

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

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

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

Том 19, випуск 2(50) 2014

Одеса
ОНУ
2014

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

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

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

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

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

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 9 від 27.05.2014 р.

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

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. А. Еннан, М. В. Опря ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОЇ СКЛАДОВОЇ ЗВАРЮВАЛЬНОГО АЕРОЗОЛЮ. 2. ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	6
В. Ф. Зінченко ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ, РОЗЧИННОСТІ І ЗДАТНОСТІ ДО ВЗАЄМОДІЇ ФТОРИДІВ ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ	12
А. А. Еннан, Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський, Н. М. Абрамова ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ, ІМПРЕГНОВАНИМИ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ. 1. ПРО ГІДРОФІЛЬНІСТЬ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ, ІМПРЕГНОВАНИХ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ....	18
Т. В. Кокшарова КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ПІОСЕМІКАРБАЗИДОМ	27
А. С. Счастливцев, О. В. Шевченко, О. М. Захарія, І. С. Волошановський ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДА ОТРИМАННЯ БІМЕТАЛІЧНОГО МАКРОКОМПЛЕКСУ З ФРАГМЕНТАМИ β -ДИКЕТОНАТІВ Mn(II) ТА Cu(II)	33
Р. Є. Хома, О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, К. І. Ляшенко АНТИОКСИДАНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТІВ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ	44
О. М. Чеботарьов, К. В. Бевзюк, Н. М. Хрістова, К. О. Столовнік КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХАРЧОВОГО БАРВНИКА ЖОВТИЙ «СОНЯЧНИЙ ЗАХІД»	50
О. Ю. Ляпунов НОВІ КРАУНОФАНИ, ЩО МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ 2,7-ДІОКСИФЛУОРЕНОНУ І 2,7-ДІОКСИНАФТАЛЕНУ	58
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	65

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. А. Эннан, М. В. Опря ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ. 2. ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	6
В. Ф. Зинченко ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ, РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	12
А. А. Эннан, Р. Е. Хома, Р. М. Длубовский, Н. Н. Абрамова ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ. 1. О ГИДРОФИЛЬНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ	18
Т. В. Кокшарова КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ	27
А. С. Счастливцев, О. В. Шевченко, А. Н. Захария, И. С. Волошановский ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАКРОКОМПЛЕКСА С ФРАГМЕНТАМИ β -ДИКЕТОНАТОВ Mn(II) И Cu(II)	33
Р. Е. Хома, А. Н. Чеботарев, С. В. Топоров, К. И. Ляшенко АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	44
А. Н. Чеботарёв, Е. В. Бевзюк, Н. М. Христова, Е. А. Столовник КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ ЖЕЛТЫЙ «СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ»	50
А. Ю. Ляпунов НОВЫЕ КРАУНОФАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ 2,7-ДИОКСИФЛУОРЕНОНА И 2,7-ДИОКСИНАФТАЛИНА	58
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	65

CONTENT

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. A. Ennan, M. V. Oprya PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL. 2. IR SPECTRAL CHARACTERISTICS	6
V. F. Zinchenko INTERRELATION OF ACIDITY-BASICITY, SOLUBILITY AND ABILITY TO INTERACTION OF FLUORIDES OF ALKALINE AND ALKALINE – EARTH METALS.....	12
A. A. Ennan, R. E. Khoma, R. M. Dlubovskiy, N. N. Abramova CHEMISORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY POLYETHYLENEDIAMINE IMPREGNATED FIBROUS MATERIALS. 1. HYDROPHILIC POLYETHYLENEDIAMINE IMPREGNATED FIBROUS MATERIALS	18
T. V. Koksharova COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-METALS ACETYLACETONATES WITH THIOSEMICARBAZIDE	27
A. S. Schastlyvets, O. V. Shevchenko, A. N. Zahariia, I. S. Voloshanovsky OPTIMIZATION OF METHOD OF RECEIPT BIMETALLIC MACROCOMPLEX WITH β -DIKETONATES FRAGMENTS Mn(II) AND Cu(II)	33
R. E. Khoma, A. N. Chebotaryov, S. V. Toporov, K. I. Lyashenko ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF EXTRACTS FROM PLANTS	44
A. N. Chebotarev, K. V. Bevziuk, N. M. Khristova, K. O. Stolovnik THE ACID-BASE AND CHROMATICITY CHARACTERISTICS OF FOOD DYE "SUNSET YELLOW FCF	50
A. Yu. Lyapunov NEW CROWNOPHANES CONTAINING 2,7-DIOXYFLUORENONE AND 2,7-DIOXYNAPHTHALENE	58
INFORMATION FOR AUTHORS	65

УДК 544.772:544.47:543.24

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба^{1,2}, А. А. Эннан², М. В. Опря²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: truba@onu.edu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ. 2. ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

С помощью ИК-спектральных исследований подтверждена полифазность образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 – обнаружены полосы поглощения оксидов железа, хрома, а также кальцита. Полосы поглощения с максимумами при 1748 и 1381 см⁻¹ характеризуют валентные колебания карбонато-карбоксилатных групп, появление которых обусловлено реакцией окисления СО, образующегося при сжигании электродов, кислородом воздуха на поверхности оксидов.

Ключевые слова: твердая составляющая сварочного аэрозоля, ИК-спектры, оксиды металлов.

Анализ литературных данных по физико-химическим свойствам твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) [1-9] показал, что основное внимание исследователей сосредоточено на установлении его химического и фазового состава, зависящего, как правило, от условий сварки и материалов.

Полифазовый состав ТССА можно подтвердить не только методом рентгенофазового анализа, но и методом ИК-спектроскопии, который, к сожалению, для характеристики сварочного аэрозоля применяется эпизодически и без детального анализа спектров [8-9].

Цель работы – сопоставить ИК-спектры твердой составляющей сварочного аэрозоля, получаемого при сварке отечественными электродами АНО-4 и ЦЛ-11, отличающихся химическим составом.

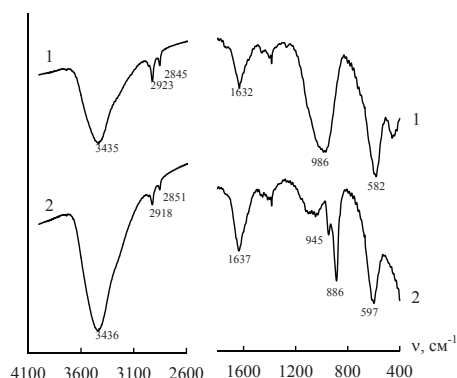
Методика эксперимента

Химический состав электродов АНО-4 и ЦЛ-11, а также методика получения ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 подробно описаны в работе [7].

ИК спектры образцов регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System (300-4000 см⁻¹) с использованием сильной аподизации Нбира-Нортон и спектральной разделительной возможностью 4 см⁻¹. Спектры полученных образцов снимали в прессованных таблетках с KBr.

Результаты и их обсуждение

Полифазовый состав аэрозолей ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 подтверждается данными ИК-спектроскопии. На рисунке представлены участки ИК-спектров



образцов ТССА-АНО-4 (1) и ТССА-ЦЛ-11 (2), для которых отмечены наибольшие отличия. С учетом фазового состава ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 [7], при идентификации их спектров во внимание принимаются данные о частотах валентных колебаний связей М-ОН и М-О (М – металл) в индивидуальных оксидах и других соединениях (табл. 1) [10-14].

Рис. ИК-спектры ТССА-АНО-4 (1) и ТССА-ЦЛ-11 (2)

Таблица 1

Волновые числа максимумов поглощения некоторых оксидов, их смесей и шпинелей

Образец	ν, см ⁻¹	
	связей М-О	связей М-ОН
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	440; 480пл.; 580 [10]	
γ-Fe ₂ O ₃	418; 560-585; 631; 691 [10]	
α-Fe ₂ O ₃ , 800 °С (гематит)	<400; 475; 525; 610пл. [10]	1390 [10]
β-Fe ₂ O ₃ , 500 °С	445; 540; 600пл. [10]	
β-FeO(OH), 100°С (гетит)	420, 560, 658пл [10]	
α-Fe ₂ O ₃ , 300 °С (гематит)	300; 380; 435; 525; 635 пл. [14]	
α- Fe ₂ O ₃ , 400 °С (гематит)	298; 330пл.; 390; 437; 460пл.; 524; 540пл.; 646 [14]	
α- Fe ₂ O ₃ , 700°С	230; 300; 393; 440; 478пл.; 524; 580; 630пл. [14]	
Fe ₂ O ₃ (протогематит) (суспензия в вазелиновом масле)	235; 300; 330пл.; 380; 440 и 470дуплет; 530 и 580; 620пл [14]	
α-Fe ₂ O ₃ (+ ZnO + Mn ₂ O ₃)	409; 432; 446; 461; 470; 526; 600 пл [14]	1098 [10] – Fe-ОН
α-Fe ₂ O ₃ (+ Cr ₂ O ₃)	-	1093 [13] – Fe-ОН
α-Fe ₂ O ₃	-	1045 [10] – Fe-ОН
Шпинель Zn _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	430; 461; 559 [10]	1040; 1080; 1122; 1161; 1201 [10] – Fe-ОН
α-Fe ₂ O ₃	434; 608; 670 [11]	
MnO, Mn ₂ O ₃	<400; 550-565; 648-651 [10]	946 [10] – Mn-ОН
MnO ₂	940; 980; 995; 1040; 1065; 1070; 1090; 1120 [12]	
Cr ₂ O ₃	785; 820; 855; 890; 935; 980; 945; 995; 970; 1015 [12]	
Cr ₂ O ₃	459; 677; 658 [11]	

Таблица 2

Волновые числа максимумов поглощения в ИК-спектрах ТССА

v, см ⁻¹		Отнесение полос
АНО-4	ЦЛ-11	
3435(v _{сим})	3436(v _{сим})	Валентные симметричные колебания ОН-группы в ассоциированных молекулах воды
1658 пл; 1632(δ _{H₂O}); 1616 пл; 1600 пл	1658 пл; 1637сп (δ _{H₂O}); 1597 пл; 1593 пл; 1577 пл	Деформационные колебания воды
2923(v _{ас})	2918(v _{ас})	Ассиметричные колебания CH ₂ -группы во фрагментах R-CH ₂ -R
2845(v _{сим})	2851(v _{сим})	Симметрические колебания CH ₂ -группы во фрагментах R-CH ₂ -R
1748(v _{ас}); 1381(v _{сим});	1742(v _{ас}); 1381(v _{сим})	Валентные колебания карбонато-карбоксилатных групп (COO ⁻)
1460	1471; 1451;	Колебания C=C-группы в ароматическом кольце
1269; 1043; 1023;	1046; 1026	Валентные колебания Fe-OH в шпинелях
1401; 718	1412; 718	Валентные колебания карбонатной группы в кальците (CaCO ₃)
1004; 986; 965; 948; 458	945; 886 (к.ч. = 5)	Валентные колебания Cr-O в координационно-ненасыщенном (высокочастотные) и координационно-насыщенном хроме (низкочастотные) (к.ч.= 5)
819; 800; 780; 699	794; 774	Деформационные колебания Fe-OH
758; 738; 618 пл; 598 пл	758; 735; 615 пл; 597; 559 пл; 539	Область колебаний связи Fe-O в оксидах
582; 517; 497; 458; 436	470; 450; 430	Fe ₃ O ₄
419	411	γ-Fe ₂ O ₃

В табл. 2 обобщены результаты идентификации ИК-спектров образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11, на основании анализа которых можно сделать такие выводы.

1) Методом ИК-спектроскопии подтверждается полифазовый состав сварочного аэрозоля – наличие оксидов железа, хрома, а также кальцита – CaCO₃ (v, см⁻¹: 879; 1429-1492; 706 [11]).

2) В спектрах обоих образцов ТССА обнаруживаются полосы поглощения, отнесенные к ассиметричным и симметричным колебаниям CH₂-групп (2923; 2845 см⁻¹ и 2918; 2851 см⁻¹), а также колебаниям C=C (1460 см⁻¹ и 1471; 1451 см⁻¹), что обусловлено наличием в составе покрытия электродов целлюлозы.

3) Наличие полос поглощения при 1748 и 1381 см^{-1} (АНО-4) и 1742 и 1381 см^{-1} (ЦЛ-11) отнесены к валентным колебаниям карбонато-карбоксилатных групп. Появление этих групп указывает на протекание реакций окисления СО, образующегося при сжигании электродов, кислородом воздуха на поверхности оксидов. Аналогичные полосы наблюдаются при высокотемпературном окислении СО на оксидных катализаторах [12].

4) Максимумы поглощения при 3435 см^{-1} (ТССА-АНО-4) и 3436 (ТССА-ЦЛ-11) отнесены к валентным колебаниям ОН-группы в ассоциированных молекулах воды. Полоса деформационных колебаний ОН-группы в молекуле воды (1632; 1637 см^{-1}) для обоих образцов ТССА имеет сложный характер – наличие четко выраженных плеч, что указывает на энергетическую неоднородность этих групп, обусловленную природой металла и его координационным числом. Образование ОН-групп на поверхности ТССА возможно в результате реакции железа с парами воды и кислородом воздуха. Аналогичные полосы наблюдаются в ИК-спектре наночастиц железа, полученных методом разложения олеата железа(II) в органических растворителях в инертной атмосфере при температуре 100 °С [15]

5) Полосы поглощения, характеризующие колебания решетки оксидов, наиболее четко обнаруживаются для оксида хрома (Cr_2O_3) и разных оксидов железа. Следует отметить, что в случае ТССА-ЦЛ-11 полосы поглощения при 945 и 886 см^{-1} относятся к валентным колебаниям Cr-O в координационно-насыщенном хrome (к.ч. = 5). Спектр образца ТССА-АНО-4 в областях валентных колебаний связи Cr-O характеризуется сложной полосой, представляющей суперпозицию полос поглощения при 1004; 986; 948 см^{-1} , отнесенных к валентным колебаниям Cr-O в координационно-ненасыщенном хrome (к.ч. = 4) [12]. Обращает внимание, что полоса при 458 см^{-1} , по данным [11], может быть отнесена к колебаниям связи Cr-O в координационно-насыщенном хrome, проявляется только в спектре образца ТССА-АНО-4, в котором хром является координационно-ненасыщенным.

Полоса при 458 и 450 см^{-1} характеризует колебания связи Fe-O в оксидах и шпинели. Кроме того, высокочастотные компоненты (1023; 1043) сложной полосы с учетом данных [10] можно приписать валентным колебаниям связи Fe-OH в шпинели.

В области ниже 760 см^{-1} проявляются колебания связи Fe-O в различных оксидах. Наблюдаются незначительные смещения максимумов поглощения, что обусловлено, очевидно, влиянием состава исходных электродов на формирование ТССА.

Результаты ИК-спектральных исследований подтвердили полифазность образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 – обнаружены полосы поглощения оксидов железа, хрома, а также кальцита.

Литература

1. Явдоцин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 38-56.
2. Деменкова Л.Г. Сварочный аэрозоль и пути минимизации его влияния на окружающую среду // «Инновационные технологии и экономика в машиностроении»: Сб. трудов III Междунар. науч.-практ. конференции. Т. 2. – Юрга, ТПУ, 24-25 мая 2012. – Томск: Изд. ТПУ, 2012. – С. 194-199.
3. Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // J. Aerosol Sci. – 2012. – Vol. 45. – P. 50-57.

4. Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya M.V., Vishnyakov V.I. Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding // J. Aerosol Sci. – 2013. – Vol. 64. – P. 103-110.
5. Rakyskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Ya. Nanostructured Materials Based on the Solid Component of Welding Aerosol as Catalysts for Low-Temperature Ozone Decomposition // Internat. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering, 26–30 May 2012 : тези доп. – Lviv, 2014. – P. 230-231.
6. Rakyskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Ya. Physico-chemical and catalytic properties of the solid component of welding aerosol // Chemistry, physics and technology of surface. – 2014. – Vol. 3, N 4. – P. 455-462.
7. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Опря М.В. Фізико-хімічні властивості твердої складової зварювального аерозолю. 1. Фазовий склад // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 6-13.
8. Tandon R.K., Payling R., Chenhall B.E., Crisp R.T., Ellis J., Baker R.S. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the analysis of stainless-steel welding aerosols // Appl. Surface Sci. – 1985. – Vol. 20, N 4. – P. 527-537.
9. Шихалеева Г.Н., Чурсина О.Д., Кутова Л.М., Шенкевич Н.Г. Пути переработки твердої складової зварювального аерозолю в сорбенти екологічного призначення // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 352-363.
10. Ивановская М.И., Толстик А.И., Котиков Д.А., Паньков В.В. Структурные особенности Zn-Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2283-2288.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
12. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 245 с.
13. Ульбаев Т.С., Юнусов Х.Б. Экспериментальное исследование комплексных катализаторов типа $(M_1)_xO_y / (M_2)_xO_y$ // Вестник МГОУ. – 2013. – № 3. – С. 1-7.
14. Бургина Е.Б., Кустова Г.Н., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Литвак Г.С., Исупова Л.А., Садыков В.А. Особенности строения метастабильной модификации оксида железа(III) // Журн. структурной химии. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 489-497.
15. Бычко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. Влияние условий синтеза на раз мер наночастиц железа // Поверхня : міжвід. зб. наук. пр. – 2009. – Вип. 1. – С. 200-207.

Стаття надійшла до редакції 04.03.14

УДК 544.772:544.47:543.24

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба^{1,2}, А. А. Эннан², М. В. Опря²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

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

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОЇ СКЛАДОВОЇ ЗВАРЮВАЛЬНОГО АЕРОЗОЛЮ. 2. ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

За допомогою ІЧ-спектральних досліджень підтверджена поліфазність зразків ТСЗА-АНО-4 і ТСЗА-ЦІ-11 – виявлені смуги поглинання оксидів заліза, хрому, а також кальциту. Смуги поглинання з максимумами при 1748 та 1381 cm^{-1} характеризують валентні коливання карбонато-карбоксилатних груп, поява яких обумовлена реакцією окислення СО, що утворюється при спалюванні електродів, киснем повітря на поверхні оксидів.

Ключові слова: тверда складова зварювального аерозолю, ІЧ-спектри, оксиди металів.

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba^{1,2}, A. A. Ennan², M. V. Oprya²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology of Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, 65082, Odessa, Ukraine

²Physicochemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya St., 3, 65026, Odessa, Ukraine

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL. 2. IR SPECTRAL CHARACTERISTICS

Polyphase composition of SCWA-ANO-4 and SCWA-TsL-11 samples has been confirmed with the help of the IR spectral investigation: absorption bands of iron and chromium oxides and calcite have been detected. The absorption bands whose maxima are at 1748 and 1381 cm⁻¹ characterize stretching vibrations of carbonate-carboxylate groups which appearance is due to the oxidation with air oxygen of CO formed on the oxide surface as a result of the electrode burning.

Keywords: solid component of welding aerosol, IR spectra, metal oxides

УДК 544.35:546.16:546.31/546.40

В. Ф. Зинченко

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
Национальной Академии Наук Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ, РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрено влияние различных факторов на растворимость в воде фторидов щелочных и щелочноземельных металлов состава MF (M – Li÷Cs) и M²F₂ (M – Be ÷ Ba). Установлена определяющая роль фактора основности, а также величин, связанных с энергией кристаллической решетки (температура кипения и энтальпии испарения) соли в ее растворимости. Показано, что минимальная растворимость (LiF, CaF₂) достигается при значении фактора основности, несколько меньшем 1. Прогнозируется возможность образования сложных фторидов металлов и изменения их растворимости по сравнению с исходными компонентами.

Ключевые слова: фториды щелочных и щелочноземельных металлов, растворимость, кислотность-основность, сложные фториды.

Введение

Вопросы растворимости веществ в различных растворителях, включая воду, рассматриваются уже на протяжении длительного времени. Особое место в ряду веществ занимают галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, многие из которых находят широкое использование в качестве сред для выращивания кристаллов [1], оптических материалов [2] и в других областях науки и техники. В этом плане важным являются вопросы их гигроскопичности и растворимости, поскольку указанные факторы предопределяют возможность (либо невозможность) их практического использования. С вопросом растворимости связаны такие параметры веществ, как температуры плавления и кипения, являющиеся производными от энергии кристаллических решеток.

Действительно, как общеизвестно, процесс растворения состоит из стадий разрушения кристаллической решетки, сольватации (гидратации) ионов и их последующим распределением в объеме растворителя. Общий энергетический баланс, а значит и растворимость вещества, определяется в основном, соотношением энергий кристаллических решеток и процессов гидратации.

Обоснование концепции и прогнозирование растворимости

В соответствии с выдвинутой нами ранее [2-4] концепцией электростатической кислотности-основности неорганических соединений ионной природы (галогениды, оксиды, гидроксиды, нитраты и других щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов), соединение с оптимальным соотношением (примерным

паритетом) кислотных и основных параметров должно обладать наименьшей гигроскопичностью и растворимостью в воде. Такие соединения, имеющие все признаки «амфотерности», обладают наибольшими (при прочих равных либо близких условиях) значениями энергии кристаллической решетки и, видимо, наименьшей способностью к гидратации. В качестве объединенного параметра основности (O_{M-X}) связи металл-неметалл предложено соотношение, учитывающее зарядово-размерные параметры аниона и катиона:

$$O_{M-X} = \frac{|z_a| r_k^2}{|z_k| r_a^2}, \quad (1)$$

где z_a , z_k , r_a , r_k – соответственно, формальные заряды и кристаллохимические радиусы (с учетом координационного числа) аниона и катиона. Как наиболее адекватно отражающие реальное распределение электронных плотностей в решетке за основу взяты ионные радиусы по Шеннону [5].

В качестве параметра, качественно отражающего энергии кристаллических решеток солей, взяты значения их температур кипения и энтальпий испарения [6,7]. Растворимость солей по данным [6] пересчитана, для большей объективности, в молярные проценты (что позволяет учесть существенные различия в их молярных массах) с помощью соотношения:

$$s_x, \% \text{ мол.} = \frac{s_m / M_i \cdot 100}{5,556 + s_m / M_i}, \quad (2)$$

где 5,556 – число моль в 100 г воды, s_m – массовая растворимость (г/100г H_2O), M_i – молярная масса соли, г/моль.

Следует отметить, что в случае хорошо растворимых солей с большой молярной массой, масса растворенной соли заметно превышает массу растворителя.

Результаты и их обсуждение

Табличные значения температур кипения, энтальпии испарения, а также расчетные значения O и s_x приведены в табл.1 для фторидов всех щелочных (кроме Fr) и щелочноземельных металлов (Mg ÷ Ba, кроме Ra), а также для сопоставления – фторида бериллия (металла той же группы, не относящегося по сути к щелочноземельным). Удобство для сопоставления свойств указанных соединений заключается в том, что фториды щелочных металлов кристаллизуются в одинаковой кубической структуре галита (NaCl) с координационными числами фтора и металла, равными 6. В то же время, фториды щелочноземельных металлов, кроме MgF_2 (и BeF_2) тетрагональной сингонии, кристаллизуются в кубической структуре типа флюорита (CaF_2) с координационным числом металла, равным 8, и фтора, равным 4.

Как следует из табл.1, в ряду фторидов щелочных металлов от LiF к CsF наблюдается ожидаемое возрастание основности связей M–F и симбатное возрастание растворимости. Это обусловлено усилением взаимодействия фторидов металлов с водой с образованием все более прочных кристаллогидратов типа $MF \cdot nH_2O$ [8]. Повышению растворимости способствует уменьшение энергии кристаллических

решеток соединений в указанном ряду, о чем можно судить по уменьшению температур кипения и энтальпий испарения.

Тот факт, что наименее растворимым является LiF, т.е. соединение с преобладанием кислотных свойств ($O_{Li-F} < 1$), можно объяснить аналогичным соотношением кислотно-основных свойств растворителя (воды). Действительно, из общих соображений понятно, что протон H^+ (точнее, катион гидроксония H_3O^+) как составная частица молекулы воды должен обладать более выраженными кислотными свойствами, чем гидроксид-анион OH^- (другая составляющая частица) – основными. Подтверждением этому может служить тот факт, что энергия взаимодействия воды со щелочными оксидами (Na_2O , K_2O и др.) значительно (в 2-3 раза) выше по сравнению с таковой для взаимодействия с кислотными оксидами (SO_3 , N_2O_5). То же можно сказать о соотношении абсолютных значений энтальпий растворения в воде кислот и щелочей [5,6]. Это обусловлено, по мнению авторов [9], асимметрией положения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов диполя молекулы воды.

Таблица 1
Основность, энергетические параметры и растворимость в воде при 20-25°C фторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Свойство	Формула фторида металла				
	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Основность связей (O_{M-F})	0,57	0,95	1,63	1,95	2,31
	1700	1700	1500	1410	1250
Температура кипения ($T_{кип.}$), °C	284	283	243	216	196
	$9 \cdot 10^{-2}$	1,86	22,8	34,0	40,5
Энтальпия испарения ($\Delta H_{298,0}$), кДж/моль	BeF₂	MgF₂	CaF₂	SrF₂	BaF₂
	0,06	0,39	0,57	0,72	0,89
Растворимость (s_x), % мол.	1160	2270	2530	2460	2250
	240	394	448	449	391
	~36	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Указанные выше обстоятельства особенно ярко проявляются в ряду фторидов типа MF_2 ($M - Be \div Ba$). В силу значительно большей энергии кристаллических решеток фторидов щелочноземельных металлов по сравнению с фторидами щелочных металлов (о чем можно судить по резкому росту их температур кипения и энтальпий испарения (табл.1)), их растворимость в воде значительно ниже даже по сравнению с LiF.

С этим согласуется в целом более низкая основность фторидов щелочноземельных металлов. Однако, в отличие от фторидов типа MF, у фторидов типа MF_2 наблюдается экстремально низкое значение растворимости для середины ряда при $M = Ca$; при этом основность CaF_2 практически полностью совпадает с таковой для LiF. При увеличении основности в ряду $CaF_2 - SrF_2 - BaF_2$ растворимость

существенно возрастает, особенно для BaF_2 , чему способствует значительное уменьшение энергии кристаллической решетки последнего (что следует из снижения температуры кипения и энтальпии испарения). Аналогичная картина наблюдается и при уменьшении основности в ряду $\text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{BeF}_2$, причем резкое ее падение для BeF_2 приводит к кардинальному увеличению его растворимости. Этому способствует также резкое уменьшение энергии кристаллической решетки по сравнению с фторидами не только всех щелочноземельных, но и ряда щелочных металлов.

Основываясь на концепции кислотности-основности индивидуальных фторидов, можно провести прогнозирование способности их к взаимодействию между собой. Так, можно предположить, что все фториды типа MF и большинство фторидов типа MF_2 должны взаимодействовать с BeF_2 с образованием весьма прочных сложнофторидных соединений, причем прочность и число этих соединений с возрастанием разности основностей простых фторидов должны возрастать. Это действительно имеет место (табл.2). В меньшей степени проявляет такую способность MgF_2 , обладающий заметно более высокой основностью. Среди сложных фторидов щелочных металлов следует отметить лишь соединения на основе LiF – соединения с наименьшей основностью.

Очевидно, образование соединения сложного состава должно сопровождаться выравниванием кислотно-основных свойств связей M–F.

Таблица 2

Сложные фториды щелочных и щелочноземельных металлов [10,11]

№№ п/п	Система / разность основностей связей M–F Формула соединения		
	MF-M'F / ΔO	MF-M'F ₂ / ΔO	MF ₂ -M'F ₂ / ΔO
1.	LiF-KF / 1,06 KLiF ₂ , P	LiF-BeF ₂ / 0,51 Li ₂ BeF ₄ , D	BeF ₂ -CaF ₂ / 0,51 CaBeF ₄ , P
2.	LiF-RbF / 1,38 RbLiF ₂ , D	LiF-BaF ₂ / 0,42 BaLiF ₃ , P	BeF ₂ -SrF ₂ / 0,66 SrBeF ₄ , D
3.	LiF-CsF / 1,74 CsLiF ₂ , D	NaF-BeF ₂ / 0,89 NaBeF ₃ , D ₁ ; Na ₂ BeF ₄ , D ₂	BeF ₂ -BaF ₂ / 0,83 BaBeF ₄ , D
4.		NaF-MgF ₂ / 0,56 NaMgF ₃ , D	MgF ₂ -SrF ₂ / 0,33 SrMgF ₄ , S; SrMg ₂ F ₆ , S
5.		KF-BeF ₂ / 1,58 KBeF ₃ , D ₁ ; K ₂ BeF ₄ , D ₂ ; K ₃ BeF ₅ , P	MgF ₂ -BaF ₂ / 0,50 Ba ₂ MgF ₆ , P; BaMgF ₆ , P; BaMg ₂ F ₆ , P
6.		KF-MgF ₂ / 1,24 KMgF ₃ , D; K ₂ MgF ₄ , P	
7.		KF-CaF ₂ / 1,06 KCaF ₃ , D	
8.		CsF-MgF ₂ / 1,92 CsMgF ₃ , D ₁ ; Cs ₂ MgF ₄ , D ₂	

Примечание: D – дистектика (конгруэнтно плавящееся соединение); P – перитектика (инконгруэнтно плавящееся соединение); S – твердофазное превращение

Этим можно воспользоваться для прогнозирования и регулирования характеристик вещества, в частности, его растворимости. Так, при взаимодействии BaF_2 и MgF_2 , обладающих повышенной (по сравнению с CaF_2) растворимостью, можно ожидать выравнивания основности их связей до 0,64; это должно привести к значительному уменьшению растворимости сложного фторида BaMgF_4 до значений, промежуточных между таковыми для CaF_2 и SrF_2 , т.е. $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ % мол. (точнее, $7,9 \cdot 10^{-4}$ % мол. как средняя геометрическая величина из соответствующих значений для CaF_2 и SrF_2). Экспериментально установленная величина растворимости BaMgF_4 (в пересчете на формульную единицу $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{F}_2$) составляет $9,5 \cdot 10^{-4}$ % мол., что весьма близко к оценочному значению и заметно ниже, чем для каждого из компонентов соединения, т.е. MgF_2 и BaF_2 . Несколько большее (по сравнению с расчетом) экспериментальное значение растворимости, возможно, обусловлено более низкими значениями энергий кристаллических решеток MgF_2 и BaF_2 по сравнению с CaF_2 (и SrF_2). Это открывает возможности практического применения указанного сложного фторида как перспективного материала для интерференционной оптики [12], обладающего повышенными эксплуатационными параметрами, в частности, климатической стойкостью и механической прочностью. В этом плане можно также прогнозировать возможность получения сложного фторида SrMgF_4 , растворимость которого должна составлять, если об этом судить по выравненной основности ($\sim 0,56$), минимальную величину, практически совпадающую с таковой для CaF_2 . Представляет также интерес сложный фторид состава K_2BeF_4 , компоненты которого обладают весьма высокой растворимостью (табл.1). Поскольку выравненная основность связей $\text{M}-\text{F}$ в соединении K_2BeF_4 составляет 0,84, его растворимость должна быть промежуточной между соответствующими величинами для NaF и LiF , т.е. около 0,4 % мол. Табличное значение [6] составляет (в пересчете на s_x) 0,22 % мол., что по порядку величины весьма близко к оценочному значению. Аналогичным образом можно прогнозировать резкое уменьшение растворимости сложного фторида состава NaMgF_3 до величин, близких к таковым для CaF_2 . Таким образом, применение концепции кислотности-основности открывает новые возможности для прогнозирования свойств еще не исследованных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учеб.пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 221 с.
2. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П., Мозговая О.В., Кочерба Г.И. Оптимизация состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности–кислотности // Оптический журнал. – 2012. – Т. 79, №7. – С. 75-83.
3. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100-1104.
4. Зинченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухин Е.В. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах / Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), 16-20 сентября 2013 г. –Т. 1. – С. 99 – 101.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
7. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.

8. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
9. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы: Донорно-акцепторное взаимодействие в растворах: Уч. пособ.-2-е изд. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. – 252 с.
10. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник. – М.: Металлургия, 1991. – 288 с.
11. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. – М.: Металлургия, 1979. – 182 с.
12. Тарасенко С.А., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф. Оценка растворимости бинарных фторидов BaF_2 , MgF_2 и образование наноструктур $BaMgF_4$ в солевом расплаве // Матер. п'ятої Міжнародн. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро – та наноструктур» (ФММН-2011), Харків. – 2011. – Т. 2. – С.460 – 464.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2014

В. Ф. Зінченко

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
Національної Академії Наук України,
86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна,
ел. пошта: vfzinchenko@ukr.net

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КИСЛОТНОСТІ-ОСНОВНОСТІ,
РОЗЧИННОСТІ І ЗДАТНОСТІ ДО ВЗАЄМОДІЇ ФТОРИДІВ
ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

Резюме

Розглянуто вплив різних факторів на розчинність у воді фторидів лужних і лужноземельних металів складу MF ($M - Li \div Cs$) та $M'F_2$ ($M - Be \div Ba$). Установлено визначальну роль фактора основності, а також величин, пов'язаних з енергією кристалічної решітки (температура кипіння й ентальпія випаровування) солі в її розчинності. Показано, що мінімальна розчинність (LiF , CaF_2) досягається при значенні фактора основності дещо меншому за 1. Прогнозовано можливість утворення складних фторидів металів й зміну їхньої розчинності порівняно з вихідними компонентами.

Ключові слова: фториди лужних і лужноземельних металів, розчинність, кислотність-основність, складні фториди.

V. F. Zinchenko

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy Science of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

**INTERRELATION OF ACIDITY-BASICITY, SOLUBILITY AND
ABILITY TO INTERACTION OF FLUORIDES OF ALKALINE
AND ALKALINE – EARTH METALS**

Summary

Influence of the various factors on solubility in water of fluorides of alkaline and alkaline – earth metals of composition MF ($M - Li \div Cs$) and $M'F_2$ ($M - Be \div Ba$) is considered. The defining role of the factor of basicity, and also the magnitudes connected with energy of a crystal lattice (boiling temperature and enthalpy of evaporation) on solubility of salts is established. It is shown that the minimum solubility (LiF , CaF_2) is reached at of value of the factor of basicity slightly less than 1. Possibility of formation of complex fluorides of the metals and change of their solubility compared to the initial components is predicted.

Keywords: fluorides of alkaline and alkaline – earth metals, solubility, acidity-basicity, complex fluorides.

УДК 541.183:544.353.21

А. А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹, Н. Н. Абрамова¹¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua**ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ.****1. О ГИДРОФИЛЬНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ**

В статических условиях с использованием вакуумной сорбционной установки исследована гидрофильность искусственных и синтетических волокон, а также импрегнированных полиэтиленполиамином (ПЭПА) волокнистых материалов на их основе. В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) проанализированы изотермы сорбции паров воды, определены величины емкости моно слоя и значения теплот сорбции молекул воды в первом слое. Установлено, что гидрофильность исследованных волокон изменяется в следующей последовательности: вискоза > ВИОН АН-3 > ВИОН КН-1 > капрон-лавсан > нитрон > лавсан > полипропилен; гидрофильность модифицированных ПЭПА волокнистых материалов несущественно зависит от химической природы носителей.

Ключевые слова: волокнистые материалы, изотерма, пары воды, полиэтиленполиамин.

Научно-технический прогресс практически во всех отраслях промышленности справедливо связывается с достижениями в области материаловедения. Последнее в полной мере относится к производству средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) и оборудования санитарной очистки воздуха.

Семидесятые – девяностые годы прошлого столетия были периодом интенсивных исследований, направленных на разработку и внедрение в практику газоочистки более совершенных хемосорбентов токсичных газов и паров – ионообменных волокнистых материалов (ИВМ). В частности, сотрудниками Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины (ФХИЗОСИЧ) впервые в СССР были разработаны типоряд целлюлозоанионитных волокнистых материалов респираторного назначения [1-9] и лучший до сего времени в своем классе легкий каркасный газопылезащитный респиратор «Снежок ГП-В» с изменяющейся геометрией полосы обтюрации [10] для работников предприятий Минцветмета СССР, снаряжаемый противогазовым элементом (ПГЭ) из волокнистого среднеосновного целлюлозоанионита ЦМ-А2, в составе ионогенных групп которых находятся третичный и четвертичный азот.

Однако уже в начале восьмидесятых годов Рязанский завод химических волокон перестал справляться с заказами на материал ЦМ-А2 – сополимер целлюлозы с полиметилвинилпиридином, алкилированный эпихлоргидрином либо диметилсульфатом. Выход был найден: прерывание процесса синтеза анионита ЦМ-А2 на стадии алкилирования позволило получить слабоосновные анионообменные волокна ЦМ-А1, содержащие лишь третичный азот [11].

ИВМ респираторного назначения изготавливаются на постсоветском пространстве, но, как и прежде, только предприятиями Российской Федерации и Республики Беларусь. Причем, их стоимость постоянно увеличивается. В этой связи были предприняты меры по разработке альтернативных сорбционно-фильтрующих материалов нового поколения из доступного и недорого сырья отечественного производства – импрегнированных волокнистых хемосорбентов (ИВХС) [12,13], при использовании которых токсичные газы обезвреживаются в результате взаимодействия с нанесенными на поверхность носителя химическими реагентами.

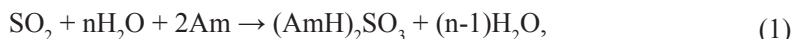
В качестве волокнистых носителей (ВН) возможно применение тканых и нетканых волокнистых материалов из искусственных (вискозных) и синтетических (полиамидных, полиакрилонитрильных, полиэфирных и полипропиленовых) волокон, санитарно-гигиенические и физико-механические свойства которых соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам респираторного назначения. В качестве импрегнируемых реагентов используют вещества, обеспечивающие химическое связывание поллютанта в результате реакций нейтрализации, окисления-восстановления либо комплексообразования.

ИВХС кислых газов первоначально были получены путем импрегнирования ВН водными растворами карбоната натрия [13] либо гексаметиленetetрамина (ГМТА) [14]. В последующем для увеличения адгезии и достижения равномерного распределения реагентов по поверхности волокон в водные растворы Na₂CO₃ и ГМТА дополнительно был введен этанол и многоатомный спирт (маннит или глицерин) [15]; для подавления кислотного гидролиза, увеличения времени защитного действия и повышения полноты «срабатывания» материала в случае ГМТА – карбонат натрия [16].

Уместно отметить, что ИВХС на основе ГМТА до сего времени используют при изготовлении ПГЭ. Тем не менее, авторы не прекращали исследований, направленных на совершенствование технологии производства и уменьшение себестоимости ИВХС, в частности, путем применения двухкомпонентных импрегнируемых систем – водных растворов органических оснований с необходимыми для получения материалов респираторного назначения физико-химическими свойствами.

К сожалению, попытка применения для этих целей водных растворов этаноламинов (моноэтаноламина, метилмоноэтаноламина, диэтаноламина, метилдиэтаноламина и триэтаноламина) завершилась неудачей: длительные производственные испытания респираторов показали, что при этом вдыхаемый воздух обогащается парами этаноламинов, имеющими специфический неприятный запах, а маслообразные гидросульфиты и сульфиты, образующиеся при хемосорбции оксида серы (IV), собираются в капли и стекают с поверхности волокон. Поэтому в дальнейшем в качестве импрегнируемого реагента был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА) – соединение с большей молекулярной массой, в составе макромолекулы которого имеются первичные и вторичные аминогруппы (NH₂-(CH₂-CH₂-NH-)_n-H, где n=5-7), находящееся на поверхности носителя в жидком состоянии (в отличие от соды и ГМТА), устойчивое к кислотнокатализируемому гидролизу.

Исходя из общетеоретических представлений и данных работ [17, 18], при хемосорбции SO₂ водными растворами азотсодержащих оснований в том числе ПЭПА образуются «ониевые» сульфиты, гидросульфиты и пиросульфиты:



Как следует из уравнений (1-3) вода является не только реакционной средой, в которой осуществляются массообменные и хемосорбционные процессы, но и непременным участником последних, поэтому данные о гидрофильности импрегнированных материалов представляют большой практический интерес.

Гидрофильность ИВМ и роль воды в процессах хемосорбции кислых газов в частности SiF_4 исследована достаточно подробно. Показано, что необходимым условием протекания процесса хемосорбции является наличие «свободной» воды [19-22].

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбции паров воды материалами, изготовленными с использованием искусственных и синтетических волокон различной химической природы, а также ИВХС, полученными путем импрегнирования материалов, изготовленных из этих волокон, водными растворами ПЭПА.

Материалы и методы исследования

Для исследований в качестве ВН использовали образцы нетканых иглопробивных материалов, выпускаемых промышленностью (табл. 1) и ПЭПА (ТУ 2413-357-00203447-99).

Импрегнировали ВН следующим образом. В емкость, снабженную мешалкой, заливали 90 г воды и при перемешивании добавляли 10 г ПЭПА. Образец (5,0 г) нетканого фильтрующего материала пропитывали полученным раствором, отжимали и высушивали при 298 К. Содержание ПЭПА в образцах ИВХС (Н, В, ПП, Л, КЛ, КН, АН), определенное по Кельдалю [23], составляло 12,82; 13,93; 13,72; 13,19; 14,48; 12,16; 13,15 %, соответственно. Для исследования сорбции паров воды использовали термостатированную при $297,0 \pm 0,2$ К вакуумную сорбционную установку с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [24]. Образцы материалов (ВН и ИВХС) вакуумировали до постоянной массы при остаточном давлении $1,33 \times 10^{-3}$ кПа.

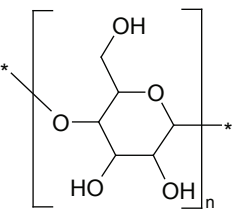
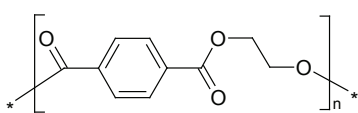
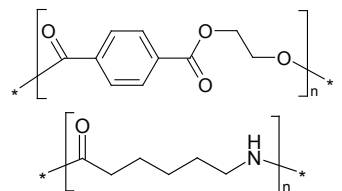
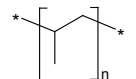
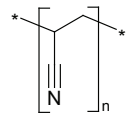
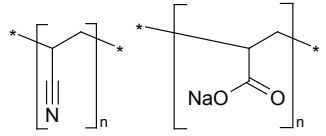
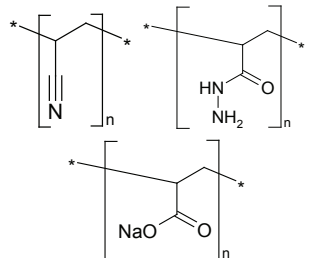
Результаты эксперимента и их обсуждение

Изотермы сорбции паров воды $a=f(P/P_s)$ в интервале относительных давлений от 0 до 0,98 исходными образцами ВН и ВН, импрегнированных ПЭПА, приведены на рис. 1 и 2.

Изотермы сорбции паров воды волокнистыми носителями КН, АН и В (рис. 1а) и ИВХС, импрегнированных ПЭПА (КН, АН, В и КЛ) (рис. 2а) относятся к IV типу, а волокнистыми носителями КЛ, Н, Л и ПП (рис. 1б) и ИВХС, импрегнированных ПЭПА (Н, Л и ПП) (рис. 2б) – к III типу по классификации Роджерса [25]. Они достаточно хорошо описываются с помощью известного двухпараметрического уравнения адсорбционной теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [26]:

Таблица 1

Перечень использованных волокнистых материалов

№ п/п	Название волокна	Химическое строение	Марка материала	Принятое обозначение
1.	Вискозное		ВВ-6-55	В
2.	Полиэтилентерефталатное (лавсановое)		ВЛ-1-15	Л
3.	Смесь полиамидного и полиэтилентерефталатного (70% и 30%, соответств.)		ВКЛ-1-15	КЛ
4.	Полипропиленовое		ВПП-180	ПП
5.	Полиакрилонитрильное		Нитрон	Н
6.	Полиакрилонитрильное, обработанное NaOH		ВИОН КН-1	КН
7.	Полиакрилонитрильное, обработанное NaOH и гидразингидратом		ВИОН АН-3	АН

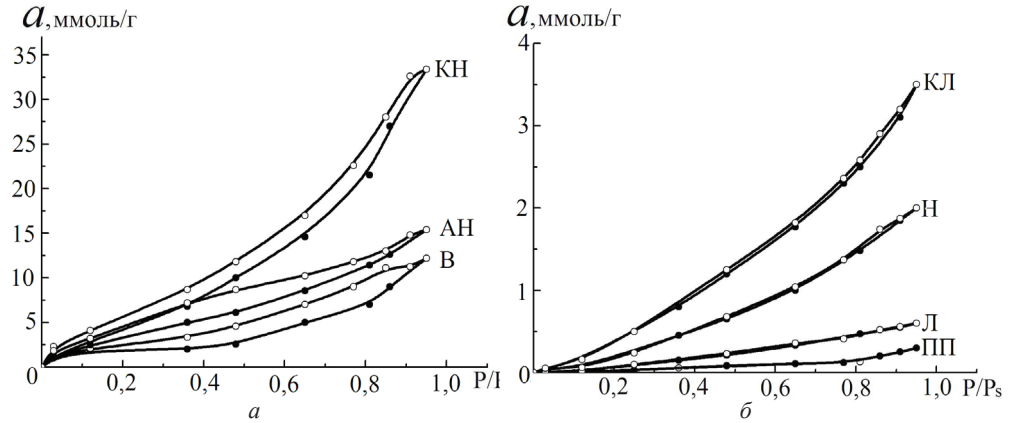


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды ВН
●- сорбция, ○- десорбция

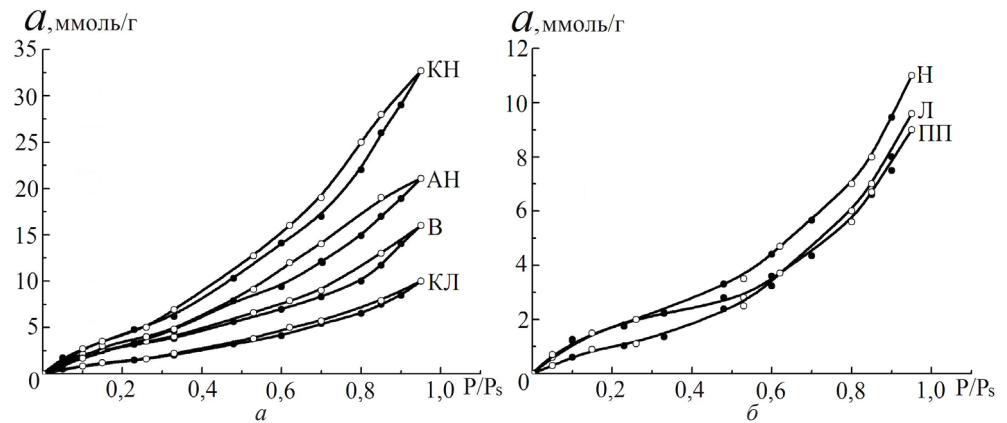


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды образцами ВН, импрегнированных ПЭПА
●- сорбция, ○- десорбция

$$a = \frac{a_m CP / P_s}{\left(1 - P / P_s\right) \left[1 + (C - 1) P / P_s\right]}, \quad (4)$$

где a – величина сорбции, ммоль/г; a_m – емкость условного монослоя, ммоль/г; P/P_s – относительное давление адсорбата; C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сорбата с сорбентом в первом слое сорбированных молекул.

В табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [27], значения теплот сорбции молекул воды (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = RT \ln C + Q_L, \quad (5)$$

где Q_1 – теплота сорбции в первом слое; Q_L – теплота конденсации воды (135,9 Дж/моль)

Таблица 2

	Волокнистый материал						
	В	Н	ПП	КЛ	Л	КН	АН
	Волокнистый материал без импрегнирования ПЭПА						
a_m	3,32	0,35	0,09	0,93	0,18	5,95	3,63
C	11,6	3,1	1,1	4,3	1,8	9,1	10,2
Q_1	6114,4	2893,3	367,7	3695,2	1570,2	5524,5	5803,0
a^*_{∞}	12,2	2,0	0,33	4,1	0,61	32,3	15,4
Волокнистый материал импрегнированный ПЭПА							
a_m	3,80	1,74	1,65	1,85	1,25	5,0	4,04
C	10,4	6,7	5,9	6,75	6,3	8,4	9,0
Q_1	5845,9	4772,3	4455,1	4795,5	4627,2	5329,2	5497,6
a^*_{∞}	16,2	11,0	9,0	9,9	9,6	33,7	21,1

a^*_{∞} – предельная величина сорбции, ммоль/г

Как следует из рис. 1а, в случае ВН, содержащих гидрофильные группы (В – гидроксильные; КН – карбоксилатные; АН – карбоксилатные, первичные и вторичные аминогруппы), прослеживается четко выраженный сорбционный гистерезис, обусловленный, как и при сорбции полярных сорбатов сильнополярными набухающими сорбентами [28-30], конформационными перестройками макромолекул полимерной матрицы.

Изотермы сорбции паров воды волокнистыми носителями ПП, Л, Н и КЛ (рис. 1б), имеют форму, характерную для слабогидрофильных и гидрофобных полимерных материалов [25]: в этом случае энергия взаимодействия молекул воды с сорбционноактивными центрами указанных полимеров недостаточна для обеспечения диффузии сорбата в объем волокна и набухания его не происходит, в процессе сорбции участвуют лишь доступные, расположенные на поверхности, активные группы, образующие дискретные ассоциаты – кластеры из молекул воды. Свидетельство этому – слабо выраженная петля гистерезиса либо совмещение изотерм сорбции-десорбции, небольшие значения констант C и соответствующих теплот сорбции (табл. 2).

Судя по величинам Q , гидрофильность ВН изменяется в следующей последовательности: $В > АН > КН > КЛ > Н > Л > ПП$. Полученные результаты находятся в согласии с данными о средних гидратных числах функциональных групп названных полимеров, полученными Ван Кревеленом [28].

Модификация поверхности волокнистых носителей приводит к резкому увеличению гидрофильности волокон (Н, Л, ПП) (см. рис. 2б и табл. 2) вследствие преимущественного вклада в процесс гидратации амино групп ПЭПА и нивелирования влияния физико-химических свойств материала носителя. В случае КН, АН, В, КЛ волокон в процессе гидратации участвуют как нанесенный ПЭПА, так и полярные

группы носителя. Свидетельство этому – гистерезис на изотермах сорбции (рис. 2а).

Как и в случае [19-22], образование «свободной воды» после завершения формирования монослоя и близлежащих упорядоченных слоев молекул воды при $P/P_s > 0,4$, очевидно, будет способствовать последующей эффективной хемосорбции кислых газов, в том числе оксида серы (IV).

Список литературы

1. А. с. 310473 СССР, МКИ В 01 d 53/14, С 01 b 7/22. Способ извлечения четырехфтористого кремния из абгазов. / А.А.-А. Эннан, Б.М. Кац, Т.Ф. Гудимович, И.Н. Ермоленко, В.М. Червяков, В.Э. Блиндер, С.К. Михайловина – № 1413300; заявл. 14.03.70; не публикуется.
2. А. с. 330682 СССР, МКИ В 01 d 53/14, С 01 b 7/22. Способ извлечения четырехфтористого кремния из абгазов. / А.А.-А. Эннан, З.А. Роговин, Б.М. Кац, М.А. Тюганова, М.О. Лишевская, В.А. Аникеев, В.М. Червяков, Т.Ф. Гудимович, В.Э. Блиндер, В.И. Лазарев – № 1458631; заявл. 13.07.70; не публикуется.
3. А. с. 581973 СССР, МКИ В 01 D 39/00, 53/02. Фильтрующий материал. / А.А. Эннан, Б.М. Кац, М.Ю. Лазарев, О.Н. Ласовская, З.А. Роговин, М.О. Лишевская, Г.И. Станченко, Б.П. Морин, Н.А. Воронцова, К.А. Выжлова, Ю.А. Калекина, В.М. Иванникова – № 2336605; заявл. 19.03.76; опубл. 30.11.77, Бюл. № 44.
4. А. с. 897259 СССР, МКИ В 01 D 39/16. Фильтрующий нетканый материал. / З.А. Роговин, А.А.-А. Эннан, В.С. Кошечев, М.О. Лишевская, В.И. Блиндер, О.А. Ковалев, В.М. Иванникова, Е.А. Запруднова – № 2866412; заявл. 31.10.79; опубл. 18.01.82, Бюл. № 2.
5. А. с. 1051760 СССР, МКИ В 01 J 20/32. Способ получения фильтрующего материала для респираторов. / А.А.-А. Эннан, З.А. Роговин, М.О. Лишевская, В.И. Байденко, Г.А. Газиев, В.М. Иванникова, Ю.А. Калекина, В.А. Здон, О.А. Залерцов, Э.М. Долгий, Ю.С. Захаренко – № 3396373; заявл. 12.02.82; не публикуется.
6. А. с. 1135485 СССР, МКИ В 01 I 20/22, В 01 D 53/02. Фильтрующий материал для очистки газов. / А.А.-А. Эннан, Ю.С. Захаренко, М.О. Лишевская, В.И. Байденко, Т.И. Березовская, Д.Н. Целко – № 3577914; заявл. 11.02.83; опубл. 23.01.85, Бюл. № 3.
7. А. с. 1243787 СССР, МКИ В 01 D 53/14. Способ очистки газов от вредных примесей / А.А.-А. Эннан, Т.А. Асаулова – № 3751230; заявл. 19.04.84; не публикуется.
8. А. с. 1466052 СССР, МКИ В 01 D 53/14. Способ очистки газов от газообразных кислых примесей / А.А.-А. Эннан, Т.А. Асаулова, Р.Г. Жбанков, И.Ф. Алимов – № 3972551; заявл. 05.11.85; не публикуется.
9. А. с. 1614228 СССР, МКИ В 01 D 39/08, 53/02. Нетканый фильтрующий материал для очистки газов от кислых примесей. / А.А.-А. Эннан, Т.А. Асаулова, В.Ф. Желтобрюхов, Р.В. Луцык, Ж.С. Шиганова, Т.Ф. Морозенко, А.А. Тетюшев – № 3939548; заявл. 06.06.85; не публикуется.
10. А. с. 786088 СССР, МКИ А 62 В 7/10. Респиратор. / А.А.-А. Эннан, В.И. Блиндер, О.А. Ковалев, Н.Н. Кошелева, Л.Э. Казарян, М.М. Агабабян, Э.П. Акопян – № 2733168; заявл. 06.04.79; не публикуется.
11. Асаулова Т.А. Разработка хемосорбционных материалов на основе целлюлозы и полиакроаида для улавливания фтористого водорода: Дис...канд. техн. наук. Одесса 1988, 337с.
12. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н. Импрегнированные сорбционно-активные волокнистые материалы // // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса : Астропринт, 2002. – С. 422-431.
13. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энергохнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50-56.
14. Пат. 1825459 СССР, МКИ В 01 J 10/00; В 01 D 53/02. Состав для пропитки фильтрующего материала. / А.А. Эннан, Ю.С. Захаренко, М.О. Лишевская и др. – № 4896924/26. Заявл. 29.12.90, Бюл. № 24.
15. Патент України на корисну модель UA 43409, МПК В 01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Чечетов М.О. – № u200903898 ; Заявл. 21.04.09. Опубл. 10.08.2009, Бюл.15.
16. Патент України на корисну модель №79641, МПК (2012) В 01 D 39/00 ,39/16; Склад для просочування фільтруючого матеріалу/ Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Абрамова Н.Н., Заявл. 15.11.2011.

17. Эннан А.А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса : Астропринт, 2002. – С. 10–37.
18. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вісник ОНУ. – 2011. Т. 16, № 5. – С. 105-113.
19. Курilenko O.D., Ennan A.A., Nekrych S.F., Blinder V.I. Іонообмінні волокнисті матеріали на основі целюлози в газоочистці // Вісн. АН УРСР. – 1975. – Т. 39, № 7. – С. 37–45.
20. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противогазовой защиты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7-8. – С. 24-38.
21. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
22. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 64-68.
23. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 104 с.
24. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.
25. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений: Пер с англ. – М.: Мир, 1968. – 328 с.
26. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
27. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
28. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
29. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуленда. – М.: Мир, 1984. – 555 с.
30. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. – М.: Химия, 1987. – 312 с.

Стаття надійшла до редакції 11.02.14

А. А. Эннан¹, Р. С. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, Н. М. Абрамова¹

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

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

ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОЛОКНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ, ІМПРЕГНОВАНИМИ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ.

1. ПРО ГІДРОФІЛЬНІСТЬ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ, ІМПРЕГНОВАНИХ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ

У статичних умовах з використанням вакуумної сорбційної установки досліджена гідрофільність штучних і синтетичних волокон, а також імпрегнованих поліетиленполіаміном (ПЕПА) волокнистих матеріалів на їх основі. У рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ) проаналізовані ізотерми сорбції парів води, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води в першому шарі. Встановлено, що гідрофільність досліджених волокон змінюється в наступній послідовності: віскоза > ВІОН АН-3 > ВІОН КН-1 > капрон-лавсан > нітрон > лавсан > поліпропілен; гідрофільність модифікованих ПЕПА волокнистих матеріалів несуттєво залежить від хімічної природи носіїв.

Ключові слова: волокнисті матеріали, ізотерма, пари води, поліетиленполіамін.

A. A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskiy¹, N. N. Abramova¹

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

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

CHEMISORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY POLYETHYLENEPOLYAMINE IMPREGNATED FIBROUS MATERIALS.

1. HYDROPHILIC POLYETHYLENEPOLYAMINE IMPREGNATED FIBROUS MATERIALS

The hydrophilicity of artificial and synthetic fibers and polyethylenepolyamine (PEPA) impregnated fibrous materials based on them was investigated under static conditions using a vacuum sorption installation. Water vapor sorption isotherms were analyzed and monolayer capacitance values and a water molecules adsorption in the first layer heats were determined in the framework of polymolecular adsorption Brunauer – Emmett – Teller. It has been found that the hydrophilicity of the fibers studied to change in the following sequence: viscose > VION AN-3 > VION KN-1 > nylon-polyester > nitron > polyester > polypropylene; PEPA modified hydrophilic fibrous material does not depend essentially on the chemical nature of the carrier.

Keywords: fibrous materials, isotherm, water vapor, polyethylenepolyamine.

УДК 54-386:547.497.1

Т. В. Кокшарова

Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина; tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы координационные соединения ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом. Изучены их физико-химические свойства и строение методами кондуктометрии, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, магнетохимии и дифференциально-термического анализа. Состав комплексов соответствует формулам $\text{Co(L)}_2(\text{Acac})$ и $\text{M(L)}(\text{Acac})$, где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$, HL – тиосемикарбазид, HAcac – ацетилацетон. Все они – неэлектролиты. Тиосемикарбазид во всех случаях депротонирован и координирован через атомы азота и серы с образованием четырехчленного цикла. Способ координации ацетилацетонат-иона при взаимодействии ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом не изменяется. Комплексы меди(II) и никеля(II) имеют плоско-квадратное, комплекс кобальта(III) – октаэдрическое строение.

Ключевые слова: тиосемикарбазид, ацетилацетонат, 3d-металлы, координационные соединения

При взаимодействии ацетилацетонатов с амидами органических кислот возможно как образование смешаннолигандных комплексов, так и образование комплексов 3d-металлов с продуктами конденсации карбонильной группы β -дикетона с аминогруппой амида. Так, комплексы с продуктами конденсации ацетилацетона с тиосемикарбазидом (HL) были выделены для меди(II) [1] и кобальта(II) [2]. А при взаимодействии ацетилацетоната никеля(II) и тиосемикарбазида в водном ацетоне при нагревании был получен кристаллический комплекс с продуктом конденсации, а из фильтрата при охлаждении выделен комплекс NiLAcac [3]. Целью настоящей работы было исследование взаимодействия ацетилацетонатов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с тиосемикарбазидом в водной среде, а также изучение состава и строения полученных продуктов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , аммиак, ацетилацетон и тиосемикарбазид марки «ч.д.а.».

ИК-спектры снимали на приборе «Specord 75 IR», образцы готовили в виде таблеток с KBr. Электронные спектры поглощения диметилформамидных растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-18, концентрации комплексов составляли $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Измерения магнитной восприимчивости проводились с помощью метода Гуи [4]. Термогравиметрические измерения снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе в температурном интервале 20-500°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделенных соединениях определяли содержание

металлов методом комплексонометрии [5], азота – по методу Дюма [6], серы – по методу Шенигера с взвешиванием в виде сульфата бария [6].

Исходные ацетилацетонаты металлов синтезировали взаимодействием водного раствора соли соответствующего металла с ацетилацетоном с последующим прибавлением водного раствора аммиака.

Координационные соединения ацетилацетонатов кобальта(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с тиосемикарбазидом синтезировали по следующим методикам.

Получение комплексов. I, II, IV. 0.91 г (0.01 моля) тиосемикарбазида растворяли при нагревании в 100 мл воды, после охлаждения прибавляли порциями при перемешивании 0.005 моль сухого ацетилацетоната соответствующего металла. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы.

III. 0.91 г (0.01 моля) тиосемикарбазида растворяли при нагревании в 100 мл воды, после охлаждения прибавляли порциями при перемешивании 0.005 моль сухого ацетилацетоната кобальта(II). Смесь оставляли стоять до окисления кобальта(II) в кобальт(III) кислородом воздуха, периодически ее перемешивая. О полноте окисления судили по достижению осадком и раствором однородного темно-коричневого окрашивания. Когда цвет осадка и раствора уже не изменялся со временем, осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы.

Результаты исследования и их анализ

Из результатов химического анализа (табл. 1) видно, что для меди(II), никеля(II) и цинка(II) реализуются соединения состава металл – тиосемикарбазид – ацетилацетонат 1 : 1 : 1, а для кобальта- 1 : 2 : 1, из чего следует, что и тиосемикарбазид, и ацетилацетонат выступают как однозарядные анионы. При этом, как и при взаимодействии с тиосемикарбазидом солей различных кислот, для кобальта происходит окисление кислородом воздуха из Co(II) в Co(III).

Анализ полученных величин молярной электропроводности в ДМФА (табл. 1) с учетом литературных данных [7] показывает, что все полученные комплексы – неэлектролиты.

Таблица 1

Результаты химического анализа, молярная электропроводность в ДМФА и цвет продуктов взаимодействия ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом

№ п/п	Соединение	M, %		N, %		S, %		Λ_m° , Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	Цвет
		най-дено	вычислено	най-дено	вычислено	най-дено	вычислено		
I	Cu(L)(Acac)	25.7	25.3	16.2	16.6	12.5	12.6	18.0	коричневый
II	Ni(L)(Acac)	23.4	23.8	16.5	16.9	12.8	12.9	18.9	зеленовато-коричневый
III	Co(L) ₂ (Acac)	17.1	17.5	24.7	24.9	18.7	18.9	47.5	темно-коричневый
IV	Zn(L)(Acac)	25.2	25.6	16.2	16.5	12.2	12.6	28.9	кремовый

Анализ ИК спектров (табл. 2) показывает, что для всех полученных комплексов по сравнению со спектром свободного тиосемикарбазида полоса поглощения «тиоамид II» повышает свою частоту без изменения интенсивности. Полоса «тиоамид III» до такой степени уменьшает свою интенсивность, что становится вовсе неразличимой. Частота полосы «тиоамид IV» понижается. Полоса «тиоамид I» перекрывается с полосами колебаний ацетилацетонат-аниона. Согласно литературным данным [8], подобное изменение тиоамидных полос соответствует бидентатной координации тиосемикарбазида с участием атомов серы и азота. В спектрах всех комплексов в области около 2100 см^{-1} наблюдаются очень сильные полосы поглощения, которые, как было показано нами ранее [9-11], обусловлены образованием четырехчленного цикла с участием атомов азота и серы, причем тиосемикарбазид депротонирован. Полосы поглощения в ИК спектрах, обусловленные колебаниями ацетилацетонат-иона, для исходных ацетилацетонатов 3d-металлов и их комплексов с тиосемикарбазидом весьма близки. В табл. 3 в качестве примера приведены соответствующие полосы для ацетилацетоната меди(II) [12] и его тиосемикарбазидного комплекса. Следовательно, при взаимодействии ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом способ координации ацетилацетонат-иона не изменяется.

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах тиосемикарбазида и продуктов его взаимодействия с ацетилацетонатами 3d-металлов

Соединение	$\nu(\text{NCS})$	Тиоамидные полосы			
		I	II	III	IV
HL	-	1530	1315	1000	800
Cu(L)(Acac)	2090	*	1347	-	770
Ni(L)(Acac)	2105	*	1335	-	730
$\text{Co(L)}_2(\text{Acac})$	2100	*	1350	-	775
Zn(L)(Acac)	2090	*	1340	-	765

*Тиоамидные полосы перекрываются с полосами поглощения ацетилацетонат-иона

Положение полос в электронных спектрах синтезированных соединений (табл. 4) соответствует плоско-квадратному строению комплексов меди(II) и никеля(II) и октаэдрическому строению комплекса кобальта(III) [13]. Эти предположения подтверждают и данные измерения магнитных моментов. Для Cu(L)(Acac) $\mu_{\text{эф}} = 1.8$ М.Б., комплексы никеля(II), цинка(II) и кобальта(III) диамагнитны.

Из данных термогравиметрии (табл. 5) видно, что лишь для медного комплекса первые два эффекта на термогравиграммах являются эндотермическими, все остальные эффекты экзотермические, что соответствует разрыву химических связей в комплексах с одновременным выгоранием органической части молекулы. В зависимости от катиона-комплексобразователя по термической устойчивости полученные комплексы можно расположить в ряд:



Таблица 3

Полосы поглощения (см⁻¹) ацетилацетонат-иона в ИК-спектре ацетилацетоната меди(II) и его комплекса с тиосемикарбазидом

Cu(Acac) ₂	Cu(L)(Acac)	Отнесение
1577	1585	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
1552	1540	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
1413	1410	$\delta_d(\text{CH}_3)$
1353	1360	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1274	1280	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1189	1200	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1019	1030	$\rho(\text{CH}_3)$
936	950	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
780	800	$\pi(\text{CH})$
684	700	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \text{деформация кольца} + \nu(\text{MO})$
653	660	$\pi(\text{CH}_3-\text{CCO})$
612	615	деформация кольца + $\nu(\text{MO})$

Таблица 4

Параметры электронных спектров тиосемикарбазидных комплексов ацетилацетонатов 3d-металлов (ДМФА, $C_m = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

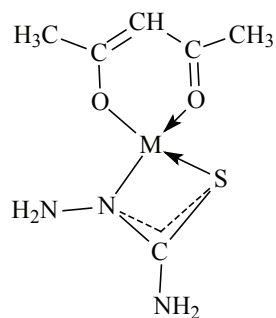
Соединение	ν , см ⁻¹	Отнесение
Cu(L)(Acac)	17000	
Ni(L)(Acac)	23000 16600	ν_3 ν_1
Co(L) ₂ (Acac)	18500	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_2$

Таблица 5

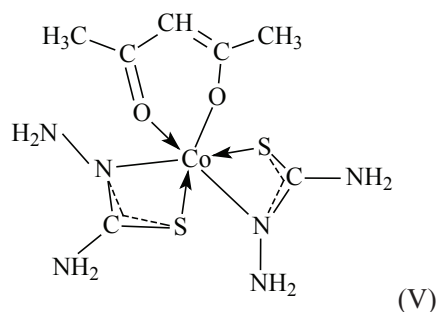
Результаты дериватографических исследований термической устойчивости тиосемикарбазидных комплексов ацетилацетонатов 3d-металлов

Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	t, °C	Δm , %	t, °C	Δm , %	
Cu(L)(Acac)	135-168(150) 220-260(248)	11.7 18.3	435-500	11.7	63.3
Ni(L)(Acac)			180-225(200) 260-345(310) 438-500	12.5 15.8 28.3	70.0
Co(L) ₂ (Acac)			108-330(303) 420-500(480)	40.0 13.3	73.3
Zn(L)(Acac)			172-212(200) 450-500	9.3 10.0	57.1

Проведенные исследования позволяют приписать синтезированным координационным соединениям следующее строение.



M = Cu (I), Ni(II), Zn(IV)



(V)

Литература

1. Dey K., Sen S.K. Reactions of metal β -diketonates. Part II. Reactions of bis(acetylacetonato) copper(II) dihydrate with chelating ligands containing at least one amino group // Indian J. Chem. – 1979. – Vol. A17, N 2. – P. 137-141.
2. Dey K., Sen S.K., Bhak J.K. Reactions of metal β -diketonates. III. Reactions of bis(acetylacetonato) cobalt(II) with chelating ligands // J. Indian Chem. Soc. – 1979. – Vol. 56, N 8. – P. 833-835.
3. Dey K., Sen S.K. Reactions of metal β -diketonates. I. Reactions of bis(acetylacetonato) nickel(II) with chelating ligands // J. Indian Chem. Soc. – 1977. – Vol. 54, N 5. – P. 447-450.
4. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. – 302 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. – 255 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. – 224 с.
7. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem Revs. – 1971. – Vol. 7. – P. 81-122.
8. Singh B., Singh R., Chaudhary R.V., Thakur K.P. Thioamide bands and nature of bonding in transition metal complexes of ligands having a thioamide group // Indian J. Chem. – 1973. – Vol. 11, N 2. – P. 174-177.
9. Кокишарова Т.В. Взаимодействие глицинатов и глицилглицинатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 10. – С. 1644-1648.
10. Кокишарова Т.В. Взаимодействие никотинатов и изоникотинатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 2. – С. 287-293.
11. Кокишарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. Координационные соединения салицилатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 9. С. – 1422-1426.
12. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 445 с.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. – 445 с.

Стаття надійшла до редакції 14.03.14

Т. В. Кокшарова

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

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ
3D-МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ**

Резюме

Синтезовано координаційні сполуки ацетилацетонатів 3d-металів з тіосемікарбазидом. Вивчені їхні фізико-хімічні властивості та будова методами кондуктометрії, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії, магнетохімії та диференційно-термічного аналізу. Склад комплексів відповідає формулам $\text{Co(L)}_2(\text{Acac})$ і $\text{M(L)}(\text{Acac})$, де $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{HL}$ – тіосемікарбазид, HAcac – ацетилацетон. Усі вони – неелектроліти. Тіосемікарбазид у всіх випадках депротонований і координований через атоми азоту та сірки з утворенням чотиричленного циклу. Спосіб координації ацетилацетонат-іона при взаємодії ацетилацетонатів 3d-металів з тіосемікарбазидом не змінюється. Комплекси міді(II) та нікелю(II) мають плоско-квадратну, комплекс кобальту(III) – октаедричну будову.

Ключові слова: тіосемікарбазид, ацетилацетонат, 3d-метали, координаційні сполуки

T. V. Koksharova

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
tanya.koksharova@gmail.com

**COORDINATION COMPOUNDS OF 3D-METALS
ACETYLACETONATES WITH THIOSEMICARBAZIDE**

Summary

Coordination Compounds of 3d-Metals acetylacetonates with Thiosemicarbazide were synthesized. Their physical and chemical properties and structure were studied by conductometry, IR spectroscopy, electronic spectroscopy, magnetochemistry and thermogravimetric studies. The complexes compositions correspond to the formulas $\text{Co(L)}_2(\text{Acac})$ and $\text{M(L)}(\text{Acac})$, where $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{HL}$ is thiosemicarbazide, HAcac is acetylacetone. All of them are nonelectrolytes. Thiosemicarbazide is deprotonated and coordinated through the nitrogen and sulphur atoms with the formation of four-membered ring in all cases. Acetylacetonate co-ordination mode does not change at acetylacetonates with Thiosemicarbazide interaction. Copper(II) and nickel(II) complexes have square-planar structure, and cobalt(III) complex is octahedral.

Keywords: thiosemicarbazide, acetylacetonate, 3d-metals, complexes

УДК 541.64:547.39

А. С. Счастливцев, О. В. Шевченко, А. Н. Захария, И. С. Волошановский
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра органической химии
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: volis15@ukr.net

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАКРОКОМПЛЕКСА С ФРАГМЕНТАМИ β -ДИКЕТОНАТОВ $Mn(II)$ И $Cu(II)$

Методом тройной сополимеризации стирола с полифункциональными компонентами радикальной полимеризации 5-метил-5-гексен-2,4-дионатами $Mn(II)$ и $Cu(II)$ синтезированы биметаллические полимерные металлокомплексы. Проведена оптимизация процесса синтеза, позволяющая получать продукты с приемлемыми скоростями, регулируемым содержанием металлов и молекулярных масс.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, радикальная сополимеризация, гетерометаллические полимерные комплексы.

В последние несколько десятилетий успешно развиваются научные исследования по синтезу иммобилизованных на полимерных носителях металлокомплексов. Существует несколько способов получения таких соединений. Наиболее простой из них основывается на синтезе металлосодержащих мономеров, которые в результате гомо- или сополимеризации образуют полимерные металлокомплексы. Основным достоинством этого метода является сохранение металлоцентра в процессе полимеризации [1]. Применение таких соединений разнообразно, но прежде всего этого катализаторы различных органических реакций [2] и бактерицидные материалы [3,4].

Особое место среди иммобилизованных металлокомплексов занимают соединения, которые содержат в макромолекуле два и более различных металлов. Синтез таких соединений очень мало изучен [5]. Решением вопроса синтеза таких гетерометаллических макрокомплексов может служить метод последовательной достройки на селективные для каждого металла центры бифункциональных лигандов двух металлов. Кроме того, такие соединения должны содержать реакционноспособную двойную связь. Можно также синтезировать мономерный биметаллический металлокомплекс, который в процессе гомо- или сополимеризации приводит к получению целевых продуктов [6].

Недавно нами был предложен метод получения биметаллических полимерных комплексов, содержащих β -дикетонатные фрагменты $Mn(II)$ и $Zn(II)$ путем тройной сополимеризации стирола с винил- β -дикетонатами этих металлов [7]. Наличие в полимеризующейся системе винил- β -дикетоната цинка приводит к ингибированию радикального процесса и значительно уменьшает скорость полимеризации.

Целью настоящего исследования является синтез биметаллического полимерного макрокомплекса методом тройной сополимеризации стирола с 5-метил-5-гексен-2,4-дионатами $Mn(II)$ и $Cu(II)$ (МГД- Mn) и (МГД- Cu), изучение кинетических закономерностей синтеза, определение молекулярных масс и содержание металлов в полимерах с целью оптимизации процесса.

Материалы и методы исследования

5-Метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) синтезировали конденсацией метилметакрилата с ацетоном в присутствии метилата натрия [8]. Из реакционной смеси экстракцией диэтиловым эфиром выделяют продукты реакции. Вакуумной перегонкой их разделяют на две фракции. Из одной из фракций при добавлении ацетата меди выпадает осадок 5-метил-5-гексен-2,4-дионата меди. Затем медный комплекс перекристаллизовывали из метанола и разлагали при охлаждении 10% H_2SO_4 . Вакуумная перегонка продукта дает МГД с $T_{кип} = 70-72^\circ C / 17$ мм.рт.ст и $n_D^{20} = 0,9562$. Выход МГД составляет 5-10%. Синтез металлокомплексов МГД-Mn и МГД-Zn проводили при взаимодействии МГД с ацетатами Mn и Zn аналогично [9].

Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим и гравиметрическим методами. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрическим методом в вискозиметре Убеллюде [10].

Содержание металлов в полимере определяли на атомно-адсорбционном спектрометре «Сатурн». Источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом ЛСП-1; аналитическая линия кобальта – 240,7 нм; аналитическая линия марганца – 279,5 нм; ширина щели монохроматора – 0,1 мм. Исследуемые растворы распыляли в пламя щелевой горелки ацетилен-воздух при расходе горючего газа (C_2H_2) – 2,17 л/мин, а окислителя (воздуха) – 11,33 л/мин. Высота фотометрируемой зоны пламени над щелью горелки – 1,5-2,0 мм. В приведенных условиях интервал определяемых концентраций металла составляет 0,25-10 мкг/мл при величине стандартного относительного отклонения (S_r) $\leq 0,075$.

Навеску полимера (0,05-0,10г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Стандартные растворы, содержащие 0,5; 1; 2; 5; 10; 25; 50 мкг/мл металла готовили последовательным разбавлением в 2-10 раз исходного стандартного образца (ГСОРМ – Cu, Mn производства СКТБ Физико-химического института НАН Украины (г. Одесса) с концентрацией металла – 1 мкг/мл. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для оценки кинетических закономерностей тройной сополимеризации стирола с двумя хелатными сомономерами была изучена бинарная сополимеризация с участием каждого из них. Процесс сополимеризации проводили до конверсии 10–11 %, как это обычно делают при изучении кинетических характеристик полимеризации. Далее полученные образцы дважды переосаждают из раствора в бензоле в спирт, сушат до постоянного веса и используют для определения содержания металла и молекулярных масс. Кинетические и молекулярно-массовые характеристики процесса инициирования МГД-Mn представлены в табл. 1.

В таблице приведены начальные (V_n) и средние скорости полимеризации (V_{cp}). Как видно из таблицы V_n значительно выше чем V_{cp} . В случае классических представлений радикальной полимеризации при конверсии ~10% эти величины должны быть равны. В нашем случае хелатные мономеры являются одновременно

сомономерами, инициаторами и ингибиторами и поэтому, уже при конверсиях в несколько процентов, кинетические кривые отклоняются от линейной зависимости. Таким образом, различие в величинах V_n и V_{cp} могут быть качественной оценкой процесса ингибирования. Кроме того в табл. 1 приведены величины конверсии определенной методом дилатометрии ($S_{дил}$) и гравиметрии ($S_{грав}$). Метод дилатометрии оценивает величину конверсии исходя из убыли количества двойных связей в полимеризующихся мономере, а метод гравиметрии на основании сопоставления взятого в полимеризацию мономера и выделенного при переосаждении полимера. В классическом случае эти две величины должны быть близкими. Но всегда $S_{дил}$ должна быть немного больше чем $S_{грав}$, за счет потери части продуктов при выделении из дилатометра и при двукратном переосаждении. Но в нашем случае различие $S_{дил}$ и $S_{грав}$ очень велико. Это связано с тем, что в процессе ингибирования идет обрыв растущих радикалов на металлоцентре хелатов. При этом могут образовываться продукты с низким молекулярным весом, которые растворяются в спирте при переосаждении. Очевидно, это является основной причиной различия $S_{дил}$ и $S_{грав}$. Чем меньше различие этих величин, тем меньшую роль играет ингибирование.

Таблица 1
Зависимость кинетических и молекулярно-массовых параметров полимеризации стирола, инициированной МГД-Мп, от концентрации хелата. $T=85^{\circ}\text{C}$

$C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л	$V_n \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$S_{дил}$, %	$S_{грав}$, %	w_{Mn} , мас. %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$
3,00	16,9	9,7	9,9	8,0	0,42	0,98	2,63
2,00	20,4	10,1	10,5	8,2	0,46	0,95	2,52
1,00	18,8	8,0	10,2	9,7	0,20	1,10	3,07
0,50	19,5	8,0	10,3	6,4	0,15	0,97	2,58
0,25	9,5	5,3	9,9	8,7	0,04	0,55	1,17
0,10	6,1	4,5	10,5	9,0	0,01	0,73	1,76
0,05	3,4	3,3	9,9	9,6	0,01	2,31	8,65
термо	2,2	2,2	10,2	10,0	-	-	-

Как видно из табл. 1, начальные скорости полимеризации (V_n) в диапазоне концентраций хелата $0,50-3,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л изменяются мало, что говорит о меньшем ингибирующем действии МГД-Мп по сравнению с 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом Со(II) [11]. В случае хелата кобальта при концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация стирола не идет. Кроме того, для этого хелата наблюдался четкий максимум на зависимости $V_{пол} - \sqrt{C_{хел}}$. Для МГД-Мп такой максимум отсутствует. О меньшем ингибирующем действии МГД-Мп говорят и молекулярные массы полученных полимеров. В диапазоне концентраций этого хелата $0,50-3,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л они изменяются мало. Необходимо отметить, что величина молекулярных масс при иницировании винил- β -дикетонатами существенно зависит от участия вошедших в полимер хелатных групп в процессе прививки боковых цепей, а также от обрыва

растущих цепей на металлохелатном цикле. При концентрациях МГД-Mn $0,10-0,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л количество хелатных групп в полимерной цепи будет мало, что определяется содержанием металла, вошедшего в полимер. Следовательно, процесс прививки будет практически отсутствовать, а ингибирующее действие хелата сохраняется. Поэтому суммарное действие прививки боковых цепей и обрыва растущих цепей будет сдвинуто в сторону обрыва. Молекулярные массы при этих концентрациях МГД-Mn резко уменьшились. Дальнейшее уменьшение концентрации хелата приводит к уменьшению V_n практически до скорости термополимеризации. Но при этом и ингибирующее действие также становится минимальным, о чем свидетельствует практически полное совпадение V_n и средней скорости полимеризации (V_{cp}). Это приводит к резкому росту молекулярной массы. Таким образом, можно утверждать, что МГД-Mn является активным инициатором полимеризации стирола, но V_{cp} при этом значительно меньше V_n , что говорит о существенном ингибирующем действии этого хелата.

Изучена иницирующая активность МГД-Cu при полимеризации стирола. Результаты представлены в таблице 2. Как следует из таблицы, при концентрациях хелата выше $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация проходит при V_n меньшей, чем скорость термополимеризации при этой температуре. И только при концентрации $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость полимеризации существенно возрастает. В отличие от других винил- β -дикетонатов, в случае медных хелатов полимеризация идет до небольших конверсий, а затем из системы выпадает осадок. При этом конверсия, при которой выпадает осадок обратно пропорциональна концентрации МГД-Cu (II). После выпадения осадка скорость полимеризации значительно меньше, чем при термополимеризации.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола, иницированной МГД-Cu (II). T=85°

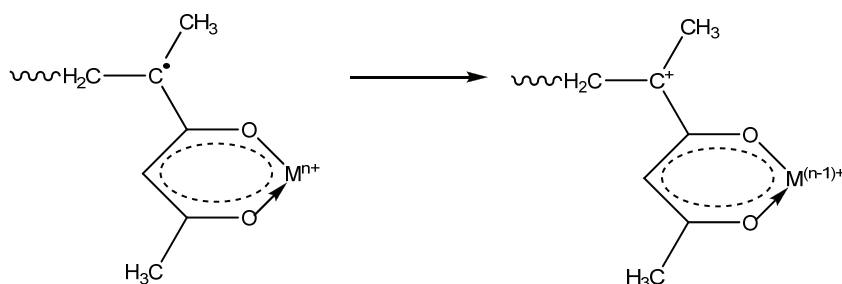
Инициатор	$C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л	$V_n \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$S, \%$	$V_{ост} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{об}, \%$	ω_{Cu} , вес. %
МГД-Cu	3,00	1,4	1,1	0,5	2,2	1,10
	1,00	1,6	2,2	0,7	5,0	0,10
	0,50	2,2	2,8	1,4	7,6	0,09
	0,25	5,0	4,4	0,7	6,6	0,13
	0,10	9,5	8,2	0,5	8,2	0,03
	0,05	8,1	12,3	0,2	12,7	0,01

$S, \%$ – конверсия, при которой выпадает осадок;

$V_{ост}$ – средняя скорость полимеризации после выпадения осадка;

$S_{об}$ – конечная глубина полимеризации.

В работе [12] исследована радикальная полимеризация МГД-Cu в растворе абсолютного этанола при концентрации хелатмономера 0,9 моль/л, иницированная азоизобутиронитрилом с концентрацией $1,0 - 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом полимеры практически не образовывались, хотя комплексы МГД с Co (II), Mn (II), Ni (II), Cr (II) полимеризовались с достаточно высокой скоростью. Этот факт можно объяснить реакцией внутримолекулярного переноса электрона с растущего радикала на ион металла [6].



При этом происходит восстановление металла и обрыв радикала. Причем, вероятно, для этого процесса необходимы низкие значения потенциалов редокс-перехода $M^{n+} \rightarrow M^{n-1}$, что выполняется в случае меди. Факт частичного восстановления металла при полимеризации МГД-Сu подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [12]. Сопоставление спектров МГД-Сu и полимера МГД-Сu показало, что при полимеризации максимум основного пика смещается в сторону более низких энергий связи, что согласуется с предположением о частичном восстановлении меди в процессе полимеризации. Ранее подобный эффект наблюдали при полимеризации акрилатных комплексов меди [13]. Но в нашем случае концентрация медных металлоцентров на 3 порядка меньше, и поэтому полимеризация при концентрации МГД-Сu равной $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л проходит, но только до конверсии 8,2%. Таким образом, можно утверждать, что МГД-Сu будет выполнять при тройной сополимеризации функцию ингибитора.

Проведена тройная сополимеризация стирола с участием двух хелатных сомономеров-инициаторов МГД-Mn и МГД-Сu. Полученные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 3.

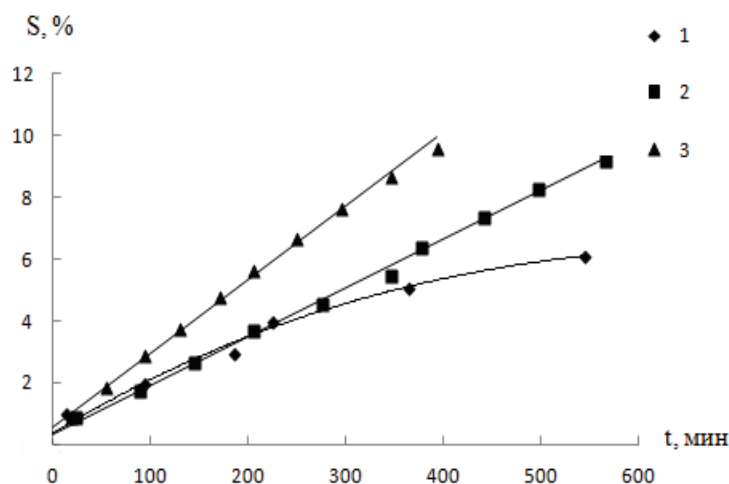


Рис. 1. Зависимость конверсии сополимеризации стирола от времени при иницировании системой МГД-Mn (I)+МГД-Сu (II). $T=85^\circ\text{C}$.

Концентрации: 1- $C_I=C_{II}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2- $C_I=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3- $C_I=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

При концентрациях МГД-Mn=МГД-Cu равной $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация не идет в связи с сильным ингибирующим действием МГД-Cu. Причина подобного ингибирующего действия указана ранее.

Таблица 3

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации стирола, инициированной системой МГД-Mn + МГД-Cu, от концентрации хелатов. T=85°C

Иниц-ры C _{ин} ·10 ² , моль/л		V _н ·10 ⁵ моль/ (л·с)	V _{ср} ·10 ⁵ моль/ (л·с)	S _{днл} , %	S _{гран} , %	w _{мс} , мас. %		[η] дл/г	M _η ·10 ⁻⁵
МГД- Mn	МГД- Cu					Mn	Cu		
3,0	3,0	Не идет							
2,0	2,0	Не идет							
1,0	1,0	3,4	1,26	6,1	3,6	0,60	0,55	1,71	5,70
1,0	0,5	4,1	2,26	9,2	5,1	0,36	0,18		
0,5	1,0	Не идет							
2,0	0,5	4,9	3,3	9,6	6,0	0,56	0,15	2,62	10,20

При концентрациях МГД-Mn = МГД-Cu равных $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация идет со скоростью близкой к скорости термополимеризации. При этом образуются высокомолекулярные полимерные биметаллические комплексы, с содержанием металлов пропорциональным их содержанию в мономерной смеси. Максимальное содержание Mn и Cu в полимере составило ~0,6 мас %. При уменьшении содержания МГД-Cu (концентрация МГД-Cu = $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а МГД-Mn = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) кинетическая зависимость почти прямолинейна (рис 1). Это говорит о том, что несмотря на малую скорость процесса полимеризации, при этих концентрациях можно получать полимерные металлокомплексы с удовлетворительным выходом. Содержание металла здесь также пропорционально их содержанию в мономерной смеси, скорость полимеризации возросла, а молекулярные массы также возросли примерно в 2 раза и составили более 1 млн.

Таким образом, следует отметить, что основным недостатком получения Mn-Cu содержащих полимерных комплексов являются низкие скорости сополимеризации. Поэтому целесообразно было использовать в процессе сополимеризации дополнительный инициатор-пероксид бензоила (ПБ). Нами ранее было показано, что ПБ является не только дополнительным инициатором. В случае использования инициирующей смеси β-дикетонат-ПБ он образует с металлохелатами комплекс, который обеспечивает ускоренный распад обоих компонентов системы [14]. В случае систем ацетилацетонат Mn(III)-ПБ и ацетилацетонат Fe(III)-ПБ скорость разложения компонентов системы увеличивается в 5-10 раз в зависимости от соотношения компонентов, а для трифторацетилацетоната Fe(III)-ПБ ускорение распада многократно больше. Аналогично термораспаду, скорости полимеризации виниловых мономеров, инициированной такими системами, также значительно выше, чем при аддитивном действии компонентов [15]. Было показано, что

эффективность таких систем существенно зависит от природы металла, наличия заместителей в лиганде и природы растворителя.

Была изучена полимеризация стирола в присутствии сомономеров-инициаторов МГД-Мп и МГД-Си и дополнительного инициатора ПБ. На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации при эквимолекулярных концентрациях хелатных мономеров. Увеличение концентрации этих соединений приводит к уменьшению скорости полимеризации (кривые 1, 2, 3) по сравнению со скоростью полимеризации, инициированной только ПБ (кривая 5). Основной вклад в процесс ингибирования вносит МГД-Си. Об этом говорит кривая 4, где инициирование проходит при эквимолекулярных концентрациях МГД-Си и ПБ.

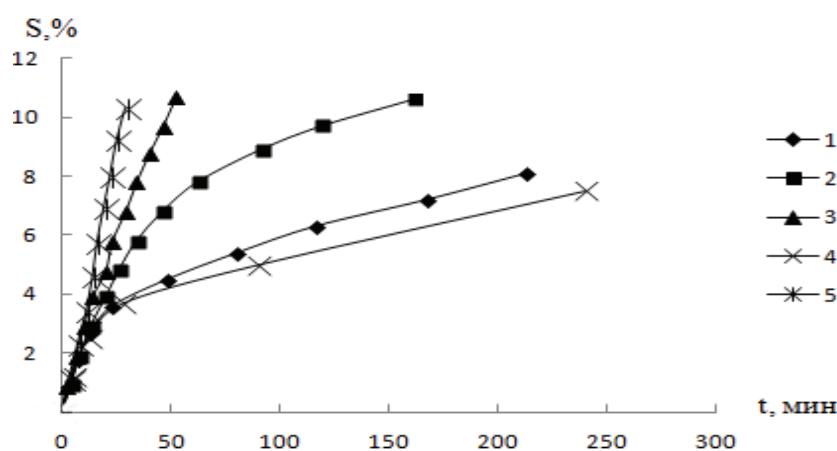


Рис. 2. Зависимость конверсии сополимеризации стирола от времени, при инициировании системой МГД-Мп (I)+МГД-Си (II) и ПБ (III) $T=85^{\circ}\text{C}$.

Концентрации: 1- $C_I=C_{II}=3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2- $C_I=C_{II}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3- $C_I=C_{II}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4- $C_I=C_{III}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5- $C_{III}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

На рис. 3 представлены кинетические кривые полимеризации при различных соотношениях хелатных мономеров. Здесь также, чем больше МГД-Си содержится в полимеризующейся системе, тем меньше скорости полимеризации. Наличие в системе сильного инициатора ПБ в определенной степени нивелирует ингибирующее действие медного хелата. Для концентраций, описанных кривыми 1, 2, 3, скорости полимеризации близки и только при концентрациях МГД-Си равной $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдалось уменьшение скорости при конверсиях больше 5%.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны величины V_n и V_{cp} , содержание металлов в полимерах и их молекулярные массы (табл. 4). Из таблицы 4 следует, что при концентрациях МГД-Си $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше V_{cp} сильно уменьшается, хотя V_n при этом имеет достаточно высокое значение по сравнению с инициированием только ПБ (кривая 5, рис.2). Но для синтеза гетерометаллического макрокомплекса с фрагментами МГД-Мп и МГД-Си, имеющие высокие выходы, решающее значение имеет V_{cp} . Содержание металлов в полимерах при эквимолекулярных концентрациях хелатных сомономеров примерно одинаковые, кроме концентрации $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

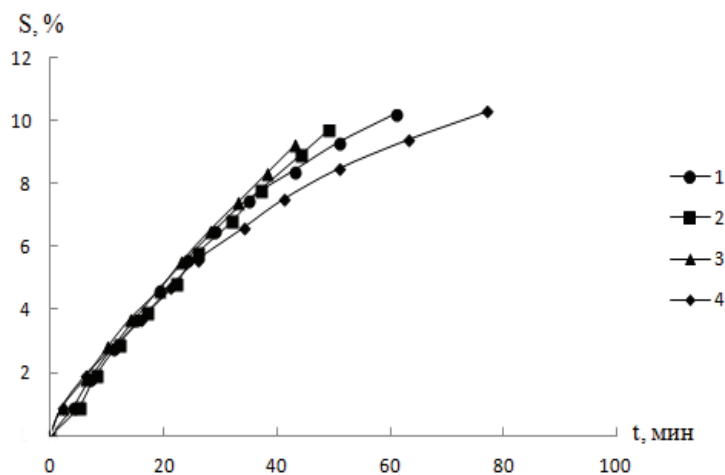


Рис. 3. Зависимость конверсии сополимеризации стирола от времени, при иницировании системой МГД-Мп (I)+МГД-Си (II) + ПБ.
 $C_{ПБ}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T=85^{\circ}\text{C}$.

Концентрации: 1- $C_I=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2- $C_I=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3- $C_I=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4- $C_I=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

Интересной является зависимость содержания металлов в полимерах от концентрации хелатов в полимеризующей системе. Если эта концентрация, для обоих хелатов $1,0 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, то содержание металлов в полимерах резко падает, причем содержание меди всегда больше. Так при концентрации МГД-Мп равного $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а МГД-Си $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л содержание обоих металлов равно 0,34 мас. %. Точно также при эквимолекулярных концентрациях хелатных мономеров, равных $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, содержание Си в полимерах в три раза выше, чем Мп. Трудно выделить конкретную причину этого факта, но можно утверждать, что количество металла будет зависеть от констант сополимеризации хелатных сомономеров и обрыва растущих радикалов на металлоцентрах. В случае МГД-Си обрыв радикалов будет значительно большим, чем для МГД-Мп, что подтверждено кинетическими характеристиками полимеризации. Зависимость молекулярных масс полученных продуктов от исходной концентрации хелатных сомономеров неоднозначна. При их эквимолекулярных концентрациях молекулярные массы высоки и практически равны. Для различных соотношений хелатных сомономеров молекулярные массы резко падают, также как падает и содержание металлов в полимерах. Частично это можно объяснить тем, что фрагменты β -дикетонатов обоих металлов, вошедшие в макромолекулу будут иницировать прививку боковых цепей, что обеспечивает рост молекулярной массы, и чем больше этих фрагментов, тем больше молекулярная масса.

Таким образом, можно утверждать что иницирование полимеризации стирола, одновременно винил- β -дикетонатами МГД-Мп + МГД-Си приводит к образованию полимеров, содержащих в макромолекуле β -дикетонаты двух металлов. В этом процессе использованные хелаты выполняли функции сомономеров, инициаторов и ингибиторов.

Таблица 4

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации стирола, инициированной системой МГД-Мn + МГД-Cu, от концентрации хелатов.
T=85°C. Концентрация ПБ = $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Иниц-ры $C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л		$V_{ин} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{ср} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{ин}^{дл'}$ %	$S_{ср}^{дл'}$ %	w_{Me} , мас. %		$[\eta]$ дл/г	M_{η} $\cdot 10^{-5}$
МГД- Mn	МГД- Cu					Mn	Cu		
3,0	3,0	21,7	5,1	8,1	7,5	0,54	1,60	1,13	3,19
2,0	2,0	26,2	8,9	10,6	8,9	0,42	0,66	1,09	3,05
1,0	1,0	34,4	28,0	10,7	7,5	0,59	0,53	1,07	2,90
1,0	0,5	33,5	22,7	10,2	8,5	0,07	0,15	0,22	0,32
0,5	1,0	31,7	26,7	9,7	8,5	0,06	0,25	0,57	1,20
2,0	0,5	34,4	28,9	9,2	7,3	0,34	0,34	0,14	0,17
0,5	2,0	29,4	18,1	10,3	8,3	0,03	0,50	0,29	0,48
-	2,0	25,3	5,6	7,5	3,6	--	0,72	0,52	1,11
ПБ 2,0*		50,2	48,2	10,3	10,2	--	--	0,72	1,73

*- гомополимеризация стирола при иницировании ПБ с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Процесс проводили в отсутствии и присутствии дополнительного инициатора – пероксида бензоила. Варьируя концентрации винил-β-дикетонатов и используя дополнительный инициатор, можно изменять соотношение металлов в полимере, скорости сополимеризации и молекулярные массы продуктов. Оптимальными условиями для получения гетерометаллических полимерных комплексов с фрагментами β-дикетонатов Mn(II) и Cu(II), имеющих приемлемые характеристики по всем параметрам следующие:

Mn – Cu содержащие макрокомплексы

Без применения ПБ

Эквимолекулярные концентрации хелатных мономеров, равные $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, содержание металлов ~0,5 мас%, молекулярные массы $\sim 5,7 \cdot 10^5$, $V_{ср}$ очень мало.

С применением ПБ

Эквимолекулярные концентрации хелатных мономеров $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, содержание металлов в полимере ~0,5 мас%, молекулярные массы $\sim 2,9 \cdot 10^5$, $V_{ср}$ высокое.

Полученные продукты могут быть использованы в качестве катализаторов органических реакций и бактерицидных материалов. Для монометаллических полимерных металлокомплексов это показано в работах [3,4,16].

Литература

1. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука – 1988. – 303 с.
2. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами М.: Наука – 1991. – 448 с.
3. Бактерицидные свойства полимерных пленок с β-дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам / И.С. Волошановский, О.Ю. Зинченко, О.В. Шевченко, Е.В. Буренкова. // Вісник Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. - 2011. – Т.16., вип.4. – С.50-56.

4. *Effect of some metal β -diketonates on the bactericidal activity of polymer films against gram-positive microorganisms* /O.V. Shevchenko, O. Yu. Zinchenko, I.S. Voloshanovsky, K.V. Burenkova // Вісник Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.- 2012. – Т.17., вип.4. –С.42-48.
5. *Пасынский А.А., Еременко И.Я. Химическое конструирование гетерометаллических магнитноактивных кластеров* //Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева – 1987.–Т.32, № 1–С.88-95
6. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе.* М.: Химия.–1988.–384 с.
7. *Счастливцев А.С., Шевченко О.В., Волошановський І.С. Синтез біметалічних полімерних комплексів які містять фрагменти β -дикетонатів мангану (II) та цинку (II)* //Тези доповіді XIII Укр. конференції з високомолекулярних сполук. Київ. – 2013 – с.345
8. *Teyssie Ph., S. Smets. Synthesis and polymerization of methacroylacetone* //Makromol.Chem.-1958.- Bd. 26, № 3 – P.245-251.
9. *Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными β -дикетонами* / Волошановський І.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А.// Укр. хим. журн.– 2001.- Т.67, №5.- С.5-10.
10. *Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования/ Анисимов Ю., Галибей В., Иванченко П., Кириченко И. и др.* // Київ. Вища школа. 1987.–159 с.
11. *И.С. Волошановский, О.В.Шевченко, Е.В. Буренкова. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II)* // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, №1. – С.76-81.
12. *Мовчан Т.И., Волошановський І.С., Помогайло А.Д. Радикальная полимеризация метакроилацетонатов некоторых переходных металлов.* //Известия РАН, серия: Химия.–1993.–№ 12.–С.2060-2064.
13. *Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 7. Полимеризация акрилатов переходных металлов/ Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И.* // Известия РАН, серия:Химия.–1988.–№ 7–С.1531-1536.
14. *Волошановський І.С. Термическая устойчивость систем пентадионат 2,4-металл-бензоилпероксид* // Укр. хим.журнал. – 1998, – Т.64, № 2.- С.92-98.
15. *Волошановський І.С. Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами β -дикетонат-бензоилпероксид* //Укр.хим.журнал. – 2000, – Т.66, № 2.- С.44-48.
16. *Волошановський І.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента в процессе – метакрилоилацетоната кобальта (II)* // Полімерний журнал – 2011-Т.33, №7.- С.76-81.

Стаття надійшла до редакції 24.02.14

А. С. Счастливцев, О. В. Шевченко, О. М. Захария, И. С. Волошановський
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра органічної хімії
вул.Дворянська,2, Одеса, 65082, Україна
E-mail: volis15@ukr.net

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДА ОТРИМАННЯ БІМЕТАЛІЧНОГО МАКРОКОМПЛЕКСУ З ФРАГМЕНТАМИ β -ДИКЕТОНАТІВ Mn(II) ТА Cu(II)

Резюме

Методом потрійної кополімеризації стиролу з поліфункціональними компонентами радикальної полімеризації 5-метил-5-гексен-2,4-діонатами Mn(II) та Cu(II) синтезовані біметалічні полімерні металокомплекси. Проведена оптимізація процесу синтезу, яка дозволяє отримувати продукти з задовільними швидкостями, регульованим вмістом металів та молекулярних мас.

Ключові слова: вініл- β -дикетонати, радикальна кополімеризація, гетерометалічні полімерні комплекси.

A. S. Schastlyvets, O. V. Shevchenko, A. N. Zahariia, I. S. Voloshanovsky
Odessa I.I. Mechnikov National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**OPTIMIZATION OF METHOD OF RECEIPT BIMETALLIC
MACROCOMPLEX WITH β -DIKETONATES FRAGMENTS
Mn(II) AND Cu(II)**

Summary

Bimetallic polymeric complexes were synthesized by the method of ternary copolymerization of styrene with polyfunctional radical polymerization components Mn (II) and Cu (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionates. The optimization of the synthesis process is carried out, which allows to obtain products with the reasonable rate, regulated metal content and molecular weight.

Keywords: vinyl- β -diketonates, radical copolymerization, heterometallic polymeric complexes.

УДК 543:547.56:547.972.2

Р. Е. Хома, А. Н. Чеботарев, С. В. Топоров, К. И. ЛяшенкоОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Исследована антиоксидантная активность экстрактов из растительного сырья, обладающего гепатопротекторными свойствами. Сделана сравнительная оценка между содержанием полифенольных соединений и флавоноидов в указанных экстрактах и их антиоксидантной активностью.

Ключевые слова: растительные экстракты, гепатопротекторы, антиоксидантная активность, полифенольные соединения, флавоноиды.

Экстракты из растительного сырья являются ценными природными источниками антиоксидантов, обладающими, гепатопротекторными свойствами [1]. Благодаря их окислительно-восстановительной активности указанные вещества обладают противовоспалительными, антиоксидантными и иммуномодулирующими свойствами, а также препятствуют развитию фиброза печени. Однако, на сегодняшний день не существует достаточных литературных данных, о влиянии природы экстрагента и растительного сырья на состав получаемых экстрактов. В связи с этим одной из задач аналитической химии является не только разработка, но и сравнительная характеристика результатов экспрессных и сравнительно недорогих методов анализа доброкачественности экстрактов из растительного сырья [2].

Целью данной работы является установление влияния природы растительного сырья (гепатопротекторов) и экстрагентов на компонентный состав полученных экстрактов и их антиоксидантную активность.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны высушенные кукурузные рыльца, трава расторопши, трава бессмертника, трава солянки холмовой, трава эхинацеи (сбор июнь 2011 г., юг. Одесской области). В качестве экстрагентов были выбраны 1-пропанол, 2-пропанол, этанол и диэтиловый эфир.

Для получения экстрактов из растительного сырья аналитическую пробу измельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями 1 мм [3]. Навеску (около 1,00 г) помещали в колбу со шлифом емкостью 100 мл, добавляли 30 мл экстрагента, колбу присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 минут. После этого колбу охлаждали до комнатной температуры под струей холодной воды и фильтровали содержимое через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл (экстракцию повторяли 2 раза указанным выше способом, полученные вытяжки фильтровали в ту же колбу через тот же фильтр). Фильтр промывали выбранным экстрагентом и доводили объем фильтрата растворителем до метки.

Суммарное содержание фенольных соединений в экстрактах определяли спектрофотометрически с использованием фенольного реагента Фолина-Чиокалтеу [3]. Аликвоту (1 мл) экстракта или стандартного раствора 3,4,5-тригидроксобензойной кислоты (20, 40, 60, 80 и 100 мг/л) помещали в мерную колбу емкостью 25 мл, содержащую 9 мл H_2O . После этого добавляли 1 мл фенольного реагента Фолина-Чиокалтеу и перемешивали. Через 5 мин. добавляли 10 мл 7% раствора Na_2CO_3 , доводили H_2O до 25 мл H_2O и снова перемешивали. После выдерживания при комнатной температуре в течении 90 мин. измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-56 при длине волны 750 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм. Суммарное содержание полифенольных соединений (СПС) в экстрактах определяется количеством эквивалентов 3,4,5-тригидроксобензойной кислоты, содержащейся в 1 л экстракта (ммоль/л).

Содержание флавоноидов в полученных экстрактах определяли спектрофотометрически [3]. Аликвоту экстракта (4 мл) помещали в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляли 2 мл 2% раствора хлорида алюминия в 95% этаноле и доводили объем до метки 95% C_2H_5OH . Через 20 минут измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-56 при длине волны 410 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствор сравнения: 4 мл экстракта помещали в мерную колбу объемом 25 мл, добавляли 1 каплю разведенной хлороводородной кислоты и доводили объем раствора 95% этанолом до метки. Суммарное содержание флавоноидов (СФ, %) в пересчете на авикулярин в абсолютно сухом сырье в процентах вычисляли по формуле

$$СФ = \frac{A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 25}{330 \cdot m \cdot (100 - W)}, \quad (1)$$

где A – оптическая плотность исследуемого экстракта; 330 – удельный показатель поглощения комплекса авикулярина с хлоридом алюминия при 410 нм; m – масса сырья в граммах; W – убыль массы при высушивании в процентах.

Антиоксидантную активность (АОА) полученных экстрактов определяли потенциометрически с использованием в качестве медиаторной системы Fe^{3+}/Fe^{2+} [4, 5]. Стеклоанную электрохимическую ячейку заполняли 10 мл 0,015 М К-Na фосфатного буферного раствора ($pH = 7,40$), добавляли 0,10 мл 1,0 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,1 мл 0,01 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Погружали в ячейку платиновый и хлоридсеребряный (ЭВЛ-1МЗ) электроды, выдерживали систему до установления постоянного значения потенциала (E). Добавляли аликвоту (0,5 мл) исследуемого раствора и затем вновь измеряли потенциал (E_1) и рассчитывали концентрацию антиоксидантов по формуле

$$АОА = \frac{\alpha C_{ox} - C_{red}}{1 + \alpha}, \quad (2)$$

где $\alpha = 10^{(E-E_1)/b} \times C_{red}/C_{ox}$, $b = 2,3RT/nF$, $n = 1$; E и E_1 – окислительно-восстановительные потенциалы системы, устанавливаемые до и после ввода анализируемого образца антиоксиданта, В; E_0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал медиаторных систем, В; C_{ox} – концентрация окисленной формы медиатора, моль/л; C_{red} – концентрация восстановленной формы медиатора, моль/л; АОА – молярная концентрация эквивалента антиоксидантов, вступившие во взаимодействие с окисленным компонентом медиаторных систем, ммоль/л.

Потенциометрические измерения выполняли с помощью иономера универсального ЭВ-74. Указанные методики отличаются экспрессностью выполнения анализа, относительно невысокой себестоимостью оборудования.

Результаты исследований и их обсуждение

Данные по АОА, СПС и СФ экстрактов из лекарственного растительного сырья представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Суммарное содержание полифенольных соединений (СПС, ммоль/л), флавоноидов (СФ, %) и антиоксидантная активность (АОА, моль/л) экстрактов из растительного сырья

Объекты	Экстрагенты	АОА, ммоль/л	СПС, ммоль/л	СФ, %
Кукурузные рыльца	1-Пропанол	4,37	0	0,24
	2-Пропанол	4,37	0,56	0,24
	Этанол	9,68	2,25	0,24
	Диэтиловый эфир	4,37	1,26	0,27
Трава расторопши	1-Пропанол	0	0	0,42
	2-Пропанол	4,37	0,54	0
	Этанол	4,37	1,26	0,76
	Диэтиловый эфир	4,37	1,50	6,06
Трава бессмертника	1-Пропанол	0	0	0
	2-Пропанол	4,37	0,73	0,46
	Этанол	4,37	1,26	0,78
	Диэтиловый эфир	4,37	0,09	0,24
Трава солянки холмовой	1-Пропанол	0	1,26	0
	2-Пропанол	4,37	0	0,27
	Этанол	4,37	0	0,19
	Диэтиловый эфир	9,68	0	0,06
Трава эхинацеи	1-Пропанол	4,37	0	0,09
	2-Пропанол	0	0	0,09
	Этанол	4,37	0	1,67
	Диэтиловый эфир	4,37	1,03	0,12

Согласно полученным данным, наибольшей извлекающей способностью по отношению к антиоксидантам из кукурузных рылец обладает этанол; из расторопши и бессмертника 2-пропанол, этанол и диэтиловый эфир одинаково извлекают АО, а 1-пропанол практически их не извлекает. В случае солянки холмовой наибольшей извлекающей способностью АО обладает диэтиловый эфир, а 1-пропанол их практически не извлекает. Для эхинацеи 1-пропанол, этанол и диэтиловый эфир одинаково извлекают АО, а 2-пропанол практически их не извлекает.

Таблица 2

**Суммарное содержание полифенольных соединений (СПС, ммоль/л),
флавоноидов (СФ, %) и антиоксидантная активность (АОА, моль/л)
водно-этанольных экстрактов из растительного сырья**

Объекты	$\omega_{\text{этанол}}$, %	АОА, ммоль/л	СПС, ммоль/л	СФ, %
Кукурузные рыльца	50	0	0	0,27
	60	4,4	0,56	0,24
	70	4,4	2,25	0,24
	90	6,4	1,26	0,24
Трава расторопши	50	0	0	0,24
	60	0	0,54	0,24
	70	11	1,26	0,33
	90	12,2	1,50	0,76
Трава бессмертника	50	0	0	0,42
	60	4,4	0,73	0,42
	70	4,4	1,26	0,43
	90	9,8	1,26	0,46
Трава солянки холмовой	50	0	1,26	0,06
	60	0	0	0,09
	70	3,5	0	0,13
	90	5,4	0	0,19
Трава эхинацеи	50	0	0	0,07
	60	0,8	0	0,09
	70	2,5	0	0,23
	90	12,2	1,03	0,67

Для водно-этанольных экстрактов кукурузных рылец, эхинацеи, солянки холмовой, бессмертника и расторопши с возрастанием содержания этанола в его смесях с водой (от 50 до 90 %) увеличивается АОА полученных экстрактов.

Из эхинацеи полифенольные соединения извлекает только диэтиловый эфир, а из солянки холмовой – 1-пропанол (табл. 1). СПС в случае экстрактов бессмертника увеличивается в ряду

1-пропанол < диэтиловый эфир < 2-пропанол < этанол,
для расторопши:

1-пропанол < 2-пропанол < этанол < диэтиловый эфир,
для кукурузных рылец:

1-пропанол < 2-пропанол < диэтиловый эфир < этанол.

При экстрагировании водно-этанольными растворами с увеличением содержания в них спирта (от 50 до 90 %) содержание полифенольных соединений уменьшается для экстрактов эхинацеи, бессмертника, кукурузных рылец и солянки холмовой в отличие от их антиоксидантной активности (табл. 2).

Из расторопши и солянки холмовой 1-пропанол практически не извлекает флавоноиды, а бессмертника – 2-пропанол (табл. 1).

Содержание флавоноидов в случае эхинацеи увеличивается в ряду

1-пропанол $\approx$ 2-пропанол < диэтиловый эфир < этанол;

для бессмертника:

2-пропанол < 1-пропанол < этанол < диэтиловый эфир;

для расторопши:

1-пропанол < диэтиловый эфир < 1-пропанол < этанол,

для кукурузных рылец:

1-пропанол $\approx$ 2-пропанол $\approx$ этанол < диэтиловый эфир.

Для эхинацеи наибольшее содержание флавоноидов при экстракции 50 % этанолом, повышение концентрации этанола от 60 до 90 % практически не влияет на СФ; в случае бессмертника, расторопши, кукурузных рылец и солянки холмовой наибольшее СФ для 90 % раствора, а этанола – 60 % (табл. 2).

Таким образом, природа экстрагента, также как и вид растительного сырья существенно влияют на содержание полифенольных соединений, флавоноидов, а также антиоксидантную активность полученных экстрактов. Каждый из указанных показателей является существенно индивидуальным, что согласуется с литературными данными [6, 7].

Список літератури

1. Ушколова Е.А. Место Эссенциале Н в современной медицине. // Рациональные фармакотерапевтические заболевания органов пищеварения, 2003. – С. 90-92
2. Atanassova M., Georgieva S., Ivancheva K. Total phenolic and total flavonoid contents, antioxidant capacity and biological contaminants in medicinal herbs // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2011. – V. 46. – No. 1. – P. 81-88.
3. Государственная Фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. – 11-е изд. – М.: Медицина, 1989. – 398 с.
4. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N., Lozovskaya E.L., Shkarina E.I. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation // Talanta. – 2007. – V. 71. – P. 13–18.
5. Шарафутдинова Е.Н. Потенциометрия в исследовании антиоксидантной активности объектов растительного происхождения : Автореферат дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Ур. гос. техн. ун-т. – Екатеринбург, 2007. – 21 с.
6. Rina R., Rafiquzzaman M., Hasmah A. Spectrophotometric determination of total phenol and flavonoid content in manjakani (Quercus Infectoria) extracts // Health and the environment journal. – 2011. – V. 2. – No. 1. – P. 9-13.
7. Чеботарьев О.М., Хома Р.С., Прохоренкова Р.С., Чумаченко К.О. Електрохімічні властивості екстрактів з рослинної сировини // Вопросы химии и хим. технол. – 2011. – №4(2). – С.269-270.

Стаття надійшла до редакції 14.12.13

Р. Є. Хома, О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, К. І. Ляшенко

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна, e-mail: alexch@ukr.net

АНТИОКСИДАНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТІВ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Досліджено антиоксидантну активність екстрактів з рослинної сировини, що володіє гепатопротекторними властивостями. Зроблена порівняльна оцінка між вмістом поліфенольних сполук і флавоноїдів у зазначених екстрактах та їх антиоксидантною активністю.

Ключові слова: рослинні екстракти, гепатопротектори, антиоксидантна активність, поліфенольні сполуки, флавоноїди.

R. E. Khoma, A. N. Chebotaryov, S. V. Toporov, K. I. Lyashenko

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF EXTRACTS FROM PLANTS

The antioxidative activity of extracts from plants with hepatoprotective properties have been investigated. Make a comparative evaluation between the content of flavonoids and polyphenolic compounds in the extracts and their antioxidant activity.

Keywords: plant extracts, hepatoprotectors, antioxidant activity, polyphenolic compounds, flavonoids.

УДК: 543.4:535.6

А. Н. Чеботарёв, Е. В. Бевзюк, Н. М. Христова, Е. А. Столовник
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, alexch@ukr.net

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ ЖЕЛТЫЙ «СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ»

Методами химической цветометрии, спектрофотометрии и потенциометрии изучены кислотно-основные свойства пищевого красителя Е110 желтый «солнечный закат» в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложена вероятная схема диссоциации функционально-аналитических групп красителя и диаграмма распределения его равновесных форм в зависимости от кислотности среды. Рассчитаны основные спектрофотометрические и цветометрические характеристики отдельных форм реагента.

Ключевые слова: желтый «солнечный закат», метод химической цветометрии, константы ионизации.

Красители играют значительную роль в пищевой промышленности, при этом качество пищевых продуктов тесно связано с органолептическими показателями. Индустриализация продовольственных систем в пищевой промышленности увеличилась с использованием различных добавок, таких как пищевые красители, консерванты, стабилизаторы и подсластители. Водорастворимые красители используются в напитках, кондитерских, хлебобулочных, молочных товарах и другой продукции. Нерастворимые в воде красители применяются для окрашивания пищевых, фармацевтических, косметических продуктов, содержащих жиры и масла (таблетки, леденцы, помады, мыла, шампуни и т.д.). Натуральные (природные) красители неустойчивы и легко подвергаются деструкции, а синтетические дают интенсивный цвет продуктов питания и устойчивы при хранении [1]. При этом расходы, связанные с их производством значительно ниже по сравнению с получением натуральных красителей. Указанные преимущества стимулировали производителей использовать синтетические красители, несмотря на многочисленные данные, которые подтверждают их негативное влияние на здоровье человека. Пищевые красители могут вызвать серьезные нарушения и заболевания: тошнота, головная боль, язвы, рак легких, гиперактивность, анемия [2], а также оказывают влияние на зрение, кожу, слизистые оболочки и т.д. Исходя из выше изложенного, возникает необходимость контролировать содержание этих красителей в пищевых продуктах. Для этой цели используют различные физико-химические методы: спектрофотометрию [3], хроматографию [4], мицеллярную экстракцию [5] и ряд других. Однако при создании новых и модернизации существующих подходов к контролю за содержанием пищевых красителей необходимо детально изучить их химико-аналитические свойства, и в первую очередь, кислотно-основные. Определение констант диссоциации (**pK**) является задачей различных физико-химических и хеометрических методов, поскольку величина **pK** необходима в

различных химических и биохимических исследованиях пищевых красителей. Для изучения кислотно-основных свойств красителей, в последние годы активно используют метод химической цветометрии [6-8].

В качестве объекта исследования нами выбран пищевой азокраситель (E110) желтый «солнечный закат» (ЖСЗ) – 6-гидрокси-5-[(4-сульфофенил)азо]-2-сульфонафталин, который используют для окраски напитков, драже и других пищевых продуктов, что обусловлено устойчивостью его окраски. Так, исследованию протолитических свойств ЖСЗ посвящено только одну работу [9], в которой методами капиллярного электрофореза и спектрофотометрии определены константы ионизации для одной из функциональных групп (ФГ) – $pK=10,44$ и $pK=10,36$ соответственно. Авторами не выполнено отнесение данного значения pK к той или иной ФГ, а также не изучены протолитические свойства ряда других ФГ ЖСЗ. Отсутствие целостных данных о кислотно-основных свойствах ЖСЗ, спектральных характеристиках отдельных форм реагента в растворах, в определенной степени усложняет описание процессов его взаимодействия с компонентами различных химических и биологических систем. Исходя из вышеизложенного, цель данной работы заключается в исследовании кислотно-основных равновесий ЖСЗ в водном растворе в широком диапазоне кислотности среды ($pH\ 1\div 12$), определении спектрофотометрических и цветометрических характеристик существующих равновесных форм.

Материалы и методы исследования

Кислотно-основные равновесия в водном растворе ЖСЗ изучали спектрофотометрическим и цветометрическим методами. Исходный раствор ЖСЗ с концентрацией $1\cdot 10^{-2}$ моль/л готовили путем растворения точной навески красителя в бидистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями готовили путем разбавления исходного непосредственно перед использованием. Спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн $380\div 780$ нм. Для определения pK в ряд мерных колб вносили по 1 мл раствора ЖСЗ с концентрацией $1\cdot 10^{-3}$ моль/л, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне $pH\ 1\div 12$ через единицу значений кислотности. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений pK дискретность изменения pH уменьшали до 0,25 единицы pH . В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами сульфатной кислоты и гидроксида натрия, pH контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-130, откалиброванном по стандартным буферным растворам. При использовании метода химической цветометрии (МХЦ) оперировали следующими цветометрическими функциями (ЦФ): X, Y, Z – координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; полное цветовое различие (ΔE_{76}); насыщенность цвета (S); удельное цветовое различие (SCD) и показатель желтизны (Y_I). Необходимые ЦФ исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z рассчитанных на основании зарегистрированных спектров светопоглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины $SCD, \Delta E_{76}, Y_I$ определяли по формулам:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH} \quad (1)$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2)$$

где $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$.

$$Y_l = \frac{100(1,28 X - 1,06 Z)}{Y}, \quad (3)$$

где X, Y, Z – координаты цвета в системе CIE XYZ.

Величины pK определяли с использованием графического варианта МХЦ путем анализа зависимостей цветиметрических функций (SCD и ΔE_{76}) от pH среды. Расчеты и обработку результатов проводили на созданной нами программе «Цветиметрический калькулятор», написанной на языке C#.

Для определения pK спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H₅A, алгоритм расчета pK в которой основывается на методах итерации и множественного линейного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов. Программа пригодна для исследования веществ разной основности – от одно-до пяти основных даже в случае значительного перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм [10].

Для проверки правильности величин pK , полученных цветиметрическим и спектрофотометрическим методами, pK также рассчитывали по результатам потенциометрического титрования 0,01М раствора ЖСЗ 0,1М растворами азотной кислоты и гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение

Хромофорные свойства молекулы ЖСЗ, как типичного представителя азокрасителей, обусловлены наличием азогруппы, соединенной с ауксохромной гидроксоильной группой через π -системы ароматических ядер. Учитывая отрицательные заряды двух внешнеобращённых сульфогрупп, которые отвечают только за растворимость ЖСЗ в воде, светопоглощающую частицу можно представить в виде HR^{2-} . Нами исследовано светопоглощение растворов ЖСЗ в широком интервале кислотности среды (pH 1–12) и получены соответствующие электронные спектры поглощения (рис. 1).

Как видно из рис. 1 (кривая 1) в кислой среде (pH 1) в электронном спектре водного раствора ЖСЗ присутствует одна достаточно узкая интенсивная полоса светопоглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 485$ нм и плечом при 400–415 нм. Повышение pH среды до 7 (кривая 2) приводит к незначительному снижению оптической плотности относительно полосы поглощения при pH 1 (кривая 1). В щелочной среде при pH 12 ЖСЗ переходит в другую кислотно-основную форму, о чем свидетельствует гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda \approx 35$ нм) максимума полосы поглощения и заметное снижения ее интенсивности (кривая 3).

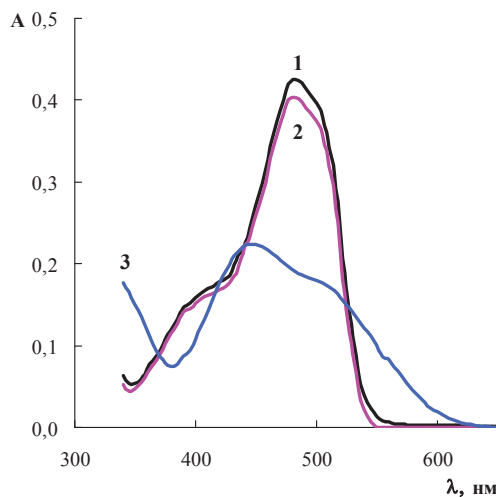


Рис. 1. Спектры светопоглощения водных растворов ЖСЗ:
1 – pH 1; 2 – pH 7; 3 – pH 12; $C=2 \cdot 10^{-5}$ М.

Для исследования кислотно-основных равновесий ЖСЗ в растворах полученный массив спектрофотометрических данных обрабатывали с помощью метода цветометрии. Полученные зависимости величин ЦФ растворов ЖСЗ от кислотности среды (рис. 2) использовали для графического определения рК.

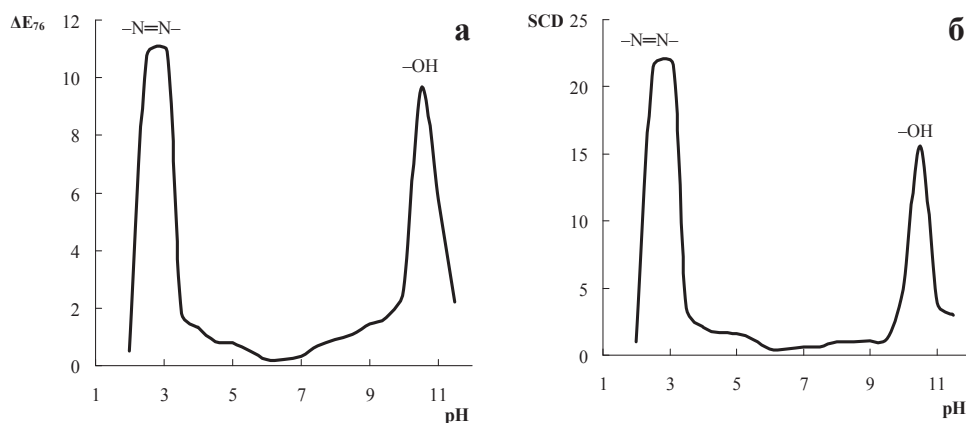


Рис. 2. Зависимость величины цветометрических функций водных растворов ЖСЗ от кислотности среды: а) удельное отличие цвета; б) полное цветовое различие.

Вид представленных кривых (рис. 2 а, б) в исследуемом диапазоне pH указывает на существование в растворе трех кислотно-основных форм ЖСЗ, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от pH среды. Точки перелома на кривых (рис. 2) соответствуют областям перехода из одной формы ЖСЗ в другую.

Нахождением абсциссы каждого максимума получено значение рН, которое численно равно соответствующей рК. Величины рК, определенные с помощью двух ЦФ (SCD и ΔE_{76}) близки между собой (табл.1), что однозначно свидетельствует о корреляции между величинами ЦФ и рК ФГ.

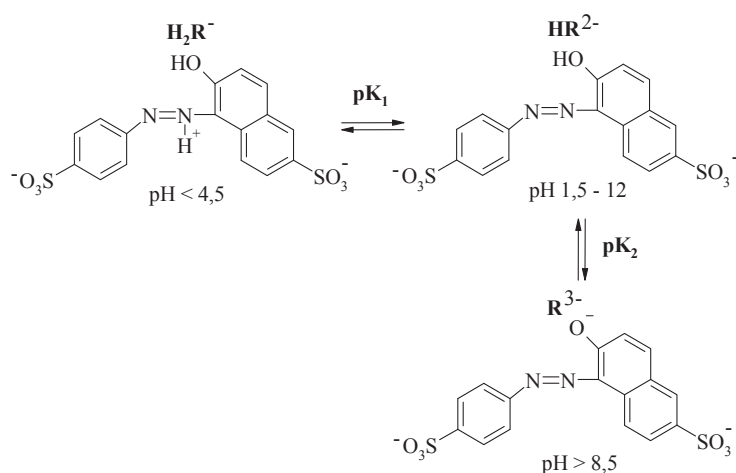
Таблица 1

Константы ионизации ЖСЗ в водных растворах (n=3, P=0,95)

Метод	рК	
	—N=N—	—ОН
Цветометрия (графический вариант SCD)	$3,1 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,1$
Цветометрия (графический вариант ΔE_{76})	$3,0 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,1$
Спектрофотометрия	$2,9 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,1$
Потенциометрия	$2,9 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,1$

Как видно из табл. 1, рК ЖСЗ, полученные с использованием графического варианта цветометрии и рассчитанные на основании спектрофотометрических и потенциометрических данных близки между собой. Отсутствие значимой разницы между величинами рК, определенными двумя методами доказана с использованием критерия Стьюдента [11], что указывает на правильность полученных результатов и пригодность метода цветометрии для исследования и количественного описания кислотно-основных свойств органических реагентов в растворах.

В целом, следует констатировать, что при неизменной плотности отрицательных зарядов на внешнеобращенных сульфогруппах в результате протолиза ФГ, молекула ЖСЗ может существовать в трех равновесных ионных формах, согласно приведенной схемы:



На наш взгляд в достаточно кислой среде ($\text{pH } 0 \div 4,5$), происходит протонирование атома азота азогруппы (H_2R^-), которое практически не влияет на хромофорные свойства светопоглощающих частиц, что подтверждается постоянством значений длин волн $\lambda_{\text{макс}} = 485 \text{ нм}$ для двух сосуществующих ионных форм: H_2R^- и HR^{2-} (табл. 2).

Таблица 2

Спектрофотометрические и цветометрические характеристики
ЖСЗ в водных растворах

Форма	H_3R^-	$\leftrightarrow$	H_2R^{2-}	R^{3-}
pH	меньше 4,5		1,5÷12	больше 8,5
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	485		485	450
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	2,15		1,88	1,04
$S \cdot 10^{-6}$	2,00		2,00	1,00
$Y_I \cdot 10^{-6}$	2,00		1,00	1,00
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-5}$	6,70		2,00	1,00

Гипсохромное смещение полосы поглощения ЖСЗ в интервале $\text{pH } 8,5 \div 12$ можно объяснить перераспределением электронной плотности при отщеплении протона от гидроксильной группы, которая находится в орто-положении к азогруппе. Кислотно-основные формы ЖСЗ, которые существуют в водном растворе находятся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды и могут быть представлены в виде соответствующей диаграммы распределения (рис. 3).

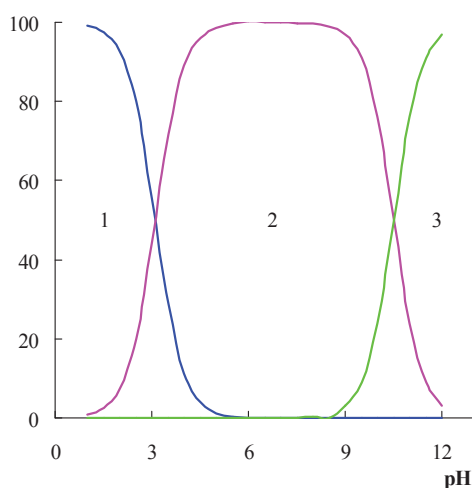


Рис. 3. Диаграмма распределения ионных форм ЖСЗ в зависимости от кислотности водных растворов: **1** – H_3R^- ; **2** – H_2R^{2-} ; **3** – R^{3-} .

Авторами [6] предложено для характеристики органических аналитических реагентов дополнительно к молярным коэффициентам светопоглощения использовать молярные коэффициенты цветометрических функций, которые вычисляют, исходя из зависимостей, аналогичных закону Бугера-Ламберта-Бера и оперировать ими в количественном анализе. Нами рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций для каждой отдельной кислотно-основной формы ЖСЗ в водных растворах (табл. 2).

Как видно из табл. 2, молярные коэффициенты цветометрических функций на 1-2 порядка больше соответствующих молярных коэффициентов светопоглощения исследуемых кислотно-основных форм ЖСЗ. Такая значимая разница открывает новые возможности для количественного определения ЖСЗ методом цветометрии. Нужно заметить, что на сегодняшний день не удастся объяснить такую разницу между молярными коэффициентами поглощения и молярными коэффициентами цветометрических функций.

Таким образом, в данной работе с использованием классических методов (потенциометрии и спектрофотометрии) и подходов метода химической цветометрии, нами определены две константы ионизации пищевого красителя ЖСЗ. Рассчитаны молярные коэффициенты цветометрических функций для кислотно-основных форм красителя и установлено, что последние больше соответствующих молярных коэффициентов светопоглощения на 1-2 порядка.

Литература

1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия / Л.А. Сарафанова, Изд. 2-е.- СПб.: Гиорд.- 2004.- 808 с.
2. Yadav A., Kumar A., Tripathi A., Das M. Sunsetyellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose // *Toxicology Letters*. – 2013. – V. 217, № 3. – P. 197–204
3. El-Sheikh A. H., Al-Degs Y. S. Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second or der multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices // *Dyes and Pigments*. – 2013. – V. 97, № 2. – P. 330–339
4. Tang B., Xi C., Zou Y., Wangatai G. Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography // *J. Chromat. B*. – 2014. – V. 960. – P. 87–91.
5. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. Determination of Allura red in food sample after cloud point extraction using mixed micelles // *Food Chemistry*. – 2011. – V. 126, № 3. – P. 1465–1469.
6. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 411–428.
7. Чеботарёв О.М., Бевзюк К.В., Снігур Д.В. Кислотно-основні та спектрофотометричні характеристики 5-гідрокси-1-(п-сульфофеніл)-4-[(п-сульфофеніл)-азо]-піразол-3 карбонової кислоти у розчинах // *Укр. хим. журн.* – 2014. – Т. 80, № 6. – С. 9–14.
8. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) // *Методы и объекты химического анализа*. – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 4–11.
9. Perez-Urquiza M., Beltran J.L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azodyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods // *J. Chromatogr. A*. – 2001. – V. 917, № 1-2. – P. 331–336.
10. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма «SpectroCalc-H₃A для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 74–80.
11. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. 216 с.

Стаття надійшла до редакції 12.02.14

О. М. Чеботарьов, К. В. Бевзюк, Н. М. Хрістова, К. О. Столовнік

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

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХАРЧОВОГО БАРВНИКА ЖОВТИЙ «СОНЯЧНИЙ ЗАХІД»

Методами хімічної кольорометрії, спектрофотометрії і потенціометрії вивчені кислотно-основні властивості харчового барвника Е110 жовтий «сонячний захід» у водних розчинах та визначені відповідні константи іонізації. Запропонована ймовірна схема дисоціації функціонально-аналітичних груп барвника і діаграма розподілу його рівноважних форм в залежності від кислотності середовища. Розраховані основні спектрофотометричні і кольорометричні характеристики окремих форм реагенту.

Ключові слова: жовтий «сонячний захід», метод хімічної кольорометрії, константи іонізації.

A. N. Chebotarev, K. V. Bevziuk, N. M. Khristova, K. O. Stolovnik

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

THE ACID-BASE AND CHROMATICITY CHARACTERISTICS OF FOOD DYE «SUNSET YELLOW FCF»

The acid-base properties of yellow food dye E110 «Sunset Yellow FCF» was studied by chemical chromaticity, spectrophotometric and potentiometric methods in aqueous solutions and identified relevant ionization constants. A probable scheme of dye functional-analytical groups' dissociation and equilibrium its forms distribution diagram depending on the mediums acidity were proposed. The main spectrophotometric and colorimetric characteristics of the reagent individual forms were calculated.

Keywords: Sunset Yellow FCF, chemical chromaticity method, ionization constants.

УДК 547.898

А. Ю. Ляпунов

Физико-химический институт имени А.В. Богатского
Национальной академии наук Украины,
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

НОВЫЕ КРАУНОФАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ 2,7-ДИОКСИФЛУОРЕНОНА И 2,7-ДИОКСИНАФТАЛИНА

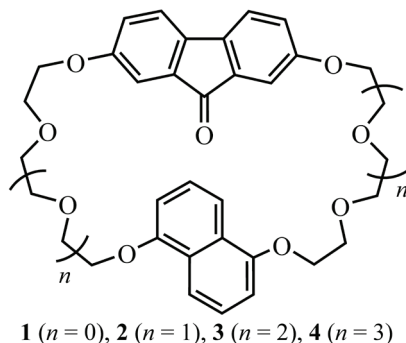
Синтезированы новые краунофаны, включающие фрагменты 2,7-диоксифлуоренона и 2,7-диоксинафталины, соединённые фрагментами три- и тетраэтиленгликолей. Методами ББА масс-спектрометрии и УФ спектроскопии показано образование комплексов включения типа «гость-хозяин» при их взаимодействии с паракват-дикатионом.

Ключевые слова: флуоренон, нафталин, краунофан, паракват, комплексы «гость-хозяин»

Краунофаны – циклофаны, в которых ароматические фрагменты соединены полиэфирными цепочками, являются одним из основных классов макроциклических рецепторов [1]. Они привлекают особое внимание благодаря их способности прочно и избирательно связывать органические и неорганические катионы и нейтральные субстраты. Такие синтетические рецепторы позволяют целенаправленно изучать нековалентные межмолекулярные силы в природе и открывают новые пути для разработки сенсоров, катализаторов, молекулярных машин и устройств [2]. Большое значение имеет также тот факт, что краунофаны, включающие донорные ароматические фрагменты, являются отличными матрицами для темплатного синтеза супрамолекулярных структур типа катенанов и ротаксанов. В основе этого набора полезных свойств краунофанов лежит селективное образование устойчивых супрамолекулярных комплексов типа «гость-хозяин». Полная энергия взаимодействия рецептора с субстратом определяется как сумма т.н. *слабых взаимодействий*, таких как водородная связь, координация с ионом металла, ион–дипольные, гидрофобные и π – π взаимодействия [3]. Показано, что наибольший вклад в устойчивость комплексов с органическими электронодефицитными субстратами, а также эффективность синтеза катенанов и ротаксанов вносят именно π – π стекинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами донора и акцептора [4]. Эффективность реализации последних в первую очередь зависит от природы ароматических фрагментов, входящих в состав краунофана – от их площади и наличия электронодонорных заместителей, повышающих электронную плотность. Таким образом, проводя модификацию ароматических фрагментов, входящих в состав краунофана, можно управлять его комплексообразующими свойствами.

Ранее нами показано, что перспективным ароматическим блоком для создания краунофанов является фрагмент 2,7-диоксифлуоренона. На его основе получены серии краунофанов, включающих фрагменты флуоренона [5] наряду с фрагментами 1,5-диоксинафталины [6], бифенила [7], гидрохинона [8] и стильбена [9].

Флуоренонокраунофаны с фрагментами 1,5-диоксинафталина **1–4** [6] привлекают наибольшее внимание, так как они являются одними из наиболее эффективных, среди описанных в литературе, темплатов для синтеза катенанов [10].



Выход [2]катенана на основе краунофана **2** составил >90%. Кроме того, полученный катенан обладает уникальными, ранее не описанными свойствами. Динамические процессы взаимного перемещения (по данным ЯМР ^1H) ароматических фрагментов при комнатной температуре отсутствуют. Молекулы, содержащие фрагменты 2,7-диоксифлуоренона и 1,5-диоксинафталина по отдельности, подобными свойствами не обладают. В тоже время, интерпретация ЯМР спектров катенана оказалась весьма затруднительной, вследствие того что число сигналов атомов водорода и углерода второй циклической компоненты оказалось больше ожидаемого [10]. Причина заключается в том, что фрагмент 1,5-диоксинафталина обладает C_{2h} симметрией или 2D-хиральностью. Наличие одной плоскости симметрии (в которой лежат все атомы) и перпендикулярной ей оси 2-го порядка приводит к тому, что объект не совместим со своим зеркальным отражением, находящимся в той же плоскости (рис. 1а).

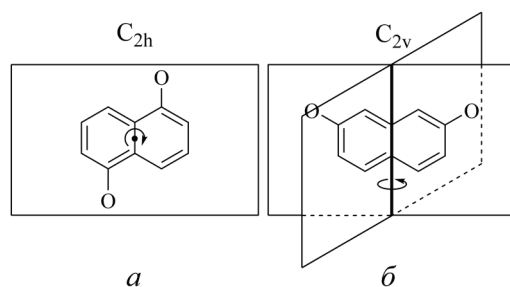


Рис. 1. Элементы и группы симметрии изомерных диоксинафталинов

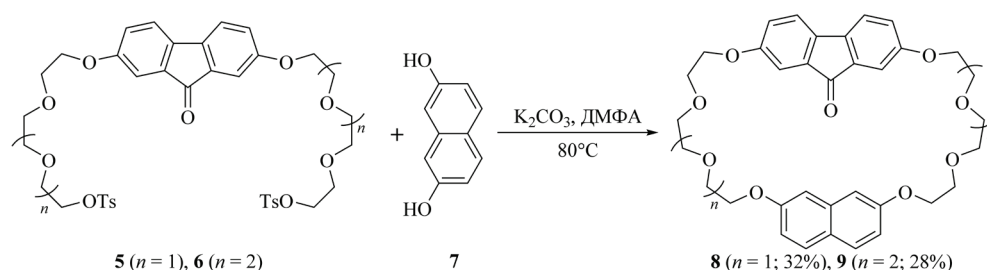
Таким образом, пространство по разные стороны от энантиофасной плоскости нафталина не одинаково, что и приводит к удвоению числа сигналов. Сам по себе данный факт проблемой не является, но при дальнейшем изучении свойств данного катенана (динамический ЯМР) и его гомологов могут возникнуть проблемы с интерпретацией, вызванные уширением и наложением сигналов. Единственный способ решения этой проблемы – замена 1,5-диоксинафталина на ароматический

фрагмент с близкой геометрией и электронодонорными свойствами, но обладающий бóльшим числом элементов симметрии. Первым двум условиям ближе всего соответствуют изомерные дизамещенные нафталины. Среди них наиболее подходящим кандидатом является фрагмент 2,7-диоксинафталина (C_{2v} симметрия), поскольку он обладает осью симметрии 2-го порядка и двумя плоскостями симметрии, на пересечении которых лежит эта ось (рис. 1б). Объект совместим со своим зеркальным отражением в плоскости и не обладает 2D-хиральностью.

Таким образом, целью данного исследования являлся синтез новых краунофанов, включающих фрагменты 2,7-диоксифлуоренона и 2,7-диоксинафталина, соединённые полиэфирными цепочками, а также изучение их комплексообразующих свойств.

Синтез

Получение целевых краунофанов осуществляли взаимодействием дитозилатов **5** и **6** [6] с 2,7-дигидроксинафталином **7** в ДМФА в присутствии карбоната калия в условиях высокого разбавления:



После обработки реакционной смеси и хроматографической очистки целевые краунофаны **8** и **9** были выделены с умеренными выходами.

В спектрах ЯМР ^1H полученных флуоренонокраунофанов наблюдается типичный для $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ фрагментов набор мультиплетов в области 3,65–4,20 м.д. В области слабых полей должен наблюдаться набор из 6-и сигналов: дублет, дублет дублетов и дублет ароматических протонов в положениях 1,8-, 3,6- и 4,5- флуоренонового и нафталинового фрагментов, соответственно. В действительности в спектре краунофана **8** происходит частичное наложение сигналов, в результате чего регистрируется набор из 5-и сигналов (рис. 2).

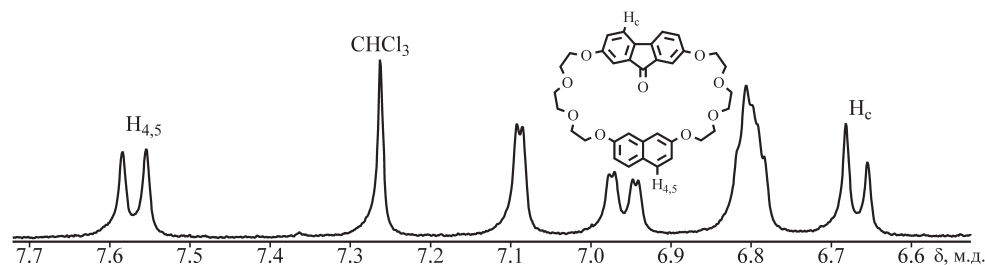
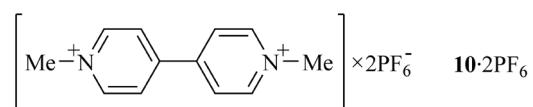


Рис. 2. Фрагмент ЯМР ^1H спектра краунофана **8** в CDCl_3

Кроме того имеет место некоторое уширение пиков, вероятно в результате взаимного экранирования противлежащими ароматическими фрагментами. Это затрудняет отнесение сигналов по значениям констант спин-спинового взаимодействия (КССВ). С высокой степенью уверенности можно говорить об отнесении сигналов $H_{4,5}$ протонов нафталина (7,57 м.д.) и флуоренона (6,67 м.д., последние обозначены на рис. 2 как H_c), исходя из их КССВ 8,7 и 8,1 Гц, соответственно [6]. Интерпретация мультиплета при 6,80, дублета дублетов при 6,96 и дублета при 7,09 м.д. без привлечения двумерной ЯМР 1H спектроскопии невозможна. В спектре краунофана **9** происходит наложение 3-х сигналов протонов, что делает его интерпретацию ещё более затруднительной. Важно отметить, что наблюдаемые спектральные особенности не являются помехой при изучении катенанов, которые предполагается получать из краунофанов **8** и **9**.

Изучение комплексообразующих свойств

Оценить перспективность применения молекулы-хозяина для создания супрамолекулярных структур типа ротаксанов и катенанов можно, опираясь на его комплексообразующие свойства по отношению к модельному электронодефицитному субстрату – дикатиону параквата 10^{2+} , который чаще всего применяется в виде бис(гексафторфосфата) [11]:



Возможность образования таких комплексов и качественную оценку их устойчивости проводили с помощью масс-спектрометрии в условиях бомбардировки быстрыми атомами (ББА), которая позволяет зафиксировать их образование [11, 12]. Масс-спектральному анализу подвергали раствор, содержащий эквимольные количества краунофанов **8** и **9** и 2 эквивалента параквата $10 \cdot 2\text{PF}_6$ в 3-нитробензиловом спирте. В полученном масс-спектре, кроме пиков отдельных молекулярных компонентов, наблюдаются пики с $m/z = 931$ и 1019 , отвечающие ионам состава $[8@10 \cdot \text{PF}_6]^+$ и $[9@10 \cdot \text{PF}_6]^+$, соответственно. Эти ионы образуются при потере одного гексафторфосфат-аниона комплексными частицами краунофанов с паракватом состава 1:1. Их нормализованные интенсивности составляют 23 и 100%, соответственно. Подобная спектральная картина характерна для большинства катенанов и псевдоротаксанов и свидетельствует об образовании достаточно устойчивых комплексов включения полученных краунофанов **8** и **9** с паракватом $10 \cdot 2\text{PF}_6$ [12, 13]. Более интенсивный пик комплексного иона наблюдается для краунофана **9**, в котором ароматические фрагменты соединены остатками тетраэтиленгликоля. Поскольку соотношение интенсивностей пиков комплексных ионов близких по структуре лигандов в первом приближении соответствует устойчивости образующихся комплексов [12], можно считать, что в условиях масс-спектрального эксперимента краунофан **9** образует с паракватом $10 \cdot 2\text{PF}_6$ более устойчивый комплекс, чем краунофан **8**.

Качественную оценку возможности образования комплексов включения можно также получить из анализа электронных спектров поглощения растворов исследуемых краунофанов с паракватом $10 \cdot 2\text{PF}_6$. При прибавлении параквата $10 \cdot 2\text{PF}_6$ к растворам краунофанов **8** и **9** в ацетонитриле окраска раствора меняется от оранжевой до оранжево-красной. При этом в видимой области спектра

появляется дополнительная полоса, которая накладывается на полосу поглощения флуоренона, и ее интенсивность растет с увеличением концентрации $10 \cdot 2PF_6$ (рис. 3а).

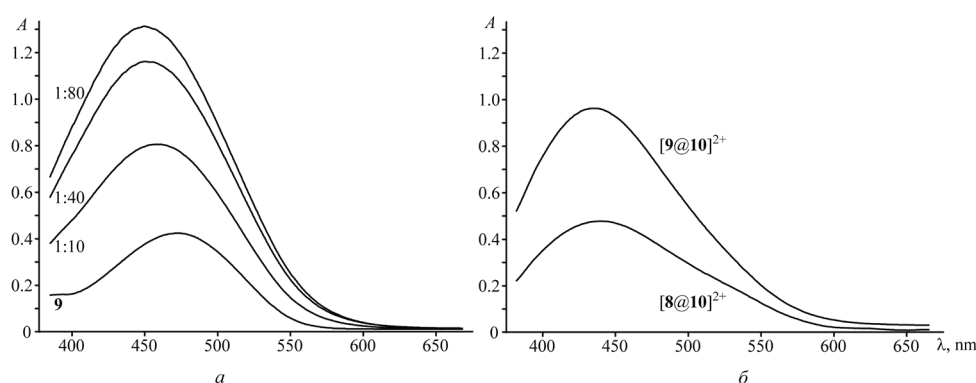


Рис. 3. Спектры поглощения краунофана **9** и его смесей, содержащих 10, 40 и 80 эквивалентов параквата $10 \cdot 2PF_6$ (а); выделенные полосы КПЗ комплексов $[8@10]^{2+}$ и $[9@10]^{2+}$ (б)

Появление этой полосы обусловлено образованием донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда (КПЗ) между π -донорными ароматическими фрагментами циклофанов и π -акцепторным дипиридиновым остовом дикатиона параквата 10^{2+} , который находится в полости макроцикла [13]. Интенсивность и положение максимума полосы КПЗ позволяют судить об устойчивости комплекса. Поскольку в нашем случае на полосу КПЗ накладывается полоса поглощения флуоренона, выделение полос КПЗ в «чистом» виде (рис. 3б) осуществляли вычитанием спектров поглощения краунофанов **8** и **9** из спектров растворов, содержащих соответствующий краунофан и 80 мольных эквивалентов параквата $10 \cdot 2PF_6$. Интенсивность полосы КПЗ комплекса краунофана **9** более чем вдвое превышает таковую у комплекса краунофана **8**.

Полученные данные хорошо согласуются с данными масс-спектрального эксперимента и однозначно указывают на то, что устойчивость комплекса краунофана **9** с паракватом $10 \cdot 2PF_6$ выше, чем аналогичного комплекса краунофана **8**.

Таким образом, исходя из полученных спектральных данных, можно сделать вывод, что синтезированные флуоренонокраунофаны являются перспективными темплатами для получения на их основе новых супрамолекулярных структур. Количественное изучение их комплексообразующих свойств и синтез катенанов является предметом наших дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C получали на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 и 75.5 МГц соответственно в $CDCl_3$, химические сдвиги измерены в δ -шкале и даны в миллионных долях, а КССВ – в Герцах. Масс-спектры с ионизацией электронным ударом получали на масс-спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. БА масс-спектры – на

масс-спектрометре VG 7070EQ (Ar, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта. УФ спектры записывали на спектрофотометре Specord M 40. Препаративную колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Kieselgel 60 (0.063-0.100 мм, Merck). Элементный анализ проводили на CHNS анализаторе EuroVector EA3000. Чистоту всех синтезированных веществ контролировали методом ТСХ (Sorbfil УФ-254). Температуры плавления определяли капиллярным методом на приборе ПТП. Дитозилаты **5** и **6** [6] и бисгексафторфосфат параквата **10**·2PF₆ [14] получены, как описано.

Получение флуоренонокраунофанов 8 и 9 (общая методика). К суспензии 5,52 г (0,04 моль) сухого K₂CO₃ в 600 мл безводного ДМФА при перемешивании прикапывали раствор 1,6 г (0,01 моль) 2,7-дигидроксиафталина и 0,01 моль соответствующего дитозилата **5** или **6** в 400 мл безводного ДМФА. Прибавление вели в течение 10 ч, поддерживая температуру реакционной массы 80°C. По окончании прибавления смесь перемешивали ещё 40 ч при этой же температуре. Остывшую реакционную массу фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Остаток после отгонки ДМФА растворяли в 300 мл хлороформа, и отфильтровывали нерастворимые примеси. Хлороформный раствор последовательно промывали 5%-ми растворами HCl, NaOH и насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄, и растворитель удаляли в вакууме. После хроматографической очистки (SiO₂, CHCl₃/CH₃OH – 100:2) продукт перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

2,5,8,11,23,26,29,32-октаоксагексацикло[31.5.3.1^{12,16}.1^{18,22}.0^{15,19}.0^{36,40}]

тритетраконта-1(39),12(43),13,15,18(42),19,21,33,35,37,40-ундекаен-17-он (8): Оранжево-розовый порошок. Выход 1,92 г (32%), т.пл. 164,5–165°C (из CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3,71–3,94 м (16H), 4,04 т (4H, J 4,3 Гц), 4,16 т (4H, J 4,3 Гц), 6,67 д (2H, J 8,1 Гц), 6,76–6,86 м (4H), 6,96 д.д (2H, ³J 8,9, ⁴J 2,0 Гц), 7,09 д (2H, J 1,9 Гц), 7,57 д (2H, J 8,7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 67,3, 68,4, 69,8, 69,9, 71,0, 71,4, 106,0, 111,0, 116,1, 120,1, 120,8, 124,2, 128,7, 135,5, 135,7, 137,2, 157,1, 159,0, 193,1. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 600 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 70,10; H 5,86. C₃₅H₃₆O₉. Вычислено, %: C 69,99; H 6,04.

2,5,8,11,14,26,29,32,35,38-декаоксагексацикло[37.5.3.1^{15,19}.1^{21,25}.0^{18,22}.0^{42,46}]

нонатетраконта-1(45),15(49),16,18,21(48),22,24,39,41,43,46-ундекаен-20-он (9): Оранжево-красные кристаллы. Выход 2,05 г (28%), т.пл. 118,5–119°C (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3,65–3,81 м (16H), 3,82–3,94 м (8H), 4,01–4,12 м (8H), 6,76–6,90 м (6H), 6,94 д.д (2H, ³J 8,9, ⁴J 2,3 Гц), 7,03 д (2H, J 2,2 Гц), 7,54 д (2H, J 8,7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 67,7, 68,5, 69,9, 70,2, 71,1, 71,2, 71,2, 71,3, 106,2, 110,5, 116,6, 120,6, 121,2, 124,5, 129,1, 135,9, 137,6, 157,4, 159,2, 193,5. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 688 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 68,04; H 6,53. C₃₉H₄₄O₁₁. Вычислено, %: C 68,01; H 6,44.

Литература

1. Inokuma S., Sakaki S., Nishimura J. Syntheses and ionophoric properties of crownphanes // Top. Curr. Chem. – 1994. – Vol. 172. – P. 87–118.
2. Great expectations: can artificial molecular machines deliver on their promise? / A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41, № 1. – P. 19–30.
3. Ma J. C., Dougherty D. A. The cation-π interaction // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97, № 5. – P. 1303–1324.
4. Salonen L. M., Ellermann M., Diederich F. Aromatic rings in chemical and biological recognition: energetics and structures // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – Vol. 50, № 21. – P. 4808–4842.
5. Синтез и свойства первых представителей бис(флуореноно)краунофанов / А. Ю. Ляпунов, Т. И. Кириченко, Е. Ю. Кулыгина, Н. Г. Лукьяненко // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 144–149.

6. Лукьяненко Н. Г., Ляпунов А. Ю., Кириченко Т. И. Синтез и свойства первых представителей краунофанов, содержащих фрагменты флуоренона и нафталина // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. № 5. – С. 951–957.
7. Синтез и свойства флуоренонофанов, содержащих фрагмент бифенила / Н. Г. Лукьяненко, Т. И. Кириченко, А. Ю. Ляпунов, Е. Ю. Кулыгина // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. № 8. – С. 1665–1670.
8. Синтез, свойства и взаимодействие новых флуоренонокраунофанов, содержащих фрагмент гидрохинона, с паракватом / Н. Г. Лукьяненко, Т. И. Кириченко, А. Ю. Ляпунов, Е. Ю. Кулыгина, А. В. Мазепа // Журн. орган. химии. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 313–320.
9. Синтез, свойства и взаимодействие с паракватом новых флуоренонокраунофанов, содержащих фрагмент стилибена / А. Ю. Ляпунов, Т. И. Кириченко, Е. Ю. Кулыгина, Н. Г. Лукьяненко // Журн. орган. химии. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1358–1364.
10. A high yielding template-directed synthesis of the first fluorenone-containing [2]catenane / N. G. Lukyanenko, A. Yu. Lyapunov, T. I. Kirichenko, M. M. Botoshansky, Yu. A. Simonov, M. S. Fonari // Tetrahedron Lett. – 2005. – Vol. 46, № 12. – P. 2109–2112.
11. Zhang M., Zhu K., Huang F. Improved complexation of paraquat derivatives by the formation of crown ether-based cryptands // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46, № 43. – P. 8131–8141.
12. Schalley C. A. Supramolecular chemistry goes gas phase: the mass spectrometric examination of noncovalent interactions in host–guest chemistry and molecular recognition // Int. J. Mass Spectrom. – 2000. – Vol. 194, № 1. – P. 11–39.
13. A new cryptand: synthesis and complexation with paraquat / W. S. Bryant, J. W. Jones, P. E. Mason, I. Guzei, A. L. Rheingold, F. R. Fronczek, D. S. Nagvekar, H. W. Gibson // Org. Lett. – 1999. – Vol. 1, № 7. – P. 1001–1004.
14. Manjula A., Nagarajan M. Synthesis and complexation studies on 1,4-dinaphthocrown ether // Arkivoc. – 2001. № VIII. – P. 165–183.

Стаття надійшла до редакції 19.02.14

О. Ю. Ляпунов

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України,
Людсдорфська дорога, 86, г. Одеса, 65080, Україна.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

НОВІ КРАУНОФАНИ, ЩО МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ 2,7-ДІОКСИФЛУОРЕНОНУ І 2,7-ДІОКСИНАФТАЛЕНУ

Резюме

Синтезовані нові краунофани, що містять фрагменти 2,7-діоксифлуоренону і 2,7-діоксинафталену, зв'язані фрагментами три та тетраетиленгліколів. Методами БША мас-спектрометрії та УФ спектроскопії наведено утворення комплексів включення типу «гість-хазяїн» при їх взаємодії з паракват-дікатіоном.

Ключові слова: флуоренон, нафтаген, краунофан, паракват, комплекси «гість-хазяїн»

A. Yu. Lyapunov

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga 86, 65080 Odessa, Ukraine.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

NEW CROWNOPHANES CONTAINING 2,7-DIOXYFLUORENONE AND 2,7-DIOXYNAPHTHALENE

Summary

New crownphanes containing 2,7-dioxyfluorenone and 2,7-dioxynaphthalene fragments linked by tri- and tetraethylene glycol linkers have been obtained. The formation of “host-guest”-type complexes upon interaction with paraquat dication was detected by UV-Vis and FAB-MS spectrometry.

Keywords: fluorenone, naphthalene, crownophane, paraquat, “host-guest” complexes

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

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

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури,

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

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

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

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

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

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

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

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

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



Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

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

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

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 19 Випуск 2(50)

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

Редакційна колегія «Вісника ОНУ. Хімія»

2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна

Тел: (+380-48) 723-82-64

E-mail: heraldchem@onu.edu.ua

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

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 21.08.2014 р. Формат 70×108/16.

Ум. друк. арк. 6,3. Тираж 100 прим. Зам. № 1089.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна

Тел.: (048) 723 28 39

e-mail: druk@onu.edu.ua