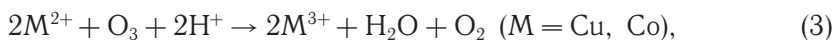
где ω — объемный расход ОВС, л/с ; $C_{O_3}^n$, $C_{O_3}^k$ — начальная и конечная концентрации озона моль/л .

Константу скорости первого порядка по озону (k_1) рассчитывали по формуле:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^n}{C_{O_3}^k} \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

где τ — время реакции, с .

Расчет опытного количества озона ($Q_{\text{оп}}$, $\text{моль } O_3$) осуществляли с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{O_3} - \tau$. Теоретическое значение (Q_{τ}) количества озона, вступившего в реакцию, рассчитывали с учетом стехиометрических уравнений



Число каталитических циклов разложения озона определяли отношением:

$$n = Q_{\text{оп}}/Q_{\tau}. \quad (5)$$

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Система $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$. При изучении кинетики разложения озона в системе $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ концентрацию хлорида меди(II) варьировали от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$. С увеличением концентрации хлорида меди(II) вид кинетических кривых меняется (рис. 1). При $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$ на кинетической кривой наблюдается начальный участок, на котором конечная концентрация озона близка к нулю; далее происходит плавное нарастание. Дальнейшее увеличение C_{CuCl_2} приводит к понижению активности образцов $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ в реакции разложения озона, уже на первой минуте $C_{O_3}^k = 20 \text{ мг/м}^3$. На рис. 1 представлены только кривые изменения во времени, демонстрирующие особенности кинетики реакции в зависимости от C_{CuCl_2} . Полностью данные серии опытов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при повышении C_{CuCl_2} от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$ значения константы скорости реакции первого порядка k_1 , рассчитанные по начальному ниспадающему участку кинетической кривой (первые 10 минут от начала опыта), времени полупревращения озона ($\tau_{1/2}$) и количества озона ($Q_{\text{оп}}$), вступившего в реакцию, проходят через максимум

при $C_{\text{CuCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Однако только при низком содержании Cu(II) коэффициент $n_{\text{Cu}} > 1$, при повышении концентрации меди(II) число каталитических циклов резко снижается.

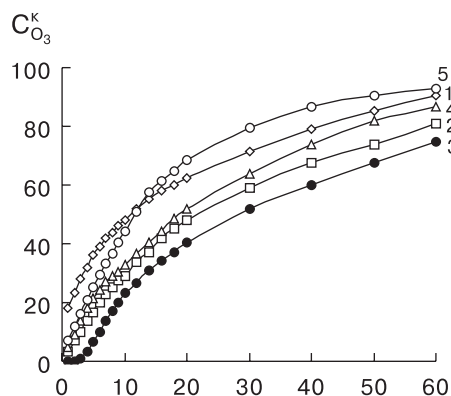


Рис. 1. Изменение $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ во времени при разложении озона $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами при разных $C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,012; 2 — 0,12; 3 — 12,0; 4 — 24,0; 5 — 30,0 ($C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 100 \text{ мг/м}^3$)

Таблица 1

Влияние $C_{\text{Cu(II)}}$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами ($C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 100 \text{ мг/м}^3$)

$C_{\text{Cu(II)}} \cdot 10^5$ моль/г	$W_{\text{н}} \cdot 10^{10}$ моль/г·с	$\tau_{1/2}$, с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^5$, моль O_3	$Q_{\text{т}} \cdot 10^5$, моль O_3	n_{Cu}
0,012	28,7	660	0,86	3,34	0,06	56,0
0,12	33,6	1320	3,57	4,69	0,6	8,0
1,2	35,0	1500	5,0	5,19	6,0	0,9
12,0	35,0	1680	7,8	5,49	60,0	0,1
18,0	34,3	1200	4,76	4,56	90,0	0,05
24,0	34,3	1140	2,63	4,09	120,0	0,03
30,0	32,9	720	1,96	2,90	150,0	0,02

Система $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$. Кинетику разложения озона $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами изучали при $C_{\text{Co(II)}}$ от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Из кинетических зависимостей (рис. 2) видно, что с увеличением концентрации Co(II) активность комплексов возрастает, а при $C_{\text{CoCl}_2} \geq 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г в течение 20—60 мин концентрация озона на выходе не превышает 1 мг/м³. При $C_{\text{Co(II)}} \geq 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г наблюдается плавное нарастание конечной концентрации озона и появляется тенденция к установлению стационарного режима при $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} \approx 15\text{—}30 \text{ мг/м}^3$, что свидетельствует о каталитическом разложении озона комплексами Co(II) .

Расчет кинетических и стехиометрических параметров реакции разложения озона системой $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ показал (табл. 2), что с увеличением содержания Co(II) в образцах возрастало время полупревращения озона, а для образцов при $C_{\text{CoCl}_2} \geq 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г опыт прекратили через 10 часов, не достигнув 50 % превращения. Константу скорости реакции первого порядка рассчитать не представляется возможным из-за нулевых участков на кинетических кривых. Количество разложившегося озона с увеличением C_{CoCl_2} возрастает, а число каталитических циклов существенно уменьшается.

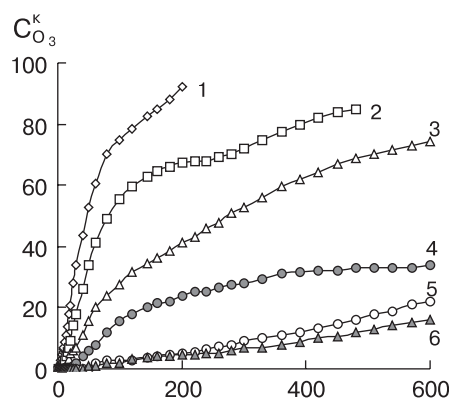


Рис. 2. Изменение $C_{\text{O}_3}^k$ во времени при разложении озона $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами при разных $C_{\text{CoCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,012; 2 — 0,12; 3 — 1,2; 4 — 6,0; 5 — 12,0; 6 — 24,0 ($C_{\text{O}_3}^n = 100$ мг/м³)

Таблица 2

Влияние $C_{\text{Co(II)}}$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона $\text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами ($C_{\text{O}_3}^n = 100$ мг/м³)

$C_{\text{Co(II)}} \cdot 10^5$ моль/г	$W_n \cdot 10^{10}$ моль/г · с	$\tau_{1/2}$, с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4$, моль O_3	$Q_{\text{т}} \cdot 10^5$, моль O_3	n_{Co}
0,012	35,0	3000	3,8	1,39	0,06	232,0
0,12	35,0	4800	—	3,06	0,6	51,0
1,2	35,0	16800	—	5,56	6,0	9,0
6,0	35,0	—**	—	9,08	30,0	3,0
12,0	35,0	—**	—	10,9	60,0	2,0
24,0	35,0	—**	—	11,3	120,0	0,9

** — $C_{\text{O}_3}^k < 50$ мг/м³.

Система $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$. Данные по влиянию содержания Mn(II) в образцах $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$ на изменение во времени (рис. 3) указывают на то, что при $C_{\text{MnCl}_2} \geq 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г существенно возрастает активность образ-

цов: в течение 80—100 мин концентрация озона на выходе меньше 1 мг/м³, увеличивается продолжительность опыта; при $C_{\text{MnCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г опыт прекратили через 10 час при степени превращения озона около 90 % ($C_{\text{O}_3}^k = 10$ мг/м³).

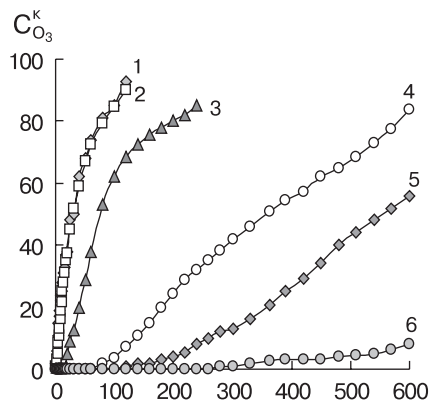


Рис. 3. Изменение $C_{\text{O}_3}^k$ во времени при разложении озона $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами при разных $C_{\text{MnCl}_2} \cdot 10^5$, моль/г: 1 — 0,012; 2 — 0,12; 3 — 1,2; 4 — 6,0; 5 — 12,0; 6 — 24,0 ($C_{\text{O}_3}^n = 100$ мг/м³)

В табл. 3 представлены кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона системой $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$. С увеличением C_{MnCl_2} существенно возрастает время полупревращения озона и количество разложившегося озона, а коэффициент n уменьшается.

Таблица 3

Влияние $C_{\text{Mn(II)}}$ на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона $\text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^*$ -комплексами ($C_{\text{O}_3}^n = 100$ мг/м³)

$C_{\text{(Mn(II))}} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	$W_n \cdot 10^{10}$, МОЛЬ/Г · С	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, с	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4$, МОЛЬ O_3	$Q_{\text{т}} \cdot 10^4$, МОЛЬ O_3	n_{Mn}
0,012	34,3	4,6	1780	0,67	0,012	56,0
0,12	34,7	5,6	1800	0,98	0,12	9,0
1,2	35,0	—	4680	1,88	1,2	1,6
6,0	35,0	—	21900	7,14	6,0	1,2
12,0	35,0	—	33600	9,65	12,0	0,8
24,0	35,0	—	— **	11,90	24,0	0,5

** — $C_{\text{O}_3}^k = 10$ мг/м³.

При $C_{\text{MnCl}_2} \geq 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/г произвести расчет константы k_1 на начальном этапе реакции не представляется возможным из-за нулевых участков на кинетических кривых ($C_{\text{O}_3}^k \approx 0$).

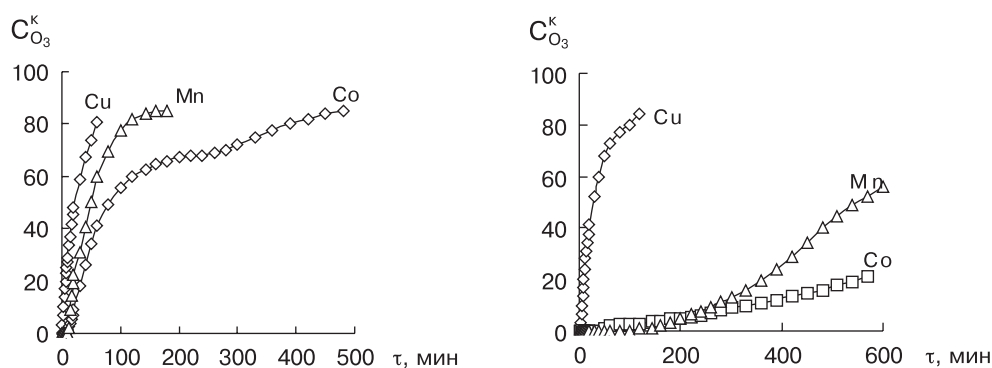
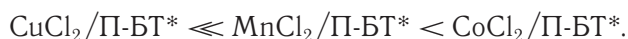


Рис. 4. Изменение $C_{O_3}^k$ во времени при разложении озона $MeCl_2$ /П-БТ*-комплексами ($Me = Cu, Co, Mn$) ($C_{O_3}^0 = 100$ мг/м³): а — $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г; б — $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Сравнительный анализ активности катализаторов разложения озона $MeCl_2$ /П-БТ* ($Me = Cu, Co, Mn$)

На рис. 4 представлены данные по кинетике разложения озона хлорокомплексами Cu(II), Co(II) и Mn(II), закрепленными на природном базальтовом туфе, при низком и высоком содержании ионов металлов в образцах.

С привлечением результатов расчета кинетических и стехиометрических параметров реакции (табл. 1—3) установлен ряд каталитической активности $MeCl_2$ /П-БТ*-комплексов в реакции разложения озона:



Литература

1. Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Раскола Л. А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 7—8. — С. 13—22.
2. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, А. Ю. Бандурко, Л. А. Раскола // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, вып. 4. — С. 3—18.
3. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials / T. L. Rakytskaya, A. Yu. Bandurko, A. A. Ennan, V. Ya. Paina, V. V. Litvinskaya // Advances Environ. Research. — 2000. — V. 3, № 4. — P. 472—487.
4. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) / Т. Ракітська, А. Еннан, Л. Раскола, А. Труба, В. Китайська // Вісник Львів. нац. ун-ту. Хімія. — 2010. — Вип. 51. — С. 135—140.
5. Catalysts composed of 3d metal acido complexes and natural aluminosilicates for ozone decomposition / T. L. Rakyts'ka, A. S. Truba, L. A. Raskola, A. A. Ennan // 12th Polish Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. — Kielce—Ameliowka, 2010. — P. 120.
6. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготех. ресурсосбер. — 2009. — № 6. — С. 18—23.

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. С. Давтян, Л. В. Березіна

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

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ЗАКРІПЛЕНИХ
НА БАЗАЛЬТОВОМУ ТУФІ ХЛОРОКОМПЛЕКСІВ Cu(II),
Co(II) ТА Mn(II)**

Резюме

Вперше вивчена кінетика низькотемпературного розкладу озону закріпленими на базальтовому туфі хлорокомплексами Cu(II), Co(II) та Mn(II), каталітична активність яких зростає в ряду $\text{CuCl}_2/\text{П-БТ}^* \ll \text{MnCl}_2/\text{П-БТ}^* < \text{CoCl}_2/\text{П-БТ}^*$.

Ключові слова: озон, розклад, базальтовий туф, комплекси.

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. S. Davtyan, L. V. Berezhina

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**CATALYTIC ACTIVITY OF BASALT TUFF ANCHORED
CHLORIDE COMPLEXES OF Cu(II), Co(II), AND Mn(II)**

Summary

First, the kinetics of low-temperature ozone decomposition by basalt tuff anchored chloride complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II) have been studied. It has been found that the catalytic activity of the complexes increases in the following sequence: $\text{CuCl}_2/\text{N-BT}^* \ll \text{MnCl}_2/\text{N-BT}^* < \text{CoCl}_2/\text{N-BT}^*$.

Key words: ozone, decomposition, basalt tuff, complexes.

УДК 615.9:615.275+547.6

Н. А. Кутузова¹, М. О. Шибінська², С. А. Ляхов^{1, 2}¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна² Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СИНТЕЗ НОВИХ АМІНОЕТИЛІНДОЛОХІНОКСАЛІНІВ, ЇХ ГОСТРА ТОКСИЧНІСТЬ ТА SAR

Синтезовані нові похідні 6-аміноетиліндолохіноксалину, досліджені їх гостра токсичність та зв'язок «структура — властивості». Представлені результати дослідження гострої токсичності та розрахованих значень ліпофільності нових сполук підтвердили встановлену раніше зворотно пропорційну залежність гострої токсичності сполук від їх ліпофільності.

Ключові слова: індолохіноксалини, противірусні агенти, індуктори інтерферону, ліпофільність, гостра токсичність.

Раніше були синтезовані похідні 6-аміноетил-6Н-індоло[2,3-*b*]хіноксалину 1—12, які виявились ефективними противірусними агентами та індукторами інтерферону [1]. Крім того показано [2], що їх гостра токсичність лінійно пов'язана (рис. 1) з ліпофільністю рівнянням

$$-\lg(\text{LD}_{50}) = 4.38 (\pm 0.5) - 0.37 (\pm 0.12) \times \text{C log P},$$

причому між цими властивостями спостерігається значуща кореляція ($r = -0.93$; $F = 51.75$; $P < 0.01$).

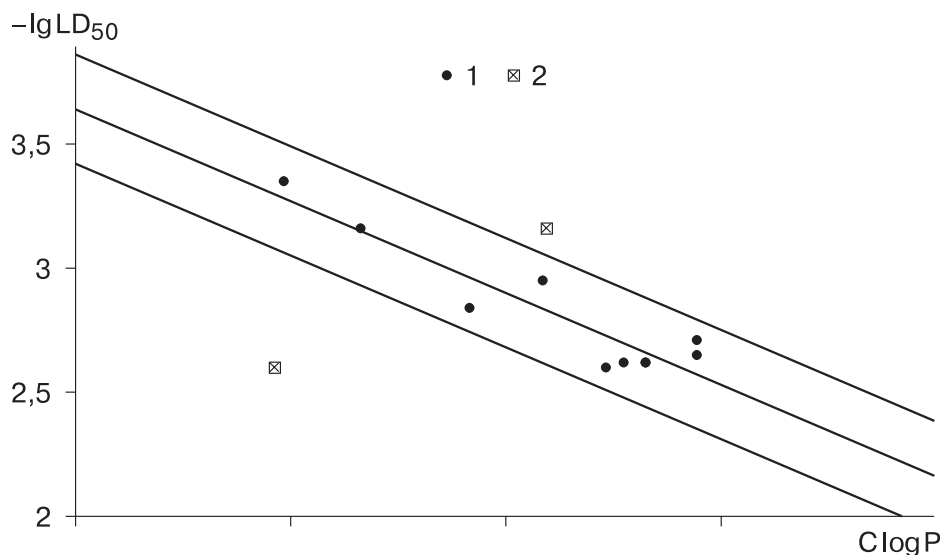
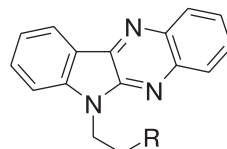


Рис. 1. Залежність гострої токсичності від ліпофільності синтезованих похідних 6-аміноетил-6Н-індоло[2,3-*b*]хіноксалину 1—12 [1] (1 — сполуки, за якими проводилася регресія; 2 — сполуки, які не ввійшли до регресії)

Але відносно невеликий розмір вибірки (12 сполук) та наявність двох сполук (7 та 12), що випадають з виявленої залежності (позначені пустими кружками), обумовили доцільність перевірки побудованої моделі. Таким чином, метою даної роботи став синтез нових похідних 6-аміноетиліндохіноксаліну 13—19 (табл. 1), що розширюють та доповнюють досліджений раніше ряд сполук 1—12 за значенням ClogP [3, 4], дослідження їх гострої токсичності та зв'язку «структура-токсичність».



R =						
Сполука	1	2	3	4	5	6
ClogP	3.33	4.17	4.89	4.47	4.89	3.83
R =						
Сполука	7	8	9	10	11	12
ClogP	4.19	4.65	4.65	4.55	2.97	2.92

Таблиця 1

Структура та розрахункові значення ClogP нових похідних 6-аміноетиліндохіноксаліну

R =							
Сполука	13	14	15	16	17	18	19
ClogP	3.09	2.38	2.62	1.91	2.95	4.70	4.94

Синтез 6-аміноетил[2,3-b]індохіноксалінів

Синтез цільових сполук здійснювали за відпрацьованим раніше методом [1].

Алкилюванням ізатину (20) 20-кратним надлишком дибромоетану у середовищі ДМФА при кімнатній температурі у присутності карбонату калію отримували бромоетилізатин (21) з виходом 80 %, подальша конденсація продукту 21 з о-фенілендіаміном при кип'ятінні в крижаній оцтовій кислоті призводила до 6-бромоетиліндохіноксаліну (22) з виходом 78 % (рис. 2).

Цільові сполуки 14—18 отримували амінодебромуванням 22 дією відповідних амінів при кип'ятінні в бензолі. На відміну від них, сполуку 13 отримували при кімнатній температурі у середовищі диметилформаміду. Виходи цільових продуктів складали 70—80 % (рис. 2).

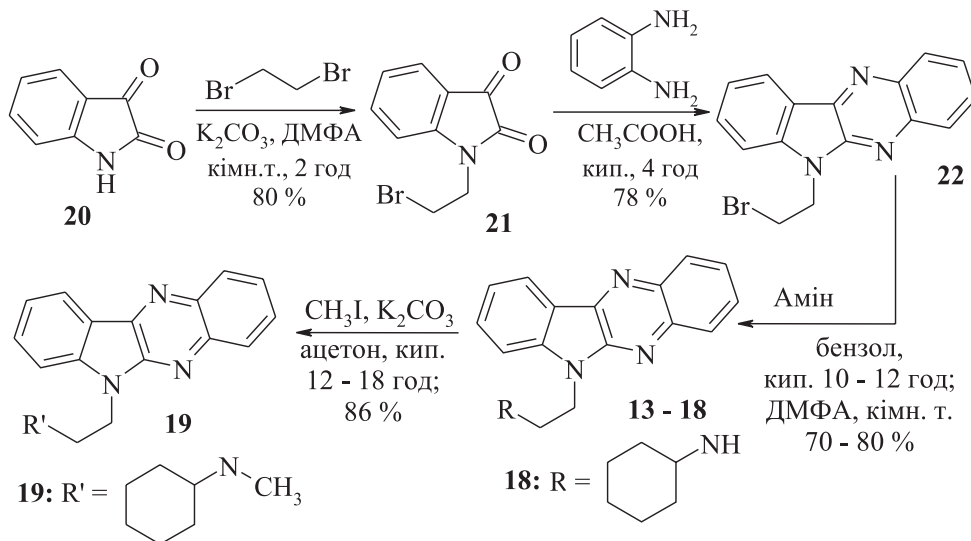


Рис. 2. Синтез 6-аміноетил[2,3-б]індохіноксалінів

Сполуку 19 отримували алкілюванням сполуки 18 дією еквімолярної кількості йодистого метилу при кип'ятінні в ацетоні в присутності надлишку карбонату калію.

Чистоту всіх синтезованих сполук контролювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ в елюентах різного складу. Доказ структури сполук 13—22 здійснювали методами мас-спектрометрії та спектроскопії ПМР.

У мас-спектрах сполук 13—19 з іонізацією методом бомбардування швидкими атомами (БША) для всіх сполук присутні інтенсивні піки молекулярних іонів (MH^+). Серед осколкових іонів присутні піки фрагментів $[\text{R}=\text{CH}_2]^+$ та піки з $m/z = 220$, $m/z = 232$ та $m/z = 246$. У мас-спектрах сполук 21 та 22 присутні сигнали з $m/z = \text{MH}^+ + 1$ та $\text{MH}^+ - 1$ у співвідношенні 1:1, що підтверджує наявність бром.

У спектрах ПМР синтезованих сполук 13—22 присутні сигнали протонів аліфатичної та ароматичної частин молекул. Форма сигналів та співвідношення інтегральних інтенсивностей відповідають приписуванім структурам.

Дослідження гострої токсичності

Для експериментів використовували білих безпородних мишей, яких отримували з віварію при ОДМУ. Маса тварин складала 19,5—29,5 г. Гідрохлориди досліджених сполук 13—19 вводили внутрішньочеревно у вигляді суспензії у твіні, враховуючи їх низьку розчинність у воді.

Токсичність, як і на попередньому етапі [2], вивчали за методом Дічмана та Ле Бланка [5] — одного з тих, що рекомендовані для попередньої

оцінки токсичності на стадії скринінгових досліджень [6]. Отримані дані з токсичності на мишах для синтезованих сполук 13—19 та досліджених раніше сполук 1—12 [2] наведені у табл. 2. Значення параметру ClogP для синтезованих сполук розраховували за допомогою ресурсу, що надається безкоштовно сайтом [7] (табл. 2). В цілому, як за гострою токсичністю, так і за ліпофільністю нові сполуки 13—19 зіставні з раніше дослідженими 1—12 (різниця між групами за методом Мана—Уїтні є незначущою — за токсичністю $P < 0.1$, за ліпофільністю $P < 0.20$).

Таблиця 2

Гостра токсичність досліджених раніше (1—12) та синтезованих сполук (13—19)

Сполука	LD ₅₀ , мг/кг *	LD ₅₀ , μмоль/кг	–lg LD ₅₀ , М	C log P
1	250	690	3.16	3.33
2	437	1120	2.95	4.17
3	937	2230	2.65	4.89
4	> 1000	> 2470	2.60	4.47
5	812.5	1940	2.71	4.89
6	562.5	1450	2.84	3.83
7	687.5	1700	3.16	4.19
8	> 1000	> 2400	2.62	4.65
9	> 1000	> 2400	2.62	4.65
10	> 1000	> 2400	2.62	4.55
11	187.5	450	3.35	2.97
12	> 1000	> 2470	2.60	2.92
13	285.7	817	3.09	3.09
14	238.8	630	3.20	2.38
15	228.3	580	3.24	2.62
16	456.3	1077	2.97	1.91
17	464.3	1028	2.98	2.95
18	461.5	1105	2.96	4.70
19	1000	2312	2.64	4.94

* Довірчий інтервал складає ± 30 мг/кг.

Як впливає з наведених даних після розширення вибірки з 1—12 (за винятком сполук 7 та 12) за рахунок сполук 13—19 (за винятком сполук 16 та 18) параметри апроксимації (вільний залишок a та нахил b) у рівнянні

$$- \lg(\text{LD}_{50}) = 3.93 (\pm 0.3) - 0.27 (\pm 0.07) \times \text{ClogP}$$

змінилися (табл. 3) менше за довірчий інтервал (ϵ) для відповідних параметрів (причому кореляція залишилася майже незмінною $r = -0.92$;

$F = 67.86$; $P < 0.01$), що вказує на робастність та правомірність запропонованої раніше моделі. Таким чином, можна припустити, що гостра токсичність похідних 6-аміноетил-6Н-індоло[2,3-*b*]-хіноксалінів зменшується із збільшенням їх ліпофільності. Цей факт дозволяє припустити, що гостра токсичність аміноалкіліндолохіноксалінів не пов'язана з їх дією на ЦНС, або, принаймні, цей механізм не є значущим з урахуванням того, що збільшення ліпофільності сполук призводить до підвищення їх здатності проникати через ГЕБ [8, 9].

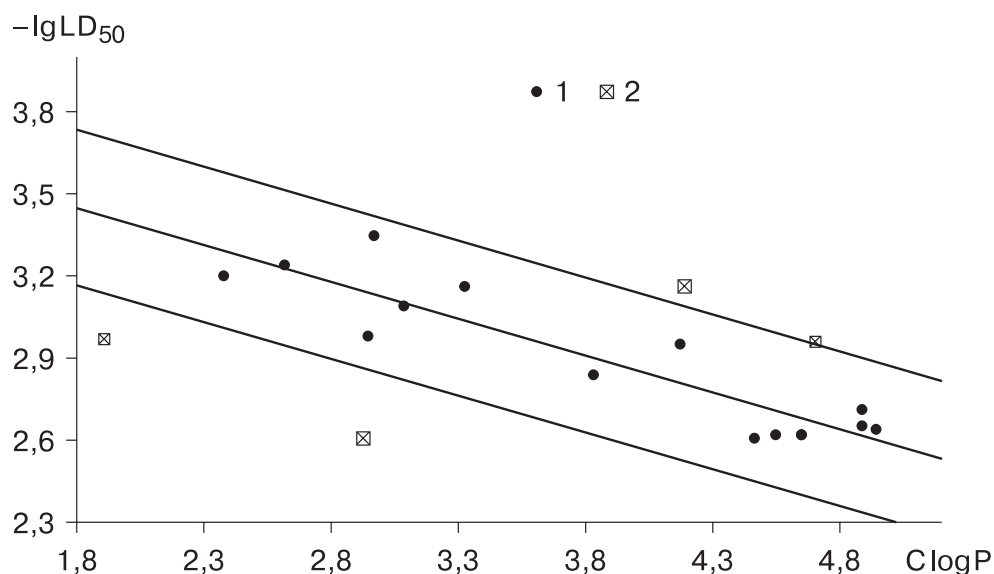


Рис. 3. Залежність гострої токсичності від ліпофільності за всією сукупністю досліджених похідних 6-аміноетил-6Н-індоло[2,3-*b*]-хіноксаліну 1—12 та 13—19 (1 — сполуки, що ввійшли до регресії, 2 — сполуки, що не ввійшли до регресії)

Таблиця 3

Порівняння параметрів лінійної апроксимації залежності гострої токсичності від ліпофільності сполук для «навчальної» та сукупної вибірок

Вибірка	a	$ \Delta a $	ε	b	$ \Delta b $	ε	F	$P <$
1—12	4.38	0.45	± 0.5	-0.37	0.1	± 0.12	51.75	0.01
1—19	3.93		± 0.3	-0.27		± 0.07	67.86	0.01

Наявність пар значень, що випадають, не має розглядатися як недолік моделі, що позбавляє її значущості, а можливо, вказують на реалізацію у випадку сполук 7, 12, 16 та 18 іншого (додаткового) механізму дії [10].

Експериментальна частина

Сpektри ^1H ЯМР реєстрували в розчинах CDCl_3 відносно ТМС на приладах «Varian VXR-300» (300 МГц), мас-спектри з іонізацією методом БША на спектрометрі VG 70-70 EQ, іонізація здійснювалася пучком ато-

мів аргону з енергією 10 кВ (речовини розчиняли у 3-нітробензиловому спирті).

Для контролю чистоти синтезованих речовин використовували метод ТШХ на пластинках «Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ».

1-(2-Бромоетил)-1Н-індол-2,3-діон (21). До розчину 10 г (0.068 моль) індол-2,3-діону (20) в диметилформаміді додають 33.5 г (0.17 моль) карбонату калію та 117.2 см³ (255.5 г, 1.36 моль) дибромоетану. Хід реакції контролюють за ТШХ. Після закінчення реакції неорганічний осад відфільтровують, на фільтрі промивають ДМФА 3 × 5 см³. Фільтрат випаровують, кубовий залишок промивають на фільтрі водою 5 × 50 см³. Отриманий неочищений продукт висушують та перекристалізують з етанолу. Вихід: 80 % (13.8 г). C₁₀H₈BrNO₂; M.W. 254.08. T_{пл.} = 132.8 – 133.4 °C. R_f 0.43 (бензол — триетиламін 10:1), R_f 0.63 (хлороформ — ацетон 10:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 256 (95), 254 (100) — МН⁺; 146 (100); 132 (40); 90 (7); 77 (10). Спектр ПМР: аліфатичні СН т. 2.651 м. ч., 6.4 Гц (2Н, BrCH₂CH₂N); т. 3.802 м. ч., 6.4 Гц (2Н, BrCH₂CH₂N); ароматичні СН т. 7.187 м. ч., 7.5 Гц (1Н); д. 7.303 м. ч., 7.5 Гц (1Н); т. 7.745 м. ч., 7.5 Гц, (1Н); д. д. 7.618 м. ч., 7.5 Гц, 1.2 Гц (1Н).

6-Бромоетил-6Н-індоло[2,3-б]хіноксалін (22). Суміш 10.16 г (0.04 моль) 21 і 4.32 г (0.04 моль) о-фенілендіаміну розчиняють в оцтовій кислоті і кип'яють при перемішуванні протягом 4 год. Після охолодження реакційної суміші випадає осад продукту. Його відфільтровують, промивають на фільтрі оцтовою кислотою 3 × 10 см³ та перекристалізують із оцтової кислоти. Вихід: 78 % (10.2 г). C₁₆H₁₂BrN₃; M.W. 326.20. T_{пл.} = 169 – 170 °C. R_f 0.60 (бензол — триетиламін 10:1), R_f 0.84 (хлороформ — ацетон 10:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 328 (100), 326 (96) — МН⁺; 220 (30); 90 (8); 60 (15); 45 (70); 43 (25). Спектр ПМР: аліфатичні СН тр. 3.863 м. ч., 7.2 Гц (2Н, BrCH₂CH₂N); тр. 4.843 м. ч., 7.2 Гц (2Н, BrCH₂CH₂N); ароматичні СН т. 7.386 м. ч., 7.5 Гц (1Н); д. 7.523 м. ч., 8.1 Гц (1Н); м. 7.662–7.791 м. ч. (3Н); д. д. 8.132 м. ч., 8.4 Гц, 1.5 Гц (1Н); д. д. 8.333 м. ч., 8.1 Гц, 1.5 Гц (1Н); д. 8.503 м. ч., 7.5 Гц (1Н).

(2-Індоло[2,3-б]хіноксалін-6-іл-етил)метиламін (13). До розчину 1 г (0.003 моль) 22 у диметилформаміді додають 1.2 см³ 33%-го водного розчину (0.012 моль, 0.4 г) метиламіну. Отриману реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 18–20 годин. Хід реакції контролюють за ТШХ. Після закінчення реакції реакційну суміш випаровують досуха, сухий залишок промивають на фільтрі водою 3 × 10 см³ та висушують. Продукт очищують методом колонкової хроматографії: елюент — бензол-триетиламін (10:1), сорбент — силікагель. Вихід: 70 % (0.58 г). C₁₇H₁₆N₄; M.W. 276.34. T_{пл.} = 126–127 °C. R_f 0.15 (бензол — триетиламін 10:1); R_f 0.35 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 277 (100) — МН⁺; 246 (27); 232 (52); 220 (54); 59 (15). Спектр ПМР: аліфатичні СН пошир. сигнал 1.550 м. ч. (1Н, NHCH₃); с. 2.475 м. ч. (3Н, NHCH₃); т. 3.162 м. ч., 6.8 Гц (2Н, CH₂NHCH₃); т. 4.601 м. ч., 6.0 Гц (2Н, CH₂CH₂NHCH₃); ароматичні СН т. 7.357 м. ч., 7.5 Гц (1Н); д. 7.519 м. ч., 8.4 Гц (1Н); м. 7.634–7.682 м. д. (2Н); м. 7.708–7.751 м. ч. (1Н); д. д. 8.119 м. ч., 8.0 Гц, 1.2 Гц (1Н); д. д. 8.282 м. ч., 8.0 Гц, 1.2 Гц (1Н); д. 8.455 м. д., 7.6 Гц (1Н).

2-(2-Індоло[2,3-б]хіноксалін-6-іл-етиламіно)етанол (14). До розчину 1 г (0.003 моль) 22 у бензолі додають 0.57 см³ (0.58 г, 0.0096 моль) аміноетанолу. Отриману реакційну суміш кип'яють при перемішуванні протягом 10–12 годин. Хід реакції контролюють за ТШХ. Після закінчення реакції

відфільтровують осад, що утворився, промивають його на фільтрі бензолом $3 \times 5 \text{ см}^3$. Отриманий бензольний маточник екстрагують водою ($5 \times 50 \text{ см}^3$), потім екстрагують 10%-вим водним розчином оцтової кислоти $5 \times 20 \text{ см}^3$. До отриманого оцтовокислого екстракту додають насичений розчин карбонату натрію до $\text{pH} = 8-9$ та екстрагують хлороформом $4 \times 15 \text{ см}^3$. Хлороформні екстракти об'єднують, сушать безводним сульфатом натрію та випаровують досуха. Кубовий залишок очищують методом колонкової хроматографії: елюент — бензол-триетиламін (10:1), сорбент — силікагель. Вихід: 80 % (0.73 г). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$; M.W. 306.37. $T_{\text{пл.}} = 164-166^\circ\text{C}$. R_f 0.07 (бензол — триетиламін 10:1); R_f 0.19 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 307 (81) — MH^+ ; 246 (7); 232 (8); 220 (9); 89 (16); 77 (15). Спектр ПМР: аліфатичні СН пошир. сигнал 2.210—2.505 м. ч. (2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); т. 2.884 м. ч., 4.8 Гц (2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); т. 3.236 м. ч., 6 Гц (2H, CH_2OH); т. 3.626 м. ч., 4.8 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); т. 4.593 м. ч., 6 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); ароматичні СН т. 7.373 м. ч., 7.5 Гц (1H); д. 7.504 м. ч., 8.4 Гц (1H); м. 7.598—7.793 м. д. (3H); д. д. 8.117 м. ч., 8.7 Гц, 1.2 Гц (1H); д. д. 8.286 м. ч., 8.4 Гц, 1.2 Гц (1H); д. 8.467 м. д., 7.5 Гц (1H).

Аналогічно отримують сполуки 15—18.

2-[(2-Індоло[2,3-*b*]хіноксалін-6-ілетил)-метиламіно]-етанол (15). Вихід: 75 % (0.72 г). $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$; M.W. 320.40. $T_{\text{пл.}} = 111-113^\circ\text{C}$. R_f 0.12 (бензол — триетиламін 10:1); R_f 0.45 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 321 (100) — MH^+ ; 246 (16); 232 (8); 220 (8); 88 (28). Спектр ПМР: аліфатичні СН с. 2.306 м. ч. (3H, NCH_3); т. 2.686 м. ч., 4.8 Гц, (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); т. 3.007 м. ч., 6.0 Гц (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); т. 3.569 м. ч., 4.8 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); пошир. сигнал 3.727—3.980 м. ч. (1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); т. 4.564 м. ч., 6.3 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); ароматичні СН т. 7.355 м. ч., 7.5 Гц (1H); д. 7.457 м. ч., 8.1 Гц (1H); м. 7.587—7.775 м. ч. (3H); д. д. 8.135 м. ч., 8.4 Гц, 1.2 Гц (1H), д. д. 8.278 м. ч., 8.4 Гц, 1.2 Гц (1H); д. 8.453 м. ч. 7.8 Гц (1H).

2-[(2-Гідроксіетил)-(2-індоло[2,3-*b*]хіноксалін-6-ілетил)аміно]етанол (16). Вихід: 78 % (0.82 г). $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$; M.W. 350.42. $T_{\text{пл.}} = 129-131^\circ\text{C}$. R_f 0.05 (бензол — триетиламін 10:1), R_f 0.31 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 351 (100) — MH^+ ; 246 (26); 232 (9); 220 (14); 118 (44). Спектр ПМР: аліфатичні СН т. 2.698 м. ч., 4.8 Гц (4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$); т. 3.087 м. ч., 5.1 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); т. 3.356 м. ч., 4.8 Гц (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); т. 4.548 м. ч., 5.1 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); ароматичні СН м. 7.322—7.459 м. ч. (2H); м. 7.593—7.814 м. ч. (3H); д. д. 8.179 м. ч., 8.1 Гц, 1.2 Гц (1H); д. д. 8.286 м. ч., 8.4 Гц, 0.9 Гц (1H); д. 8.487 м. ч., 7.2 Гц (1H).

(2-Індоло[2,3-*b*]хіноксалін-6-ілетил)-біс-(2-метоксіетил)амін (17). Вихід: 79 % (0.89 г). $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$; M.W. 378.48. $T_{\text{пл.}} = 138-141^\circ\text{C}$. R_f 0.43 (бензол — триетиламін 10:1), R_f 0.71 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 379 (100) — MH^+ ; 246 (10); 232 (8); 220 (7); 147 (12). Спектр ПМР: аліфатичні СН т. 2.868 м. ч., 6.0 Гц (4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$); т. 3.117 м. ч., 6.9 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); с. 3.238 м. ч. (6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$); т. 3.401 м. ч., 5.7 Гц (4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$); т. 4.578 м. ч., 7.2 Гц (2H, $\text{N}_{\text{ар.}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); ароматичні СН: т. 7.337 м. ч., 7.5 Гц (1H); д. 7.548 м. ч., 8.1 Гц (1H); м. 7.591—7.784 м. ч. (3H); д. д. 8.112 м. ч., 8.1 Гц, 1.5 Гц (1H); д. д. 8.284 м. ч., 7.8 Гц, 1.5 Гц (1H); д. 8.446 м. ч., 7.8 Гц (1H).

Циклогексил(2-індоло[2,3-*b*]хіноксалін-6-ілетил)амін (18). Вихід: 74 % (0.76 г). $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_4$; M.W. 344.46. $T_{\text{пл.}} = 108-109^\circ\text{C}$. R_f 0.36

(бензол — триетиламін 10:1), R_f 0.66 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 345 (100) — MH^+ ; 246 (12); 232 (17); 220 (20); 113 (24). Спектр ПМР: аліфатичні СН м. 0.933—1.321 м.ч. (6Н, $NHCH(CH_2CH_2)_2CH_2$); м. 1.481—1.978 м.ч., (4Н, $NHCH(CH_2CH_2)_2CH_2$); м. 2.508—2.605 м.ч. (1Н, $NHCH(CH_2CH_2)_2CH_2$); т. 3.209 м.ч., 6.9 Гц (2Н, $N_{ар}CH_2CH_2N$); т. 4.596 м.ч., 6.6 Гц (2Н, $N_{ар}CH_2CH_2N$); ароматичні СН т. 7.366 м.ч., 7.5 Гц (1Н); д. 7.543 м.ч., 8.1 Гц (1Н); м. 7.608—7.798 м.ч. (3Н); д. д. 8.127 м.ч., 7.8 Гц, 1.5 Гц (1Н); д. д. 8.301 м.ч., 8.1 Гц, 1.2 Гц (1Н); д. 8.473 м.ч., 7.8 Гц (1Н).

Циклогексил(2-індоло[2,3-*b*]хіноксалін-6-ілетил)метиламін (19). До розчину 0.7 г (0.002 моль) 18 в ацетоні додають 0.42 г (0.003 моль) карбонату калію та 0.12 см³ (0.28 г, 0.002 моль) йодистого метилу. Хід реакції контролюють за ТШХ. Після закінчення реакції неорганічний осад відфільтровують, на фільтрі промивають ацетоном 3×2 см³. Фільтрат випаровують, кубовий залишок розчиняють у бензолі (20 см³) та екстрагують водним розчином тіосульфату натрія (3×10 см³). Бензольний шар відокремлюють, сушать сульфатом натрію та випаровують. Кубовий залишок очищують методом колонкової хроматографії: елюент — бензол-триетиламін (10:1), сорбент — силікагель. Вихід: 86 % (0.61 г). $C_{23}H_{26}N_4$; М.В. 358.49. $T_{пл.} = 215—220$ °С. R_f 0.55 (бензол — триетиламін 10:1), R_f 0.79 (бензол — триетиламін — метанол 10:1:1). Мас-спектр — m/z (I, %): 359 (100) — MH^+ ; 246 (8); 232 (6); 220 (8); 127 (12). Спектр ПМР: аліфатичні СН: м. 0.725—1.693 м.ч. (10Н, $NHCH(CH_2CH_2)_2CH_2$); м. 2.309 м.ч. (1Н, $NHCH(CH_2CH_2)_2CH_2$); с. 2.421 м.ч. (3Н, NCH_3); т. 2.917 м.ч., 7.2 Гц (2Н, $N_{ар}CH_2CH_2N$); т. 4.538 м.ч., 7.2 Гц (2Н, $N_{ар}CH_2CH_2N$); ароматичні СН: т. 7.343 м.ч., 7.2 Гц (1Н); д. 7.492 м.ч., 7.6 Гц; м. 7.623—7.745 м.ч. (3Н); д. д. 8.125 м.ч., 8.4 Гц, 1.2 Гц (1Н); д. д. 8.281 м.ч., 8.4 Гц, 1.2 Гц (1Н); д. 8.453 м.ч., 7.6 Гц (1Н).

Література

1. Патент України № 31885, C07D213/00, C07C209/00. 6-Аміноетил-6Н-індоло[2,3-*b*]хіноксаліни як противірусні агенти та індуктори інтерферонів. Шибінська М. О., Ляхов С. А., Андронаті С. А., Жолобак Н. М., Співак М. Я. Заявка № u200714028 від 13.12.2007. Опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8.
2. Acute toxicity of several 6-aminoethyl-6h-indolo[2,3-*b*]quinoxaline derivatives / N. M. Zholobak, G. V. Antonovych, Z. M. Olevinska, M. O. Shibinska, N. A. Kutuzova, S. A. Lyakhov, N. Ya. Spivak // Сучасні проблеми токсикології. — 2009. — Vol. 3—4. — P. 57—59.
3. Corwin H. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology / H. Corwin, A. Leo // New York: John Wiley & Sons Ltd. — 1979. — P. 178.
4. Leo A. Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants / A. Leo, D.H. Hoekman, C. Hansch // Washington, DC: American Chemical Society. — 1995.
5. Deichmann W. B. Determination of the approximate lethal dose with about six animals / W. B. Deichmann, T. J. LeBlanc // J. Indust. Hygiene Toxicol. — 1943. — Vol. 25. — P. 415—417.
6. Стефанов О. В. Доклінічні дослідження медичних засобів: Метод. реком. / О. В. Стефанов. — К.: Авіцена, 2001. — 365 с.
7. Calculate Approximate logP: <http://intro.bio.umb.edu/111-112/OLLM/111F98/jlogp/test.html>
8. Clark D. E. Rapid calculation of polar molecular surface area and its application to the prediction of transport phenomena. 2. Prediction of blood-brain barrier penetration / D. E. Clark // J. Pharm. Sci. — 1999. — V. 88, № 8. — P. 815—821.

9. Pajouhesh H. Medicinal chemical properties of successful central nervous system drugs / H. Pajouhesh, G.R. Lenz // J. Am. Soc. Exp. NeuroTher. — 2005. — V. 2, № 4. — P. 541—553.

10. Verma R.P. An approach toward the problem of outliers in QSAR / R. P. Verma, C. Hansch // Bioorg. Med. Chem. — 2005. — V. 13, № 15. — P. 4597—4621.

Н. А. Кутузова¹, М. О. Шибинская², С. А. Ляхов^{1, 2}

¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

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

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОЭТИЛИНДОЛОХИНОКСАЛИНОВ, ИХ ОСТРАЯ ТОКСИЧНОСТЬ И SAR

Резюме

В статье показан синтез новых производных 6-аминоэтиліндолохіноксалина, изучение их острой токсичности и связи «структура — свойства». Представленные результаты исследования острой токсичности и рассчитанные значения липофильности новых соединений подтвердили установленную ранее обратно пропорциональную зависимость острой токсичности соединений от их липофильности.

Ключевые слова: индолохиноксалины, противовирусные агенты, индукторы интерферона, липофильность, острая токсичность.

N. A. Kutuzova¹, M. O. Shibinskaya², S. A. Lyakhov^{1, 2}

¹ Odessa National I. I. Mechnikov University,
2 Dvoryanskaya Street, Odessa 65026, Ukraine

² A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
Lyustdorfskaya Doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine

SYNTHESIS OF NEW AMINOETHYLINDOLOQUINOXALINES, THEIR ACUTE TOXICITY AND SAR

Summary

The article describes the synthesis of new derivatives of 6-aminoethylindoloquinoxalines, study of their acute toxicity and QSAR. Results of acute toxicity and the calculated values of the lipophilicity for new compounds confirmed previously supposed negatively proportional dependence of compounds' acute toxicity from their lipophilicity.

Key words: indoloquinoxalines, antiviral agents, inductors interferon, lipophilicity, acute toxicity.

УДК 546.224-31:547.262-304.2

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

¹ Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина;
email: eksvar@ukr.net

² Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина;
email: rek@onu.edu.ua

³ Одесский национальный медицинский университет,
пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МОНОЭТАНОЛАМИНА

Показано, что ход кривых рН-метрического титрования водных растворов моноэтанолamina (МЭА) газообразным SO_2 имеет аналогичный характер. Предложена схема процессов, реализующихся в реакционной системе SO_2 — МЭА — H_2O . Хемосорбция завершается при мольном соотношении SO_2 :МЭА = $n:m$ ($n = 1,1 \div 1,2$; $m = 1,0$) и рН $2,10 \div 2,40$.

Ключевые слова: оксид серы (IV), моноэтанолamin, водные растворы, «ониевые» сульфиты.

Оксид серы(IV) — один из основных загрязнителей атмосферы преимущественно техногенного происхождения [1] и поэтому разработка эффективных методов улавливания этого токсиканта (II класса опасности, ПДК = $10 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$) является актуальной задачей. Для извлечения SO_2 из технологических газов широко используются абсорбционные методы [2], в частности, с применением растворов органических оснований. В их числе в последние годы активно изучаются этаноламины, а также их солевые формы [3], для которых имеется опыт практического использования в процессах очистки промышленных отходящих газов от оксида углерода(IV), сероводорода и карбонилсульфида [2].

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами моноэтанолamina (МЭА, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Am) методом рН-метрического титрования, причем для выявления возможных корреляций «концентрация МЭА — характеристики абсорбционной системы» в данной работе использован концентрационный диапазон органического основания (МЭА) $0,050 \div 0,20 \text{ М}$. Ранее [4, 5] система SO_2 — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — H_2O была изучена при концентрации МЭА, равной $0,10 \text{ М}$.

Методика проведения эксперимента детально описана в [6, 7]. На рис. 1 представлены данные рН-метрического титрования водных $0,050 \div 0,20 \text{ М}$ растворов МЭА газообразным оксидом серы(IV) при 293 К .

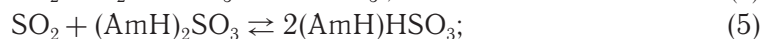
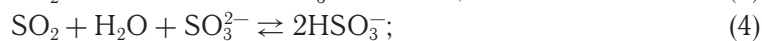
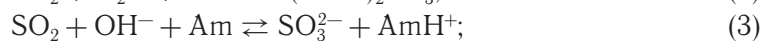
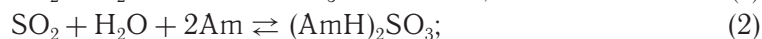
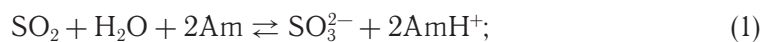
Согласно полученным данным (рис. 1, табл. 1) во всех исследованных системах первый скачок титрования лежит в области рН $9,40 \div 6,80$, а второй — $6,65 \div 2,10$. Вначале при поглощении SO_2 растворами МЭА происходит образование сульфитов (уравнения 1—3; рН $\geq 11,0$), которые преобразуются в гидросульфиты (уравнения 4, 5; первый скачок титрования). Последний процесс завершается при рН $6,65 \div 6,80$. В точке середины первого скачка титрования (рН $7,80 \div 8,20$) начинается процесс (6).

Таблица 1
Характеристики интегральных и дифференциальных рН-метрических кривых титрования водных растворов МЭА газо-образным оксидом серы(IV)

C _{МЭА} ⁰ , моль/л	I максимум					II максимум				
	SO ₂ :МЭА	pH	ΔpH _{1/2} [*]	dpH/dpQ _{SO₂}	S _{1/2} ^{**}	SO ₂ :МЭА	pH	ΔpH _{1/2} [*]	dpH/dpQ _{SO₂}	S _{1/2} ^{**}
0,050	1,0:1,4	9,60÷6,75	1,10	30,5	0,093	1,0:1,0	6,75÷2,35	2,00	147,6	0,291
0,075	1,0:1,9	9,50÷6,80	1,40	26,5	0,160	0,9:1,0	6,80÷2,40	1,40	147,6	0,345
0,10	1,0:2,0	9,60÷6,80	1,20	22,8	0,180	0,9:1,0	6,80÷2,20	1,05	112,4	0,400
0,15	1,0:2,0	9,40÷6,80	1,20	22,4	0,236	0,9:1,0	6,80÷2,35	1,15	98,5	0,480
0,20	1,0:2,0	9,60÷6,65	1,20	29,8	0,370	0,9:1,0	6,65÷2,10	1,80	86,0	1,028

* $\Delta pH_{1/2}$ — высота скачка на интегральной кривой рН-метрического титрования, находящегося между точкой середины скачка титрования и его концом;

** $S_{1/2}$ — площадь поверхности под участком дифференциальной кривой, лежащим между точками соответствующего максимума и последующего минимума



Дальнейшее добавление SO_2 приводит к переходу гидросульфитных соединений в пиросульфитные (уравнения 7, 8), а процессы (1—3) прекращаются [5]. Поскольку при этом $\text{pH} < 7,0$, то начинается реакция (9) и происходит связывание свободного МЭА в гидросульфитный комплекс (уравнение 10).

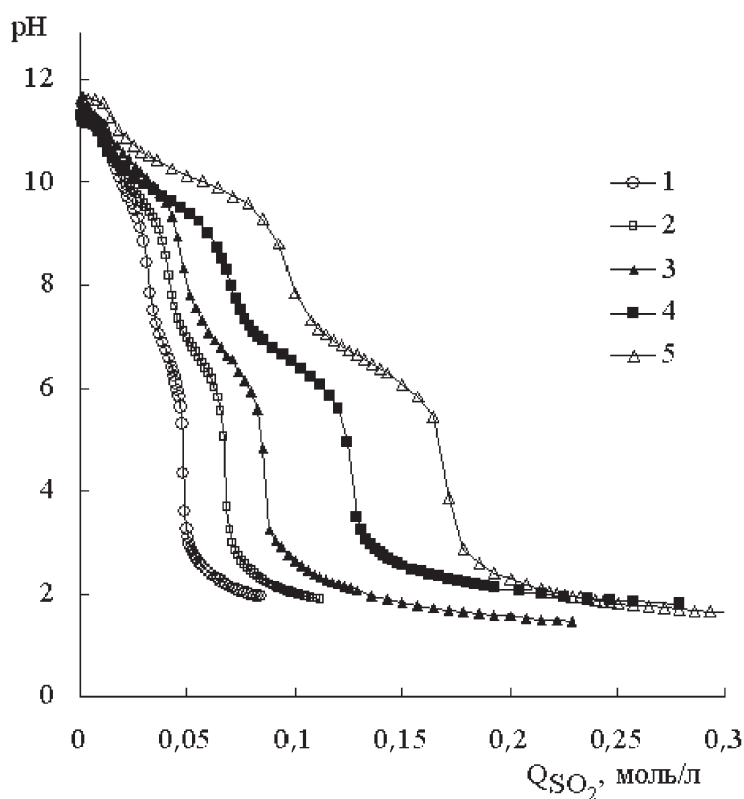
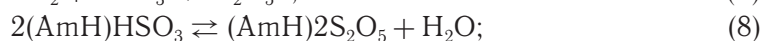


Рис. 1. pH-метрические кривые титрования водных растворов МЭА газообразным SO_2 при 293 К. $C_{\text{МЭА}}^0$ (моль/л): 1 — 0,050; 2 — 0,075; 3 — 0,10 [4]; 4 — 0,15; 5 — 0,20

В точке середины второго скачка титрования ($\text{pH } 3,25 \div 4,35$) МЭА прекращает вести себя в качестве брэнстедовского основания ($\text{SO}_2:\text{МЭА} = 0,9 \div 1,0:1,0$). Последующее понижение pH обусловлено только процессом (9). В точке конца второго скачка титрования при $\text{pH } 2,10 \div 2,40$ и $\text{SO}_2:\text{МЭА} = 1,1 \div 1,2:1,0$ завершается процесс (10). Дальнейшее связывание SO_2 обусловлено его гидратацией (11) и реакцией (9).



С увеличением $C_{\text{МЭА}}^0$ в точке максимума I соотношение $\text{SO}_2:\text{МЭА}$ изменяется от $1,0:1,4$ ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,050$ моль/л) до $1,0:2,0$ ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,10 \div 0,20$ моль/л) (табл. 1). Для систем $C_{\text{МЭА}}^0 = 0,10 \div 0,20$ моль/л в точке максимума I соотношение $\text{SO}_2:\text{МЭА} = 1,0:2,0$ при постоянном $\Delta\text{pH}_{1/2} = 1,20$ (табл. 1). Для относительно разбавленных растворов ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,050 \div 0,075$ моль/л) величина $\Delta\text{pH}_{1/2}$ колеблется в пределах от 1,10 до 1,40.

В изученных системах с ростом $C_{\text{МЭА}}^0$ от 0,050 моль/л до 0,15 моль/л значения максимума на дифференциальной кривой ($\text{dpH}/\text{dp}Q_{\text{SO}_2}$) уменьшаются от 30,5 до 22,4 (табл. 1). При дальнейшем повышении $C_{\text{МЭА}}^0$ до 0,20 моль/л величина $\text{dpH}/\text{dp}Q_{\text{SO}_2}$ резко увеличивается.

Значения $S_{1/2}$ изменяются практически прямо пропорционально с $C_{\text{МЭА}}^0$ (рис. 2), и зависимость описывается уравнением (12).

$$S_{1/2} = 0,013 + 1,6941; R^2 = 0,96; n = 5. \quad (12)$$

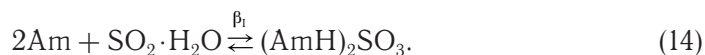
Только для системы с $C_{\text{МЭА}}^0 = 0,050$ моль/л в точке максимума II соотношение $\text{SO}_2:\text{МЭА}$ равняется ожидаемому стехиометрическому значению $1,0:1,0$. В остальных случаях ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,075 \div 0,20$ моль/л) соотношение $\text{SO}_2:\text{МЭА} = 0,9:1,0$. Подобное смещение максимума II (табл. 1), согласно [4], вызвано равновесием типа (13):



С увеличением $C_{\text{МЭА}}^0$ от 0,050 моль/л до 0,10 моль/л высота полускачка на интегральной кривой ($\Delta\text{pH}_{1/2}$) для максимума II уменьшается от 2,00 до 1,05 (табл. 1). Дальнейшее повышение $C_{\text{МЭА}}^0$ до 0,20 моль/л вызывает рост $\Delta\text{pH}_{1/2}$ вплоть до 1,80.

Для максимума II, подобно максимуму I, с увеличением величина $\text{dpH}/\text{dp}Q_{\text{SO}_2}$ имеет тенденцию к уменьшению, а $S_{1/2}$ — к увеличению (табл. 1).

Описанные выше эффекты вызваны, очевидно, гидролитическими процессами в системе $\text{SO}_2 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$. Для более четкой интерпретации полученных результатов в данной работе рассчитаны значения констант комплексообразования сульфита моноэтаноламмония β_1 (уравнение 14) согласно процедуре [8]:



Зависимости $\lg \beta_1$ от ионной силы растворов (μ , моль/л) имеют линейный характер (например, рис. 3) и описываются уравнением (15):

$$\lg \beta_1 = A_i + B_i \mu. \quad (15)$$

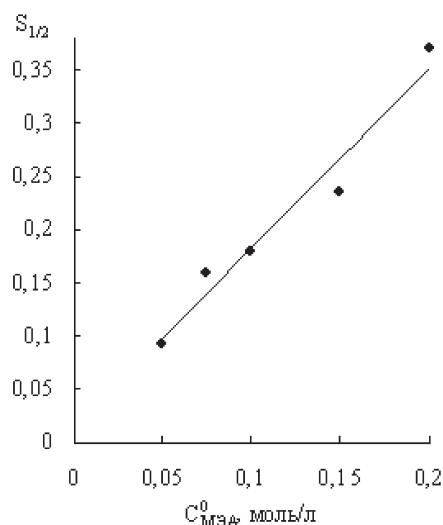


Рис. 2. Зависимость $S_{1/2}$ от $C_{\text{МЭА}}^0$ при 293 К

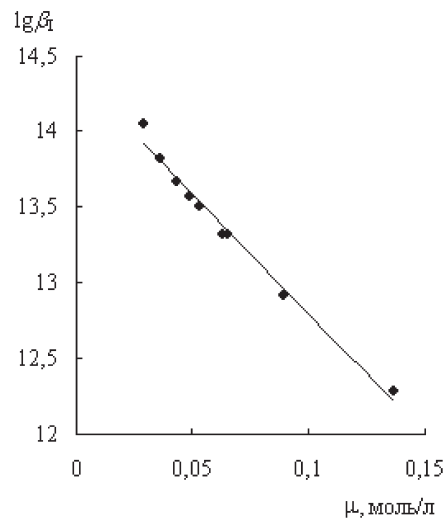


Рис. 3. Зависимость $\lg \beta_1$ от ионной силы (μ , моль/л) в системе SO_2 — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — H_2O при 293 К ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,20$ моль/л)

Параметры уравнения (15) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров A_i и B_i в уравнении (15)

$C_{\text{МЭА}}^0$, моль/л	A_i	B_i	R^2	n
0,075	15,87	−71,62	0,957	13
0,10	19,74	−114,5	0,985	13
0,15	13,75	−16,15	0,973	9
0,20	14,37	−15,81	0,986	9

Процесс образования сульфита моноэтаноламмония смещен вправо, так как значения $\lg \beta_1 > 12,2$ (рис. 3). С увеличением общего содержания SO_2 в системах SO_2 — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — H_2O ионная сила возрастает вследствие накопления сульфит-анионов и моноэтаноламмонийных катионов. При этом уменьшаются концентрационные константы β_1 , на что указывают значения B_i (< 15 , табл. 2).

С увеличением $C_{\text{МЭА}}^0$ четкой тенденции в изменении значений A_i и B_i не наблюдается (табл. 3), что, очевидно, связано с гидролитическими эффектами. Кроме того, изменение содержания МЭА в воде может вызывать изменения в структуре раствора за счет перераспределения Н-связей. Однако A_i и B_i взаимно компенсируют друг друга — большему первому значению отвечает меньшее второе и наоборот.

На рис. 4 представлена диаграмма долевого распределения различных форм, образующихся в системе SO_2 — $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — H_2O в зависимо-

сти от общего содержания оксида серы(IV) при 293 К. С увеличением Q_{SO_2} от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $8,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается рост мольных долей «ониевого» сульфита (кривая 8) и этаноламмонийного катиона (кривая 6) относительно $C_{MЭА}^0$ вследствие уменьшения pH и связывания свободного МЭА (кривая 7) в указанные формы. Параллельно происходит увеличение относительного содержания сульфит-анионов (кривая 3) за счет диссоциации «ониевого» сульфита: изменения мольных долей $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (кривая 5) и SO_3^{2-} относительно Q_{SO_2} (кривая 3) и $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (кривая 7) происходит симбатно. В указанном концентрационном интервале содержание форм $SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^- , $S_2O_5^{2-}$ (кривые 1, 2, 4) пренебрежительно мало. Диаграммы долевого распределения различных форм в системах с МЭА при других температурах имеют аналогичный характер и здесь не приводятся.

Таблица 3

Значения параметров A_i , B_i в уравнении (16)

$C_{MЭА}^0$, моль/л	A_i	B_i	R^2	n
0,075	—0,0098	1,187	0,9913	13
0,10	—0,0065	0,832	0,9788	13
0,15	—0,0101	1,301	0,9857	9
0,20	—0,0064	0,952	0,9929	9

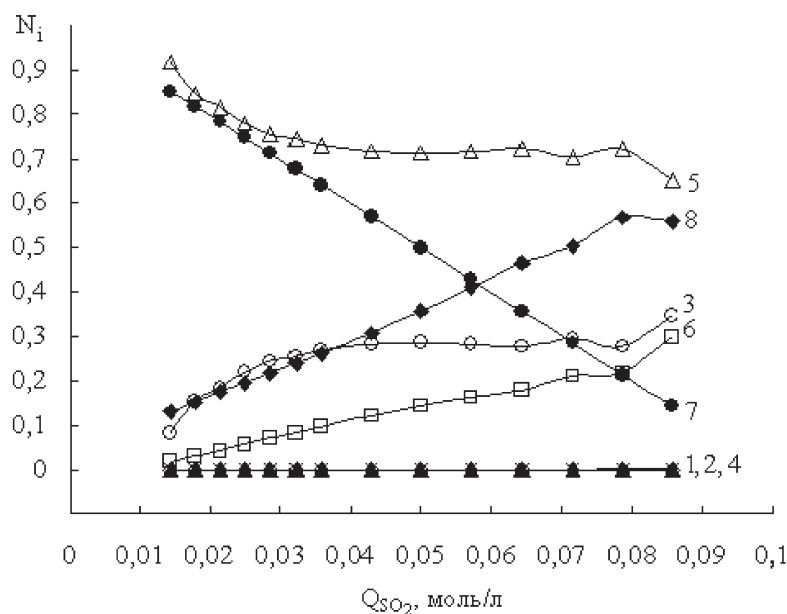


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения различных форм в системе $SO_2 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ в зависимости от Q_{SO_2} при 293 К ($C_{MЭА}^0 = 0,20$ моль/л). N — мольная доля комплекса $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (5, 8), $SO_2 \cdot H_2O$ (1), HSO_3^- (2), SO_3^{2-} (3), $S_2O_5^{2-}$ (4), $HOCH_2CH_2NH_2$ (6), $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (7), относительно Q_{SO_2} (1—5) и $C_{MЭА}^0$ (6—8)

С увеличением общего содержания SO_2 в системах оксид серы(IV) — моноэтаноламин — вода ионная сила возрастает прямолинейно (например, рис. 5) вследствие накопления сульфит-анионов и этаноламмонийных катионов. Указанная зависимость описывается уравнением (16), параметры которого приведены в табл. 3:

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{\text{SO}_2}. \quad (16)$$

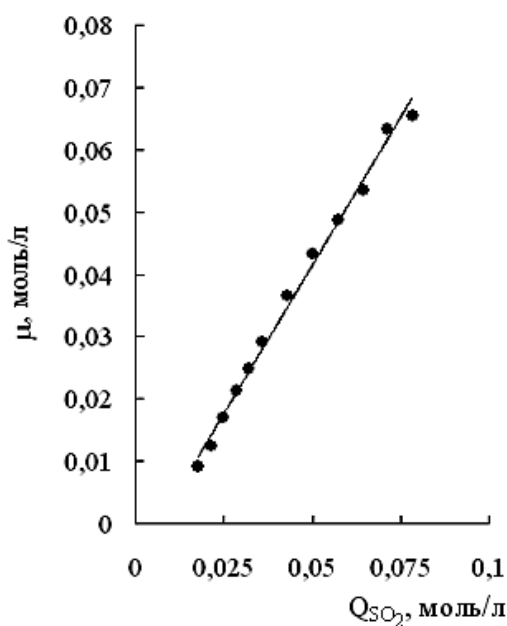


Рис. 5. Зависимость ионной силы (μ , моль·л⁻¹) от общего содержания оксида серы (IV) (Q_{SO_2} , моль/л) в системе SO_2 — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — H_2O 293 К ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,20$ моль/л)

Таким образом, на модельной системе SO_2 — $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — H_2O ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,050 \div 0,20$ моль/л) показано, ход кривых pH-метрического титрования имеет аналогичный характер (первый скачок титрования, как и второй, лежат примерно в одном диапазоне pH). Во всем исследованном концентрационном диапазоне наблюдается завершение процесса хемосорбции (конец второго скачка титрования) при соотношении $\text{SO}_2:\text{МЭА} = n:m$ ($n = 1,1 \div 1,2$; $m = 1,0$) и pH $2,10 \div 2,40$. Установлена зависимость площади поверхности под участком дифференциальной кривой, лежащим между точками соответствующего максимума и последующего минимума от концентрации МЭА. Полученные результаты могут оказаться полезными при разработке методов санитарной очистки воздуха от оксида серы (IV).

Литература

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. — М.: Мир, 1997. — 232 с.

2. Очистка технологических газов / Под ред. Семенов Т. А., Лейтеса И. Л. — М.: Химия, 1977. — 488 с.
3. Гельмбольдт В. О., Хома Р. Е., Эннан А. А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережения. — 2008. — № 4. — С. 51—58.
4. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и хим. технологии. — 2009. — № 5. — С. 86—89.
5. Шестака А. А. Хемосорбция оксида серы (IV) водными растворами этаноламинов // Друга всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання — 2010». — Харків, 19—22 квітня 2010 р.
6. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида // Ж. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 4. — С. 533—537.
7. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75. — № 5. — С. 771—777.
8. Ruslan E. Khoma, Alexander A. Shestaka, Alim A. Ennan, Vladimir O. Gelmboldt. Mathematical modeling of the complexation in the systems «sulphur dioxide — ethanolamines — water» // Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: Book of Abstracts. May 26—28, 2009, Chisinau, Moldova. — P. 92.

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

¹ Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини Міністерства освіти та науки України і НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

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

³ Одеський національний медичний університет, пер. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДУ СІРКИ(VI) З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Резюме

Показано, що хід кривих рН-метричного титрування водних розчинів моноетаноламіну (МЕА) газоподібним SO_2 не залежить від вихідної концентрації МЕА та має аналогічний характер. Запропонована схема процесів, що реалізуються в реакційному середовищі SO_2 — МЕА — H_2O . Хемосорбція завершується при співвідношенні $SO_2:MEA = n:m$ ($n = 1,1\div 1,2$; $m = 1,0$) та рН $2,10\div 2,40$.

Ключові слова: оксид сірки(IV), моноетаноламін, водні розчини, «онієві» сульфіти.

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

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

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

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

SULPHUR DIOXIDE INTERACTION WITH MONOETHANOLAMINE AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The trend of curves of monoethanolamine (MEA) aqueous solutions pH-metrical titration with gaseous SO₂ does not depend on the initial MEA concentration and has analogical character. The scheme of processes taking place in the SO₂ — MEA — H₂O reacting system has been suggested. MEA chemical absorption is completed at SO₂:MEA molar ratio 1,1÷1,2:1,0 and pH 2,10÷2,40.

Key words: sulphur dioxide, monoethanolamine, aqueous solutions, «onium» sulphites.

УДК 621.355

Ф. В. Макордей¹, М. В. Умінський¹, І. П. Колесникова¹,
Н. М. Щадних¹, А. В. Колесников²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

² Одеська державна академія будівництва та архітектури,
кафедра хімії та екології,
вул. Дідрихсона, 4, Одеса, 65029

РОЗРОБКА КАТОДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Синтезована та досліджена система на основі складних оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Перовскіт $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, отриманий із суміші нітратів солей, має високу питому електропровідність та високі вольт-амперні характеристики, більш високі, ніж у класичній системі $\text{MnO}_2\text{-Zn}$. Фазовий склад перовскіту визначено рентгенофазовим аналізом.

Ключові слова: каталізатор, електроліт, катоди, паливний елемент.

Процес перетворення хімічної енергії палива безпосередньо в електричну, як відомо, відбувається в паливному елементі. За останні 5—10 років з'явилося багато робіт [1—3] по розробці паливних елементів, що працюють при температурах вище 500 °С — високотемпературні паливні елементи (ВТПЕ). Для катодів ВТПЕ з твердим оксидним електролітом використовуються багато різноманітних матеріалів [4—6].

Мета роботи — синтез дешевих, недефіцитних катодних матеріалів для реакції електровідновлення кисню. Нами отримані перовскітні сполуки $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ з азотнокислих солей відповідних металів марки «ч. д. а.» Для дослідження були синтезовані оксидні сполуки стронцію, заліза та кобальту, що утримують різні співвідношення заліза та кобальту по відношенню до стронцію, а саме: $\text{Fe/Co} = 3/7$; $\text{Fe/Co} = 2/3$; $\text{Fe/Co} = 1$; $\text{Fe/Co} = 3/2$; $\text{Fe/Co} = 7/3$.

Азотнокислі солі стронцію, заліза та кобальту в заданому співвідношенні ретельно перемішували, випаровували при температурі 100 °С протягом 5 годин та відпалювали при температурі 800—1000 °С. Одержані оксидні сполуки досліджували рентгенографічним методом. Рентгенофазовий аналіз проводили на установці УРС-50ИМ. Дані рентгенографічних досліджень свідчать про те, що при відпалюванні системи оксидів SrFeCoO_3 при температурі 800 °С поряд із простими оксидами металів SrO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO утворюються перовскітні сполуки SrFeO_3 і SrCoO_3 . Встановлено, що максимальна кількість перовскітів утворюється в оксидній системі із таким співвідношенням металів: $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$. На рис. 1 наведені рентгенівські дифрактограми оксидної системи SrFeCoO_3 в залежності від співвідношення металів Fe/Co . Дані рисунка свідчать про те, що максимальна кількість перовскітів утворюється в оксидній системі при співвідношенні металів Fe:Co як 3:2. При такому співвідношенні металів на дифрактограмах спостерігається максимальна інтенсивність ліній, які відносяться до фази оксидів SrFeO_3 та SrCoO_3 . При збільшенні кількості

кобальту в системі оксидів кількість перовскітів SrFeCoO_3 зменшується і при цьому утворюється значна кількість оксидів CoO та Co_2O_3 .

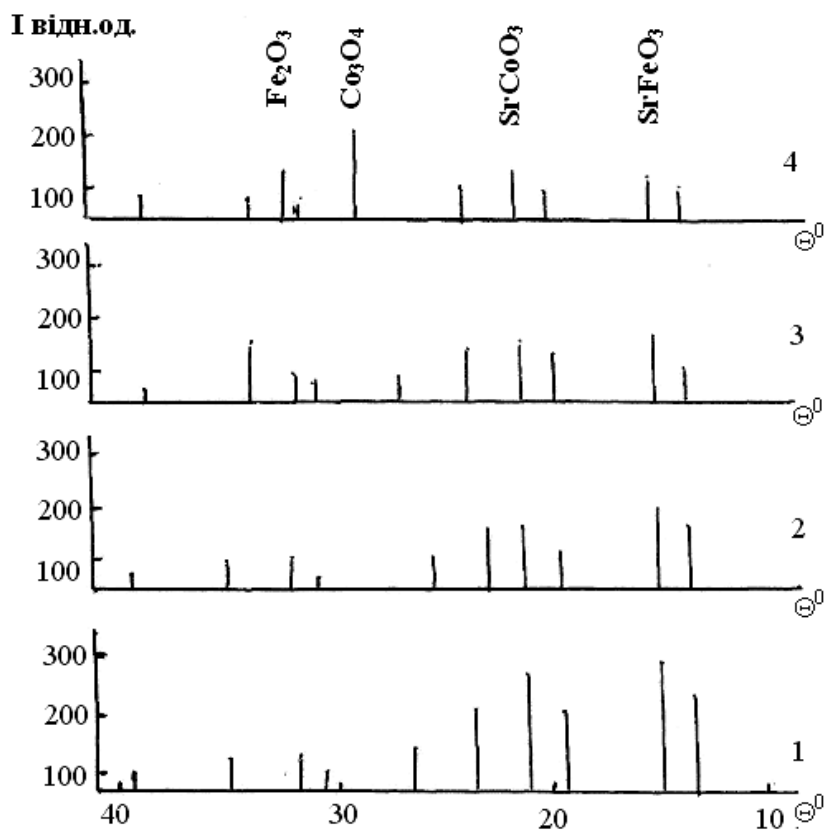


Рис. 1. Дифрактограми оксидної системи SrFeCoO_3 в залежності від співвідношення металів Fe/Co: 1 — Fe/Co = 3:2; 2 — Fe/Co = 1:1; 3 — Fe/Co = 7:3; 4 — Fe/Co = 3:7

Електропровідність системи оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ вивчали за допомогою моста постійного струму УПІП-60М. Із одержаних порошків оксидів, що вміщували різні процентні співвідношення металів Fe та Co, виготовляли зразки у вигляді циліндриків пресуванням під тиском 7.105 кПа. По нахилу графічної залежності $\Delta \lg \sigma / \Delta T$ визначали енергію активації електропровідності. Відомо, що залежність електропровідності від температури визначається таким експотенціальним рівнянням [7]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/RT}. \quad (1)$$

Енергію активації електропровідності E визначали шляхом графічного розв'язання рівняння (1) (рис. 2).

На рис. 2 приведено залежності питомої електропровідності оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, відпаленої при температурі 800 °С, в залежності від співвідношення металів Fe/Co в оксидній системі. Отримані дані свідчать про те, що максимальна електропровідність належить потрій-

ній системі оксидів із співвідношенням Fe/Co: $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, яка складає $2,15 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахована енергія активації електропровідності системи оксидів $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ складає 0,18 еВ.

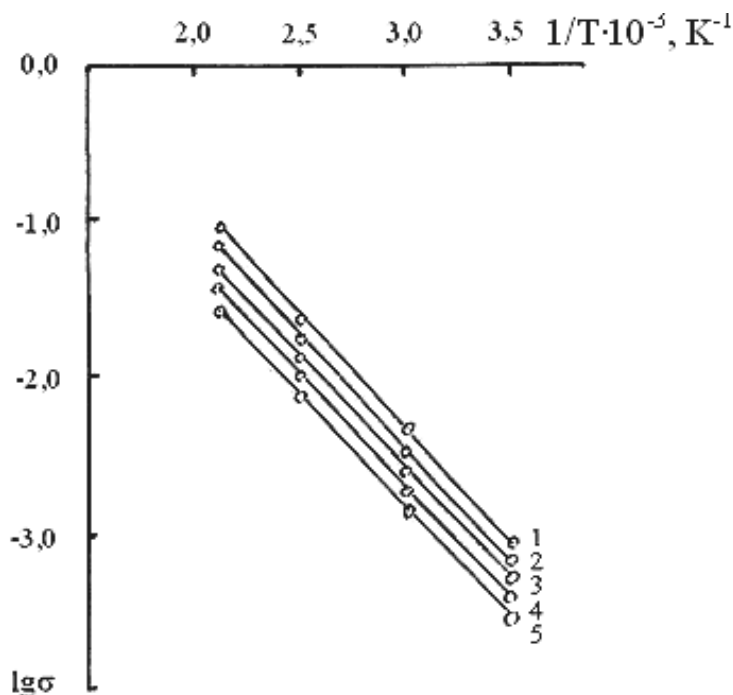


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, відпаленої при температурі 800 °С, в залежності від співвідношення металів: 1 — $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$; 2 — $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$; 3 — $\text{SrFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$; 4 — $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$; 5 — $\text{SrFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$

Поряд з вивченням електрофізичних характеристик потрібної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ з різними співвідношеннями металів Fe/Co проведені електрохімічні дослідження вказаної системи оксидів в реакції електровідновлення кисню. Потенціал потрібної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в лужному електроліті (30 % мас. КОН) складає +0,148 В відносно оксидно-ртутного електроду порівняння. Для вивчення електрохімічної активності зразків оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, з різним співвідношенням металів Fe/Co і відпалених при різних температурах (700—1000 °С) були сформовані двошарові газодифузійні електроди. Електроди формували сумісним пресуванням каталітично-активного та газопідводячого шарів на нікелевій сітці з розміром отворів 400 мкм, а потім відпалювали в печі при температурі 350 °С протягом 0,25 год. Для забезпечення необхідної мікроструктури функціональних шарів. Електроди з робочою поверхнею 2,5 см² досліджували в лужному електроліті (30 % мас. КОН) в напівелементних ячейках з оксидно-ртутним електродом порівняння. Електрохімічні дослідження електродів проводили при ступінчастій подачі катодного струму від 0,01 до 0,25 А з одночасним контролем потенціалу. Проведені електрохімічні дослідження потрібної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в залежності від

співвідношення металів Fe/Co свідчать про те, що на електродах з активною масою $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ при поляризації 0,25 В досягається щільність струму 100 mA/cm^2 .

На рис. 3 наведені поляризаційні криві системи оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в залежності від співвідношення металів Fe/Co. Дані свідчать про те, що найбільшу електрохімічну активність мають катоди із потрійною системою SrFeCoO_3 із співвідношенням металів Fe:Co = 3:2. Імовірно, зменшення активності оксидної системи відбувається за рахунок розпаду при температурі 800 °С шпінельної структури Co_3O_4 на прості оксиди CoO , Co_2O_3 .

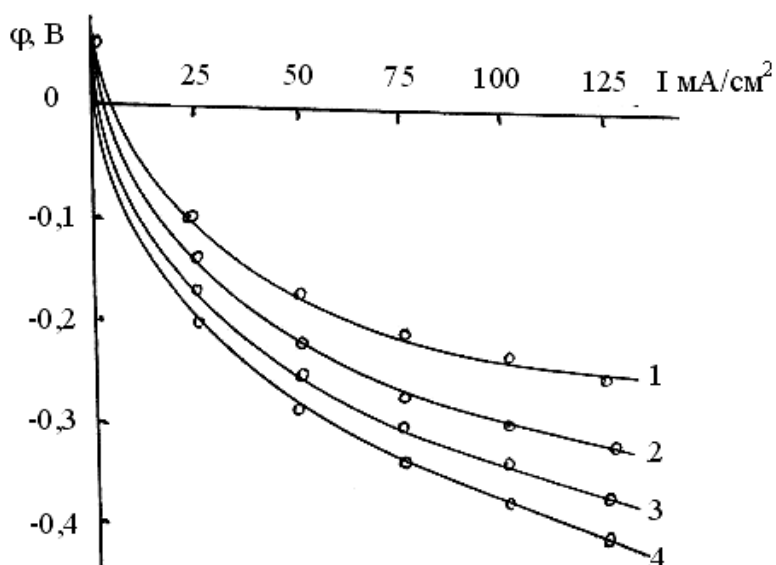


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики повітряних катодів на основі оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ в лужному електроліті в залежності від співвідношення металів Fe/Co в оксидній системі при температурі 25 °С: 1 — $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$; 2 — $\text{SrFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$; 3 — $\text{SrFe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$; 4 — $\text{SrFe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$

На рис. 4 наведені вольт-амперні характеристики повітряних електродів в залежності від температури відпалювання потрійної системи оксидів $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ з оптимальними електрофізичними характеристиками. З наведеного рисунку виходить, що відпалювання оксидної системи при температурі 700 °С зменшує активність катодів у порівнянні з оксидною системою, відпаленою при температурі 800 °С. Очевидно, це пов'язано з тим, що при таких температурних умовах азотнокислі солі відповідних металів не повністю розкладаються і не утворюють значну кількість перовскітів в потрійній системі оксидів $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Підвищення температури відпалювання до 900—1000 °С також не приводить до збільшення електрохімічної активності катодів із потрійної оксидної системи $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Одержані експериментальні результати підтверджуються даними рентгенографічного аналізу, які свідчать про те, що при високих температурах 900—1000 °С

кількість перовскітів SrCoO_3 зменшується за рахунок утворення простих оксидів кобальту.

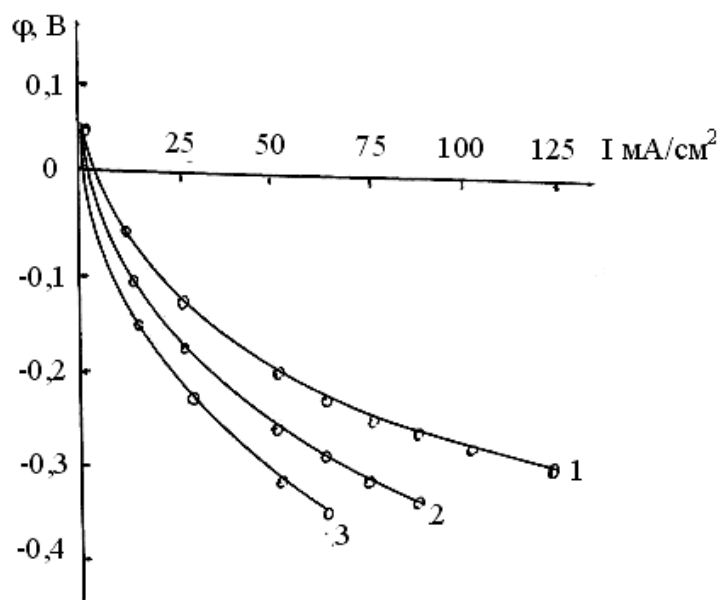


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики повітряних катодів на основі потрійної системи $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$, відпаленої при різних температурах (електроліт 30 % нас. КОН, температура 25 °C). Температура, °C: 1 — 800; 2 — 900; 3 — 700

Одержані оксидні сполуки $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, що вміщують різні співвідношення металів Fe/Co, досліджували як катодні матеріали в первинних лужних джерелах струму в парі з цинковим анодом. Електрорушійна сила таких джерел складає 1,78 В. В таблиці наведені вольт-амперні характеристики розбірних макетів лужних джерел струму з цинковими анодами та різними катодними масами. Дані наведені в таблиці свідчать про те, що джерела струму з цинковими анодами та катодом з оксидної маси $\text{SrFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ мають значно вищі значення електрорушійної сили (1,78 В) в порівнянні з класичною марганцево-цинковою системою (1,46 В) [8]. Слід також відзначити, що розрядні струми хімічних джерел струму (ХДС) з цинковими анодами та катодами на основі заліза з різними співвідношеннями Fe/Co значно вищі розрядних струмів аналогічних марганцево-цинкових ХДС. Так при напрузі 1,25 В на марганцево-цинковому елементі дискової конструкції діаметром 11,5 мм і висотою 5,0 мм реалізується величина струму 6 мА, а на елементі, де як катод використовується електродна маса SrFeCoO_3 , при напрузі на елемент 1,2 В величина струму становить 20 мА. Порівняний аналіз вольт-амперних характеристик одержаних лабораторних зразків ХДС діаметром 11,5 мм з цинковими анодами та різними катодними масами свідчать про те, що величини струмів ХДС з катодами на основі оксидних сполук заліза значно вищі, ніж у хімічних джерел марганцево-цинкової системи.

Вольт-амперні характеристики ХДС з різними катодними масами та цинковим анодом

№ п/п	Система Zn-MnO ₂		Система Zn-BaFeO ₃		Система Zn-SrFeCoO ₃	
	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА	U, В	I, мкА
1	1,470	0	1,470	0	1,470	0
2	1,464	100	1,775	100	1,774	100
3	1,458	380	1,769	400	1,770	400
4	1,445	800	1,760	800	1,762	800
5	1,430	1100	1,750	1200	1,754	1200
6	1,416	1600	1,735	1600	1,738	2000
7	1,396	2000	1,702	2000	1,698	4000
8	1,360	2900	1,664	3000	1,642	6000
9	1,330	4000	1,641	4000	1,614	8000
10	1,300	5000	1,595	5000	1,598	10000
11	1,235	6000	1,568	6000	1,396	14000
12	1,203	8000	1,527	8000	1,334	16000
13	1,146	10000	1,481	10000	1,228	20000
14	1,110	12000	1,450	12000	1,137	24000
15	1,061	14000	1,381	14000	0,985	28000
16	1,030	15000	1,322	16000	—	—
17	0,91	16000	1,211	20000	—	—
18	—	—	1,083	24000	—	—
19	—	—	0,985	25000	—	—

Література

1. Лавриков А. С., Севастьянов В. В., Никитин С. В. Синтез оксидов LaSrMnO₃ с повышенной электропроводностью для высокотемпературных топливных элементов // Тез. совещания «Электрохимическая энергетика». — К., 2004. — С. 134.
2. Ring W. J. Применение перовскитов в качестве катализаторов воздушных катодов // Electrochem. Acta. — 1985. — Т. 30, № 11. — Р. 1555—1558.
3. Пат. 50976 ФРГ (1982). Электрохимический элемент. Опубл. 18.11.1983. — 11S21.
4. Макордей Ф. В., Уминский М. В., Трунов А. М. Электрофизические и электрохимические свойства окислов железа и бария // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 3. — С. 29—31.
5. Уминский М. В., Колесникова И. П., Колесников А. В. Зависимость электрокаталитических свойств никель-кобальтовой шпинели от температуры синтеза // Укр. хим. журн. — 2005. — Т. 71, № 5. — С. 46—49.
6. Уминский М. В., Колесникова И. П., Колесников А. В. Влияние технологических факторов на электрохимические свойства катодов из ацетиленовой сажи, активированной NiCo₂O₄ // Укр. хим. журн. — 2006. — Т. 72, № 5. — С. 47—49.
7. Даньє В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство гальванических элементов и батарей. — М.: Высшая школа, 1970. — С. 179.
8. Царев Б. М. Контактная разность потенциалов. — М.: ГИТТЛ, 1969. — С. 27.

**Ф. В. Макордей¹, М. В. Уминский¹, И. П. Колесникова¹,
Н. М. Щадных¹, А. В. Колесников²**

¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, ПНИЛ ТЭ,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

² Одесская государственная академия строительства и архитектуры,
кафедра химии и экологии,
ул. Дидрихсона, 4, Одесса, 65029, Украина

РАЗРАБОТКА КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Резюме

Синтезирована и исследована система на основе сложных оксидов $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Перовскит $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, полученный из смеси нитратов солей, имеет высокую электропроводность и высокие вольт-амперные характеристики, более высокие, чем у классической системы $\text{MnO}_2\text{-Zn}$. Фазовый состав перовскита определен рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: катализатор, электролит, катоды, топливный элемент.

**F. V. Makordey¹, M. V. Uminskiy¹, I. P. Kolesnikova¹,
N. M. Schadnuh¹, A. V. Kolesnikov²**

¹ Odessa National University,
Problematic Reseach and Development Lab of Fuel Cell,
Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65082, Ukraine

² Odessa State Academy of Building and Architecture,
Department of Chemistry and Ecology,
Didrihsona, 4, Odessa, 65029, Ukraina

RESEACH THE CATALISATERS OF CATODES FOR HIGH TEMPERATURE FUEL CELLS

Summary

Complex oxide system on basic $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ was synthesized and investigated. The perovskit $\text{SrFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ was received from mixture of nitrates. This substance has high conduction and high volt-ampere characteristics, which exceed the characteristics of $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ classical system. The phase composition was determined by X-ray diffractometry.

Key words: catalisater, electrolyte, katodes, fuel cell.

УДК 547.979.733

**Ю. В. Ішков¹, Г. М. Кириченко¹, Т. В. Павловська²,
В. М. Ганевич¹, С. В. Водзінський¹**¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу
лікарських препаратів (ПНДЛ-5),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: jvi@eugocom.od.ua² Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СИНТЕЗ ПОРФІРИНІВ З ДОДАТКОВИМИ КООРДИНАЦІЙНИМИ ЦЕНТРАМИ НА ПЕРИФЕРІЇ МАКРОЦИКЛУ

Нітруванням мідних комплексів ізомерних кетопорфіринів сумішшю діоксиду азоту NO_2 та гемітетраоксиду азоту N_2O_4 були отримані металопорфірини, які містять на периферії макроциклу фрагменти 1,3-нітрокетонів. Каталітичне відновлення нітрогрупи цих сполук воднем на паладій-вуглецевому каталізаторі приводить до відповідних 1,3-енамінокетонів, здатних до екзокоординації з іонами перехідних металів.

Ключові слова: порфірин, металокомплекс, екзокоординація, 1,3-енамінокетон.

При отриманні нових матеріалів з заданими властивостями для оптоелектронної промисловості широко використовуються олігомерні та полімерні порфірини [1]. До утворення таких речовин поряд з ковалентним зв'язком може приводити координація металів з екзодентатними лігандами [2], тобто з порфіринами, які мають додаткові координаційні центри на периферії макроциклу. Роботи в цьому напрямку в останній час одержали новий розвиток [3, 4].

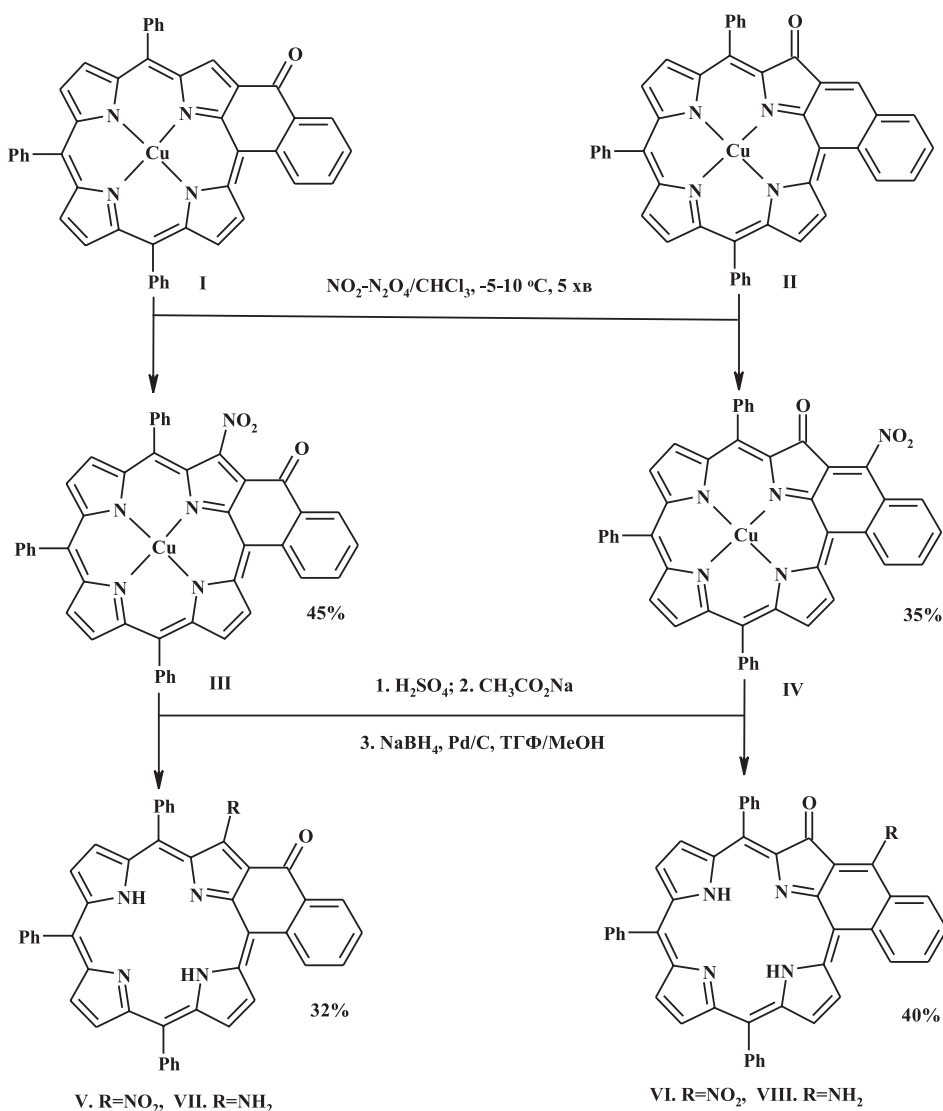
Добре відомо, що різноманітні 1,3-енамінокетони використовуються як комплексоутворюючі реагенти для екстракційно-газохроматографічного визначення перехідних металів [5]. У цій роботі ми повідомляємо про синтез двох ізомерних порфіринів, які мають на периферії макроциклу фрагменти 1,3-енамінокетонів.

Ізомерні кетопорфірини (I, II) були синтезовані шляхом внутрішньомолекулярної конденсації мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину в умовах, описаних в роботі [6].

Нітрування кетопорфіринів (I) та (II) сумішшю діоксиду азоту NO_2 та гемітетраоксиду азоту N_2O_4 в хлороформі при температурі -5 — -10 °C приводило до суміші продуктів, серед яких у кожному випадку можна було виділити по дві основні фракції — з високою та низькою хроматографічною рухомістю. Ці фракції були розділені колонковою хроматографією на силікагелі та деметальовані концентрованою сірчаною кислотою до відповідних вільних основ (V, VI). За результатами ПМР спектроскопії вільних основ менш полярні фракції були ідентифіковані як складна суміш регіоізомерів нітро-кетопорфіринів, а більш полярні фракції як індивідуальні 1,3-нітрокетопорфірини (III, IV).

Відновлення нітрогрупи у сполуках (V, VI) проводили борогідридом натрію на паладійовому каталізаторі у суміші ТГФ/етанол, 3:1 при кімнат-

ній температурі, вихід 1,3-єнамінокетонів (VII, VIII) складав, відповідно, 32 % та 40 %.



Таким чином, ми отримали два ізомерних порфірини з фрагментами 1,3-єнамінокетону, які здатні утворювати металокомплекси не тільки по координаційному центру макроциклу, але й на його периферії.

Експериментальна частина

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

є розчином сполуки, яка 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 силікагель L 40/100. Ізомерні кетопорірини (I, II) отримували згідно з методиками, описаними у роботі [6].

2-Нітро-10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфіномідь (III). До охолодженого до -10°C розчину 0.27 г ($3.85 \cdot 10^{-4}$ моль) сполуки (I) у 30 мл абсолютного хлороформу при постійному перемішуванні додавали 3.5 мл ($8.40 \cdot 10^{-4}$ моль) 0.24 М розчину N_2O_4 у хлороформі. Суміш перемішували 15 хв, додавали 10 мл 3 % водного розчину NaHCO_3 , перемішували ще 15 хв, органічний шар відділяли, промивали водою (2×20 мл) та упарювали досуха. Залишок розчиняли у 10 мл бензолу та поміщали у колонку з силікагелем (2×25 см). Елюювали бензолом, першою з колонки вимивали нероздільну суміш ізомерних нітропродуктів, потім більш полярний продукт (III). Розчинник упарювали досуха, залишок кристалізували у суміші хлороформ-метанол, 1:5. Вихід сполуки (III) 0.130 г (45.0 %), R_f 0.32 (толуол). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 699 (4.18), 660 (4.24), 610 (4.15 пл), 472 (5.12). Мас-спектр, m/z : (M^+) 747.280.

2-Оксо-10,15,20-трифеніл-1-нітронафто-[2,3,4-с,d]порфіномідь (IV). Одержували аналогічно нітросполуці (III) з 0.22 г ($3.14 \cdot 10^{-4}$ моль) кетону (II) та 2.9 мл ($6.90 \cdot 10^{-4}$ моль) 0.24 М розчину N_2O_4 в хлороформі. Вихід нітрокетону (IV) 0.082 г (35.0 %), R_f 0.33 (толуол). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 709 (4.28), 652 (4.14), 488 (4.34) 461 (4.35), 408 (4.85). Мас-спектр, m/z : (M^+) 747.280.

2-Нітро-10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфірин (V). 0.155 г ($2.07 \cdot 10^{-4}$ моль) мідного комплексу 2-нітровердину (III) струшували з 3 мл концентрованої сірчаної кислоти до повного розчинення порфірину (10—15 хв). Розчин виливали при перемішуванні у 100 мл крижаної води та нейтралізували розчином аміаку. Осад, який випадав, відфільтровували, сушили, розчиняли у 5 мл хлороформу та поміщали у колонку з силікагелем (1×20 см). Елюент — хлороформ. Збирали зелену зону нітропорфірину, розчинник упарювали досуха, залишок кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 1:5. Вихід сполуки (V) 0.121 г (85.3 %), R_f 0.29 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.71 д, 8.98 д, 8.82 д, 8.79 д, 8.71 д, 8.59 д (6H, β -пірол.), 8.72 т (2H, m -, p -феніл), 8.18 м, 8.13 м (6H, o -феніл), 7.91 м (3H, m -, p -феніл), 7.84 д (1H, o -феніл), 7.79 м (6H, m -, p -феніл), 7.71 т (1H, m -феніл), -0.35 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 724 (4.19), 636 (3.18), 590 (3.99), 509 (3.88), 465 (5.17). Мас-спектр, m/z : ($M+1$) 686.75.

2-Оксо-10,15,20-трифеніл-1-нітронафто-[2,3,4-с,d]порфірин (VI). Одержували аналогічно нітропорфірину (V) з 0.132 г ($1.76 \cdot 10^{-4}$ моль) нітрокетону (IV) та 2.5 мл концентрованої сірчаної кислоти. Вихід нітрокетону (VI) 0.111 г (91.7 %), R_f 0.30 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.49 д, 9.34 д, 8.79 д, 8.72 д, 8.54 д, 8.28 д (6H, β -пірол.), 8.39 м, 8.24 м, 8.16 м (6H, o -феніл), 7.94 т, 7.89 д, 7.86 д, 7.65 т (4H, феніл), 7.78 м (9H, m -, p -феніл), 0.51 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 722 (4.23), 684 (4.07), 650 (3.78), 515 (4.51), 468 (4.54), 406 (4.82). Мас-спектр, m/z : ($M+1$) 686.75.

2-Аміно-10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфірин (VII). 0.142 г ($2.07 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-нітровердину (V) розчиняли у суміші 15 мл ТГФ

та 5 мл метанолу. Потім додавали до розчину 0.088 г 10 % Pd/C та протягом 20 хв маленькими порціями 0.22 г ($5.79 \cdot 10^{-3}$ моль) борогідриду натрію. Суміш виливали у 200 мл води, осад, який випадав, відфільтровували, сушили, розчиняли у 25 мл хлороформу та вносили у колонку з силікагелем (2×15 см). Елюент — хлороформ. Найбільш полярну зелену зону збирали, упарювали до 15 мл та додавали 60 мл теплого метанолу. Вихід порфірину (VII) 0.043 г (32.0 %). R_f 0.12 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.41 д, 8.72 д, 8.56 д, 8.50 д, 8.43 д, 8.31 д (6H, β -пірол.), 8.99 уш. с, 5.48 уш. с (2H, NH₂), 8.61 т (2H, *m*-, *p*-феніл), 8.08 м, 8.02 м (6H, *o*-феніл), 7.87 м (3H, *m*-, *p*-феніл), 7.83 д (1H, *o*-феніл), 7.72 м (6H, *m*-, *p*-феніл), 7.59 т (1H, *m*-феніл), —0.64 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 709 (4.34), 614 (4.30), 568 (4.15), 451 (5.55). Мас-спектр, m/z : (M+1) 656.75.

2-Оксо-10,15,20-трифеніл-1-амінонафто-[2,3,4-с,d]порфірин (VIII). Одержували аналогічно амінопорфірину (VII) з 0.098 г ($1.43 \cdot 10^{-4}$ моль) нітрокетону (VI), 0.078 г 10 % Pd/C и 0.19 г ($5.0 \cdot 10^{-3}$ моль) борогідриду натрію. Вихід амінокетону (VIII) 0.037 г (40.0 %). R_f 0.14 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.37 д, 9.21 д, 8.64 д, 8.56 д, 8.39 д, 8.14 д (6H, β -пірол.), 8.27 м, 8.11 м, 8.04 м (7H, *o*-феніл, NH₂), 7.71 т, 7.69 д, 7.66 д, 7.48 т (4H, феніл), 7.59 м (9H, *m*-, *p*-феніл), 5.62 уш. с (1H, NH₂), 0.33 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 724 (4.24), 685 (4.09), 646 пл (4.05), 512 (4.37), 466 (4.58), 406 (4.96). Мас-спектр, m/z : (M+1) 656.75.

Література

1. Койфман О. И., Агеева Т. А. Порфиринопolyмеры. — М.: ИФМЛ, 2006. — 194 с.
2. Вацадзе С. З. Полидентатные органические и комплексные лиганды в дизайне и синтезе супрамолекулярных структур: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М., 2008. — 44 с.
3. Michel S. L. J., Barrett A. G. M., Hoffman B. M. Peripheral metal-ion binding to tris(thia-oxocrown)porphyrazines // Inorg. Chem. — 2003. — Vol. 42, № 3. — P. 814—820.
4. Richeter S., Jeandon C., Gisselbrecht J.-P., Graff R., Ruppert R., Callot H. J. Synthesis of new porphyrins with peripheral conjugated chelates and their use for the preparation of porphyrin imers linked by metal ions // Inorg. Chem. — 2004. — Vol. 43, № 1. — P. 251—263.
5. Curtis N. F., Powell H., Kipton J., Puschmann H., Rickard C. E. F. Waters J. M. Some nickel(II) β -amino-ketone and β -amino-imine compounds; the structures of mer-bis(7-amino-4,4-dimethyl-5-azaheptan-2-one)nickel(II) perchlorate, (2,7,9,9-tetramethyl-3,6,10-triazadodeca-2,6-diene-12-amine)nickel(II) tetrachlorozincate water and (4,6,6-trimethyl-3,7-diazanon-3-ene-1,9-diamine)(nitrito-O, O')nickel(II) perchlorate // Inorganica Chimica Acta. — 2003. — Vol. 355. — P. 25—32.
6. Жилина З. И., Ишков Ю. В., Водзинский С. В., Андронати С. А. Новый продукт внутримолекулярной циклизации медного комплекса 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина // Доп. НАН України. — 2000. — № 4. — С. 147—150.

**Ю. В. Ишков¹, А. М. Кириченко¹, Т. В. Павловская²,
В. Н. Ганевич¹, С. В. Водзинский¹**

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

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

СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА

Резюме

Нитрованием медных комплексов изомерных кетопорфиринов смесью диоксида азота NO₂ и гемитетраоксида азота N₂O₄ были получены металлопорфирины, которые содержат на периферии макроцикла фрагменты 1,3-нитрокетонов. Каталитическое восстановление нитрогруппы в этих соединениях водородом на палладий-углеродном катализаторе приводит к соответствующим 1,3-енаминокетонам, способным к экзокоординации с ионами переходных металлов.

Ключевые слова: порфирин, металлокомплекс, экзокоординация, 1,3-енаминокетон.

**Yu. V. Ishkov¹, G. M. Kirichenko¹, T. V. Pavlovskaya²,
V. N. Ganovich¹, S. V. Vodzinskii¹**

¹ I. I. Mechnikov Odessa National University,
Research Laboratory for Drug Design (PNIL-5),
Dvorjanskaja Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

² A. V. Bogatsky Physico-Chemical institute NAS Ukraine,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

SYNTHESIS OF PORPHYRINS WITH ADDITIONAL COORDINATION SITES ON PERIPHERY OF MACROCYCLE

Summary

The metalloporphyrins containing fragments of 1,3-nitroketones on periphery of macrocycle was obtained by nitration of copper complexes of isomeric ketoporphyrins by mixture of nitrogen oxide NO₂ and dinitrogen tetroxide N₂O₄. Catalytic reduction of nitro groups in these compounds by palladium on carbon leads to corresponding 1,3-enaminocetones, which capable to exo-coordination with ions of transition metals.

Key words: porphyrin, metallocomplex, exo-coordination, 1,3-enaminocetone.

УДК 504.064:574(477.46)

О. О. Мислюк, Є. В. Мислюк, Л. М. СоломкаЧеркаський державний технологічний університет, кафедра екології,
бул. Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ОЦІНКА ВПЛИВУ ВИКИДІВ ЧЕРКАСЬКОЇ ТЕЦ НА СТАН УРБОЛАНДШАФТІВ

Стаття присвячена оцінці якості урболандшафтів м. Черкаси за результатами досліджень хімічного складу снігового покриву.

Ключові слова: сніговий покрив, екологічне навантаження на урболандшафти, пріоритетні домішки.

В комплексі антропогенних факторів, що сприяють надходженню поллютантів до урболандшафтів м. Черкаси, ТЕЦ займає особливе місце за своєю значимістю та ступенем впливу на довкілля [1, 2]. Основними видами енергоносіїв для Черкаської ТЕЦ являються природний газ та вугілля. Частка вугілля в останні роки значно зросла (рис. 1) в зв'язку із зростанням цін на природний газ, а якість погіршилася, що, звичайно, призвело до збільшення у 2009 р. в порівнянні з 2002 р. викидів забруднюючих речовин в атмосферу, зокрема діоксиду сульфуру в 12 разів, діоксиду нітрогену в 4 рази і твердих частинок в 9,5 раза (табл. 1). По масі викиду і по категорії небезпеки речовини з урахуванням її токсичності пріоритетною забруднюючою домішкою у 2009 р. є діоксид сульфуру (66,2 % і 76,8 % відповідно), на другому місці знаходиться діоксид нітрогену (20,7 % і 22,7 % відповідно).

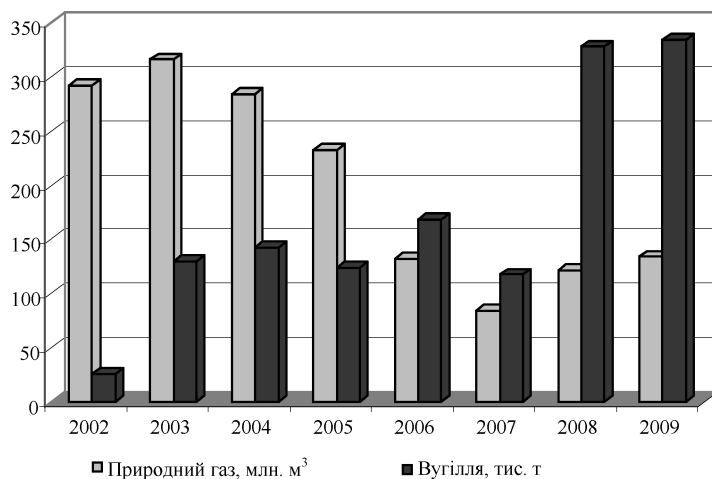


Рис. 1. Споживання палива на Черкаській ТЕЦ

Все це становить небезпеку зростання техногенних навантажень по кислотоутворюючим агентам до критичних значень і, як наслідок, трансформації екосистеми міста, яка може супроводжуватися підвищенням кислотності ґрунту, зміною його фізико-хімічних властивостей і функцій,

основних мікробіологічних процесів, вилугуванням з верхніх горизонтів обмінного кальцію і магнію, активізацією обмінних процесів, зростанням долі міграційних форм важких металів, порушенням процесів живлення рослин, руйнацією їх кореневої системи тощо [3, 4]. Забруднення навколишнього середовища прямо або опосередковано відбивається на самопочутті і здоров'ї людини.

Таблиця 1

Викиди забруднюючих речовин Черкаською ТЕЦ за період 2002—2009 рр., тис. т

Пріоритетні домішки	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Діоксид нітрогену	1,017	1,889	1,896	2,400	2,650	2,824	4,845	3,975
Діоксид сульфору	1,048	3,413	3,232	6,956	6,717	3,800	2,686	12,697
Тверді частинки	0,251	0,928	1,769	1,909	1,727	1,951	3,475	2,396

Для оцінки екологічної ситуації нами проведені дослідження хімічного складу снігового покриву як індикатору аеротехногенного забруднення міста і розраховані екологічні навантаження на ландшафти.

Матеріали і методи досліджень. В великих промислових містах відбувається накладання ареалів забруднення від різних джерел і загальна площа негативної дії може бути близькою до площі самого міста або навіть перевершувати її.

Основним методом вивчення просторової структури розподілу забруднюючих речовин в депонуючих природних компонентах (сніг, ґрунт) є метод геохімічного картографування. Суть методу полягає у відборі проб снігу (ґрунту) відповідно до пунктів спостереження з подальшим аналізом проб на вміст політантів, картографуванням і виділенням зон забруднення.

Об'єктом дослідження нами був вибраний сніговий покрив. Забруднюючі речовини, потрапляючи в атмосферу, зазнають різних фізичних і хімічних перетворень аж до моменту їх осадження або вимивання осіданнями (снігом і дощем). Хорошим сорбентом домішок при їх вимиванні з атмосферного повітря є сніг. Сніг володіє рядом властивостей, що роблять його зручним індикатором забруднення не тільки самих атмосферних опадів, але і стану шару атмосфери (де утворюються хмари, відбувається газовий обмін і з якого випадають осідання), а також наступного забруднення вод і ґрунтів [5]. У зимовий період сніг виступає в ролі сезонного концентратора речовин, що надійшли повітряним шляхом. До весняного міграційного циклу вони «законсервовані» в товщі снігового покриву, аналіз якого дозволяє визначити якісний і кількісний склад майбутніх мігрантів для різних ландшафтів, дати оцінку аеротехногенного навантаження, досить точно визначити просторову диференціацію хімічних сполук і кількісно оцінити рівень забруднення атмосферного повітря.

Дослідження снігового покриву проводилися відповідно до існуючих нормативно-методичних документів. Методика досліджень снігового покриву включала проведення снігової зйомки відповідно до [6] та аналіз

талої води. Проби снігу відбиралися перед початком сніготанення (в період максимального накопичення забруднювачів). Для відбору проб снігу використовували пробовідбірник, що дозволяв брати зріз снігового покриву площею 3 дм². Пробовідбірник вертикально заглиблювали в товщу снігу, потім нахиляли до рівня в 5 см до поверхні ґрунту, щоб виключити потрапляння в пробу часток ґрунту і рослинних залишків. Фіксувалася площа шурфу і кількість діб від дати встановлення снігового покриву до дня відбору проб. Проби талої води аналізували за стандартними методиками на вміст: зважених речовин і сульфатів (гравіметричним методом), нітратів (потенціометричним методом за допомогою іон-селективного електрода), гідрокарбонатів і хлоридів (титрометричним методом), вимірювалася величина рН (потенціометричним методом). Карбонат-іони у всіх пробах були відсутні.

Як фонову була вибрана територія с. Мельники, що розташоване за 100 км від м. Черкаси в північному напрямку. На цій території антропогенний вплив мінімальний, невелика частка автотранспорту, відсутність поблизу промисловості, яка здійснювала б забруднення території, отже дана ділянка є оптимальною для використання фонових показників.

Оцінку екологічних навантажень на ландшафт через атмосферу проводили через диференціальні і інтегральні параметри по трьох схемах:

- по абсолютному навантаженню окремої i -тої домішки (N_i);
- по абсолютному сумарному навантаженню всіх домішок ($N_{\text{сум.}}$);
- по відносному сумарному навантаженню (A).

Екологічне навантаження N_i визначали через концентрацію домішок в сніговому покриві і розраховували за рівнянням (1):

$$N_i = \frac{m_i}{S \cdot t}, \quad (1)$$

де m_i — маса i -тої домішки; S — площа поверхні зрізу снігового покриву; t — час, протягом якого накопичувались опади.

При цьому еталонами для оцінки рівня забруднення снігового покриву сполуками сульфуру і нітрогеном використовувалися рівні критичних навантажень, які розроблені Об'єднаною національно-екологічною комісією Європи (табл. 2) [7, 8].

Таблиця 2

Критичні навантаження по речовинах, що впливають на рослинність і водні екосистеми, т/км²·рік

Показники	Екологічне лихо	Надзвичайна екологічна ситуація	Норма
Сполуки сульфуру	> 5	3—5	< 0,32
Сполуки нітрогену	> 4	2—4	< 0,28

Для комплексної оцінки якості урбанізованої території за всіма забруднюючими речовинами визначали сумарні екологічні навантаження:

$$N_{\text{сум}} = \sum_i^n N_i. \quad (2)$$

Сумарні екологічні навантаження є непрямим критерієм якості території промислового міста, тому оцінка дії забруднення на урбанізовану територію здійснювалася з таких міркувань (табл. 3) [9].

Таблиця 3

Критерії оцінки якості території за сумарними екологічними навантаженнями

Значення екологічного навантаження, т/км ² ·рік	Характеристика території
0—50	Порівняно чиста територія
50—100	Помірно забруднена територія
100—200	Сильно забруднена територія
> 200	Територія з перевищенням гранично допустимого навантаження

За величиною відносного сумарного навантаження (коефіцієнта перевищення фонових навантажень) можна встановити пріоритетні домішки, які, осідаючи на ландшафти, можуть здійснювати значний вплив на екологічну ситуацію в регіоні.

Результати досліджень. Екологічні навантаження визначали розрахунковим шляхом через концентрації домішок в талій воді. Згідно з набутих значеннями пріоритетними забруднюючими домішками в осіданнях протягом року є сульфат-іони, на другому місці знаходяться гідрокарбонат-іони, на третьому — нітрат-іони і зважені частинки (табл. 4). Найбільше екологічне навантаження спостерігається по сульфатах за пануючими напрямками вітрів (взимку переважали східні вітри) на відстані 2000 м від СЗЗ ТЕЦ — 204,4 т/км²·рік, що в 78,6 раза більше за фонове, далі навантаження зменшується, але навіть на відстані 6000 м від СЗЗ ТЕЦ воно в 22,6 раза перевищує його.

Порівнюючи одержані результати з критичними екологічними навантаженнями (табл. 2), можна зробити висновок, що по сполуках сульфуру навантаження значно більше за критичне і ситуація може розглядатися як надзвичайна екологічна ситуація і навіть екологічне лихо. За вмістом нітрогену ситуація на більшості території оцінюється як критична.

У центральних районах міста, незважаючи на відсутність у них великих промислових підприємств, спостерігаються підвищені концентрації забруднювачів атмосфери, джерелом яких є автотранспорт. Пріоритетними домішками тут є тверді частинки і СО₂. Простежується взаємозв'язок між екологічними навантаженнями і інтенсивністю транспортного потоку, особливо на дорогах високої технічної категорії, технологічними параметрами дорожнього полотна. Запиленість повітря в місті в 2—14 разів є більшою в порівнянні з фоном, а це веде до зростання ролі зважених частинок як носіїв хімічних елементів.

Аналіз просторового розподілу сумарних екологічних навантажень домішками, що досліджувалися, показує, що розповсюдження аеротехногенного забруднення від ТЕЦ сягає значної відстані і по радіусу дії охоплює всю територію міста (рис. 2). Враховуючи, що за багаторічними метеорологічними спостереженнями в регіоні панують вітри західних і північно-західних напрямків існує висока імовірність перенесення домішок від південно-східного промислового вузла на центральну селітебну зону.

Таблиця 4

Екологічне навантаження по забруднюючих речовинах

Реперні точки	SO_4^{2-}		NO_3^-		HCO_3^-		Cl^-		тверді частинки		Сумарне екологічне навантаження, $N_{\text{сум}}$, т/км ² ·рік	Відносне сумарне екологічне навантаження, $A_{\text{сум}}$
	N , т/км ² ·рік	A	N , т/км ² ·рік	A	N , т/км ² ·рік	A	N , т/км ² ·рік	A	N , т/км ² ·рік	A		
1	9,9	3,8	1,3	6,5	15,3	21,9	4,9	2,9	4,7	2,0	36,1	4,8
2	19,4	7,5	1,0	5,0	6,1	8,7	4,9	2,9	7,5	3,1	38,9	5,1
3	20,7	8,0	1,4	7,0	8,2	11,7	2,4	1,4	6,0	2,5	38,7	5,1
4	19,4	7,5	1,6	8,0	7,3	10,4	4,4	2,6	4,4	1,8	37,1	4,9
5	6,3	1,7	0,9	4,5	12,3	17,6	4,0	2,4	3,2	1,3	26,7	3,5
6	24,0	9,2	0,9	4,5	7,7	11,0	5,3	3,1	23,9	10,0	61,8	8,1
7	45,3	17,4	1,2	6,0	2,4	3,4	4,2	2,5	5,9	2,5	59,0	7,8
8	46,5	17,9	2,1	10,5	3,0	4,3	3,5	2,1	18,2	7,6	73,3	9,6
9	48,3	18,6	2,0	10,0	2,9	4,1	3,5	2,1	10,9	4,5	67,6	8,9
10	50,7	19,5	1,7	8,5	2,3	3,3	3,7	2,2	7,4	3,1	65,8	8,7
11	50,7	19,5	2,2	11,0	3,8	5,4	4,2	2,5	11,5	4,8	72,4	9,5
12	25,2	9,7	1,3	6,5	7,6	10,9	3,1	1,8	5,9	2,5	43,1	5,7
13	74,1	28,5	0,8	4,0	2,0	2,9	2,3	1,4	6,4	2,7	85,6	11,3
14	108,0	41,5	0,7	3,5	1,8	2,6	2,3	1,4	11,8	4,9	124,6	16,4
15	116,5	44,8	0,8	4,0	2,1	3,0	4,1	2,4	10,9	4,5	134,4	17,7
16	153,0	58,8	0,9	4,5	2,3	3,3	2,7	1,6	9,6	4,0	167,5	22,0
17	204,4	78,6	0,9	4,5	2,4	3,4	2,8	1,6	6,7	2,8	217,2	28,6
18	174,6	67,2	1,2	6,0	14,9	21,3	4,2	2,5	21,2	8,8	216,1	28,5
19	68,1	26,2	1,0	5,0	11,2	16,0	5,5	3,2	20,2	8,4	106,0	13,9
20	58,8	22,6	0,9	4,5	12,6	18,0	4,4	3,5	19,3	8,0	96,0	12,6
21	29,7	11,4	1,0	5,0	8,5	26,4	5,9	3,5	8,0	3,3	53,1	7,0
22	12,0	4,6	1,2	6,0	4,6	6,6	4,4	2,6	4,5	1,9	26,7	3,5
23	16,8	6,5	1,5	7,5	11,6	16,6	3,7	2,2	16,4	6,8	50,0	6,6
24	16,2	6,2	1,0	5,0	3,9	5,6	6,6	3,9	20,2	8,4	47,9	6,3
25	28,8	11,1	1,1	5,5	5,0	7,0	4,6	2,7	12,8	5,3	52,3	6,9
26	15,6	6,0	1,3	6,5	7,8	11,1	5,9	3,5	31,2	13,0	61,8	8,1
27	23,4	9,0	1,4	7,0	16,9	24,1	7,5	4,4	34,1	14,2	83,3	11,0
28	16,5	6,3	1,2	6,0	10,9	15,6	6,2	3,6	33,4	13,9	68,2	9,0
29	25,5	9,8	1,0	5,0	3,1	4,4	3,1	1,8	16,7	7,0	49,4	5,2
фон	2,6		0,2		0,7		1,7		2,4		7,6	

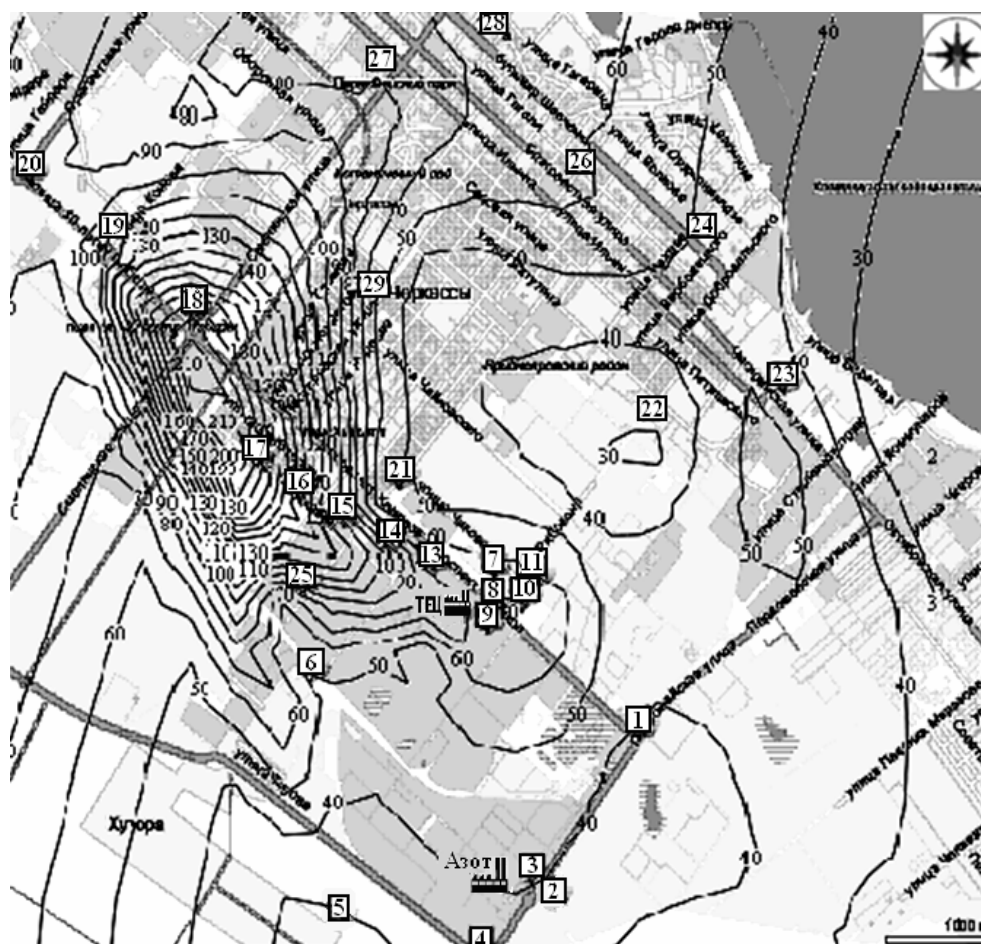


Рис. 2. Карта-схема міста з нанесеними реперними точками і ізолініями сумарних екологічних навантажень

За результатами досліджень проведена диференціація території м. Черкаси за показником сумарного екологічного навантаження, згідно з якою 48 % площі міста можна віднести до порівняно чистої території ($N_{\text{сум.}} < 50 \text{ т/км}^2 \cdot \text{рік}$), 27 % — до помірно забрудненої ($50 \text{ т/км}^2 \cdot \text{рік} < N_{\text{сум.}} < 100 \text{ т/км}^2 \cdot \text{рік}$), 21 % території міста характеризується як сильно забруднена ($100 \text{ т/км}^2 \cdot \text{рік} < N_{\text{сум.}} < 200 \text{ т/км}^2 \cdot \text{рік}$), 4 % території — з перевищенням гранично допустимого навантаження ($N_{\text{сум.}} > 200 \text{ т/км}^2 \cdot \text{рік}$).

Отримана в ході досліджень інформація розглядається як попередній орієнтир для об'єктивної і науково обґрунтованої оцінки екологічного стану урболандшафтів і організації ґрунтово-екологічного моніторингу міських територій. Проведення таких заходів дозволить отримати дані про сумарне навантаження антропогенних чинників на екологічний стан ґрунтів і якість навколишнього середовища, а також поглибити уявлення про причинно-наслідкові зв'язки в оцінці ступеня дії несприятливих екологічних чинників на здоров'я населення.

Література

1. Корнелюк Н. М., Мислюк О. О. Антропогенні фактори аеротехногенного забруднення м. Черкаси важкими металами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2007. — В. 4. — С. 48—53.
2. Мислюк О. О., Ворона В. В., Мислюк Є. В. Еколого-геохімічний моніторинг території, що прилягає до ТЕЦ // Вісник ЧДТУ. — 2010. — № 1. — С. 82—87.
3. Илькун Г. М. Загрязнение атмосферы и растения. — К.: Наукова думка, 1978. — 147 с.
4. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. — 366 с.
5. Экологическая химия / Под ред. Ф. КORTE. — М.: Мир, 1996. — 396 с.
6. Назаров И. М., Фридман Ш. Д., Ренне О. С. Использование сетевых снежосъемок для изучения загрязнения почвенного покрова // Метеорология и гидрография. — 1978. — № 7. — С. 74—78.
7. Hetteling J. P. et al (ed). Mapping critical loads for Europe. — CCE Technical Report No 1, 1991, UN ECE, Bilthoven, the Netherlands.
8. Василенко В. Н., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. Мониторинг нагрузок кислотных выпадений // Метеорология и гидрология. — 1992. — № 9. — С. 44—48.
9. Луканин В. Н., Трофименко Ю. В. Промышленно-транспортная экология. — М.: Высш. шк., 2001. — 273 с.

О. А. Мислюк, Е. В. Мислюк, Л. Н. Соломка

Черкасский государственный технологический университет,
кафедра экологии,
буль. Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВЫБРОСОВ ЧЕРКАССКОЙ ТЭЦ НА СОСТОЯНИЕ УРБОЛАНДШАФТОВ

Резюме

Статья посвящена оценке качества урболандшафтов г. Черкассы по результатам исследований химического состава снежного покрова.

Ключевые слова: снежный покров, экологическая нагрузка на урболандшафты, приоритетные примеси.

O. Myslyuk, E. Myslyuk, L. Solomka

Cherkasy state technological university,
department of Ecology,
boul. Shevchenko, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

IMPACT ASSESSMENT OF CHERKASY CHP PLANT EMISSIONS ON URBOLANDSCAPES

Summary

The article is dedicated to a comprehensive assessment for the quality of urbolandscapes in Cherkasy based on the chemical composition of the snow cover.

Key words: snow, environmental load on urbolandscape, priority contaminants.

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, В. П. Петросян

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса-39, Украина,
e-mail: galaxmail@rambler.ru

ЭНЕРГИИ ФЕРМИ Ni, Cr, Zn И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Zn при переменном содержании цинка со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока методом суспензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми—Дирака.

Ключевые слова: сплавы Ni-Cr-Zn, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Поиск эффективных катализаторов электровосстановления кислорода в водородно-кислородных топливных элементах (экологически чистые электрохимические системы), не содержащих благородных металлов, является важной практической задачей.

Целью данной работы было установление связи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Zn и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы. Нахождение такой взаимосвязи, подтвержденной экспериментальными данными, позволит заранее предполагать наилучшие комбинации из неблагородных металлов в тройных сплавах, используемых в качестве катализаторов электрохимических процессов.

Сплавы Ni-Cr-Zn были получены по методике [1]. Никель и хром, так же как никель и цинк, образуют твердые растворы. При этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, цинк — гексагональную (ГЕК), а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [2]. Вследствие этого цинк и хром в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Было интересно изучить на примере цинка воздействие третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Так как цинк образует твердые растворы на основе никеля в небольшом интервале концентраций [3], поэтому в исследуемых сплавах его содержание варьировали от 5 до 30 массовых %.

Сплавы никель-хром-цинк, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л

при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-ртутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольт-амперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,3 В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электро-каталитическую активность этих сплавов (табл. 1).

Таблица 1

Электрокаталитическая активность тройных сплавов Ni-Cr-Zn в зависимости от содержания цинка

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание цинка в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	200	310	230	125	90	80

Электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов [5]. Энергия Ферми (ϵ_F) [6] — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T=0$. Электронов, находящихся на поверхности Ферми, очень мало: в единице объема их $n_{\text{эф}} \approx n \cdot T/T_{\text{кв}} \ll n$, где n — плотность электронов; $n_{\text{эф}}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{\text{кв}}$ — температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т. е. для них в этой области температур справедливы квантовые законы. Для вырожденных газов, например, фермионов (к ним относятся, в частности электроны) и бозонов (фотоны и др.) $T_{\text{кв}} = 10^5$. Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной ϵ_F .

Для расчета ϵ_F и скорости электронов (v_F) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми—Дирака [7]. Согласно этой модели:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1 \text{ эВ}}{(r_s/a_0)^2},$$

где k_F — волновой вектор Ферми (сфера с радиусом, содержащая заполненные одноэлектронные уровни); $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка; r_s — радиус сферы, объем которой равен объёму, приходящемуся на один электрон проводимости (мера плотности электронов); m и e — масса и заряд электрона; $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — радиус атома водорода в основном состоянии, который используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний: r_s/a_0 .

В соответствии с этой моделью вычисляют по формуле:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3},$$

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см^3), которая равна:

$$n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z \rho_m}{A},$$

где A — относительная атомная масса металла, Z — число электронов на внешнем уровне атома металла, ρ_m — массовая плотность металла в г/см^3 .

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,20}{r_s/a_0} \cdot 10^8 \text{ см/с},$$

где $p_F = \hbar k_F$ — импульс электронов, находящихся на одноэлектронных уровнях с наиболее высокой энергией, называемый импульсом Ферми.

Результаты расчёта плотности электронов проводимости, радиуса сферы Ферми, r_s/a_0 , энергии Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми для цинка, хрома и никеля представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми, энергии Ферми, скорости электронов на поверхности Ферми в кристаллических решётках Ni, Cr и Zn

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8$	r_s/a_0	ε_F , эВ	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Ni	18,28	1,09	2,06	11,67	2,04
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Zn	13,15	1,22	2,31	9,37	1,82

Как видно из табл. 2, цинк имеет меньшие значения энергии Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми в отличие от никеля. Так как концентрация хрома в сплавах была неизменной, основное влияние на их каталитические свойства оказывает изменение концентрации цинка в этих сплавах. Цинк понижает значения энергии Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми в сплавах Ni-Cr-Zn, что способствует увеличению каталитических свойств этой тройной системы при повышении содержания цинка.

Различие физических характеристик Ni, Cr и Zn, представленных в табл. 3 [2, 8], (разные типы кристаллической решетки, различные значения параметра «а» кристаллической решетки, энергии ионизации, работы выхода электрона) не позволяет получать стабильные тройные сплавы в большом интервале концентраций цинка. Например, несмотря на то, что Cr и Zn имеют меньшие значения параметра «а» кристаллической решетки по сравнению с Ni, при образовании соответствующих твердых растворов (Ni-Cr, Ni-Zn) происходит увеличение параметра «а» этих систем по сравнению с Ni [3], что свидетельствует о меньшей стабильности этих тройных систем.

Таким образом, при образовании тройного сплава Ni-Cr-Zn именно хром и цинк увеличивают долю медленных электронов, находящихся на поверх-

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Zn

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки, а, нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,079	7,635	1,8	4,50
Cr	ОЦК	0,288	0,083	6,766	1,6	4,58
Zn	ГЕК	0,266	0,083	9,394	1,6	4,24

ности Ферми, по отношению к макрокомпоненту — никелю. Вследствие этого наблюдается увеличение каталитической активности тройной системы. Но при более высоких концентрациях цинка (более 30 массовых %) сказывается существенное различие вышеуказанных физических характеристик цинка, хрома и никеля, что приводит к значительной неоднородности сплавов и в результате к уменьшению их электрокаталитической активности. Следовательно, максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Zn должен наблюдаться при небольших концентрациях цинка, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Литература

1. А. с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреянов А. Д. (СССР). — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Оpubл. 15.06.92.
2. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
3. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. — К.: Наукова думка, 1986. — 598 с.
4. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — № 11, вып. 6. — С. 929—933.
5. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8. — С. 20—31.
6. Винтайкин Б. Е. Физика твердого тела: Учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.
7. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. — 399 с.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, В. П. Петросян

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра хімії та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

**ЕНЕРГІЇ ФЕРМІ Ni, Cr, Zn
ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ
НА ОСНОВІ ЦИХ МЕТАЛІВ**

Резюме

Встановлено кореляцію електрокаталітичної активності сплавів Ni-Cr-Zn за змінного вмісту цинка зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалась за щільностями струму, що визначалися екстраполяцією тафелівських прямих, побудованих на основі поляризаційних кривих сплавів Ni-Cr-Zn, що вивчалися методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалась модель Зоммерфельда, в якій розподіл електронів за швидкістю описується статистикою Фермі—Дірака.

Ключові слова: сплави Ni-Cr-Zn, електрокаталітична активність, енергія Фермі.

A. D. Andreyanov, V. P. Petrosian

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Chemistry and Safety of Foodstuff
Kanatna St., 112, Odessa, 65039, Ukraine,
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

**THE FERMI ENERGY OF Ni, Cr, Zn
AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE ALLOYS
ON THE BASE OF THESE METALS**

Summary

It was established the correlation of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Cr-Zn at the variable contents of zinc with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by extrapolation of Tafel straight lines, constructed on the basis of polarizing curve alloys Ni-Cr-Zn investigated by the method of suspended half-element. For Fermi energy calculation of various metals Sommerfeld model, in which distribution of electrons by speed is described by Fermi—Dirac statistic was used.

Key words: alloys Ni-Cr-Zn, electrocatalytic activity, Fermi energy.

З М І С Т

А. А. Еннан, Г. М. Шихалєєва, А. В. Сізо, С. К. Бабінець Оцінка якості води Куяльницького лиману за комплексом гіdroхімічних показників з використанням геоінформаційних систем	61
А. В. Чуєнко, А. В. Латаєва, Л. Б. Солодова, О. М. Коєва, А. К. Трохимчук Оцінка впливу макрокомпонентного складу високомінералізованих вод на електротермічне атомно-абсорбційне визначення кадмію, свинцю та міді	72
О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко Вплив неорганічних іонів природних і стічних вод на реакції взаємодії та сорбційне вилучення хрому(VI) у вигляді його комплексів з 1,5-дифенілкарбазидом і кармоозином	80
О. В. Перлова, А. О. Ширикалова Флотоекстракційне вилучення сполук урану(VI) із розбавлених водних розчинів у присутності добавок електролітів	86
А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Г. М. Хитрич Нові ініціюючі системи для полімеризації вінілових мономерів третинні гідропероксида — комплекс хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом	97
Ю. О. Бойко, І. А. Кравченко, Н. С. Новікова Вплив рідкокрісталичних систем ефірів холестерину на проникність та молекулярні властивості рогового шару шкіри <i>in vitro</i>	106

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, А. В. Сизо, С. К. Бабинец Оценка качества воды Куяльницкого лимана по комплексу гидрохимических показателей с применением геоинформационных систем	61
А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Л. Б. Солодова, Е. М. Коева, А. К. Трофимчук Оценка влияния макрокомпонентного состава высокоминерализованных вод на электротермическое атомно-абсорбционное определение кадмия, свинца и меди	72
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко Влияние неорганических ионов природных и сточных вод на реакции взаимодействия и сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоaziном	80
О. В. Перлова, А. А. Ширыкалова Флотоэкстракционное извлечение соединений урана(VI) из разбавленных водных растворов в присутствии добавок электролитов	86
А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина, Г. Н. Хитрич Новые иницирующие системы для полимеризации виниловых мономеров третичные гидропероксиды — комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом	97
Ю. А. Бойко, И. А. Кравченко, Н. С. Новикова Влияние жидкокристаллических систем эфиров холестерина на проницаемость и молекулярные свойства рогового слоя кожи <i>in vitro</i>	106

УДК 549

А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, А. В. Сизо, С. К. БабинецФизико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины (ФХИЗОСЧ)
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА ПО КОМПЛЕКСУ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕОИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ

В работе представлена методика геоинформационной (ГИС) оценки уровня загрязнения водоема по гидрохимическим показателям. Предложенная структура ГИС оценки качества вод реализована на базе программного обеспечения ArcGIS ESRI и апробирована на данных систематических исследований гидрохимического режима вод Куяльницкого лимана в период 1999—2009 гг. По результатам анализа построены карты уровня загрязнения акватории лимана по ряду приоритетных для района исследований токсикантов органической и неорганической природы и величине интегрального показателя комплексной оценки состояния водоема — индекса загрязнения воды (ИЗВ). Результаты картирования позволили выявить основные источники поступления загрязняющих веществ в водоем, пути их миграции, зоны наибольших загрязнений.

Ключевые слова: ГИС оценка, вода, гидрохимические показатели, Куяльницкий лиман.

Интерес к исследованию Куяльницкого лимана (Кл) обусловлен ценностью его природных рекреационных ресурсов (лечебной рапы, сульфидно-иловых грязей и источников минеральной хлоридно-натриевой воды) [1—3]. Как показали результаты комплексного мониторинга Кл, выполненные ФХИЗОСЧ в 1999—2009 гг., экосистемы бассейна Кл испытывают негативные воздействия различного происхождения (промышленные выбросы, автотранспорт, дорожно-транспортная инфраструктура, сбросы неочищенных сточных, ливневых и талых вод с бассейна водосбора, водотоков антропогенного происхождения), а также вследствие неупорядоченного рекреационного использования прибрежной зоны [4—7]. В связи с этим оценка качества воды и картирование экологического состояния водных экосистем Кл является одной из числа актуальных задач, решение которой не возможно без применения современных геоинформационных систем (ГИС).

ГИС позволяет хранить большой массив информации, осуществлять анализ и проводить моделирование процессов, происходящих в экосистемах. Инструментарий ГИС дает возможность организовать множество оценок и показателей в виде перечня слоев в одном проекте, проводить на этой основе многофакторный анализ экологического состояния сложных природных объектов и оперативно представлять сложившуюся обстановку на географической карте.

Единичные измерения не дают полного представления о суммарном загрязнении водоема. В настоящей работе представлена система оценки

качества воды в Кл по данным гидрохимических показателей за последнее десятилетие, построенная на базе геоинформационной системы.

Материалы и методики исследования

Материалом для современной оценки качества воды Кл и динамики ее изменений с течением времени под влиянием естественных и антропогенных факторов послужили данные регулярных гидрохимических наблюдений в период 1999—2009 гг. по сети 14 станций мониторинга, расположенных вдоль прибрежной акватории лимана на расстоянии до 100 м от уреза воды (рис. 1).

Список параметров гидрохимических наблюдений включает 34 показателя, которые отражают газовый и ионный состав воды лимана, содержание биогенных компонентов, органического вещества, микроэлементов, специфических загрязнителей неорганической и органической природы.

Оценка качества воды лимана производится по кратности предельно-допустимых концентраций (ПДК) нормируемых гидрохимических показателей в соответствии с таблицей пересчета и по интегральному показателю оценки качества поверхностных вод — индексу загрязнения воды (ИЗВ), который широко используется в практике комплексной оценки качества вод водоемов [10]. Учитывая, что Кл относится к лечебным водоемам и используется для рекреационных целей, нормирование и расчет ИЗВ проводится на основе ПДКв для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. При расчете ИЗВ Кл наряду с обязательными (рН, растворенный кислород, БПК₅) использовались те показатели (азот аммонийный, фенолы, свинец), по которым на каждой из станций мониторинга в период 1999—2009 гг. наблюдались наибольшие относительные концентрации. В зависимости от величины ИЗВ определяли класс качества воды в соответствии с таблицей [10].

Результаты гидрохимических наблюдений по станциям мониторинга в акватории Кл, значения санитарно-гигиенических нормативов поверхностных вод и картографический материал района исследований составляют информационную основу базы данных «ГИС качества воды Куяльницкого лимана». Структура ГИС реализована на базе программного обеспечения (ПО) ArcGIS ESRI. Анализ атрибутивных и пространственных данных выполняется с помощью модулей ПО ArcGIS ESRI: 3D Analyst, Spatial Analyst; а также разработанных нами целевых модулей: модуля построения пространственного распределения нормируемого гидрохимического показателя в долях ПДКв; модуля расчета ИЗВ; модуля построения пространственного распределения величин ИЗВ.

Разработанный модуль расчета ИЗВ предполагает возможность изменения приоритетности учета критериев качества воды и может быть легко трансформирован для расчетов других показателей оценки ее качества, например показателя химического загрязнения воды ПХЗ-10, где вместо 6 показателей учитывается 10.

Результаты обработки показателей оценки качества воды имеют географическую привязку и могут быть нанесены на карту. В качестве топоосновы использовались топографические карты района Кл, прилегающих территорий масштабом 1:100 000 и трехмерная модель чаши лимана, смоделированная нами на основе топографической съемки 1975 г. [8] с учетом заиления дна лимана согласно данным [9]. С использованием модуля ArcGIS Geostatistical Analyst производится интерполяция значе-

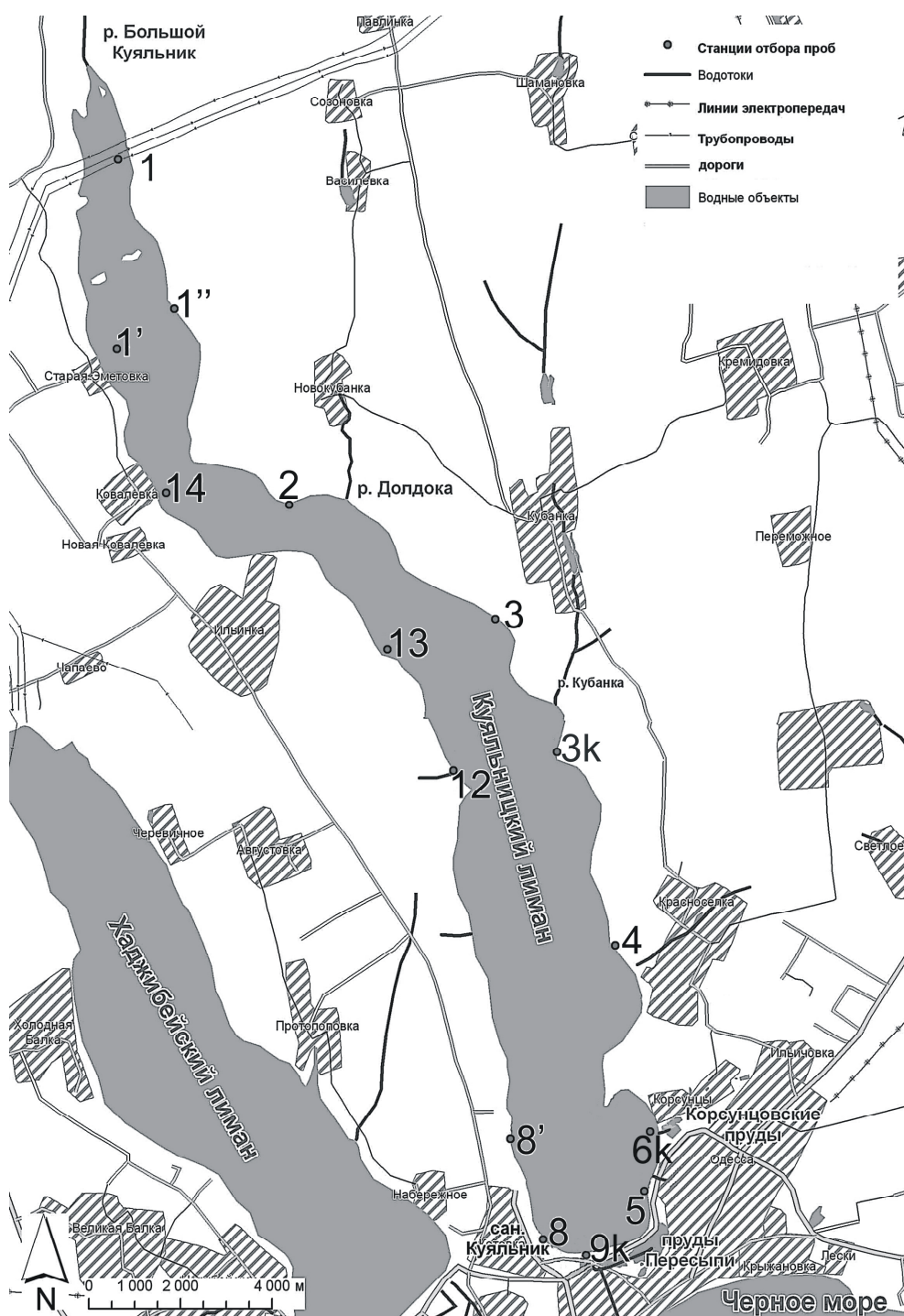


Рис. 1. Карта-схема Куяльницкого лимана с указанием номеров станций мониторинга

ний и построение поверхностей оценки состояния водоема по комплексу гидрохимических показателей и величинам ИЗВ. Причем картирование пространственного распределения проводится с учетом смоделированных по уровню воды морфометрических параметров лимана.

Структура созданной ГИС позволяет получать информацию о тенденциях изменения качества вод Куяльницкого лимана в следующих основных вариантах: в форме графиков, например гистограмм для каждой из выбранных станций или средних (среднемноголетних, среднегодовых, сезонных) значений по акватории лимана; в форме табличных данных, таких как файлы формата .dbf; растровых карт пространственного распределения.

Количество привлекаемых для характеристики показателей определяется полнотой информационной базы и качеством содержащейся в ней информации. Все данные связаны с пространственной информацией. База результатов гидрохимических наблюдений хранится в виде таблиц вместе со слоем станций наблюдений.

Для определения лимитирующих показателей в анализируемом водоеме из базы данных выбираем перечень основных контролируемых параметров, отражающих уровень загрязнения водоема веществами неорганической и органической природы, и ранжируем их по степени превышения ПДКв. Все вещества-загрязнители, для которых соотношения фактических концентраций к ПДКв превышают 1, объединяются в группу лимитирующих показателей.

Результаты и их обсуждение

Количественные показатели уровня загрязнения Кл биогенными компонентами, веществами токсического действия неорганической (тяжелые металлы) и органической (летучие фенолы, нефтепродукты, формальдегид) природы и динамика их изменения в период 1999—2009 гг. представлены на диаграммах рис. 2.

Из приведенных на рис. 2 диаграмм видно, что основными лимитирующими показателями органического загрязнения акватории лимана являются летучие фенолы, нефтепродукты и формальдегид, неорганического загрязнения — свинец и азот аммонийный. По кратности превышения ПДК согласно среднемноголетним данным они ранжируются в следующий ряд: фенолы > нефтепродукты > азот аммонийный > формальдегид > свинец. По токсичности формальдегид и свинец относят к 2 классу опасности, азот аммонийный — 3 классу опасности, фенолы и нефтепродукты — 4 классу опасности.

Пространственное распределение по акватории лимана основных из группы лимитирующих показателей по среднемноголетним за 1999—2009 гг. данным представлено на картах-схемах рис. 3, сезонное распределение в различные по водности годы — на рис. 4.

Следует отметить, что основной особенностью Кл является большая амплитуда уровней и минерализации воды, а также неоднородность ее распределения по акватории [11,12]. Хозяйственная деятельность на территории водосборного бассейна Кл, прибрежно-склоновых территориях и побережье лимана привела к деградации малых рек, впадающих в лиман. В исследуемый период среднегодовой объем водной массы колебался в диапазоне 18,8—63 млн м³, среднегодовые значения солености воды в этот период изменялись в диапазоне 105—257,3 ‰. Причем более многоводным

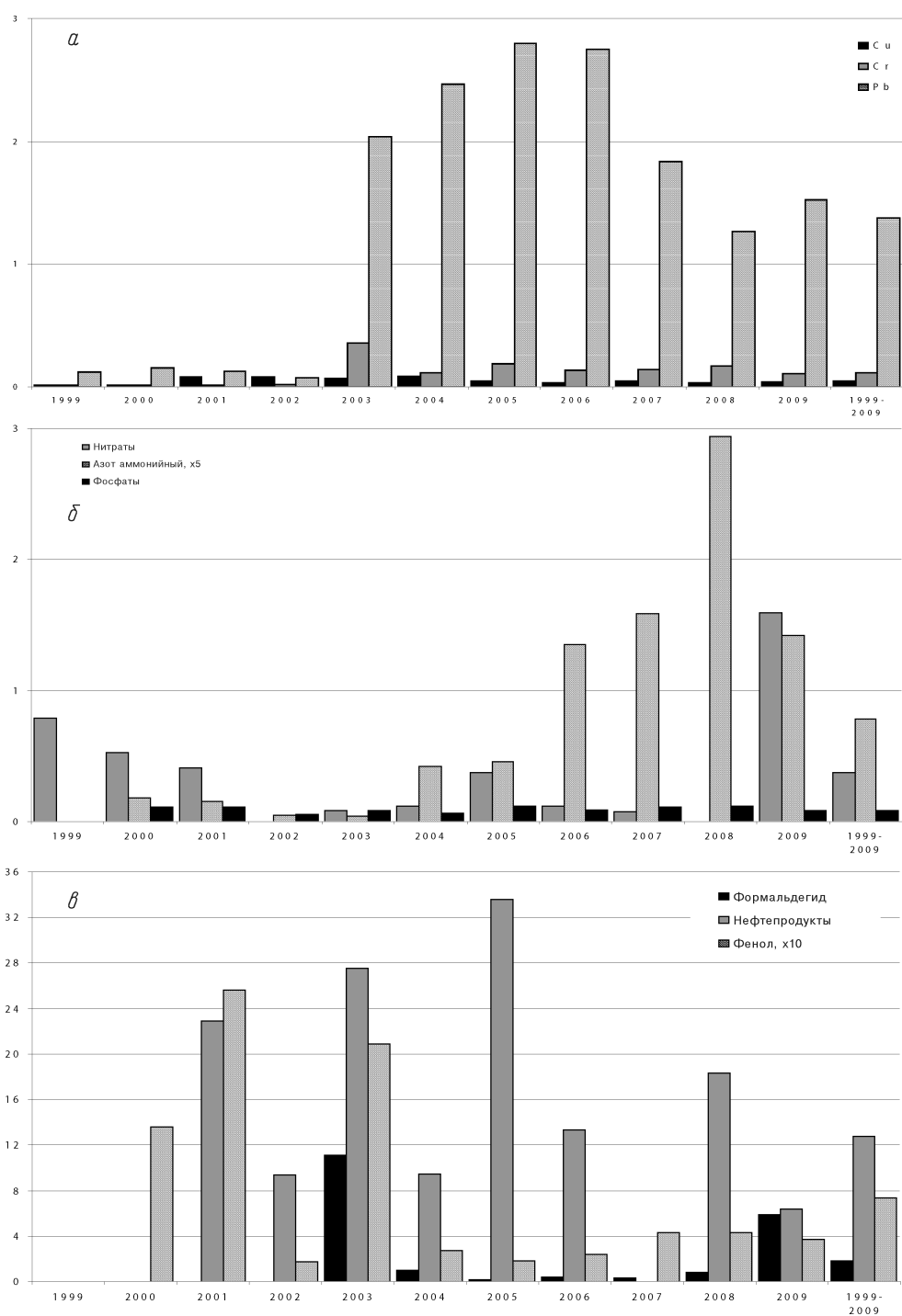


Рис. 2. Динамика среднегодовых изменений лимитирующих показателей загрязнения Кл в период 1999—2009 гг. и их среднееголетние значения (в долях ПДК)

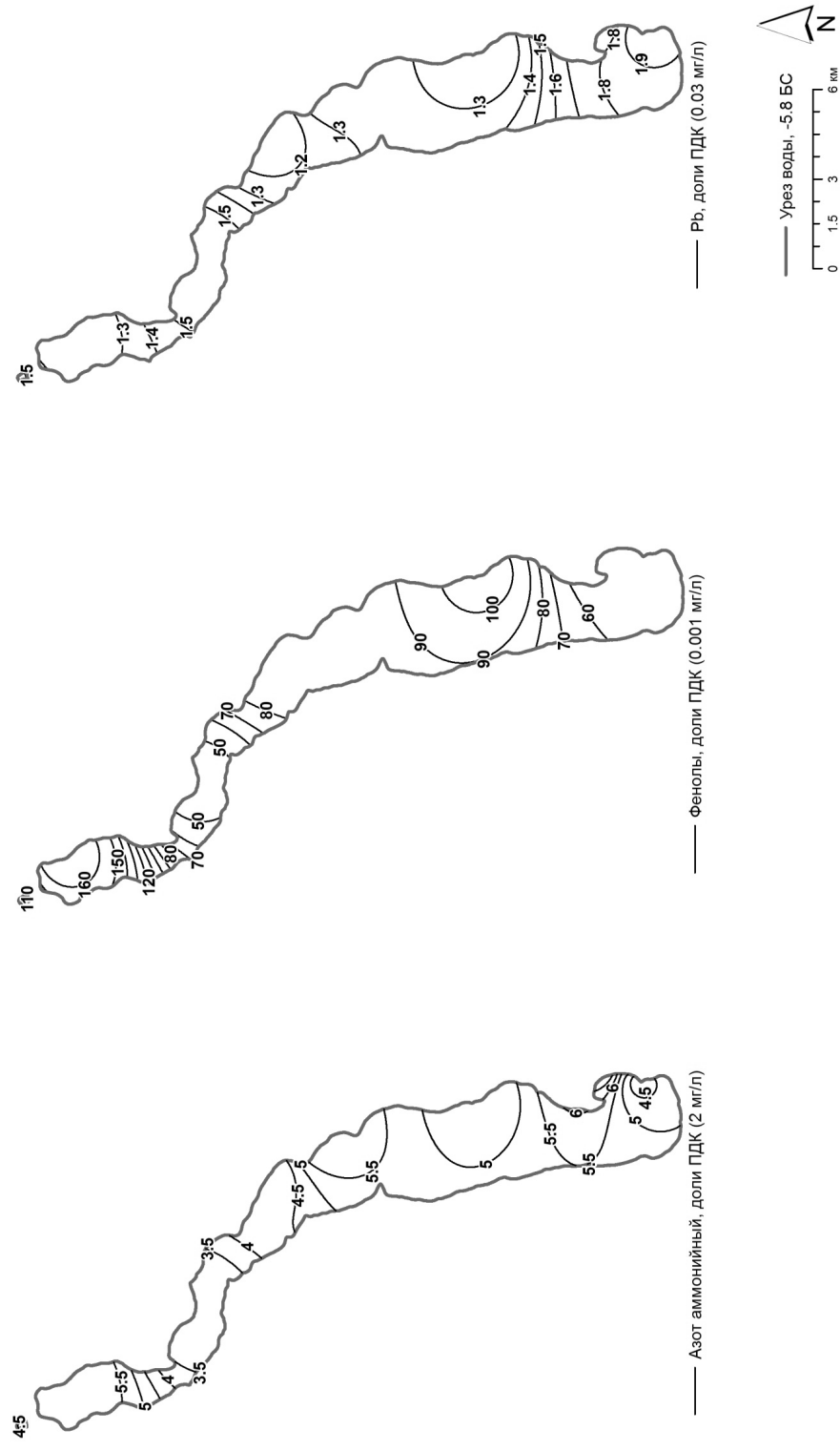


Рис. 3. Карты распределений основных загрязняющих веществ по акватории лимана (по среднеемноголетним данным за 1999—2009 гг.)

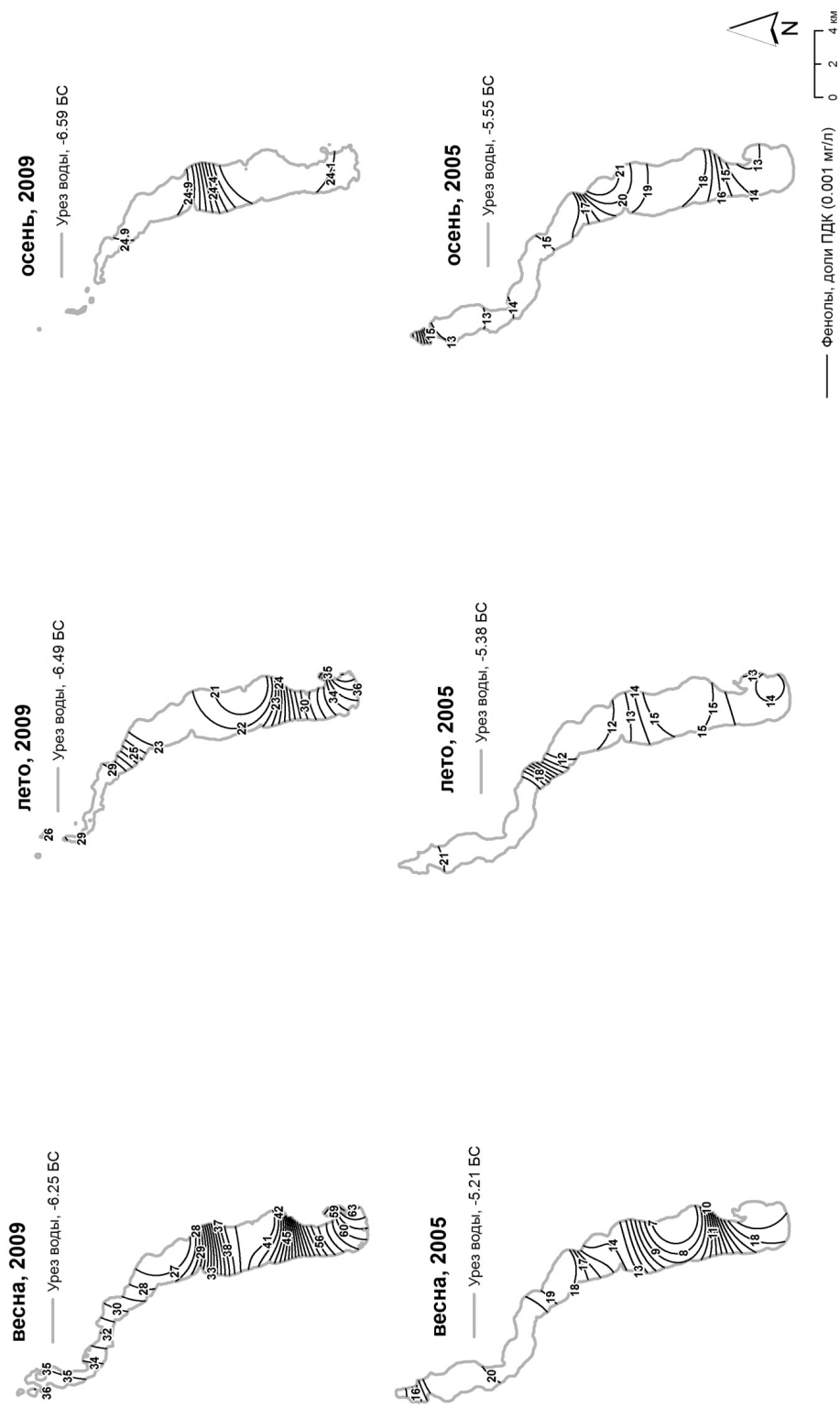


Рис. 4. Карты сезонных распределений летучих фенолов по акватории лимана в различные годы (2005 г. — 50,5 млн м³, 2009 г. — 18,8 млн м³)

был период с весны 2003 г. по осень 2006 г., среднегодовые значения солености при этом изменялись в диапазоне 105—129 ‰. Максимальные за период исследований среднегодовые значения солености характерны для 2001 г. (187 ‰), 2007—2009 гг. (199, 210 и 257 ‰, соответственно). В эти же годы фиксировались максимальные за вековой период значения солености — 336 ‰ (2001 г.), 347 ‰ (2007—2009 гг.).

Судя по данным гидрохимических исследований (рис. 2), наблюдаемые межгодовые различия в изменениях качества воды тесно связаны с гидрологическим режимом лимана, который характеризуется большой изменчивостью [4, 12]. Скачки повышенных содержаний всех лимитирующих показателей совпадают с периодами увеличения водности лимана и определяются поступлением их с талой водой за счет смыва с территории водосбора и оголенных участков дна лимана, например, в период весеннего половодья 2003 г. после засухи 1999—2001 гг. Достаточно четко прослеживаются межгодовые различия в изменениях органических соединений с изменениями солености воды. Максимальные значения органических токсиантов (фенолы, нефтепродукты, формальдегид) регистрируются при солености воды, превышающей 200 ‰ (2001 г., 2007—2009 гг.), что, вероятнее всего, связано со снижением интенсивности деятельности микроорганизмов, вследствие чего происходит торможение процессов биодеструкции. В качестве примера на рис. 4 приведено распределение летучих фенолов по акватории лимана в различные по водности годы: 2005 г. — соленость воды изменялась от 62,5 до 200 ‰, 2009 г. — от 198 до 347 ‰. Из представленных результатов видно, что максимум содержания летучих фенолов по сети всех станций наблюдений в акватории лимана регистрируется в 2009 г., отличающемся наибольшей соленостью воды. Аналогичная тенденция в распределении в зависимости от солености воды в Кл прослеживается для формальдегида и нефтепродуктов. Аномально высокие концентрации азота аммонийного регистрируются также в годы осолонения лимана, что связано с жизнедеятельностью аммонифицирующих бактерий.

Картографическая интерпретация результатов оценки уровня химического загрязнения воды Кл по основным лимитирующим показателям, представленная на картах-схемах рис. 3—4, указывает на места локального загрязнения, что позволяет выявить основные источники загрязнения. Так, ореолы повышенных концентраций летучих фенолов (рис. 3) фиксируются, в основном, на мелководье северной оконечности лимана и в южной части в районе водосбора из системы Корсунцовских прудов и прудов Пересыпи, местах сброса сточных вод из грязелечебницы курорта Куяльник. С увеличением водности года (рис. 4, 2005 г.) повышенные концентрации фенолов фиксируются также в центральной части в местах сброса поверхностных вод по руслам рек Долдока, Кубанка, балки с. Красноселка (см. рис. 1). Снижение концентрации фенолов наблюдалось в осенние периоды, что связано с понижением температуры и замедлением десорбции органических веществ из донных отложений. Максимальные концентрации свинца регистрируются в южной оконечности лимана, что совпадает с увеличением техногенной нагрузки в этом направлении вследствие интенсивного движения автотранспорта по окружной дороге, а также преимущественного поступления водотоков в центральную и южную части лимана.

Согласно полученным данным, вода Кл в соответствии с критериями оценки [13] по содержанию лимитирующих показателей токсических веществ изменялась в 2000—2009 гг.: по свинцу в пределах 3—5 классов

чистоты (от слабо загрязненной до грязной); по летучим фенолам — 3—4 классов чистоты (от слабо загрязненной до сильно загрязненной); по нефтепродуктам соответствовала 5 классу, разряду предельно грязных вод.

Комплексная оценка качества воды в лимане, проведенная по величине интегрального показателя уровня загрязнения ИЗВ (рис. 5), показала, что динамика изменения величины ИЗВ отражает ход изменения содержания основных гидрохимических показателей в исследуемый период. Максимальные значения ИЗВ характерны для 2003 г., когда с весенним паводком в акваторию лимана поступила водная масса, почти в два раза превышающая объем воды в лимане. С 2007 г. с повышением солености опять фиксируется рост ИЗВ.

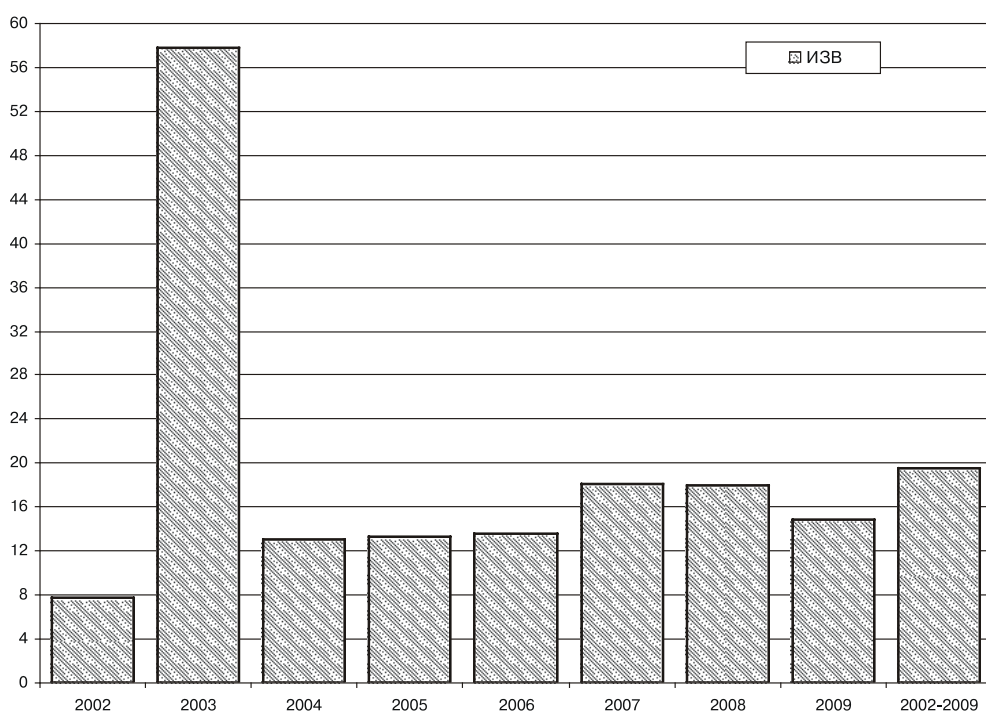


Рис. 5. Динамика ИЗВ Куяльницкого лимана в 2002—2009 гг. и среднемноголетняя за 2002—2009 гг.

По величине ИЗВ вода Кл (по среднемноголетним значениям) классифицируется как чрезвычайно грязная (7 класс), класс качества воды в течение 2002—2009 гг. изменяется от очень грязной (6 класс) до чрезвычайно грязной (7 класс). Пространственное распределение среднемноголетних за период исследований значений ИЗВ по акватории лимана показывает, что повышенные значения ИЗВ регистрируются также на участках южной части акватории лимана, наиболее подверженных антропогенному воздействию, и на мелководье северной оконечности лимана.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что интегральный показатель ИЗВ можно использовать для определения общей картины экологического состояния водоема. Однако, учитывая рекреационную значимость Кл и использование его природных ресурсов в лечебных целях,

предпочтительнее проводить оценку качества вод по наиболее полному комплексу гидрохимических показателей.

Результаты комплексного мониторинга, проводимого ФХИЗОСиЧ в бассейне Куяльницкого лимана, свидетельствуют о том, что при сохранении наметившейся в последние 3 года тенденции к обмелению и сильному осолонению лимана, процессы биодеструкции в этих условиях тормозятся, что значительно снижает способность воды Кл к самоочищению. Картирование уровня загрязнения акватории лимана по приоритетным для района исследований токсикантам показали, что с целью стабилизации состояния лимана территория водоохранной зоны Кл должна находиться под пристальным контролем природоохранных органов, четко должен соблюдаться контроль за выбросами загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников промышленных объектов, расположенных в 2-км санитарно-защитной зоне лимана.

В целом, использование ГИС для оценки качества вод значительно упрощает работу с большим объемом материалов, позволяет проводить оперативный контроль текущего состояния, систематизацию, анализ и выборку данных, осуществлять пространственное картирование уровня загрязнения, выделять участки максимальных загрязнений и в итоге определять источники их поступления.

На базе данных комплексного мониторинга в бассейне Кл путем наращивания инструментария ГИС планируется создание структуры ГИС для оценки экологического состояния поверхностных вод в бассейне лимана.

Работа выполнялась в рамках госбюджетной темы «Комплексная экологическая оценка природного рекреационно-ресурсного потенциала бассейна Куяльницкого лимана».

Литература

1. Вайсфельд Д. Н., Горчакова Г. А., Серебряна Л. А. Природные лечебные факторы Одесского курортного региона. — К.: Здоровье, 1991. — 141 с.
2. Брусиловский Е. М. Одесские лиманы и их лечебные средства. — Одесса—М.: Изд-во журн. «Терапевтическое обозрение», 1914. — 167 с.
3. Бабов К. Д., Никипелова Е. М., Табакман П. Е. Курортные ресурсы Одесского региона: современное состояние, степень использования // Тр. науч.-практ. конф. «Экологические проблемы Одесского региона и их решение». — Одесса, 1995. — С. 219—223.
4. Адобовский В. В., Шихалеева Г. Н., Шурова Н. М. Современное состояние и экологические проблемы Куяльницкого лимана // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. — Севастополь, 2002. — Вып. 1, № 6. — С. 71—81.
5. Изучение динамики содержания биогенных компонентов в акватории Куяльницкого лимана / Г. Н. Шихалеева, С. К. Бабинец, Т. Д. Редько и др. // Сб. Метеорология, климатология и гидрология. — 2004. — № 48. — С. 313—321.
6. Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Бабинец С. К., Кирюшкина А. Н. Экологическое состояние природной среды лиманно-морского курортного комплекса «Куяльник—Лузановка» и водной экосистемы Куяльницкого лимана. Перспективы развития / Матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. «Екологія міст та рекреаційних зон». — Одеса, 2009. — С. 216—221.
7. Шихалеева Г. Н., Эннан А. А., Бабинец С. К., Чурсина О. Д. Влияние автотранспорта на состояние природной среды курортного комплекса «Куяльник—Лузановка» / Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті». — Херсон, 2009. — Т. 5. — С. 58—59.
8. Детальная разведка и подсчет запасов иловых грязей Куяльницкого лимана / Отчет УкрНИИкуртологии. — Одесса, 1975.

9. Васильев А. С. Результаты исследования Куяльницкого лимана в топографическом отношении / Отчет о деятельности Одесского бальнеол. об-ва. — Одесса, 1898. — Вып. 5. — 20 с.

10. Временные методические указания по комплексной оценке качества поверхностных и морских вод по гидрохимическим показателям. — М., 1986. — 5 с.

11. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана / А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, С. К. Бабинец и др. // Вісник ОНУ. Хімія. — 2006. — Т. 10, Вып. 1—2. — С. 51—58.

12. Современное гидроэкологическое состояние Куяльницкого лимана (Северо-Западное Причерноморье) / А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, В. В. Адобовский, С. К. Бабинец, О. Д. Чурсина // Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. — Одеса, 2009. — С. 247—249.

13. Методика встановлення і використання екологічних нормативів якості поверхневих вод суші та естуаріїв України / В. Д. Романенко, В. М. Жукинський, О. П. Оксіук та ін. — К., 2001. — 48 с.

А. А. Эннан, Г. М. Шихалеева, А. В. Сізо, С. К. Бабінець

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

ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ ЗА КОМПЛЕКСОМ ГІДРОХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ГІС

Резюме

В роботі наведена методика геоінформаційної (ГІС) оцінки рівня забруднення водойми за гіdroхімічними показниками. Запропонована структура ГІС оцінки якості вод реалізована на базі програмного забезпечення ArcGIS ESRI. Методика апробована на результатах досліджень гіdroхімічного режиму вод КЛ за період 1999—2009 рр. За даними аналізу побудовані карти рівня забруднення акваторії лиману за пріоритетними для району досліджень токсикантами органічної і неорганічної природи та величиною інтегрованого показника комплексної оцінки стану водойми — індексу забруднення води (ІЗВ). Картування дозволило виявити основні джерела надходження токсикантів у водойму, ділянки максимального забруднення.

Ключові слова: ГІС оцінка, вода, гіdroхімічні показники, Куяльницький лиман.

A. A. Ennan, G. N. Shikhaleeva, A. W. Sizo, S. K. Babinets

Institute of Physics and Chemistry for Environmental
and Human Protection of National Academy of Science of Ukraine
3 Preobrazhenskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

USING GIS FOR WATER QUALITY ASSESSMENT OF KUYALNIK LIMAN, ON THE BASIS OF HYDRO CHEMICAL PARAMETERS

Summary

The article shows the GIS methodology for the assessment of pollution level of the water body based on hydro chemical parameters. Proposed GIS scheme of water quality assessment was realized in ArcGIS ESRI environment. The scheme was applied on Kuyalnik Liman seasonal research data of hydrological water regime (1999—2009). There were made different kinds of pollution level maps of Kuyalnik Liman water area: maps of the first priority of the region organic and nonorganic pollutants and based on calculated integral index of pollution — water quality index. Obtained maps let to reveal main sources of pollutants income, its migration ways and accumulation.

Key words: GIS, water quality, Kuyalnik Liman, hydrochemistry.

УДК 615.327.074:543.422

**А. В. Чуенко¹, А. В. Латаева¹, Л. Б. Солодова¹, Е. М. Коева¹,
А. К. Трофимчук²**¹ Украинский НИИ медицинской реабилитации и курортологии
65014, г. Одесса-14, Лермонтовский пер., 6,
e-mail: center@kurort.odessa.net² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
г. Киев-33, ул. Володимирская, 62, а

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД НА ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

Исследованы общие закономерности влияния макрокомпонентного состава минеральных вод на прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение кадмия, свинца и меди. Показано, что увеличение концентраций компонентов макросостава пробы приводит к существенному изменению аналитических сигналов. Установлены граничные концентрации солей, при которых достоверно определение кадмия, свинца и меди.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ЭТ ААС), макрокомпонентный состав минеральных вод, кадмий, свинец, медь.

Согласно требованиям ДСТУ 878-93 «Води мінеральні питні» необходим контроль содержания тяжелых металлов во всех минеральных водах. Высокоминерализованные хлоридные натриевые воды очень распространены и применяются в основном в виде общих ванн, проявляя легкий тонизирующий эффект на центральную нервную систему, противовоспалительный и обезболивающий эффекты, улучшают капиллярный кровоток. Медь (Cu) входит в число эссенциальных микроэлементов, которые выполняют весьма ответственную роль катализаторов жизненно необходимых процессов в организме человека [1], ее ПДК составляет 1,0 мг/дм³. Кадмий (Cd) и свинец (Pb) являются одними из самых токсичных элементов, предел допустимых концентраций (ПДК) которых составляет 0,01 и 0,1 мг/дм³ соответственно.

ЭТ ААС, как известно, является одним из наиболее эффективных методов исследования природных вод различного макрокомпонентного состава [2]. Однако при определении микроколичеств Cu, Cd и Pb в сложных высокоминерализованных объектах с общим содержанием солей от 50 до 400 г/дм³ необходимо принимать во внимание различного рода помехи [3]. Для их устранения или снижения применяют различные способы и приемы [4—7], в том числе отделение определяемых элементов от мешающих компонентов [8, 9].

Ранее нами было показано [10—12], что выделение различных тяжелых металлов на силикагелях, модифицированных серосодержащими соединениями, позволяет повысить аналитические характеристики ЭТ ААС метода их определения в многокомпонентных объектах.

Однако, несмотря на совершенствование соответствующих методик ЭТ ААС определения различных тяжелых металлов в высокоминерализованных водах, в каждом конкретном случае необходимо располагать дополнительной информацией о природе, величине влияния их отдельных компонентов на формирование значений соответствующих аналитических сигналов, а также условий предварительного отделения на выбранных сорбентах.

Таким образом, цель настоящей работы, заключающаяся в изучении влияния основных компонентов минеральных вод Украины на величину атомного поглощения Cd, Pb и Cu, а также условий их выделения и концентрирования при ЭТ ААС определении с помощью химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелей, представляется актуальной и важной.

Материалы и методы исследования

Рассмотрено влияние различных концентраций хлорида-, сульфата-, йодида-, гидрокарбоната натрия, нитрата магния и кальция, соответствующих макрокомпонентному составу анализируемых минеральных вод, на величину атомного поглощения Cd, Pb и Cu.

Для этого к стандартным растворам Pb или Cu с концентрациями по 15 мкг/дм³ и Cd — 0,75 мкг/дм³, аналитический сигнал которых был принят за 100 %, добавляли растворы перечисленных солей (все марки «ос. ч.») с концентрацией от 0,2 до 5,0 г/дм³, подкисленных разбавленной (1:1) азотной кислотой марки «ос. ч.» до ее концентрации 0,2 %. Для каждого соответствующего раствора соли регистрировали и принимали во внимание значение «холостой» пробы. Измерения выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с дейтериевым корректором фона и комплексом для электротермической атомизации «Графит-5». Источником первичного излучения света при ЭТ ААС определении свинца, меди и кадмия служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛС. Величину атомного поглощения измеряли по амплитуде аналитических сигналов при длинах волн (λ): для меди — 324,7; свинца — 283,3 и кадмия — 228,8 нм.

Полученные растворы (20 мкл) вносили в электротермическую графитовую печь с помощью автоматического дозирующего устройства и проводили термическую обработку по программе, в условиях, рекомендованных в работе [13] (табл. 1). При этом нижний предел обнаружения составляет

Таблица 1

Операционные параметры ЭТ ААС определения Cd, Pb и Cu

Определяемый элемент	Стадия нагрева печи атомизатора					
	высушивание		пиролиз		атомизация	
	T, °C	время, с	T, °C	время, с	T, °C	время, с
Cd	100	30	550	15	1900	5
Pb	100	35	600	20	2100	5
Cu	100	30	750	10	2400	5

Примечание: регистрацию атомного поглощения на стадии атомизации осуществляли в режиме «газ-стоп», т. е. при отключенном потоке защитного газа Ar.

для Cd — 0,05; Pb — 0,6 и Cu — 0,6 мкг/дм³, а величина относительного стандартного отклонения (Sg) не превышает 0,3.

Значения атомного поглощения, измеренные при фотометрировании исследуемых стандартных растворов Cd, Pb и Cu, в том числе в присутствии добавок перечисленных выше солей, сопоставляли с аналитическими сигналами так называемых «холостых» проб.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как известно, помехи могут быть обусловлены присутствием в исследуемом растворе одного или нескольких основных компонентов анализируемых вод. Если кажущаяся концентрация определяемого элемента превышает т. н. условно «истинную», имеет место завышение, а если она меньше — занижение измеряемых аналитических сигналов.

Результаты оценки влияния ионов натрия (Na⁺), кальция (Ca⁺²) и магния (Mg⁺²) на атомное поглощение Pb, Cd и Cu представлены на рис. 1. Видно (рис. 1, б), что ЭТ ААС определение Cd и Cu в присутствии ≥ 3 г/дм³ Ca⁺² становится невозможным, а в присутствии $\geq 0,5$ г/дм³ Na⁺ (рис. 1, а), по-видимому, имеет место комбинированное воздействие катионов и анионов соли.

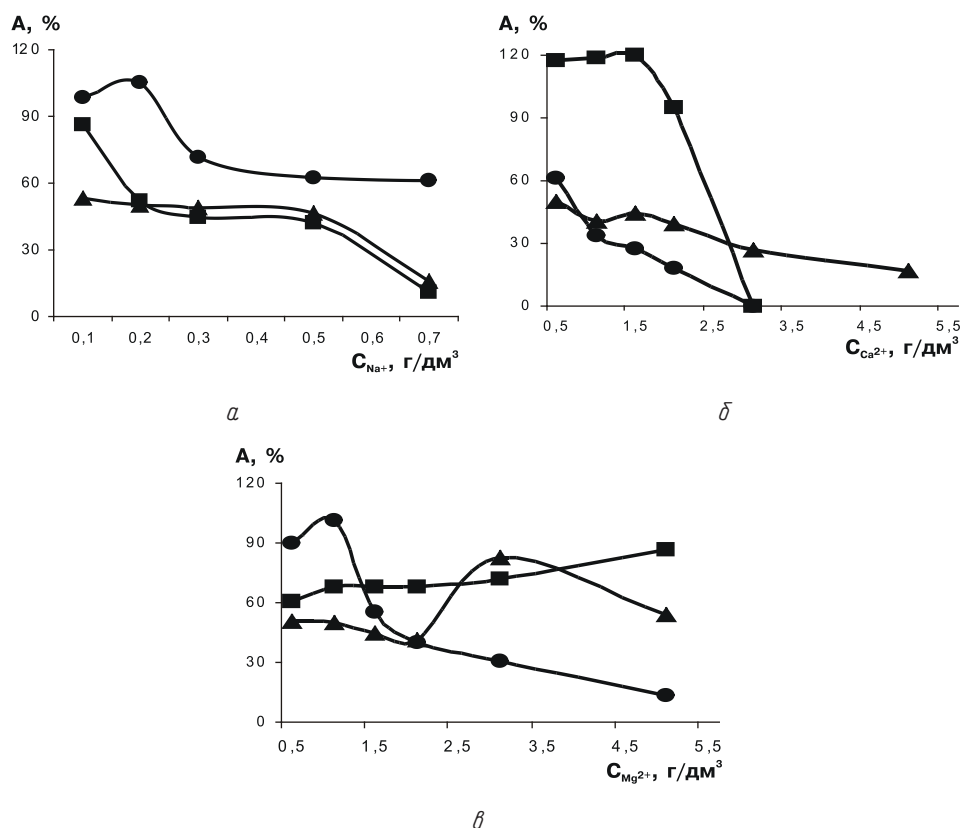


Рис. 1. Влияние ионов натрия — NaHCO₃ (а), кальция — Ca(NO₃)₂ (б) и магния — Mg(NO₃)₂ (в) на величину атомного поглощения (А) Cu (■), Pb(▲) и Cd (●)

Резкое снижение аналитического сигнала Cd отмечено при концентрации хлорид-ионов (Cl^-) до 1,5 г/дм³, при этом величина атомного поглощения Pb снижается незначительно, однако при концентрации $\text{Cl}^- \sim 3\text{--}3,5$ г/дм³ наблюдается его завышение (рис. 2, а). Присутствие в анализируемых растворах до 1,5 г/дм³ сульфат-ионов (SO_4^{2-}) приводит к небольшому повышению величины атомного поглощения Pb, Cd и Cu (рис. 2, б), однако при более высоких концентрациях, в особенности для Cu, наблюдается их значительный депрессирующий (занижающий) эффект. Аналогичный эффект установлен и для гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-) (рис. 2, в).

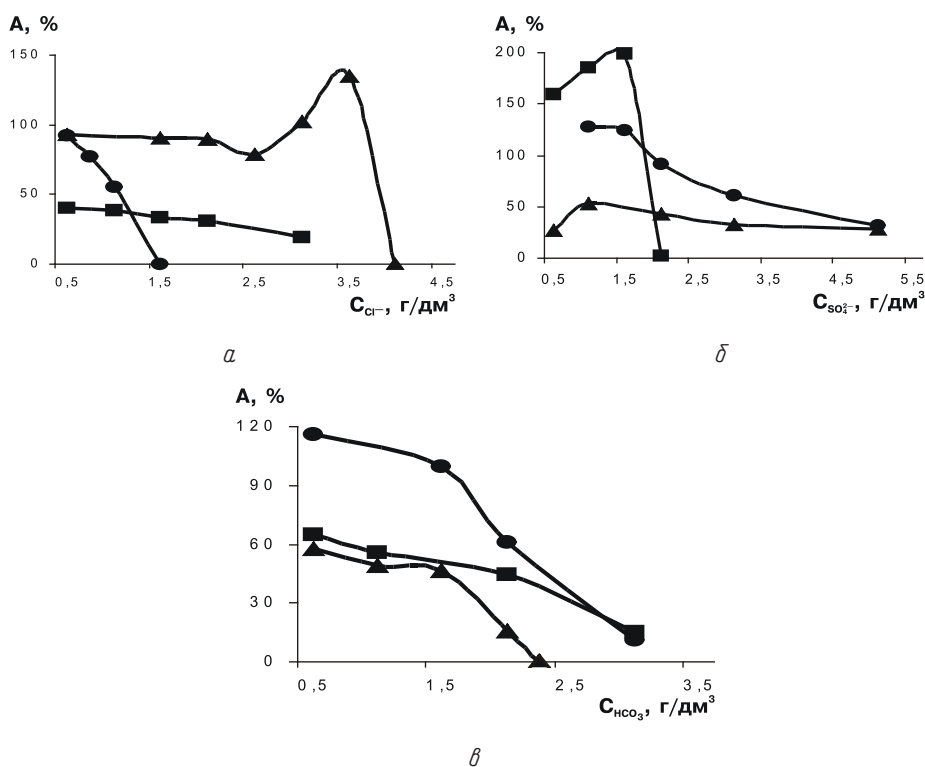


Рис. 2. Влияние Cl^- (а), SO_4^{2-} (б) и HCO_3^- -ионов (в) на величину атомного поглощения (А) Cu (■), Pb (▲) и Cd (●)

Исследования показали (рис. 3), что влияние главных ионов анализируемых вод на величину атомного поглощения Cd, Pb и Cu имеет близкий характер. Так, присутствие в растворах больших ($\geq 1,5\text{--}2,0$ г/дм³) концентраций SO_4^{2-} , J^- , HCO_3^- и Cl^- -ионов, а также ионов Mg^{+2} и Ca^{+2} сильно влияет на результаты ЭТ ААС определения перечисленных элементов.

В результате установлены интервалы линейной корреляционной зависимости между величиной атомного поглощения Cd, Pb, Cu и концентрацией введенных солей, а также рассчитаны соответствующие значения коэффициентов линейных корреляций, которые находятся в диапазоне 0,88—1,00.

Предварительное сорбционное концентрирование Cd, Pb, Cu на химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях (АПТМС) позволяет повысить точность, воспроизводимость результатов их атомно-абсорбционного определения и одновременно устранить мешающее влияние основных компонентов исследуемых минеральных вод.

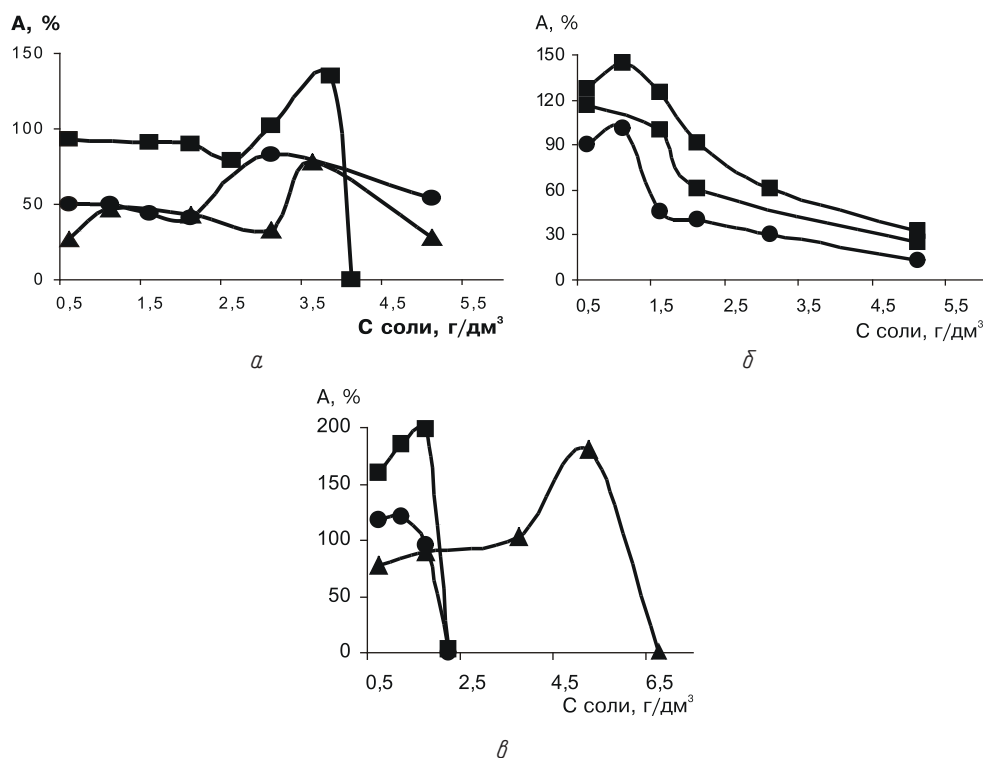


Рис. 3. Влияние макрокомпонентного состава вод на величину атомного поглощения: а — Pb, где ■ — Cl-ионы; ▲ — SO_4^{2-} -ионы; ● — ионы Mg^{+2} ; б — Cd, где ■ — SO_4^{2-} -ионы; ▲ — HCO_3 -ионы; ● — ионы Mg^{+2} ; в — Cu, где ■ — SO_4^{2-} -ионы; ▲ — ионы Ca^{+2} ; ● — J-ионы

В опытах с модельными растворами показано, что при сорбционно-атомно-абсорбционном варианте метода возможно определение микроколичеств Pb, Cd и Cu при концентрации хлоридов ~ 60 г/дм³. Установлено, например, что при внесении в высокоминерализованные воды до 7 мкг/дм³ Pb удается обнаружить до 90 % от его количества.

ЭТ ААС определение перечисленных элементов в различных минеральных водах выполняли методом стандартных добавок.

Для этого готовили две параллельные пробы. 50 см³ одной пробы со скоростью 0,2—0,4 см³/мин пропускали через колонку, содержащую 0,1 г АПТМС (проба без добавки), а в другую перед сорбцией вносили 0,7 мкг/дм³ Cd, 7 мкг/дм³ Pb 10 мкг/дм³ Cu (проба с добавкой). Сорбционное концентрирование элементов выполняли при pH 7—9. Затем их десорбировали в 25 см³:0,1 М раствором азотной кислоты для Cd и Pb и 0,25 М раствором азотной кислоты для Cu. В полученных растворах в оптимизированных условиях (табл. 1) определяли перечисленные элементы.

При обработке результатов определения концентрации металла X мкг/дм³ в высокоминерализованных растворах пользовались формулой [14]:

$$X = X_{\text{пр}} \cdot C_{\text{доб}} / (X_{\text{д}} - X_{\text{пр}}), \quad (1)$$

где $X_{\text{пр}}$ — измеренная концентрация элемента в пробе, мкг/дм³; $X_{\text{д}}$ — измеренная концентрация элемента в пробе с добавкой, мкг/дм³; $C_{\text{доб}}$ — концентрация добавки элемента к пробе, мкг/дм³.

Выполненное исследование показало возможность непламенного атомно-абсорбционного определения Pb в образцах высокоминерализованных вод при содержании Cl⁻-ионов до 188 г/дм³ и с минерализацией до 358 г/дм³. Так, в диапазоне концентраций Cl⁻-ионов до 120 г/дм³ количество введенной и найденной добавки Pb находилось в интервале 42—92 % (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ЭТ ААС определения Pb, Cd и меди в высокоминерализованных водах с использованием предварительной сорбции на модифицированных N-аллил-N-пропилтиомочевинной силикагелях ($n = 3$; $P = 0,95$)

Водопункт	М, г/дм ³	Металл	Концентрация металла, мкг/дм ³		Расчет по методу добавок	S_r
			Проба без добавки	Проба с добавкой		
Закарпатская обл., г. Виноградов, скв. № 18-Т и № 757	3,5	Cd	$2,20 \pm 0,20$	$3,40 \pm 0,50$	$1,90 \pm 0,20$	0,10
		Pb	$3,90 \pm 0,20$	$22,30 \pm 5,57$	$2,10 \pm 0,10$	0,05
Львовская обл., г. Трускавец, скв. № 2 — РГД	21,6	Cd	$0,69 \pm 0,16$	$2,46 \pm 1,04$	$0,42 \pm 0,09$	0,21
		Pb	$2,31 \pm 0,74$	$29,05 \pm 7,26$	$0,91 \pm 0,21$	0,23
Одесская обл., хлоридная натриевая рапа Куяльницкого лимана	198,5	Cd	$0,22 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,02$	0,08
		Pb	$9,49 \pm 1,88$	$18,74 \pm 3,81$	$6,70 \pm 0,84$	0,12
		Cu	$2,16 \pm 0,01$	$4,11 \pm 0,31$	$8,11 \pm 0,85$	0,10

Таким образом, предлагаемый метод устранения мешающего влияния главных ионов минеральных вод, основанный на предварительном выделении и концентрировании микроколичеств Pb, Cd и Cu на модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях при их последующем ЭТ ААС определении позволяет значительно уменьшить возникающие систематические погрешности и повысить точность получаемых результатов.

Указанный прием дает возможность выполнять ЭТ ААС анализ минеральных вод с концентрацией хлоридов до 188 г/дм³.

Литература

1. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биозлементы в медицине. — М.: ОНИКС 21 век: Мир, 2004. — 272 с.
2. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред. Л. Г. Подуновой. — М., 1999. — 220 с.

3. Отто М. Современные методы аналитической химии // Техносфера. — М., 2006. — 416 с.
4. Никипелова Е. М., Решетник Г. В., Солодова Л. Б., Филипенко Т. Г., Ларченкова Т. В. Перспективность использования атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы при анализе минеральных вод // Химия и технология воды. — 2002. — Т. 24, № 5. — С. 473—481.
5. Самчук А. И., Демченко В. Я. Определение бериллия в природных объектах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией // Укр. хим. журнал. — 1997. — Т. 63, № 3. — С. 30—33.
6. Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А. Состояние примесей тяжелых металлов в рассолах и растворах поваренной соли // Химия и технология воды. — 2000. — Т. 22, № 4. — С. 383—389.
7. Алемасова А. С., Симонова Т. Н., Рокун А. Н., Щепина Н. Д., Алемасова Н. В., Белова Е. А., Федотов А. Н. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа. — Донецк: Вебер (Донецкое отделение), 2009. — 182 с.
8. Сухарев С. Н., Сухарева О. Ю. и др. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. — 2004. — Т. 26, № 6. — С. 567—573.
9. Мамонтова С. А., Пчелинцева Н. Ф. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в природных водах, взвесьях и осадках // Журнал аналитической химии. — 1979. — Т. 34, Вып. 11. — С. 2231—2235.
10. Талуть И. Е. Применение кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевина для концентрирования и определения Zn, Cd, Pb, Ag и Cu: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1993. — С. 137.
11. Лосев В. Н., Буйко Е. В., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. Применение меркаптопропилсиликагеля для выделения и определения тяжелых металлов в природных водах // Материалы 1-й Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами». — Тула, 2003. — С. 78—83.
12. Лосев В. Н., Мазняк Н. В., Буйко Е. В., Трофимчук А. К. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами // Аналитика и контроль. — 2005. — Т. 9, № 1. — С. 81—85.
13. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. — М.: Госстандарт, 1999.
14. МВВ 96-12-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат-02». — СПб., 1998.

**А. В. Чуєнко¹, А. В. Латаєва¹, Л. Б. Солодова¹, О. М. Коева¹,
А. К. Трохимчук²**

¹ Український НДІ медичної реабілітації та курортології
65014, м. Одеса-14, Лермонтовський пров., 6,
e-mail: center@kurort.odessa.net

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
р. Київ-33, вул., Володимирівська, 62, а

**ОЦІНКА ВПЛИВУ МАКРОКОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ
ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД
НА ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
КАДМІЮ, СВИНЦЮ ТА МІДІ**

Резюме

Досліджено загальні закономірності впливу макрокомпонентного складу мінеральних вод на пряме атомно-абсорбційне визначення кадмію, свинцю та міді. Показано, що збільшення концентрацій компонентів макроскладу проби приводить до суттєвої зміни аналітичних сигналів. Встановлено граничні концентрації солей при визначенні кадмію, свинцю і міді.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектрофотометрія (ЕТААС), макрокомпонентний склад мінеральних вод, кадмій, свинець, мідь.

**A. V. Latayeva¹, A. V. Chuyenko¹, L. B. Solodova¹, E. M. Koyeva¹,
A. K. Trofimchuk²**

¹ Ukrainian Research for medical Rehabilitation and Resort Therapy
65014, Odessa-14, Lermontovski st., 6,
e-mail: center@kurort.odessa.net

² T. G. Shevchenko Kiev National University
Kiev-33, Volodimirska st., 62, a

**ESTIMATION OF INFLUENCE OF MACROCOMPONENT
COMPOSITION OF MINERAL WATERS
ON ELECTRO-THERMAL ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION
OF CADMIUM, LEAD AND COPPER**

Summary

General conformities to the law of influencing of macrocomponent composition of mineral waters on direct atomic-absorption determination of cadmium, lead and copper are explored. It is shown that the increase of concentrations of components of macrocomposition of test causes appropriate change of analytical signals. Scope concentrations of salts for cadmium, lead and copper are set.

Key words: electrothermal atomic-absorption spectrophotometry (ETAAS), macrocomponent composition of mineral waters, cadmium, lead, copper.

УДК 543:543.054:546.766:54-412.2

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Гузенко

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

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХРОМА(VI) В ВИДЕ ЕГО КОМПЛЕКСОВ С 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ И КАРМОАЗИНОМ

Исследовано индивидуальное влияние неорганических ионов природных и сточных вод на реакции комплексообразования хрома(VI) с органическими реагентами 1,5-дифенилкарбазидом и кармоaziном, а также процесс сорбционного извлечения комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) и кармоазоната хрома(III) органополимерными ионитами. Установлены предельные концентрации неорганических ионов, не влияющих на процесс комплексообразования и извлечение хрома(VI).

Ключевые слова: хром(VI), 1,5-дифенилкарбазид, кармоазин, природные, сточные воды, сорбция.

Органические реагенты (ОР) позволяют получать окрашенные комплексные соединения (КС) для последующего использования их химико-аналитических характеристик при разработке различных вариантов детектирования аналитического сигнала. Как отмечено в ряде работ [1—6], для направленного подбора ОР при определении различных ионов металлов необходимо проведение предварительной систематизации сведений об известных в настоящее время аналитических ОР.

В работе [7] проведен обзор литературы, систематизирующий данные об используемых ОР при определении хрома(VI) в водах разных категорий. Авторами показано, что одним из распространенных приёмов, применяемых при определении хрома(VI), является его предварительный перевод в комплексное соединение с органическим или неорганическим реагентом. При этом достигается высокая чувствительность его определения, а также возможность использования различных физико-химических методов.

В настоящей работе в качестве ОР для определения хрома(VI) использовали 1,5-дифенилкарбазид (ДФК) и кармоазин (КАН), образующие в растворе аналитические формы в виде соответствующих КС. Существенное влияние на реакции комплексообразования могут оказывать характерные для природных и сточных вод разные по природе неорганические ионы. Из данных литературы [8—15] следует, что для поверхностных природных вод (ПВ) и промывных сточных вод (СВ) гальванических производств характерна многокомпонентность их химического состава. Как правило, авторы приводят ориентировочный перечень ионов, присутствующих в ПВ или СВ, адекватно отображающий реальный состав соответствующей категории воды. Таковыми являются следующие ионы: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-} .

Многообразие указанных неорганических ионов, обладающих индивидуальными физико-химическими характеристиками, обуславливает необходимость изучения влияния каждого из них в отдельности на реакцию комплексообразования хрома(VI) с органическими реагентами ДФК и КАН, а также на процесс динамического сорбционного извлечения соответствующих КС.

Экспериментальная часть

Водные растворы комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ- Cr(III)) и кармоазоната хрома(III) (КАТ- Cr(III)) готовили согласно методикам, приведенным в [7], с начальной концентрацией ($c_{\text{нач}}$) хрома(VI), изменяющейся в диапазоне от 0,05 до 5,00 мкг/мл. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически при $\lambda = 540$ нм (ДФКАТ- Cr(III)) и $\lambda = 620$ нм (КАТ- Cr(III)) в кюветах с толщиной оптического слоя $\lambda = 5$ см.

Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы хрома(VI) и соответствующие неорганические ионы, согласно выше приведенному перечню, использовали соответствующие сухие соли квалификации «ч. д. а.». При моделировании растворов ПВ и СВ, содержащих неорганические ионы, учитывали определённый интервал их концентраций, приведенный в работах [8—11]. Приготовление модельных растворов СВ, с последующим их использованием для решения поставленных задач, требовало предварительного разбавления.

Исследование влияния неорганических ионов на процесс динамического сорбционного извлечения хрома(VI) из модельных растворов ПВ и СВ в присутствии каждого из неорганических ионов в отдельности проводили с использованием предварительно подготовленных по соответствующим методикам [16] ионитов — катионита КУ-2-8 (Н-форма) и анионита АВ-17-8 (Cl-форма) с диаметром зёрен (d_z) 0,43÷0,50 мм, массой (m_c) 0,50—1,00—2,00 г, которые помещали в стеклянные трубки (колонки) с внутренним диаметром (d_k) 1,00 см. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18÷20 °С пропускали водные растворы комплексов ДФКАТ- Cr(III) и КАТ- Cr(III) с заданными концентрациями хрома(VI). На протяжении всего эксперимента соблюдался ламинарный режим течения жидкости с объёмной скоростью ($V_{об}$) 6,00—8,00 мл/мин. Остаточная концентрация ($c_{ост}$) комплексов в элюате на выходе из сорбционной колонки контролировалась фотометрическим методом при выше указанных условиях. Необходимо отметить, что при извлечении комплекса ДФКАТ- Cr(III) при приготовлении модельного раствора в большей мере учитывали содержание катионов, а для комплекса КАТ- Cr(III) — содержание анионов.

Результаты и их обсуждение

Известно [7, 13], что реакции взаимодействия хрома(VI) с ДФК и КАН сопровождаются стадией восстановления Cr(VI) до Cr(III) с одновременным образованием окисленной формы соответствующего реагента — дифенилкарбазона и кармоазона, которые с ионами хрома(III) в кислой среде (рН 1÷2) образуют заряженные, устойчивые, со строгой стехиомет-

рией комплексы красно-фиолетового цвета — положительно заряженный ДФКАТ-Сг(III) и отрицательно заряженный КАТ-Сг(III).

Схематично соответствующие химические реакции комплексообразования можно представить в виде следующих уравнений [7]:



где $\text{H}_2(\text{RH})$ — дифенилкарбазид, RH — дифенилкарбазон, HR^{2-} — кармоазин; RO^{3-} — кармоазон.

Аналитические формы хрома(VI) в виде его соответствующих КС позволяют использовать различные органополимерные ионообменники, выбор которых может быть обусловлен зарядом извлекаемого КС, а также проводить его твёрдофазно-спектроскопическое определение. При разработке твёрдофазно-спектроскопических методик определения хрома(VI) в водах разных категорий, с использованием предварительного концентрирования соответствующих КС, необходимо учитывать такие характеристики последних, как заряд комплексного иона, окраску КС, а также стабильность в растворе и на поверхности носителя [7].

Принимая во внимание максимальную концентрацию неорганических ионов в поверхностных и сточных водах, на первом этапе исследования экспериментальным путём установлены их индивидуальные предельные концентрации (c_{max}), не влияющие на реакции комплексообразования хрома(VI) с ДФК и КАН, численные значения которых приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Предельные концентрации неорганических ионов ПВ и СВ, не влияющих на реакции комплексообразования Сг(VI) с ДФК и КАН

Категория воды	Катионы (c_{max} , мг/л)													
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	K^+	Al^{3+}	Na^+
ПВ	50	50	2	0,005	2	1	0,02	0,005	0,002	0,013	0,023	55	8	55
СВ	60	36	14	110										

Категория воды	Анионы (c_{max} , мг/л)							
	Сг(VI)	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	HPO_4^{2-}	F^-	MoO_4^{2-}	HCO_3^-
ПВ		248	2	95,8	5	0,3	0,01	85
СВ	300	90	24	90				

Из полученных данных следует, что в случае растворов, моделирующих ПВ, содержащие наиболее распространенные неорганические ионы, а именно катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также гидрокарбонат-, хлорид- и сульфат анионы, заметное влияние их на реакции комплексообразования происходит только при превышении численных значений концентраций, указанных в таблице. При исследовании

индивидуального влияния неорганических ионов, содержащихся в СВ, установлено, что даже при максимальном содержании их в данной категории воды [11], при условии предварительной пробоподготовки (разбавления модельного раствора), не наблюдается влияния на реакции комплексообразования.

Отмеченные особенности связаны с изменением условий протекания исследуемых реакций, с последующим изменением их оптимальных условий (кислотности среды, стехиометрии аналитической формы, ионной силы раствора и т.д.). Установленные $c_{\max}$ использованы при приготовлении модельных растворов в дальнейших исследованиях.

Для выяснения специфики формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8 по результатам динамического извлечения исследуемых КС были построены соответствующие выходные кривые, характеризующие связь между остаточной концентрацией КС ($c_{\text{ост}}$) и объёмом раствора сорбата, прошедшего через слой носителя ($V_{\text{р-ра}}$) при фиксированных $V_{\text{об}}$, $c_{\text{нач}}$, m_c , d_z и d_k .

На следующем этапе работы изучено влияние неорганических ионов на динамическое сорбционное извлечение комплексов хрома(VI) из модельных растворов ПВ и СВ в присутствии каждого из неорганических ионов в отдельности при указанных выше условиях.

В связи с однотипным характером полученных зависимостей для всех изученных систем на рисунке приведены типичные выходные кривые, полученные для системы «раствор комплекса ДФКАТ-Сг(III) — поверхность катионионообменника КУ-2-8» в присутствии неорганических ионов ПВ, содержащихся в растворе сорбата в диапазоне концентраций ($c_{\max}$), приведенных в таблице.

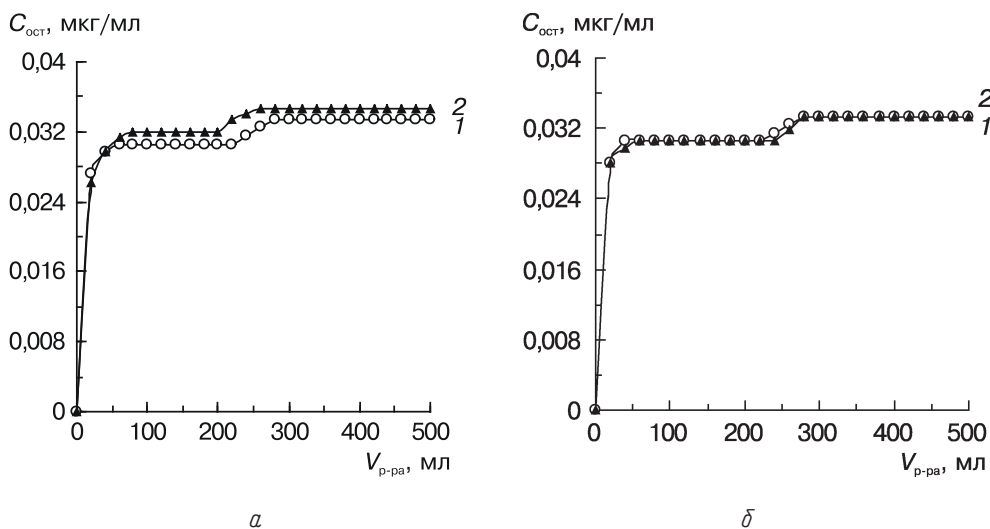


Рис. Зависимость значений $c_{\text{ост}}$ комплекса ДФКАТ-Сг(III) в присутствии (а) — катиона Na^+ и (б) — аниона NO_3^- от объёма раствора комплекса, прошедшего через сорбционную колонку. $c_{\text{нач}} = 0,1$ мкг/мл; $m_c = 0,5$ г; $V_{\text{об}} = 8,0$ мл/мин. Кривые 1 — «холостые» пробы раствора КС (без неорганических ионов); кривые 2 — модельные растворы, содержащие по отдельности неорганические ионы ПВ и СВ

Можно отметить, что в пределах одной системы, независимо от вида пробы раствора анализируемой воды, механизмы формирования адсорбционного слоя на поверхности соответствующего сорбента однотипны. Например, на приведенных графических зависимостях все выходные кривые имеют два выраженных плато. Первое плато отвечает формированию монослоя КС на поверхности носителя, что обусловлено электростатическим притяжением положительно заряженного комплекса ДФКАТ-Сг(III) отрицательно заряженной поверхностью сорбента КУ-2-8 за счёт сил кулоновского притяжения и начала формирования монослоя планарной ориентации. Второе — продолжительное плато, свидетельствует об окончании процесса формирования адсорбционного слоя, за счёт переориентации молекул адсорбата на поверхности ионита с планарного на вертикальное [7].

Подобные рассуждения справедливы и для системы КАТ-Сг(III) — АВ-17-8. Однако при формировании монослоя на поверхности анионита АВ-17-8 степень вклада электростатических взаимодействий в этот процесс более значительна по сравнению с системой ДФКАТ-Сг(III) — КУ-2-8. Указанное отличие обусловлено разной локализацией зарядов в извлекаемых комплексных ионах (внутрисферный заряд — для комплекса ДФКАТ-Сг(III) и внешнесферный — для комплекса КАТ-Сг(III)), что влияет на время достижения равновесия в сорбционных системах [7]. Аналогичные формы имеют выходные сорбционные кривые извлекаемых КС в присутствии каждого из ионов, характерных для СВ, в пределах содержаний, приведенных в таблице. Следовательно, можно сделать вывод о том, что присутствие в растворе сорбата каждого из рассмотренных неорганических ионов, характерных для ПВ и СВ, не влияет на процесс сорбционного извлечения исследуемых КС.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что химическая природа соответствующих неорганических ионов не влияет на протекание реакций комплексообразования хрома(VI) с редокс-реагентами 1,5-дифенилкарбазидом и кармоaziном, и выявить соответствующие предельные концентрации; изучить индивидуальное влияние неорганических ионов ПВ и СВ на специфику формирования адсорбционного слоя на поверхности сорбента в варианте гетерогенных систем «раствор комплекса ДФКАТ-Сг(III) — поверхность катионообменника КУ-2-8» и «раствор комплекса КАТ-Сг(III) — поверхность анионообменника АВ-17-8».

Литература

1. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Пилипенко Л. А. Классификация аналитических органических реагентов // Журн. аналит. хим. — 1991. — Т. 46, № 2. — С. 386—392.
2. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1980. — 448 с.
3. Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. — К.: Вища школа, 1972. — 216 с.
4. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцберг, Л. Дивиж, Л. Крал [и др.]. — М.: Мир, 1979. — 752 с.
5. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. — М.: Мир, 1964. — 348 с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир. — 1971. — 502 с.
7. Гузенко О. М. Твердофазно-спектрофотометричне та тест-визначення хрому(VI) у водах в динамічному режимі : автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. — Одеса, 2009. — 24 с.

8. Набиванець Б. Й., Сухан В. В., Калабіна Л. В. Аналітична хімія природного середовища. — К.: Либідь, 1996. — 304 с.
9. Куцева Н. К. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды // Журн. аналит. хим. — 2005. — Т. 60, № 8. — С. 886—893.
10. Справочник по гидрохимии / Под ред. А. М. Никанорова. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 392 с.
11. Очистка хром- и цинксодержащего стока гальванического цеха ионнообменным методом / Евсикова Л. П., Куролап Н. С., Шевченко Р. Ш. и [др.] // В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: ВГХ, 1973. — № 8. — С. 114—118.
12. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). — М.: Химия, 1980. — 336 с.
13. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром(VI)-4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А. Н. Чеботарёв, И. С. Ефимова, Е. М. Гузенко, Т. М. Щербакова // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 7—12.

О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко

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

**ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ІОНІВ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД
НА РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ТА СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ХРОМУ(VI)
У ВИГЛЯДІ ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ
І КАРМОАЗИНОМ**

Резюме

Досліджено індивідуальний вплив неорганічних іонів природних і стічних вод на реакції комплексоутворення хрому(VI) з органічними реагентами 1,5-дифенілкарбазидом і кармоaziном, а також процес сорбційного вилучення комплексів дифенілкарбазонату хрому(III) і кармоазонату хрому(III) органополімерними іонітами. Встановлено граничні концентрації неорганічних іонів, що не впливають на процес комплексоутворення та вилучення хрому(VI).

Ключові слова: хром(VI), 1,5-дифенілкарбазид, кармоазин, природні, стічні води, сорбція.

A. N. Chebotaryov, H. M. Guzenko

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**INFLUENCE OF INORGANIC IONS NATURAL AND SEWAGE
ON REACTION OF INTERACTION AND SORPTION EXTRACTION OF
CHROMIUM(VI) IN THE FORM OF ITS COMPLEXES
WITH 1,5-DIPHENYLKARBAZID AND CARMOAZINE**

Summary

Individual influence of inorganic ions natural and sewages on reactions of a complex formation of chromium(VI) with organic reagents 1,5-diphenylkarbazide and carmoazine, and also process sorption extractions of complexes chromium(III) diphenylcarbazonate and chromium(III) diphenylcarmoazonate on ion-exchangers resins is investigated. Limiting concentration of the inorganic ions which are not influencing process of a complex formation and extraction of chromium(VI) are established.

Key words: chromium(VI), 1,5-diphenylkarbazide, carmoazine, natural, sewages, sorption.

УДК 546.791.027*238:547.233

О. В. Перлова, А. А. Ширыкалова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
Одесский национальный медицинский университет,
кафедра медицинской химии,
пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА(VI) ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Установлены основные закономерности извлечения соединений урана(VI) методом флотоэкстракции из сульфатных, нитратных и карбонатных растворов в присутствии добавок электролитов с помощью тонкоэмульгированного раствора триалкиламина в уайт-спирите. Показано, что в присутствии электролитов степень флотоэкстракционного извлечения урана уменьшается на 10—15 %, область оптимальных pH сужается и смещается в область, близкую к нейтральной, оптимальный расход собирателя существенно уменьшается, а константа скорости процесса возрастает в 1,5—2 раза. Опыты по извлечению соединений урана из карбонатных и сульфатных модельных растворов показали высокую эффективность флотоэкстракционного метода.

Ключевые слова: уран, флотоэкстракция, триалкиламин, уайт-спирит.

В настоящее время значительно возросло загрязнение окружающей среды ураном и его соединениями. Отходы уранового производства по существу можно подразделить на две группы: отходы рудников (шахтные воды) и отходы заводов по переработке уранового сырья [1]. Помимо основного загрязнителя — урана — технологические растворы содержат различные электролиты [2], содержание которых варьируется в широких пределах, но чаще всего не превышает 400 мг/дм³. Состав электролитов весьма разнообразен как по природе, так и по величине зарядов входящих в них ионов [2]. Это обуславливает необходимость поиска эффективных методов извлечения урана из содержащих электролиты водных растворов с целью их очистки и концентрирования урана.

Ранее [3—5] было показано, что для извлечения соединений урана(VI) из водных растворов целесообразно использовать метод флотоэкстракции, сочетающий в себе достоинства как экстракции, так и флотации. Метод флотоэкстракции позволяет интенсифицировать процесс извлечения урана: расширить область оптимальных pH, уменьшить расход ПАВ, улучшить кинетические характеристики процесса по сравнению с методом осадительной флотации [3—5].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили нитратные, сульфатные и карбонатные растворы урана(VI), приготовленные из химически чистой соли $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и содержащие 50 мг ($2,1 \cdot 10^{-4}$ моль) металла в литре.

Концентрация нитрат-, сульфат- и бикарбонат-ионов в растворах составляла 0,02 моль/дм³. При выборе основных объектов исследования перечисленных выше растворов мы исходили из того, что с подобными растворами часто приходится сталкиваться в практике очистки разбавленных технологических растворов и сточных вод уранодобывающей промышленности [2, 6—7] после сернокислотного или содового выщелачивания урановых руд, а также после экстракционного извлечения урана из осветленных растворов. Концентрация анионов в растворах варьируется в широких пределах (в зависимости от состава урановой руды и технологической схемы ее переработки): от 0,001 до 0,1 моль/дм³ и в среднем составляет 0,02 моль/дм³. Формы нахождения урана в нитратных, сульфатных и карбонатных растворах, рассчитанные нами [5] для исходной концентрации урана $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и исходной концентрации анионов 0,02 моль/дм³ с учетом одновременного протекания реакций комплексообразования и гидролиза, менялись в зависимости от pH и состава раствора. Установлено [5], что уран находился в растворах либо в виде анионных сульфатных и карбонатных комплексов уранила, либо в виде катионных гидроксокомплексов уранила, либо в виде нейтральных сульфатных и гидроксокомплексов уранила.

Зная формы нахождения урана в водных растворах, можно сознательно выбирать реагенты, эффективные для флотоэкстракционного извлечения соединений урана из растворов различного ионного состава при различных pH. Эти реагенты должны содержать в своем составе полярные группы, способные взаимодействовать как с анионными, так и с катионными комплексами уранила. Учитывая выжеизложенное, в качестве флотационного реагента предлагается использовать раствор триалкиламина в уайт-спирите.

Триалкиламин (ТАА) способен реагировать с анионными сульфатными и карбонатными комплексами уранила, поскольку представляет собой [8] технический продукт, являющийся смесью третичных (70 % по массе), вторичных (25 % по массе) и первичных (5 % по массе) алифатических аминов, содержащих в алкильной цепи 7—9 атомов углерода. Использование ТАА как доступного технического ПАВ позволит существенно снизить стоимость извлечения соединений урана из водных растворов по сравнению с индивидуальными катионными ПАВ (первичными, вторичными и третичными алифатическими аминами). В работе использовали ТАА со средней молекулярной массой 360 г/моль и ККМ $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Уайт-спирит, с одной стороны, является растворителем (разбавителем) ТАА, а с другой стороны, способен взаимодействовать с катионными комплексами уранила, так как в его состав в качестве примесей входят органические кислоты, в основном нафтеновые кислоты и фенолы [9—11]. Выбор уайт-спирита был обусловлен также тем, что он является доступным, недорогим реагентом, менее летучим и менее токсичным по сравнению с керосином [9—11], который широко используется в практике жидкостной экстракции в качестве разбавителя. В работе использовали уайт-спирит с ТУ 2411-036-00151688-2004.

В качестве примера было изучено влияние добавок нитратов натрия, кальция и алюминия, а также хлорида, сульфата и ортофосфата калия на эффективность процесса флотоэкстракционного извлечения соединений урана. Добавки электролитов в виде 0,5 % растворов вводили в растворы урана до прибавления к ним реагента.

Реагент вводили в растворы урана(VI) в виде тонкоэмульгированного 0,1 % раствора в количествах, соответствующих молярным соотношениям

ТАА:U от 0,1:1 до 2,5:1. После введения реагента в растворы урана(VI) системы подвергали ультразвуковому диспергированию, затем устанавливали необходимое значение pH.

Эмульгирование растворов ТАА в уайт-спирите в урансодержащих растворах осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗНД-2Т с частотой стриктора 44 кГц в течение 15—20 мин. Флотационную обработку эмульсий осуществляли на установке для флотации путем пропускания через раствор диспергированного пористым материалом воздуха, описанной в [5]. Эмульсии в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них урана(VI). Анализ осуществляли фотокolorиметрически по стандартной методике [12] с использованием в качестве реагента арсеназо III. Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения урана

$$\alpha = \frac{C_p^0 - C_p}{C_p^0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C_p^0 и C_p — концентрация урана(VI) в эмульсии (растворе) соответственно до и после флотации.

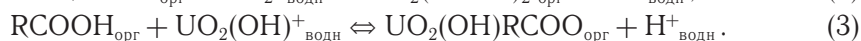
Результаты исследования и их анализ

Проведенные исследования подтвердили сделанное предположение о возможности использования тонкоэмульгированного раствора ТАА в уайт-спирите в качестве эффективного реагента для флотоэкстракционного извлечения соединений урана из нитратных, сульфатных и карбонатных растворов (табл. 1—4) в присутствии добавок электролитов.

При объяснении полученных результатов учитывали, что механизм влияния добавок электролитов на эффективность процесса флотации сложен и обусловлен действием (чаще противоположным) целого ряда факторов [13]: конкуренцией между извлекаемыми ионами и ионами, входящими в состав электролитов, за полярные группы ПАВ; изменением величины и знака электрокинетического потенциала флотируемых частиц и пузырьков воздуха; влиянием на ККМ ПАВ, растворимость флотируемых частиц и пр.

Показано, что концентрация введенного электролита (при данных условиях опытов) не оказывает существенного влияния на эффективность извлекаемого процесса извлечения урана (VI) (табл. 1). Из табл. 1 следует, что в случае извлечения урана из карбонатных растворов присутствие электролитов оказывает более существенное влияние на эффективность процесса, чем в случае сульфатных растворов.

Поскольку уран(VI) находится в исходном карбонатном растворе с pH 4 в виде катионов UO_2^{2+} и $[UO_2(OH)]^+$, можно полагать, что происходит в основном катионообменная экстракция этих ионов с нефтяными кислотами $RCOOH$, входящими в состав уайт-спирита, по механизмам (2) и (3) и последующее флотационное извлечение «нагруженных» капель экстрагента:



При этом ионы Ca^{2+} и Al^{3+} могут оказывать конкуренцию урансодержащим катионам при взаимодействии с нефтяными кислотами,

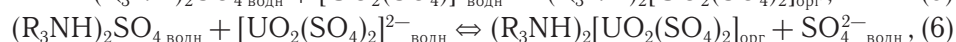
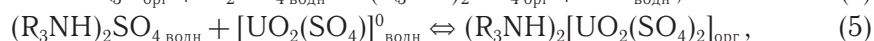
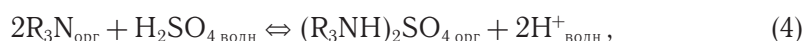
что приводит к уменьшению степени флотокстракционного извлечения урана(VI).

Таблица 1

Влияние природы и концентрации электролитов на степень флотокстракционного извлечения урана(VI) из его исходных карбонатных и сульфатных растворов (мольное соотношение компонентов ТАА:U = 1:1, pH 4)

С электролита, мг/дм ³	Электролит			Электролит		
	KCl	K ₂ SO ₄	K ₃ PO ₄	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
Карбонатные растворы						
0	87	87	87	87	87	87
50	87	82	79	87	70	74
100	87	79	70	87	58	65
150	87	79	63	87	47	56
200	83	79	59	83	46	56
400	85	79	50	84	46	56
Сульфатные растворы						
0	65	65	65	65	65	65
50	65	64	66	65	72	66
100	66	67	67	66	68	67
150	65	64	68	66	63	68
200	64	65	70	65	59	57
400	65	62	70	64	50	52

В случае извлечения урана(VI) из сульфатных растворов с pH 4, вероятно, имеет место как анионообменная экстракция сульфатных комплексов уранила с сульфатами ТАА [14]:



так и катионообменная экстракция ионов UO_2^{2+} и $UO_2(OH)^+$ с нефтеносными кислотами, входящими в состав уайт-спирита, по схемам (2) и (3).

В присутствии $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ конкурирующего влияния со стороны их ионов нет, т.к. катионы, входящие в состав этих солей, будут реагировать не с аминогруппами ТАА, а с карбоксильными группами нефтеносных кислот по механизмам (2) и (3). Только этим фактом можно объяснить наблюдаемое уменьшение pH среды после флотации. Однако в присутствии $Ca(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ степень флотокстракционного извлечения урана(VI) увеличивается, по-видимому, в результате уменьшения электрокинетического потенциала капель эмульсий, увеличения устойчивости образующихся комплексов, уменьшения растворимости сублатов. В присутствии же K_2SO_4 и K_3PO_4 анионы этих солей (SO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ при

pH 4) могут взаимодействовать с аминогруппами ТАА и тем самым создавать конкуренцию анионным комплексам уранила. Очевидно, этот фактор не является определяющим, т. к. степень извлечения урана не только не уменьшается, а даже несколько возрастает.

Значение pH среды оказывает существенное влияние на эффективность процесса извлечения урана методом флотоэкстракции из различных сред в присутствии 400 мг/дм³ Al(NO₃)₃ или K₃PO₄ (табл. 2). При извлечении урана данным методом из карбонатных растворов pH среды оказывает более сильное влияние на эффективность процесса в присутствии 400 мг/дм³ Al(NO₃)₃ ($\Delta\alpha \sim 40\%$), чем в присутствии 400 мг/дм³ K₃PO₄ ($\Delta\alpha \sim 10\%$). Последнее можно объяснить тем, что фосфат-ионы, присутствующие в растворе в виде H₂PO₄⁻ и HPO₄²⁻, оказывают приблизительно одинаковое конкурирующее влияние урансодержащим ионам при различных pH.

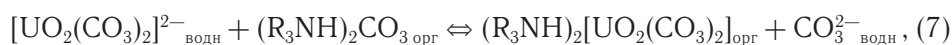
Напротив, различные гидролитические формы иона Al³⁺ (pH < 4,5 — Al³⁺; pH 4,5—6,5 — Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺; pH 6,5—7,5 — Al(OH)₃; pH > 7,5 — Al(OH)₄⁻) [15] оказывают конкуренцию урансодержащим ионам, реагируя в кислой среде с карбоксильными группами нафтеновых кислот, а в щелочной — с аминогруппами ТАА. Кроме того, гидроксид алюминия способен к образованию гидроксид-гидрокарбонатных соединений алюминия [16]. В результате этого концентрация HCO₃⁻ и CO₃²⁻ уменьшается, что приводит в свою очередь к уменьшению устойчивости карбонатных комплексов уранила.

При извлечении урана методом флотоэкстракции из сульфатных растворов в присутствии Al(NO₃)₃ и K₃PO₄ в области значений pH 2—6 эффективность извлечения урана мало зависит от природы присутствующего в растворе электролита, в то время как при увеличении pH от 6 до 10 уран(VI) лучше извлекается в присутствии Al(NO₃)₃. Наблюдаемое различие с карбонатными растворами можно объяснить иными формами нахождения урана(VI) в сульфатных растворах. В данном случае Al(OH)₄⁻ не будет оказывать конкурирующего действия при pH > 7,5, поскольку при этом pH уран находится в растворе в виде гидроксида уранила UO₂(OH)₂, способного взаимодействовать с карбоксильными группами по донорно-акцепторному механизму [17].

При извлечении урана(VI) из нитратных растворов при pH < 6 наблюдается картина, аналогичная извлечению урана из карбонатных растворов, а при pH > 6 прослеживается аналогия с извлечением урана из сульфатных растворов.

Сопоставление величин pH, оптимальных для извлечения урана методом флотоэкстракции из различных сред в присутствии и отсутствии электролитов (табл. 2), показало, что в присутствии электролитов область оптимальных pH сужается и смещается в область, близкую к нейтральной. Степень извлечения урана из различных сред в присутствии электролитов при оптимальном pH немного меньше (на 10—15 %), чем в их отсутствии.

При увеличении количества вводимого ТАА от 0,05 до 1 моль ТАА/моль U в карбонатный раствор урана(VI) в присутствии электролитов (табл. 3) степень извлечения урана из растворов с pH 6 непрерывно возрастает. Это связано, очевидно, с тем, что уран при pH 6 находится в виде анионных карбонатных комплексов, взаимодействующих с аминогруппами ТАА по механизму (7):



Флотоэкстракционное извлечение соединений урана(VI)

поэтому увеличение количества последних благоприятно сказывается на эффективности процесса в отсутствии и присутствии электролитов.

Таблица 2

Влияние значения pH среды на степень флотоэкстракционного извлечения урана(VI) в отсутствии и присутствии добавок электролитов (мольное соотношение компонентов ТАА:U = 1:1)

pH	Без электролита	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $C = 400 \text{ мг/дм}^3$	K_3PO_4 $C = 400 \text{ мг/дм}^3$
Нитратные растворы			
2	57	58	67
4		55	62
5	91	56	74
6	99	90	93
7		89	76
8	84	70	73
10	91	69	67
Сульфатные растворы			
2	60	42	48
4	65	50	70
5	75	65	69
6	97	80	82
7	95	78	75
8	92	73	60
10	95	68	52
Карбонатные растворы			
2	85	25	51
4	85	56	49
5	75	62	52
6	62	70	57
7	58	42	50
8	55	22	47
10	48	22	45

Наличие в растворе электролитов по-разному влияет на степень извлечения урана в зависимости от природы электролита. Степень извлечения урана из карбонатных растворов в присутствии K_3PO_4 ниже, чем в присутствии $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ во всем интервале расхода флотационного реагента.

В присутствии $400 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$ наблюдается небольшое (2—12 %) увеличение эффективности процесса, по-видимому, вследствие сжатия двойного электрического слоя, уменьшения электрокинетического потенциала капель эмульсий и снижения энергетического барьера отталкива-

Влияние количества (q) ТАА, введенного в растворы урана, на степень флотоэкстракционного извлечения урана в присутствии и отсутствии электролита (рН 6)

моль ТАА/ q /моль U	Без электролита	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $C = 400 \text{ мг/дм}^3$	K_3PO_4 $C = 400 \text{ мг/дм}^3$
Нитратные растворы			
0,05	90	98	99
0,10	92	95	94
0,25	95	89	93
0,50	97	90	93
1,00	99	90	92
Сульфатные растворы			
0,05	—	57	64
0,10	—	59	67
0,25	63	78	73
0,50	65	79	80
1,00	97	80	82
Карбонатные растворы			
0,05	—	52	47
0,10	50	52	49
0,25	52	55	50
0,50	55	57	52
1,00	62	70	55

ния между каплями эмульсии и пузырьками воздуха в процессе флотоэкстракции.

Напротив, в присутствии $400 \text{ мг/дм}^3 \text{ K}_3\text{PO}_4$ степень флотоэкстракционного извлечения урана незначительно падает по сравнению с аналогичным процессом в отсутствии электролитов. На наш взгляд, это можно объяснить конкуренцией между гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионами и карбонатными комплексами уранила за аминогруппы ТАА.

Увеличение количества ТАА, введенного в сульфатные растворы урана(VI), содержащие добавки солей, также приводит к увеличению степени извлечения урана(VI). В данном случае достижение максимально возможной при данных условиях опыта степени извлечения урана(VI) наблюдается уже при небольших количествах введенного ТАА: 0,25 моль ТАА/моль U в присутствии K_3PO_4 и 0,5 моль ТАА/моль U в присутствии $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

В случае извлечения урана методом флотоэкстракции из нитратных растворов максимальная степень извлечения урана имеет место при минимальных (0,05 моль ТАА/моль U) количествах введенного ТАА, а затем незначительно уменьшается. Найденная зависимость имеет большое практическое значение, так как позволяет извлекать уран из нитратных

растворов с помощью тонкоэмульгированного раствора ТАА в уайт-спирите практически нацело при минимальном расходе ПАВ.

Эффективность извлечения урана(VI) данным методом из сульфатных и нитратных растворов при всех расходах реагента в присутствии 400 мг/дм³ K₃PO₄ выше, чем в присутствии такого же количества Al(NO₃)₃. Это связано с формами нахождения урана в сульфатных и нитратных растворах с pH 6 и, следовательно, с механизмом процесса. В данных случаях уран извлекается преимущественно по механизму (3) в виде гидроксокомплексов [UO₂OH]⁺, а гидроксокомплексы алюминия оказывают им конкурирующее действие.

Время ($t_{\min}$), необходимое для достижения максимально возможных при данных условиях опыта степеней извлечения урана ($\alpha_{\max}$) из нитратных растворов в присутствии электролитов, составляет 300 с, из сульфатных растворов — 900 с, а из карбонатных — 600 или 1200 с в зависимости от добавленного электролита (табл. 4).

Таблица 4

Кинетические характеристики процесса флотокстракционного извлечения урана(VI) в отсутствие и присутствии добавок электролитов (мольное соотношение компонентов ТАА: U = 1:1, pH 6)

Характеристика водной фазы		$t_{\min}$, с	$\alpha_{\max}$, %	$K \cdot 10^3$, с ⁻¹
Анион	Электролит ($C = 400$ мг/дм ³)			
NO ₃ ⁻	—	300	97	9,33
	Al(NO ₃) ₃	300	89	11,2
	K ₃ PO ₄	300	93	13,00
SO ₄ ²⁻	—	600	97	4,5
	Al(NO ₃) ₃	900	82	8,00
		600	83	10,0
CO ₃ ²⁻	—	600	62	3,0
	Al(NO ₃) ₃	1200	70	5,6
	K ₃ PO ₄	600	59	5,8

Кинетика процесса извлечения урана(VI) методом флотокстракции с помощью тонкоэмульгированных растворов ТАА в уайт-спирите из водных растворов в присутствии электролитов описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t,$$

где C и C_0 — концентрация (моль/дм³) урана в эмульсии (растворе) соответственно в начальный момент времени и в момент времени t ; K — константа скорости флотокстракционного процесса, с⁻¹.

Значения констант скорости, найденные путем графического решения данного уравнения, приведены в табл. 4. Из табл. 4 следует, что во всех случаях константа скорости процесса извлечения урана(VI) методом флотокстракции из различных сред в присутствии электролитов выше, чем

в их отсутствии. Кроме того, процесс флотации протекает быстрее, если раствор содержит добавку $400 \text{ мг/дм}^3 \text{ K}_3\text{PO}_4$, т. е. флотоагрегаты, образующиеся в системе в присутствии K_3PO_4 , несколько более активны, чем в присутствии $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В целом можно констатировать, что с кинетической точки зрения более целесообразно извлекать уран с помощью предлагаемого реагента из нитратных растворов в присутствии K_3PO_4 .

В заключение отметим, что флотоэкстракционный метод был испытан нами при извлечении соединений урана из модельных растворов, имитирующих шахтные карбонатные воды и содержащих [3], мг/дм^3 : $\text{U} — 7$, $\text{Cl}^- — 140$, $\text{NaHCO}_3 — 462$, $\text{Ca}^{2+} — 10$, $\text{Mg}^{2+} — 65$, $\text{SO}_4^{2-} — 40$, а также из модельных растворов, имитирующих технологические растворы, образующиеся при сернокислотном вскрытии «бедных» урановых руд и содержащих [3], г/дм^3 : $\text{U} — 0,1$, $\text{Ca}^{2+} — 0,5$, $\text{Mg}^{2+} — 0,5$, $\text{Fe} — 0,5$, $\text{Al} — 2$, $\text{SO}_4^{2-} — 15$. Флотационную обработку осуществляли на пневматической флотационной установке при pH 4 (карбонатные модельные растворы) и pH 6 (сульфатные модельные растворы), расходе собирателя 1 моль ТАА/моль урана (70 мг/дм^3), времени флотации 600 с. Испытания показали, что методом флотоэкстракции из карбонатных модельных растворов за одну операцию уран может быть извлечен практически нацело — на 99 %, что соответствует остаточной концентрации урана $0,07 \text{ мг/дм}^3$, а из сульфатных модельных растворов — за одну операцию на 48 %, а за две последовательные операции — на 98 %, что соответствует остаточной концентрации урана 2 мг/дм^3 .

Литература

1. Урановые шахты Кировоградщины: зона для избранных // Экономические известия. — 2007. — 12 дек. — Режим доступа : <http://kirovograd.rks.kr.ua/daily/kirovograd/2007/12/12/kirovograd-uran/-42k->
2. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / Скороваров Д. И., Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. [и др.] ; под ред. Д. И. Скороварова. — М. : Атомиздат, 1979. — 280 с.
3. Менчук В. В. Физико-химические закономерности флотационного выделения уран- и торийсодержащих анионов из разбавленных карбонатных и сернокислых растворов с помощью катионных поверхностно-активных веществ: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.11 / Василий Васильевич Менчук. — Одесса, 1983. — 161 с.
4. Нилова О. В. Фосфорсодержащие ПАВ как флотационные собиратели ионов урана, тория и лантана : дис. ... канд. хим. наук : 11.00.11 / Нилова Ольга Владимировна. — Одесса, 1993. — 164 с.
5. Перлова О. В. Флотоэкстракционное выделение урана(VI) с помощью тонкоэмульгированных растворов триалкиламина в уайт-спирите / О. В. Перлова, А. А. Ширыкалова // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30, № 3. — С. 385—400.
6. Громов В. В. Введение в химическую технологию урана. — М.: Атомиздат, 1978. — 336 с.
7. Мосинец В. Н. Безотходная технология добычи радиоактивных руд / Мосинец В. Н., Авдеев О. К., Мельниченко В. М. — М. : Энергоатомиздат, 1987. — 258 с.
8. Поверхностно-активные вещества: справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. — Л. : Химия, 1979. — 376 с.
9. Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник / Под ред. В. М. Школьников. — М. : Химия, 1978. — 472 с.
10. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справ. пособие. — Л. : Химия, 1986. — 208 с.

11. Итинская Н. И., Кузнецов Н. А. Топливо, масла и технические жидкости. — М. : Агропромиздат, 1989. — 304 с.
12. Марков В. К. Уран. Методы его определения / Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. — М. : Атомиздат, 1964. — 503 с.
13. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация : учебное пособие / Л. Д. Скрылев, В. Ф. Сазонова. — Киев : УМК ВО, 1982. — 215 с.
14. Справочник по геотехнологии урана / Под ред. Д. И. Скороварова. — М.: Энергоатомиздат, 1997. — 672 с.
15. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. — М. : Атомиздат, 1979. — 192 с.
16. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов / Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. — [5-е изд.]. — М. : Химия, 2008. — 480 с.
17. Perlova O. V. Mechanism and thermodynamic of ionic surfactants adsorption on some f-metals hydroxides / O. V. Perlova, V. F. Sazonova, A. A. Shirykalova // Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application : Ukrainian-Polish Symposium, September 15—18, 2003 : Program and Proceedings. — Lublin, Poland, 2003. — P. 176—178.

О. В. Перлова, А. О. Ширикалова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної й колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
Одеський національний медичний університет,
кафедра медичної хімії,
пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВИЛУЧЕНИЕ СПОЛУК УРАНА(VI) ІЗ РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ У ПРИСУТНОСТІ ДОБАВОК ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Резюме

Встановлено основні закономірності вилучення сполук урану(VI) методом флотоекстракції із сульфатних, нітратних і карбонатних розчинів у присутності добавок електролітів за допомогою тонкоемільгованого розчину триалкіламіну в уайт-спіриті. Показано, що в присутності електролітів ступінь вилучення сполук урану зменшується на 10—15 %, область оптимальних рН звужується та зміщується ближче до нейтральної, оптимальна витрата збирача суттєво зменшується, а константа швидкості зростає в 1,5—2 рази. Випробування з вилучення сполук урану з карбонатних і сульфатних модельних розчинів показали високу ефективність флотоекстракційного методу.

Ключові слова: уран, флотоекстракція, триалкіламін, уайт-спірит.

O. V. Perlova, A. A. Shirykalova

I. I. Mechnikov Odessa national university,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine
Odessa national Medical University,
Department of Medical Chemistry, Valihovskiy lane, 2,
Odessa, 65082, Ukraine

**URANIUM(VI) FLOTOEXTRACTION ISOLATION
FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS
WITH ELECTROLYTE ADDITIONS PRESENCE**

Summary

Purposefulness of the uranium(VI) flotoextraction isolation from their diluted nitrate, sulphate and carbonate solutions in the presence of electrolyte additions using the thin-emulsified solution of the trialkylamine in white spirit has been found. It has been shown that in the presence of electrolyte additions uranium compound isolation degree decreased by 10—15%, optimal pH range got narrow and displaced to neutral medium, the collector optimal consumption decreased considerably, rate constants increased into 1,5—2 times. High efficiency of the uranium(VI) flotoextraction isolation has been showed by tests carried out on carbonate and sulfate model solutions.

Key words: uranium, flotoextraction, trialkylamine, white spirit.

УДК 544.473-039.63-386:546.733:547.496.2:547.538

А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина, Г. Н. ХитричОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

НОВЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ТРЕТИЧНЫЕ ГИДРОПЕРОКСИДЫ — КОМПЛЕКС ХЛОРИДА МЕДИ(II) С ПИПЕРИДИН-1-ИЛ ПИПЕРИДИН-1-КАРБОДИТИОАТОМ

Изучена кинетика полимеризации стирола в массе, инициированная третичными гидропероксидами бутила и кумила, комплексом хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом и системами на их основе в температурном диапазоне 293—363 К. Определены кинетические параметры полимеризационного процесса. Установлено, что применение двухкомпонентных систем третичные гидропероксиды — комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом для полимеризации стирола сопровождается существенным снижением энергии активации инициирования.

Ключевые слова: комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом, гидропероксиды кумола и третичного бутила, стирол.

В настоящее время комплексные соединения переходных металлов, растворимые в органических средах, нашли применение в качестве катализаторов химических реакций в гомогенных условиях. Повышенный интерес к этой быстроразвивающейся и перспективной области химии обусловлен тем, что гомогенные каталитические процессы в их присутствии протекают в гораздо более мягких условиях, чем гетерогенные, а в ряде случаев селективно и избирательно. Ранее [1] нами было показано, что координационные соединения, в частности, замещенные N,N-диэтилдитиокарбаматы и β-дикетонаты Zr-металлов являются катализаторами разложения третичных гидропероксидов с образованием свободных радикалов в полимеризующихся системах в области умеренно низких температур. Анализ полученных при этом экспериментальных данных показал, что полимеризацию виниловых мономеров в присутствии третичных гидропероксидов с участием комплексов Zr-металлов при мольном соотношении 100:1 можно реализовать в контролируемом режиме [2].

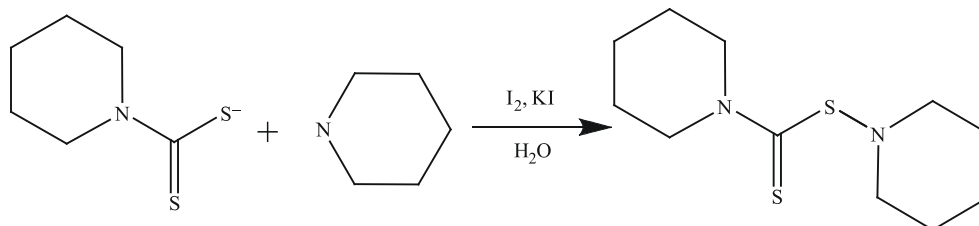
Задача настоящей работы состояла в изучении кинетики полимеризации стирола в массе, инициированной системами на основе третичных гидропероксидов и комплекса хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом в температурном диапазоне 293—363 К.

Объекты и методы исследования

В работе использовали CuCl_2 , полученный обезвоживанием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по методике [3], KI квалификации «ч. д. а.», а также I_2 , пиперидин, сероуглерод, гидроксид натрия квалификации «ч.». Пиперидин и сероуглерод

очищали перегонкой, ацетон и диэтиловый эфир — стандартно [4]. Пиперидин-1-карбодитиоат натрия получали взаимодействием эквимольных количеств пиперидина, CS_2 и NaOH в охлажденном до $-5 \div 0^\circ\text{C}$ водном растворе [5].

Синтез и идентификацию пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоата (L) осуществляли реакцией окислительной конденсации пиперидин-1-карбодитиоата натрия и пиперидина по методикам [6, 7] согласно схеме:



Комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом (I) синтезировали при комнатной температуре взаимодействием насыщенных растворов безводного CuCl_2 в ацетоне и L в диэтиловом эфире. Образующийся осадок коричневого цвета промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

Элементный анализ осадка на содержание углерода, азота и водорода выполняли на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе. Содержание хлора и серы определяли по Шенигеру [8], меди(II) — комплексометрически [9]. Выход — 7 %. Найдено, %: C, 27,85; H, 4,11; Cl, 21,93; Cu, 24,93; N, 4,93; S, 12,64. Результатам проведенного анализа соответствует брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_2\text{S}_2$ ($M = 476,86$ г/моль). Соединение I хорошо растворимо в ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, метаноле, стироле, хлороформе, ацетоне, хуже — в изопропанолe.

Масс-спектр I регистрировали на приборе МИ 1201 в режиме бомбардировки ускоренными атомами при использовании раствора соединения в глицериновой матрице. Магнитную восприимчивость I измеряли методом Гуи. Калибровку проводили по $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Диамагнитные поправки введены по инкрементам, взятым из [10]. Термическую устойчивость I изучали в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 D системы Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале $20-1000^\circ\text{C}$ (скорость нагревания — 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/5 максимальной, эталон — Al_2O_3).

Этилбензол и бензол очищали согласно [4]. В качестве мономера применяли стирол. Очистку технического стирола проводили согласно методике [11]. Высушенный над хлористым кальцием стирол подвергали вакуумной перегонке с применением ректификационной колонки в атмосфере азота при 10—15 мм рт. ст. и температуре 313—318 К. Как инициаторы использовали третичные гидропероксиды кумола /ГПК/ и третичного бутила /ГПТБ/, которые очищали согласно [12]. Константы стирола ($n_D^{20} = 1,5465$; $d_4^{20} = 0,9062$ г/см³), гидропероксида кумола ($n_D^{20} = 1,5463$, $d_4^{20} = 0,9061$ г/см³) и гидропероксида третичного бутила ($n_D^{20} = 1,4013$) соответствовали литературным данным [13].

Кинетические опыты по каталитическому разложению гидропероксида кумола проводили в модельном растворителе (этилбензоле) в реакторе барботажного типа при температуре 353 К. Расход гидропероксида контролировали методом йодометрии, как описано в [14].

Кинетику полимеризации стирола в массе, инициированной ГПК и ГПТБ в присутствии комплекса I, изучали методом дилатометрии. Конверсию превращения мономера в полимер рассчитывали по формуле:

$$S = \Delta V \cdot 100 / g(1/d_m - 1/d_p),$$

где S — конверсия мономера, %; ΔV — изменение объема в полимеризационной среде, см^3 ; g — масса мономера, г; d_m , d_p — плотность мономера и полимера соответственно при данной температуре полимеризации, г/см^3 .

По значениям конверсии во времени строили кинетические кривые $S = f(t)$ и по тангенсу угла их наклона рассчитывали стартовую скорость полимеризации при соответствующих условиях.

Молекулярные массы полимеров определяли с помощью экспресс-метода — вискозиметрии. Вязкость бензольных растворов полимеров измеряли вискозиметром Оствальда с внутренним разбавлением. Молекулярные массы полимеров рассчитывали по уравнению Марка—Хаувинка—Штаудингера: $[\eta] = k \cdot M^\alpha$, где η — характеристическая вязкость, k и α — константы, равные $1,23 \cdot 10^{-4}$ и $0,66$ соответственно для системы полистирол—бензол при $T = 398 \text{ К}$.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа I было найдено молярное соотношение составляющих атомов $\text{Cu:N:Cl:S} = 1:1:1,5:1$. Это позволило предположить, что I является димером. Наблюдаемые в масс-спектре I пики осколочных ионов, образовавшихся в результате разрыва хлоридных мостиковых связей, свидетельствует в пользу этого предположения. Димерное строение I подтверждается также данными магнетохимии: величина эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф.}}$) составляет $1,14 \mu_B$, что значительно ниже, чем «чистоспиновое» значение ($1,73 \mu_B$) для ионов меди (II).

Поскольку изучение эффективности новой иницирующей системы на основе третичных гидропероксидов и синтезированного комплекса для полимеризации виниловых мономеров проводилось в области умеренно низких температур ($323\text{—}363 \text{ К}$), при которых ГПК и ГПТБ заметно не разлагаются, то представлялось актуальным изучение термической устойчивости I.

Термогравиметрическое исследование I (табл. 1) показало, что его термоллиз протекает в несколько стадий и имеет сложный механизм (конечный продукт — CuO).

По полученным данным можно сделать вывод об устойчивости синтезированного комплекса в рассматриваемом температурном интервале проведения процесса полимеризации.

Изучению кинетики полимеризации стирола, инициируемой третичными гидропероксидами, в присутствии комплекса I предшествовали опыты, целью которых было выяснить, оказывает ли последний на примере ГПК влияние на процесс разложения инициатора. Установлено, что в модельной системе (этилбензоле) в присутствии незначительных количеств I ($3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) происходит разложение ГПК в области температур, при которых он практически устойчив. На рисунке представлена кинетическая кривая брутто-расходования ГПК в присутствии I при температуре 353 К . Она состоит из двух участков: на первом — глубина разложения ГПК составляет 25 % от исходной концентрации инициатора ~ 90 мин, а на втором — 20 % за ~ 120 минут. Число каталитических циклов, соот-

Результаты термического анализа I

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	$t_{\text{макс.}}$ по ДТА, °С	Суммарная потеря массы по ТГ, %
I	80—230	210 (↑)	18
	280—430	410 (↓)	48
	460—650	470 (↓), 620 (↑)	56
	700—890	780 (↓), 880 (↓)	80

ветствующих этим участкам (рис. 1, кривая 1), равно: на первом участке — 36, на втором — 15. По наклонам кривой расходования ГПК на этих участках в координатах $\lg[\text{ГПК}] - \tau$ (рис. 1, кривая 2) рассчитаны величины псевдомономолекулярных констант скоростей отдельных стадий распада ГПК: I уч. — $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, II уч. — $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Полученные данные свидетельствуют о снижении каталитической активности комплекса I в ходе разложения ГПК, по-видимому, вследствие химической реакции между ними. Введение (рис. 1, ↓) дополнительного количества I сопровождается ускорением процесса разложения инициатора.

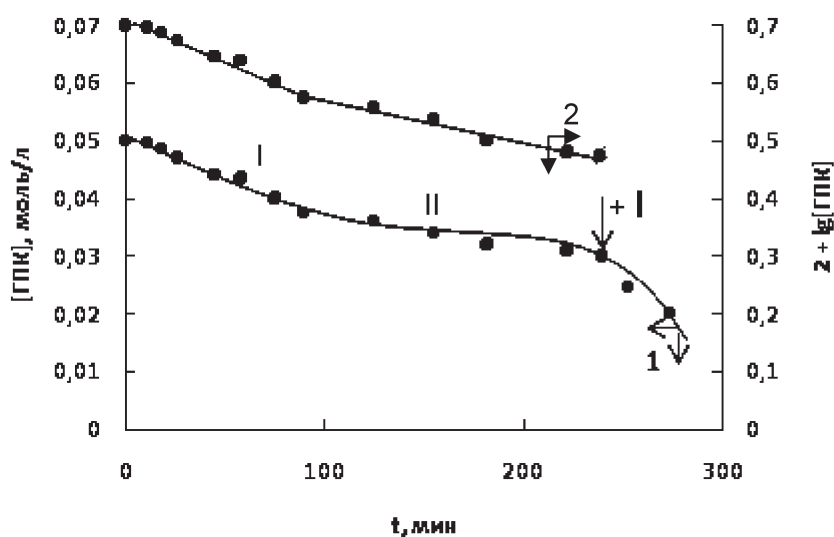


Рис 1. Кинетическая кривая разложения ГПК (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2), катализированного I; $T = 353 \text{ K}$, $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{I}] = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. I уч. — $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $\nu_1 = 120$; II уч. — $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $\nu_2 = 40$

Следующие опыты были связаны с использованием третичных гидропероксидов в присутствии комплекса I непосредственно в условиях полимеризующегося стирола.

Методом дилатометрии изучена кинетика полимеризации стирола в массе в присутствии систем ГПК — I и ГПТБ — I в температурном

диапазоне 323—363 К. Опыты проводились при одинаковых условиях: концентрация третичных гидропероксидов составляла $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, I — $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для сравнительной оценки иницирующей активности в аналогичных условиях изучена кинетика полимеризации стирола в присутствии индивидуальных компонентов ГПК, ГПТБ, I и систем: третичные гидропероксиды — комплекс хлорида меди(II) с пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоатом. Опыты проводили до 10 % конверсии превращения мономера в полимер.

В качестве примера на рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной ГПК, I и системой ГПК — I при $T = 353$ К. Из рис. 2 следует, что I является эффективным катализатором разложения ГПК и реализует процесс полимеризации со скоростью в 6 раз выше, чем при применении индивидуального ГПК. Обнаружено также, что I с предельной растворимостью $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л является еще и инициатором полимеризации стирола, обеспечивая протекание процесса примерно с такой же скоростью, как и в присутствии ГПК ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Общеизвестно, что инициирование является наиболее энергоемкой, а следовательно, лимитирующей стадией сложного полимеризационного процесса. Представляло практический интерес изучить иницирующую активность систем третичные гидропероксиды — комплекс I и их отдельных компонентов, включая лиганд L, при полимеризации стирола в зависимости от температуры. Наряду с величиной скорости процесса, рассчитанной из кинетических кривых $S = f(t)$, были измерены молекулярные массы полимеров, выделенных при одинаковой конверсии ($S = 10$ %).

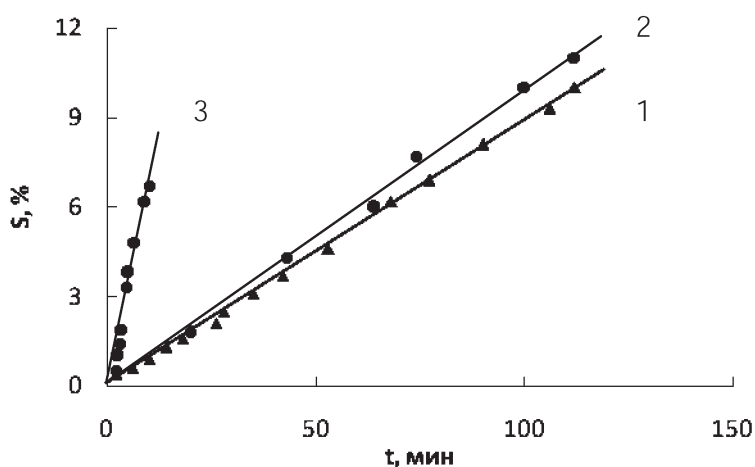


Рис 2. Кинетические кривые полимеризации $S = f(t)$, инициированной: 1 — I, $V_{\text{пол}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с; 2 — ГПК, $V_{\text{пол}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с; 3 — ГПК — I, $V_{\text{пол}} = 8,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. $T = 353$ К, $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[I] = 3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Совокупность полученных экспериментальных данных сведена в табл. 2.

Для сравнительной оценки в табл. 2 включены данные по скорости термополимеризации.

Анализ результатов позволяет сделать определенные выводы, исходя из температурной зависимости скорости полимеризации стирола, инициируемой ГПК — I, ГПТБ — I и отдельными компонентами этих систем.

Таблица 2

Результаты изучения иницирующей активности систем ГПК — I, ГПТБ — I и их компонентов в процессе полимеризации стирола в зависимости от температуры $[ГПК] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[ГПТБ] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[I] = 3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[L] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

T, К	Термополи- меризация	I			ГПК — L	ГПК — I		ГПТБ	ГПТБ — I
		$V_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с	M 10^{-3}	$V_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с	M 10^{-3}	$V_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с
293	—	не реал-ся	—	—	—	0,2	—	—	—
303	—	не реал-ся	—	—	—	0,6	40	—	0,1
313	—	не реал-ся	—	—	—	1,2	70	—	0,6
323	—	не реал-ся	—	—	—	3,2	110	—	1,6
333	0,01	—	—	0,35	0,38	4,7	120	0,3	2,1
343	0,06	0,6	840	0,7	—	6,6	145	0,7	3,5
353	0,15	1,2	795	1,4	1,6	8,7	—	1,4	6,8
363	0,30	2,3	630	3,0	3,4	14,0	175	3,0	9,5
$E_{акт. пол.}$ кДж/моль	105	61		85		45		70	65
$E_{акт. иниц.}$ кДж/моль	162	73		110		55		85	80

Прежде всего, весьма неожиданным фактом оказалась способность систем ГПК — I и ГПТБ — I инициировать полимеризацию стирола в области температур 293—363 К, при которых индивидуальные инициаторы практически не подвергаются разложению. В области 333—363 К эти системы обеспечивают протекание полимеризации стирола со скоростью, значительно превышающей скорость как термо-, так и полимеризации стирола, инициируемой ГПК и ГПТБ.

Данные опытов в присутствии I (табл. 2) свидетельствуют о том, что он способен инициировать полимеризацию стирола, начиная с температуры 343 К. Его иницирующая активность при концентрации $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л примерно такая же, как и у ГПК и ГПТБ при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Влияние лиганда на разложение ГПК весьма незначительно, и в пределах ошибки опыта им можно пренебречь.

Значения молекулярных масс полимеров, выделенных при одинаковой конверсии 10 %, для системы ГПК — I увеличиваются с повышением температуры. Этот необычный и интересный факт находится в противоречии с выводами теории радикальной полимеризации [15]. Для нескольких образцов полимеров по данным анализа гель-проникающей хроматографии (хроматограф GPCV 2000 фирмы «Waters») были рассчитаны значения полидисперсности (M_w/M_n). Показано, что в зависимости от температуры при прочих равных условиях полимеризации образуются продукты с различной

полидисперсностью: при $T = 323 \text{ К}$ $M_w/M_n = 1,5$, при $T = 343 \text{ К}$ $M_w/M_n = 2,8$, при $T = 363 \text{ К}$ $M_w/M_n = 3,4$.

Небольшие значения $E_{\text{ак. иниц.}}$ для систем ГПК — I, ГПТБ — I, рассчитанные исходя из температурной зависимости скорости полимеризации, по сравнению с $E_{\text{акт. иниц}}$ при термо- и полимеризации стирола в присутствии ГПК и ГПТБ свидетельствуют о возможности осуществления полимеризации стирола по энергосберегающей технологии в области низких температур.

Выводы

1. Впервые реакцией безводного хлорида меди(II) и пиперидин-1-ил пиперидин-1-карбодитиоата в ацетоно-эфирной среде получен комплекс I с брутто-формулой $C_{11}H_{19}C_{13}Cu_2N_2S_2$. Методами масс-спектрометрии, магнетохимии и термогравиметрии получена физико-химическая характеристика I.

2. Изучена кинетика разложения гидропероксида кумола в этилбензоле (как модельном растворителе) в присутствии комплекса I при 353 К. Установлено, что I является катализатором разложения ГПК, рассчитаны константы и число каталитических циклов на различных стадиях процесса.

3. Доказано, что системы ГПК — I, ГПТБ — I способны, по сравнению с термоустойчивыми третичными гидропероксидами, стимулировать полимеризацию стирола в температурном диапазоне 293—323 К. С повышением температуры их иницирующая активность растет.

4. Исходя из аррениусовской зависимости $\lg[V_p] = f(1/T)$, рассчитана энергия активации иницирования в температурном диапазоне 293—363 К. Показано, что ее значение уменьшается в ряду: термополимеризация — 160 кДж/моль, ГПК — 110 кДж/моль, ГПТБ — 85 кДж/моль, ГПК — I — 55 кДж/моль, ГПТБ — I — 80 кДж/моль.

5. Методом гель-проникающей хроматографии и вискозиметрии измерены молекулярные массы полимеров, образующихся при иницировании полимеризации стирола системой ГПК — I, в зависимости от температуры. Обнаружено увеличение молекулярных масс полимеров с повышением температуры, что находится в противоречии с теорией радикальной полимеризации.

6. Изучена иницирующая активность I в процессе полимеризации стирола в температурном интервале 293—363 К. Показано, что I способен стимулировать полимеризацию стирола начиная с 343 К. Для полимеризации стирола в присутствии комплекса в диапазоне 343—363 К энергия активации иницирования составляет 73 кДж/моль.

7. Применение I, как инициатора, позволяет получить полимеры с более высокими молекулярными массами, нежели при использовании систем ГПК — I, ГПТБ — I.

Литература

1. Грекова А. В., Иванченко П. А., Сейфуллина И. Й., Эпимахов Ю. К. Иницирующая активность систем третичные гидропероксиды — N,N-диэтилдитиокарбаматы 3d-металлов в реакциях полимеризации виниловых мономеров // Тез. докл. IV Международной конференции «Современные проблемы физической химии». — Донецк, 2009. — С. 87.
2. Грекова А. В., Иванченко П. А., Сейфуллина И. Й., Хитрич Н. В. Влияние N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов на иницирование полимеризации сти-

рола третичными гидропероксидами // Тез. докл. XII Укр. конф. по химии высокомолекулярных соединений «ВМС-2010». — К., 2010. — С. 13.

3. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. Т. 5: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 360 с.

4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. литер., 1958. — 519 с.

5. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.

6. Smith G. E. P., Alliger G., Carr E. L., Young K. C. Thiocarbamylsulfenamides // J. Org. Chem. — 1949. — V. 14, No. 6. — P. 935—945.

7. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Хитрич Н. В. Синтез, строение и свойства N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметилсульфенамидов // Вісник Одеського національного університету. — 2007. — Т. 12, № 1. Хімія. — С. 78—84.

8. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. — М.: Химия, 1975. — 224 с.

9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.

10. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. — М.: Наука, 1980. — 302 с.

11. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. — К.: Вища школа, 1987. — 160 с.

12. Вацулик П. Химия мономеров. — М.: ИЛ, 1960. — Т. 1. — С. 435.

13. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. — М.: Химия, 1972. — 444 с.

14. Иванченко П. А., Хитрич Н. В., Эпимахов Ю. К., Сейфуллина И. И. Каталитическое влияние трис(N,N-диметилдитиокарбаматов) кобальта(III) на радикалообразование гидропероксида кумола в модельных системах при полимеризации стирола // Вестник Одесского национального университета. — 2005. — Т. 10, № 1. — С. 5-12.

15. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1966. — 300 с.

А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Г. М. Хитрич

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

НОВІ ІНІЦІЮЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ ТРЕТИННІ ГІДРОПЕРОКСИДИ — КОМПЛЕКС ХЛОРИДУ МІДІ(II) З ПІПЕРИДИН-1-ІЛ ПІПЕРИДИН-1-КАРБОДІТІОАТОМ

Резюме

Вивчена кінетика полімеризації стиролу в масі, ініційована третинними гідропероксидами бутилу та кумілу, комплексом хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом та системами на їх основі в температурному діапазоні 293—363 К. Визначені кінетичні параметри полімеризаційного процесу. Встановлено, що застосування двокомпонентних систем третинні гідропероксиди — комплекс хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом для полімеризації стиролу супроводжується суттєвим зниженням енергії активації ініціювання.

Ключові слова: комплекс хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом, гідропероксиди кумолу та третинного бутилу, стирол.

A. V. Grekova, P. A. Ivanchenko, I. I. Seifullina, G. N. Khitrich

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**NEW INITIATOR SYSTEMS FOR POLYMERIZATION
OF VINYL MONOMERS TERTIARY HYDROPEROXIDES —
COMPLEX OF COPPER(II) CHLORIDE
WITH PIPERIDIN-1-YL PIPERIDINE-1-CARBODITHIOATE**

Summary

Kinetics of polymerization of styrene in-bulk initiated by tertiary hydroperoxides of butyl and cumene, by the complex of copper(II) chloride with piperidin-1-yl piperidine-1-carbodithioate and systems on their basis in a temperature range 293—363 K is studied. The kinetic parameters of polymerization process are determined. It is set that application of the double-base systems tertiary hydroperoxides — complex of copper(II) chloride with piperidin-1-yl piperidine-1-carbodithioate for polymerization of styrene is accompanied by the substantial decline of energy of activation of initiating.

Key words: complex of copper(II) chloride with piperidin-1-yl piperidine-1-carbodithioate, hydroperoxides of cumene and tertiary butyl, styrene.

УДК 615.015.154

Ю. А. Бойко¹, И. А. Кравченко^{1, 2}, Н. С. Новикова²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра фармацевтической химии,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65026, Украина² Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
ул. Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65126, Украина

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЭФИРОВ ХОЛЕСТЕРИНА НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА РОГОВОГО СЛОЯ КОЖИ *IN VITRO*

Были исследованы механизмы влияния жидкокристаллических систем эфиров холестерина на проницаемость кожи, обусловленную ее неполярными компонентами. Показано влияние жидкокристаллических систем, включенных в состав ТТС, на проницаемость кожи для феназепама. Конформационные изменения липидов рогового слоя, вызванные жидкокристаллическими системами, были исследованы с помощью инфракрасной спектроскопии. Нашими исследованиями показано, что жидкокристаллические системы эфиров холестерина могут быть эффективными усилителями чрезкожной проницаемости.

Ключевые слова: роговой слой, эфиры холестерина, проницаемость.

Введение

Изучение путей введения лекарственных веществ (ЛВ) — одно из приоритетных направлений современной фармакологии. Одним из сравнительно новых и перспективных путей введения является трансдермальный [1, 2]. Особого интереса заслуживают химические соединения, способные изменять свойства кожного барьера, увеличивая его проницаемость для ЛВ.

В качестве усилителей могут выступать многие классы химических веществ — насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты [3, 4], терпены [5, 6, 7], спирты [8, 9] и др.

Кроме вышеназванных соединений в качестве потенциальных усилителей чрезкожной проницаемости могут выступать холестерин и его эфиры. Являясь естественными компонентами всех клеточных мембран [10], в том числе и клеток эпидермиса [11], холестерин и его эфиры оказывают воздействие не только на физиологические процессы, протекающие в коже [12, 13, 14], но и непосредственно влияют на жидкокристаллическую структуру липидных мембран и межклеточного матрикса [12, 15]. Способность холестерина и его эфиров образовывать разнообразные жидкокристаллические системы (ЖС) дает возможность получить жидкие кристаллы с заданной температурой фазового перехода [16, 17, 18]. В свою очередь, это открывает широкие перспективы по созданию систем, близких по своим особенностям к жидкокристаллическим эпидермальным структурам и способных эффективно влиять на них при температуре человеческого тела.

Нами были исследованы влияние ЖС эфиров холестерина на проницаемость рогового слоя для феназепама, а также их влияние на его молекулярную структуру.

Материалы и методы

В качестве активного соединения применяли 7-бром-5-2'-(хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-он (феназепам), меченный ^{14}C во втором положении.

Были изготовлены ЖС эфиров холестерина и жирных кислот следующего состава: система 1 — холестерил пеларгонат (45 %), холестерил валерат (25 %), холестерил сукцинат (30 %); система 2 — холестерил пеларгонат (50 %), холестерил валерат (25 %), холестерил адипинат (25 %); система 3 — холестерил пеларгонат (52,9 %), холестерил валерат (21,4 %), холестерил сукцинат (25,7 %); система 4 — холестерил пеларгонат (85 %), холестерил пропионат (15 %).

Для исследования проницаемости использовались роговой слой эпидермиса молодых крыс-самцов. Отделение рогового слоя эпидермиса проводилось посредством выдерживания кожи в 1,5 % р-ре трипсина (250 Е/мг) в течение 24 ч при температуре 4 °С и последующем термостатировании при 37 °С в течение 3 ч, далее роговой слой отделяли от подлежащих слоев механически, промывали и высушивали на воздухе.

Использовали ТТС следующего состава: вода, поливиниловый спирт, глицерин, полиэтиленоксид 400 и пропиленгликоль в соотношении 4:2:1:1:2. Количество вводимого в состав феназепама составляло 1,7 мг на 1 г ТТС, количество вводимого усилителя — 10 % от массы ТТС.

Полученный эпидермис закреплялся в трансдермальных ячейках Франса, после чего на него наносили ТТС и выдерживали в течение 1, 2, 3, 6, 18, 24 ч. Количество проникшего вещества определяли методом жидкостной сцинтилляционной фотометрии.

Снятие ИК-спектров образцов эпидермиса проводилось в 2 этапа. Первый этап включал снятие спектров необработанных образцов. На втором этапе на образцы эпидермиса наносили ТТС, содержащую один из усилителей проницаемости, после чего выдерживали сутки при 37 °С, удаляли ТТС и проводили повторное снятие спектров. Спектры снимались на ИК-спектрометре «FTIR-8400S» фирмы «Shimadzu», диапазон измерений от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} .

Липиды рогового слоя кожи получали из предварительно отпрепарированного рогового слоя кожи по классической методике Блая—Дейра [19]. Роговой слой заливали системой хлороформ—метанол—вода (1:2:0,8). После экстракт разбавляли одним объемом воды и хлороформа. Из образовавшейся двухфазной системы отделяли нижний хлороформный слой, упаривали на ротаторном испарителе, остаток растворяли в обезвоженном четыреххлористом углероде.

К раствору липидов в четыреххлористом углероде добавляли одну из ЖК систем в количестве 10 % по отношению к массе липидов. Полученную смесь наносили на подложку из KBr. Спектры снимались на ИК-спектрометре «FTIR-8400S» фирмы «Shimadzu», диапазон измерений от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} .

Результаты и обсуждение

Кожа является основным барьером, отделяющим внутреннюю среду организма от внешних воздействий, и имеет сложное многослойное строение [20]. Самым верхним слоем кожи является роговой слой, состоящий из липидного матрикса, кератиновых волокон и ороговевших чешуек-кера-

тиноцитов. Создание условий для проникновения ЛВ через данный слой является основной задачей усилителей трансдермальной проницаемости. ЖС эфиров холестерина оказывают целый ряд эффектов на роговой слой и эпидермис в целом. Обладая жидкокристаллической структурой и температурой фазового перехода, близкой к температуре человеческого тела, ЖС взаимодействуют с липидным матриксом рогового слоя, увеличивая его текучесть, уменьшая температуру фазового перехода, повышая разупорядоченность липидных структур. Такой эффект связан с особым положением эфиров холестерина в липидном бислое. Молекулы эфиров холестерина и жирных кислот располагаются в мембранных карманах, образованных ацильными остатками церамидов. Так как у данных соединений нет ярко выраженных полярных групп, способных взаимодействовать с заряженными головками церамидов и молекулами воды, положение молекул холестериновых эфиров нестабильно, а сами молекулы обладают высокой подвижностью и могут быстро проникать в глубь липидного слоя [21]. Благодаря этим особенностям ЖС эфиров холестерина могут оказывать влияние на структуру липидного матрикса, вызывая переход из менее подвижной гелевой в более подвижную ламеллярную фазу. Второй важной особенностью ЖС эфиров холестерина являются свойства, обусловленные температурой фазового перехода, близкой к температуре тела. Широко известен факт резкого увеличения проницаемости липидных мембран в момент фазового перехода из одного структурного состояния в другое. При включении ЖС эфиров холестерина в состав липидного матрикса рогового слоя при температуре $\sim 37^\circ\text{C}$ возможны локальные фазовые переходы, ведущие к резкому повышению уровня проницаемости.

Изучение влияния ЖС эфиров холестерина на проницаемость рогового слоя было проведено при помощи трансдермальных ячеек Франса (Franse cell) и меченого по ^{14}C феназепама (рис. 1). Было показано, что количество проникшего вещества по сравнению с ТТС, не содержащей ЖС, в качестве усилителя проницаемости возрастало в 3,2—15,5 раза. Отмечено, что на протяжении первого часа количество проникшего феназепама было приблизительно одинаково для всех образцов. Но уже при двухчасовой экспозиции количество проникшего феназепама из ТТС, содержащих ЖС, резко выросло (в 2—8 раз) по сравнению с чистой ТТС, что говорит о распределении ЖС по всему объему рогового слоя и активному взаимодействию с его структурами. Для этого временного промежутка было также отмечено наибольшая скорость проникновения — $4,5 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{ч}$ для ТТС, содержащей ЖС2. После 6 часов скорость проникновения прогрессивно уменьшалась для всех ЖС, кроме ЖС3. Для ЖС3 скорость оставалась постоянной вплоть до 24 ч экспозиции и составляла $\sim 2,5 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{ч}$. Таким образом при использовании систем 1, 2 и 4 наблюдалось восстановление барьерных свойств рогового слоя после шестичасовой экспозиции, что говорит об образовании стабильной липидной фазы с низким уровнем проницаемости. Подобные особенности можно объяснить различиями в температурах фазового перехода у рассматриваемых ЖС.

Одним из проявлений влияния ЖС эфиров холестерина на структуру липидного матрикса является увеличение его текучести, что связано с разупорядоченностью липидных слоев, а также увеличение подвижности ацильных остатков церамидов. Данное явление хорошо демонстрируют характерные изменения ИК-спектров липидных систем, подвергшихся обработке различными усилителями трансдермальной проницаемости [22, 23, 24]. Нами были получены ИК-спектры образцов рогового слоя до и по-

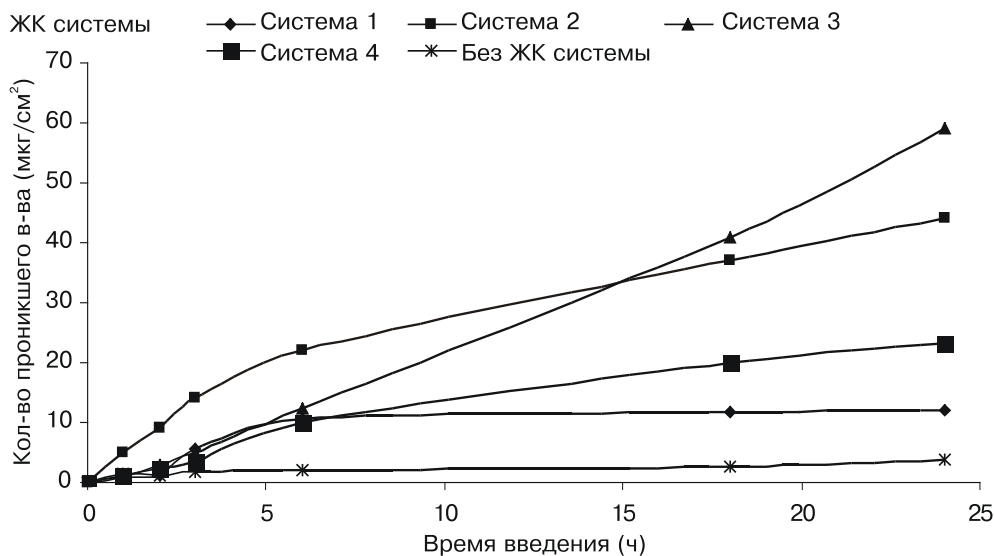


Рис. 1. Количество проникшего из ТТС феназепама при использовании разных ЖК эфиров холестерина

сле обработки ТТС, содержащими ЖК эфиров холестерина. Наиболее интересными являются полосы поглощения алифатических цепей липидов (~ 2920 и 2850 см^{-1}) [25]. Кроме полос поглощения алифатических цепей информативной является область поглощения $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, характерная для молекул воды [26]. После обработки образца рогового слоя ТТС, содержащей систему 1, наблюдалось смещение пиков 2848 и 2916 см^{-1} в сторону больших волновых чисел (2850 и 2920 см^{-1}), а также возрастала площадь под пиками в 1,1 и 2,43 раза соответственно, по сравнению с необработанным образцом. Произошло смещение полосы поглощения 3284 см^{-1} до 3288 см^{-1} , площадь под пиком увеличилась 2,4 раза. Подобные изменения в полосах поглощения 2850 и 2920 см^{-1} говорят об увеличении подвижности алифатических цепей липидов, уменьшении межмолекулярного взаимодействия между ними, а изменения в полосе 3284 см^{-1} означают повышение гидратации рогового слоя и уменьшение жесткости водородных связей. Для системы 2 наблюдались аналогичные смещения для полосы 2848 до 2852 и 2918 до 2923 см^{-1} . Площадь под пиком для полосы 2848 не увеличилась, для полосы 2918 увеличилась в 2 раза. Изменений в полосе поглощения 3284 см^{-1} не наблюдалось. После обработки образца ТТС, содержащей систему 3, наблюдалось заметное сглаживание как области поглощения алифатических углерод-водородных связей, так и области поглощения молекул воды. Для области поглощения водородных связей наблюдалось заметное увеличение площади под пиком. Для системы 4, как и в предыдущих случаях, наблюдался сдвиг в область больших волновых чисел (с 2848 до 2850 см^{-1} и с 2916 до 2918 см^{-1}). Площадь под пиком для полосы 2848 см^{-1} увеличилась крайне незначительно, а для полосы 2916 см^{-1} увеличилась в 2,2 раза. Для области поглощения молекул воды наблюдался сдвиг с 3284 до 3282 см^{-1} , площадь под пиком уменьшилась в 2,55 раза, что говорит об уменьшении гидратации и количества водородных связей, а также об усилении межмолекулярного

взаимодействия. Примеры спектров поглощения рогового слоя до и после обработки ЖС эфиров холестерина приведены на рис. 2. Данные по спектральным характеристикам образцов рогового слоя до и после обработки ТТС с ЖС эфиров холестерина приведены в табл. 1.

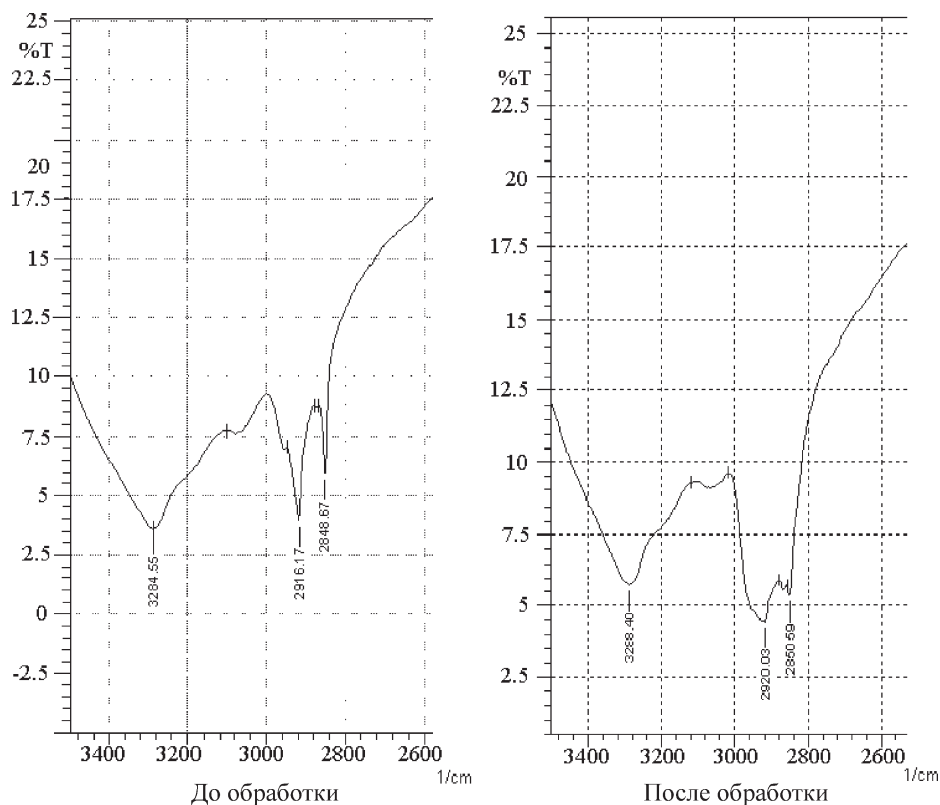


Рис. 2. Спектры поглощения образца рогового слоя до и после обработки ЖС эфиров холестерина 1

Сложный состав и большое разнообразие различных химических связей затрудняют анализ ИК-спектров нативного рогового слоя. Поэтому в настоящий момент широкое распространение получили модельные системы, включающие в себя основные липиды рогового слоя в том же соотношении [27, 28]. Нами была произведена экстракция липидов рогового слоя, после чего были изучены характеристики их ИК-спектров при добавлении различных ЖС эфиров холестерина. Полученные данные приведены на рис. 3.

Для системы 1 наблюдался сдвиг пика 2927 см^{-1} до 2931 см^{-1} , площадь под пиком увеличилась в 1,5 раза. Для полосы 2854 см^{-1} сдвига не наблюдалось, площадь под пиком уменьшилась в 2,8 раза. Таким образом, для данной системы наблюдаются противоположные эффекты, от преобладания одного из них будет зависеть увеличение или уменьшение подвижности углеводородных цепей керамидов. Для системы 2 наблюдалось появление дополнительного пика при 2869 см^{-1} , а также сдвиг пика

Таблиця 1

Тип связи	Система 1				Система 2				Система 3				Система 4			
	До		После		До		После		До		После		До		После	
	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком	$1/\lambda$, см^{-1}	S под пиком
-CH ₂ -	2848 2916	384 83	2850 2920	428 200	2848 2918 2954	452 87 59	2852 2923	443 172	2850 2918 2954	640 129 63	2852 2920	590 190	2848 2916	491 112	2850 2918	516 246
O-H	3284	227	3288	539	3278	589	3278	555	3276	330	3280	530	3284	732	3282	287

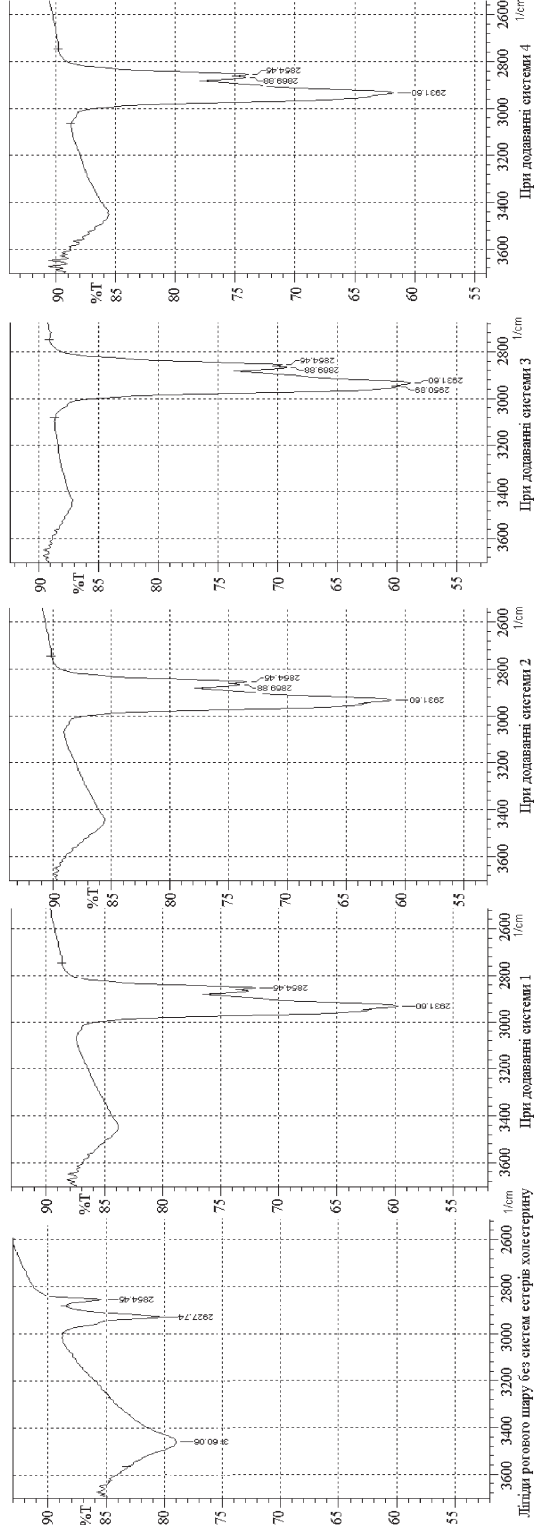


Рис. 3. Спектри поглощения образцов рогового слоя до и после обработки ЖС эфиров холестерина

2927 см^{-1} до 2931 см^{-1} . Наличие дополнительного пика при 2869 см^{-1} объясняет уменьшение площади под пиком 2854 см^{-1} для данной системы. Для системы 3 также наблюдалось появление дополнительного пика при 2869 см^{-1} , кроме этого было отмечено появление пика при 2950 см^{-1} и характерный при использовании ЖС эфиров холестерина сдвиг с 2927 до 2931 см^{-1} . Площадь под пиком для 2931 см^{-1} превышало таковую для чистых липидов в 3,5 раза. При использовании системы 4 наблюдались изменения, аналогичные системе 2, однако увеличение площади под пиком для 2931 см^{-1} было несколько большее (в 2,5 раза).

Заключение

Жидкокристаллические системы эфиров холестерина оказывают выраженное влияние на структуру и свойства липидных мембран, в том числе и липидного матрикса рогового слоя. Исходя из данных ИК-спектроскопии образцов рогового слоя можно сделать вывод о влиянии на упаковку церамидов в бислоях, а также на уровень гидратации и характер связывания молекул воды. Анализ ИК-спектров выделенной из рогового слоя липидной фазы показал, что при добавлении жидкокристаллических систем холестерина увеличивается подвижность алифатических цепей, происходит разупорядочивание ацильных остатков. Данные по проникновению феназепама в условиях *in vitro* свидетельствуют об увеличении проницаемости рогового слоя при включении жидкокристаллических систем холестерина в состав трансдермальных терапевтических систем. Исходя из полученных результатов, мы можем рекомендовать данные системы как эффективные усилители чрезкожной проницаемости.

Литература

1. Кравченко И. А. Трансдермальное введение лекарственных препаратов. — Одесса: Астропринт, 2001. — 168 с.
2. Кравченко И. А., Андронати А. С., Ларионов В. Б. Физико-химические основы усиления трансдермального введения лекарственных препаратов. — Одесса: Астропринт, 2002. — 224 с.
3. Kim M. J., Doh H. J., Choi M. K., Chung S. J., Shim C. K., Kim D. D., Kim J. S., Yong C. S., Choi H. G. Skin permeation enhancement of diclofenac by fatty acids // *Drug Deliv.* — 2008. — Vol. 15, № 6. — P. 373—9.
4. Puglia C., Bonina F. Effect of polyunsaturated fatty acids and some conventional penetration enhancers on transdermal delivery of atenolol. // *Drug Deliv.* — 2008. — Vol. 15, № 2. — P. 107—12.
5. Rizwan M., Aqil M., Ahad A., Sultana Y., Ali M. M. Transdermal delivery of valsartan: I. Effect of various terpenes // *Drug Dev Ind Pharm.* — 2008. — Vol. 34, № 6. — P. 618—26.
6. Jain R., Aqil M., Ahad A., Ali A., Khar R. K. Basil oil is a promising skin penetration enhancer for transdermal delivery of labetalol hydrochloride. // *Drug Dev Ind Pharm.* — 2008. — Vol. 34. — P. 384—9.
7. Zhao L., Fang L., Xu Y., Liu S., He Z., Zhao Y. Transdermal delivery of penetrants with differing lipophilicities using O-acylmenthol derivatives as penetration enhancers // *Eur J Pharm Biopharm.* — 2008. — Vol. 69, № 1. — P. 199—213.
8. Ahad A., Aqil M., Kohli K., Chaudhary H., Sultana Y., Mujeeb M., Talegaonkar S. Chemical penetration enhancers: a patent review // *Expert Opin Ther Pat.* — 2009. — Vol. 19, № 7. — P. 969—88.
9. Goates C. Y., Knutson K. Enhanced permeation of polar compounds through human epidermis. I. Permeability and membrane structural changes in the presence

of short chain alcohols // *Biochim Biophys Acta*. — 1994. — Vol. 1195, № 1. — P. 169—79.

10. Urata K., Takaishi N.. Cholesterol as synthetic building blocks for artificial lipids with characteristic physical, chemical and biological properties // *European Journal of Lipid Science and Technology*. — 2001. — Vol. 103, № 1. — P. 29—39.

11. Swartzendruber D. C., Wertz P. W., Kitko D. J., Madison K. C., Downing D. T. Molecular models of the intercellular lipid lamellae in mammalian stratum corneum // *Journal of Investigative Dermatology*. — 1989. — Vol. 92, № 2. — P. 251—257.

12. Белоусова Т. А., Горячкина М. В. Современные представления о структуре и функции кожного барьера и терапевтические возможности коррекции его нарушений // *Русский медицинский журнал*. — 2004. — Том 12, № 18. — С. 1082—1085.

13. Feingold Kenneth R. The role of epidermal lipids in cutaneous permeability barrier homeostasis // *J. Lipid Res*. — 2007. — Vol. 48. — P. 2531—2546.

14. Elias P. M., Williams M. L., Holleran W. M., Jiang Y. J., Schmuth M. Pathogenesis of permeability barrier abnormalities in the ichthyoses: inherited disorders of lipid metabolism // *J. of Lipid Res*. — Vol. 49. — P. 697—714.

15. Cladera J., O'Shea P., Hadgraft J., Valenta C.. Influence of molecular dipoles on human skin permeability: Use of 6-ketocholestanol to enhance the transdermal delivery of bacitracin // *J Pharm Sci*. — 2003. — Vol. 92, № 5. — P. 1018—27.

16. Crissey J. T., Ferguson J. L., Betenhausen J. M.. Cutaneous thermography with liquid crystals // *J. Invest. Dermatol*. — 1965. — Vol. 45. — P. 329—333.

17. Elser W., Ennulat R. D. Selective reflection of cholesteric liquid crystal, in Brown G. H. (Ed.), *Advanced in liquid crystals*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1976. — P. 73—172.

18. Gray G. W., Hannant M.. The crystalline state and the mesophases of cholesterol oleyl carbonate // *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. — 1979. — Vol. 53. — P. 263—270.

19. Blygh E. G., Dyer W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification // *Can. J. Biochem. Physiol*. — 1959. — Vol. 37, № 86. — P. 911—917.

20. Ахтямов С. Н., Бутов Ю. С. Практическая дерматокосметология // М.: Медицина, 2003. — 400 с.

21. Op den Kamp J. A. F. The asymmetric architecture of membranes, membrane structure. — Elsevier, N.-Y., 1981. — P. 271.

22. Vaddi H. K., Ho Paul Chi-Lui, Chan Yew Weng, Chan Sui Yung. Oxide terpenes as human skin penetration enhancers of haloperidol from ethanol and propylene glycol and their modes of action on stratum corneum // *Biol. Pharm. Bull*. — 2003. — Vol. 26, № 2. — P. 220—228.

23. Brancalion L., Bamberg M. P., Sakamaki T., Kollias N. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy as a possible method to investigate biophysical parameters of stratum corneum in vivo // *J. Inv. Dermat*. — 2001. — Vol. 3, № 3. — P. 380—386.

24. Gooris G. S., Bouwstra J. A. Infrared Spectroscopic Study of Stratum Corneum Model Membranes Prepared from Human Ceramides, Cholesterol, and Fatty Acids // *Biophys. J*. — 2007. — Vol. 92, № 8. — P. 2785—2795.

25. Krill S. L., Knutson K., Higuchi W. I. The stratum corneum lipid thermotropic phase behavior // *Biochim. Biophys. Acta*. — 1992. — Vol. 1112. — P. 281—286.

26. Marechal Y. Infrared spectra of a poorly known species: water // *J. Phys. Chem*. — 1993. — Vol. 97. — P. 2846—2850.

27. Gooris G. S., Bouwstra J. A. Infrared spectroscopic study of stratum corneum model membranes prepared from human ceramides, cholesterol, and fatty acids // *Biophys J*. — 2007. — Vol. 92, № 8. — P. 2785—2795.

28. Kessner D., Kiselev M., Dante S., Hauss T., Lersch P., Wartewig S., Neubert R. H. Arrangement of ceramides [EOS] in stratum corneum lipid model matrix: new aspects revealed by neutron diffraction studies // *Eur. Biophys. J*. — 2008. — Vol. 37, № 6. — P. 989—999.

Ю. О. Бойко¹, І. А. Кравченко^{1, 2}, Н. С. Новікова²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фармацевтичної хімії,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна

² Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65126, Україна

ВПЛИВ РІДКОКРИСТАЛИЧНИХ СИСТЕМ ЕФІРІВ ХОЛЕСТЕРИНУ НА ПРОНИКНІСТЬ ТА МОЛЕКУЛЯРНІ ВЛАСТИВОСТІ РОГОВОГО ШАРУ ШКІРИ *IN VITRO*

Резюме

Були досліджені механізми впливу рідкокристалічних систем ефірів холестерину на проникність шкіри. Показано вплив рідкокристалічних систем у складі трансдермальних терапевтичних систем (ТТС) на проникність шкіри для феназепаму. Конформаційні зміни ліпідів рогового шару, які виникають під впливом рідкокристалічних систем, були досліджені за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Нашими дослідженнями показано, що рідкокристалічні системи ефірів холестерину можуть бути ефективними підсилювачами кризьшкірної проникності.

Ключові слова: роговий шар, ефіри, холестерин, проникність.

Y. A. Boyko¹, I. A. Kravchenko^{1, 2}, N. S. Novikova²

¹ Odessa National University,
Department of Pharmaceutical Chemistry
65026, Ukraine, Odessa, 2, Dvoryanskaya str.

² AV Bogatsky Physics-Chemical Institute of NAS of Ukraine
65126, Ukraine, Odessa, 86 Lyustdorfskaya str.

INFLUENCE LIQUID CRYSTAL SYSTEMS OF CHOLESTEROL ESTERS ON PENETRATION AND MOLECULAR PROPERTIES STRATUM CORNEUM OF SCIN *IN VITRO*

Summary

The influence of liquid crystal system of cholesterol esters on non polar compound permeation in skin was investigated to further understand esters-enhanced permeation mechanism. Investigation studied the effect of liquid crystal system of cholesterol esters on the in vitro permeation of phenazepam from transdermal delivery system across skin. Changes in the amount and conformation of stratum corneum lipids were determined by Fourier transform infrared spectroscopy. Our findings demonstrate that liquid crystal systems of cholesterol esters can be effective enhancer transdermal delivery.

Key words: stratum corneum, cholesterol esters, penetration.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

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

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

1.3. Мови видання — українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника...» подається:

1. Текст статті з анотацією — 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них).

2. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку.

3. Експертний висновок.

4. Відомості про авторів.

5. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє — не менш 20 мм, праве — 10 мм), та один примірник «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ — 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 РУКОПISУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті — 8 сторінок, 4 рисунок, 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 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. Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписунокних підписів.

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



a



б

Рис. Підпис рисунку

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Андреянов А. Д.* Исследование комплексообразования ионов Si(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. — 1985. — Т. 55, № 11. — С. 25—59.
2. *Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 3. — С. 311—316.
3. *Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide* / E. A. Malinka, G. L. Kamalov, S. V. Vodzinskii, V. I. Melnik, Z. I. Zhilina // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. — 1995. — Vol. 90. — P. 153—158.

Збірки

1. *Чеботарев А. Н., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн.

конф. «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». — Одесса, 2001. — Т. 1. — С. 193—195.

2. Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Шкітін В. І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнар. участю. — К., 2001. — С. 91.

3. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition / T. L. Rakitskaya, A. Yu. Bandurko, A. A. Ennan, V. Ya. Paina // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. — Quebec (Canada), 2000. — P. 31.

Авторські свідоцтва СНД,
патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

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

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редакція має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з автором, а також не приймати рукописи, якщо вони не відповідають вимогам «Вісника ОНУ. Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

Odessa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

•

Том 15 • Випуск 12—13 • 2010

Хімія

Науковий журнал

*Українською, російською та англійською
мовами*

Зав. редакцією *Т. М. Забанова*
Дизайнер обкладинки *В. І. Костецький*
Технічний редактор *Д. М. Островеров*

Підписано до друку 22.12.2010. Формат 70×108/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Литературная». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 10,50.
Тираж 300 прим. Вид. № 210. Зам. № 61.

Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-14-25, (048) 7-855-855
www.astroprint.odessa.ua
www.fotoalbom-odessa.com
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 1373 від 28.05.2003 р.