

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

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского
национального университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Том 15. Випуск 2–3

Хімія

(Випуск 2, стор. 3–74
Випуск 3, стор. 75–135)

2010

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

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

Мова видання: українська, російська, англійська

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

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

Рекомендовано до друку вченою радою Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова. *Протокол № 5 від 23 лютого 2010 р.*

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

ЗМІСТ

Чебаненко О. А., Марцинко О. Е., Сейфулліна І. Й., Савін С. М., Ложичевська Т. В.	
Активация процесів одержання поліглікольмалеїнатфталату сполуками титану, стануму і германію з гідроксокарбонowymi кислотами	5
Ракитська Т. Л., Труба А. С., Голуб А. А., Радченко Є. О.	
Розклад озону іммобілізованими на аеросилі оксиальдімінами	15
Кокшарова Т. В., Курандо С. В., Стоянова І. В., Самбурський С. Е.	
Координаційні сполуки саліцилатів 3d-металів з 4-фенілтіосемікарбазидом	23
Леоненко І. І., Александрова Д. І., Єгорова А. В., Антонович В. П., Українець І. В.	
Визначення прогестерону з використанням ефекту гасіння комплексної спорлуки Tb(III)	29
Андріанов О. Д., Кузнєцова І. О., Петросян В. П.	
Термодинамічні чинники та електрокаталітична активність потрійних сплавів Ni-Ti-V	40
Хоменко О. М.	
Квантово-хімічний розрахунок кореляційної діаграми станів у реакції фотодисоціації аніону ClO ⁻	46
Топоров С. В., Літвинюк Н. О.	
Вивчення комплексоутворення вольфраму (VI) з триоксифлуороном....	52
Крисько А. А., Чугунов Б. М., Андронаті С. А., Кабанова Т. А., Ракіпов І. М., Мазепа О. В.	
Синтез похідних RGDF-міметиків на основі 4-(ізоіндолін-5-іл)аміно- 4-оксобутанової кислоти, що проявляють антиагрегаційну активність при пероральному введенні	60
Богатирьова Г. П., Марініч М. А., Базалій Г. А., Білоченко В. О., Козіна Г. К., Фролова Л. А.	
Вплив методів рекуперації графітів на властивості синтезованих на їх основі алмазів	69

СОДЕРЖАНИЕ

Чебаненко А. А., Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Савин С. Н., Ложичевская Т. В.	
Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами	5
Ракитская Т. Л., Труба А. С., Голуб А. А., Радченко Е. А.	
Разложение озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами	15
Кокшарова Т. В., Курандо С. В., Стоянова И. В., Самбурский С. Э.	
Координационные соединения салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом	23
Леоненко И. И., Александрова Д. И., Егорова А. В., Антонович В. П., Украинец И. В.	
Определение прогестерона с использованием эффекта тушения люминесценции комплексного соединения Tb(III)	29
Андреев А. Д., Кузнецова И. А., Петросян В. П.	
Термодинамические факторы и электрокаталитическая активность тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-V	40
Хоменко Е. М.	
Квантово-химический расчет корреляционной диаграммы состояний в реакции фотодиссоциации аниона ClO ⁻	46
Топоров С. В., Литвинюк Н. А.	
Изучение комплексообразования вольфрама (VI) с триоксифлуородами	52
Крысько А. А., Чугунов Б. М., Андронати С. А., Кабанова Т. А., Ракипов И. М., Мазепа А. В.	
Синтез производных RGDF миметиков на основе 4-(изоиндолин-5-ил) амино-4-оксобутановой кислоты, обладающих антиагрегационной активностью при пероральном введении	60
Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А., Билоченко В. А., Козина Г. К., Фролова Л. А.	
Влияние методов рекуперации графитов на свойства синтезированных на их основе алмазов	69

УДК 541.49+541.64

**А. А. Чебаненко¹, Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, С. Н. Савин¹,
Т. В. Ложичевская²**

¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

²Одесский государственный медицинский институт, кафедра
фармацевтической химии, Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина

АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИГЛИКОЛЬ- МАЛЕИНАТФТАЛАТА СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА, ОЛОВА И ГЕРМАНИЯ С ГИДРОКСОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В качестве активаторов поликонденсации малеиновой и фталевой кислот с этиленгликолем исследованы композиции хлоридов Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} с рядом гидроксокарбонových кислот: лимонной, винной, яблочной, а также комплексы Ge^{4+} с последними. Предложены системы для промышленного использования при производстве полиэфиров дикарбонových кислот с гликолями.

Ключевые слова: поликонденсация, полигликольмалеинатфталат, тетрагидроксид олова, яблочная кислота.

Полигликольмалеинатфталат (ПГМФ) используется как основной компонент ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) при получении полимерных композиционных материалов. Благодаря невысокой стоимости и хорошим эксплуатационным характеристикам в отверждённом состоянии сополимеров с виниловыми мономерами на сегодняшний день НПС на основе ПГМФ имеют наибольшую долю в производстве термореактивных олигомеров [1, 2]. Их синтез в промышленности проводят при 180–200 °С в течение нескольких часов. В качестве катализатора используют п-толуолсульфокислоту, которая хотя и позволяет несколько снизить температуру процесса (на 10–20 °С) и увеличить скорость, но ухудшает качество полученного ПГМФ.

Ранее нами было установлено [3], что комплексы германия с такими гидроксокарбонových кислотами как лимонная и яблочная активируют процессы поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. Их применение позволяет не только на порядок увеличить скорость реакции, но и снизить ее температуру с 180 до 155 °С. Однако, высокая стоимость германия и его соединений не позволяет предложить такие катализаторы для промышленного использования. Для того, чтобы приблизить условия эксперимента к максимально отвечающим требованиям промышленности, было решено в настоящей работе изменить состав исследуемых систем и вместо дорогостоящих комплексов германия использовать в качестве активаторов композиции хлоридов Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} с лимонной, винной и яблочной кислотами.

Предварительно, с целью сравнения были изучены процессы поликонденсации фталевой кислоты (ФК) с этиленгликолем (ЭГ) в присутствии различных кислот: яблочной (H_3Mal), винной (H_4Tart), лимонной (H_4Citr),

молочной (H_2Lact), галловой (H_4Gal), салициловой (H_2Sal), миндальной (H_2Mand). Указанные кислоты классификации ч.д.а. предварительно сушили при $80^\circ C$ в воздушном термостате до постоянной массы, а ЭГ ч.д.а. использовали без дополнительной очистки и дегидратации. Состав смеси: 0,25 моль ФК, 0,55 моль ЭГ и 0,25 моль кислоты. Для изучения кинетики поликонденсации была собрана установка (рис. 1).

Процесс поликонденсации проводили на масляной бане при постоянном перемешивании и периодическом отборе проб с последующем определением кислотного числа смеси по методике [4]. Пробу массой 150–200 мг помещали в предварительно взвешенный стеклянный бюкс, определяли массу с точностью до 0,0001 г, растворяли в 10 мл ацетона, затем титровали 0,01 н. раствором КОН в этаноле в присутствии фенолфталеина до устойчивой в течение 30 секунд розовой окраски.

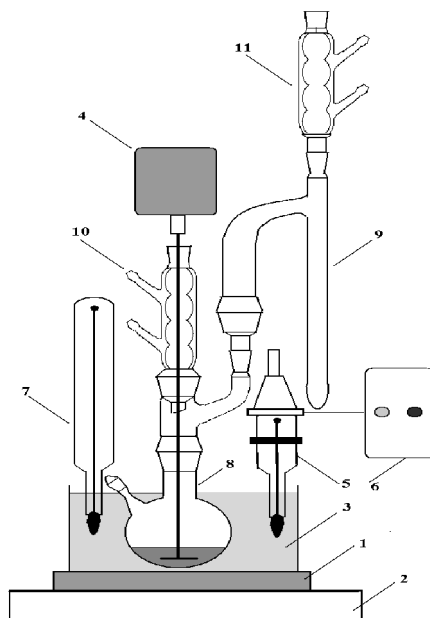


Рис. 1. Установка для изучения кинетики поликонденсации:

- 1 — электроплитка, 2 — подставка, 3 — масляная баня, 4 — электромешалка,
5 — контактный термометр, 6 — реле, 7 — термометр, 8 — колба на 250 мл,
9 — насадка Дина-Старка, 10, 11 — обратный холодильник

При изучении изотермических процессов прогрев установки до заданной температуры осуществляли с пустой колбой, а затем проводили замену колб. Таким образом, нагрев колбы с реакционной смесью до заданной температуры занимал не более 5 мин. При изучении зависимости глубины поликонденсации от температуры, контактный термометр отключали от реле, электроплитку подключали к ЛАТРу и регулировали температуру, последовательно увеличивая напряжение на 10–15 В после достижения постоянного значения кислотного числа ($KЧ$).

Для определения стехиометрического соотношения кислоты и ЭГ необходимо было выяснить, насколько активны гидроксильные группы в процессах этерификации с ЭГ. Для этого сравнивали изменение КЧ при поликонденсации систем: 0,25 моль ФК + 0,55 моль ЭГ + 0,25 моль H_4Tart (рис. 2, кривая 7) и 0,25 моль ФК + 0,30 моль ЭГ + 0,25 моль H_4Tart (рис. 2, кривая 4) при 150 °С. Расчет глубины поликонденсации по данным, представленным на рис. 2 показал, что при учёте участия ОН групп H_4Tart в процессе этерификации, глубина поликонденсации снижается с 30,5% до 22 %, причем эта разница увеличивается с повышением температуры (рис. 3, кривые 4 и 7). Характерно, что при 220 °С глубина снижается с 78% до 49% при заниженном содержании ЭГ. Это свидетельствует о крайне низкой активности гидроксогрупп в рассматриваемых процессах.

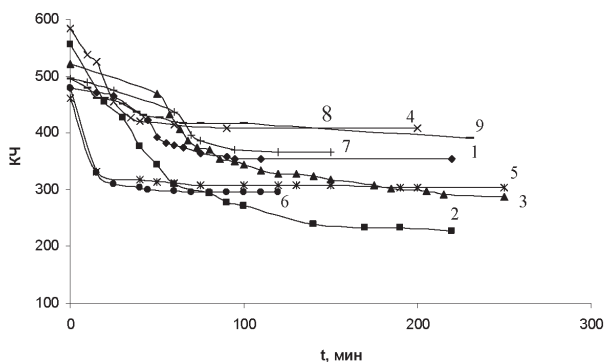


Рис. 2. Кинетика поликонденсации ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) в системах состава: 0,25 моль ФК + 0,55 моль ЭГ + 0,25 моль А, где А = ФК (1), H_3Mal (2), H_4Citr (3), H_4Tart (с учётом ОН-групп) (4), H_4Gal (5), H_2Mand (6), H_4Tart (7), H_2Sal (8), H_2Lact (9)

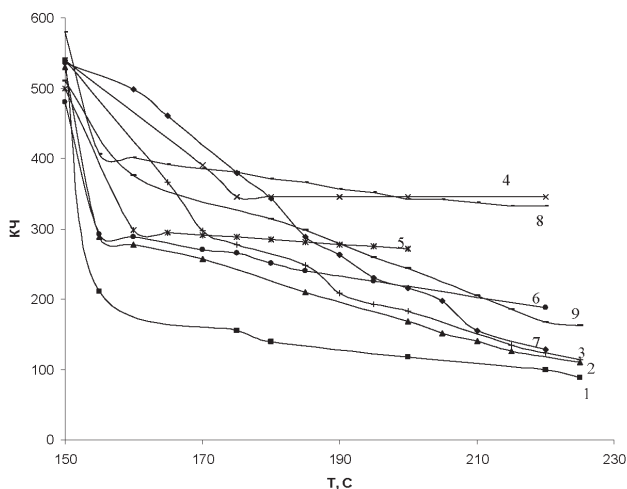


Рис. 3. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,55 моль ЭГ + 0,25 моль А, где А = ФК (1), H_3Mal (2), H_4Citr (3), H_4Tart (с учётом ОН-групп) (4), H_4Gal (5), H_2Mand (6), H_4Tart (7), H_2Sal (8), H_2Lact (9) при различной температуре

Поэтому при дальнейших расчётах ЭГ брали в стехиометрии по отношению к карбоксильным без учёта гидроксильных групп кислот. Из рис. 3 также видно, что из всех изученных кислот наибольшую активность проявляют H_3Mal , H_4Tart и H_4Citr , поэтому в дальнейшем использовали только эти гидроксокарбоновые кислоты.

Композиции $SnCl_4 \cdot 2H_4Citr$, $SnCl_4 \cdot H_4Tart$, $SnCl_4 \cdot 2H_3Mal$, $TiCl_4 \cdot 2H_4Citr$, $TiCl_4 \cdot H_4Tart$, $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal$, $TiCl_3 \cdot 2H_4Citr$, $TiCl_3 \cdot H_4Tart$, $TiCl_3 \cdot 2H_3Mal$ получали добавлением хлоридов соответствующих металлов к насыщенным водным (в случае $TiCl_4$ — спиртовым) растворам гидроксокарбоновых кислот. Полученные смеси оставляли на несколько суток, затем сушили под вакуумом при 50–60 °С и 5 мм.рт.ст. Продукты представляли собой стеклообразную массу, способную к образованию устойчивых суспензий в ЭГ при интенсивном перемешивании. Композиции Sn^{4+} , Ti^{3+} , в отличие от Ti^{4+} хорошо растворялись в воде при 20 °С. Для сравнения использовали также изученные ранее комплексы германия (IV) $H_2[GeMal_2]$, $H[GeTart]$, $H_2[GeHCitr]_2$, которые получали по методикам, приведённым в работах [5, 6]. Полученные комплексы германия представляют собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые как в воде, так и в ЭГ.

В связи с тем, что для промышленного производства полиэфирных смол наиболее оптимальной системой является ФК : МК : ЭГ = 1:1:2, для дальнейших исследований мы использовали систему состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ (избыток 10%, как рекомендовано в [1, 4]).

Как видно из рисунка 4, только $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal$ несколько активирует поликонденсацию, а $TiCl_4 \cdot 2H_4Citr$ и $TiCl_4 \cdot H_4Tart$ снижают скорость этого процесса. Обращает на себя внимание тот факт, что в присутствии указанных композиций скорость реакций при 150 °С различна. С повышением температуры до 220 °С (таблица) в рассматриваемых системах степень поликонденсации становится практически одинаковой (рис. 5).

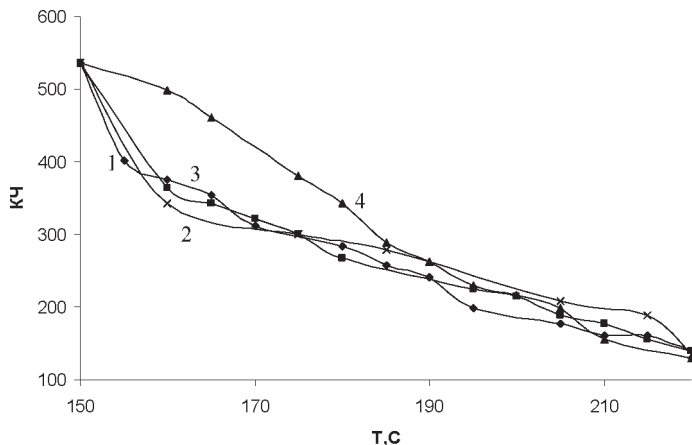


Рис. 4. Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150$ °С) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $TiCl_4 \cdot 2H_4Citr$; 2 — $TiCl_4 \cdot H_4Tart$; 3 - $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal$; 4 — без активатора

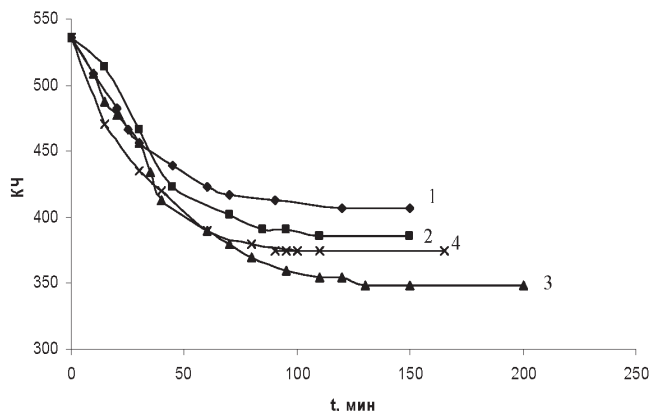


Рис. 5. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 2 — $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 - $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора

Таким образом, использование систем TiCl_4 -гидроксокарбоновая кислота может ускорить или замедлить поликонденсацию в зависимости от природы композиции, но не изменить максимальную глубину превращения. ПГМФ, полученный без активатора представляет собой вязкую прозрачную жидкость светло-желтого цвета. Композиции на основе TiCl_4 окрашивают ПГМФ в болотно-зелёный цвет, при остывании ниже $60\text{--}70^\circ\text{C}$ смола мутнеет.

Аналогичные композиции SnCl_4 при поликонденсации ведут себя гораздо активнее (рис. 6, 7). Менее высокая эффективность активаторов на основе Ti^{4+} по сравнению со Sn^{4+} , возможно, связана с тем, что системы с участием первых полностью гомогенизировать не удалось. Если сравнивать наиболее эффективные активаторы $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$, то полученные во втором случае значения КЧ при одинаковом времени и температуре более чем в 1,5 раза меньше.

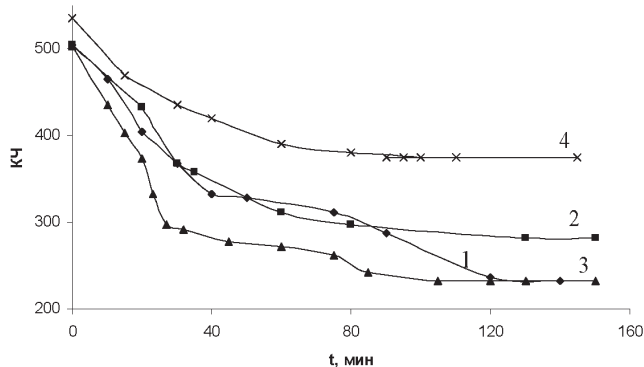


Рис. 6. . Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150^\circ\text{C}$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 2 — $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 - $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора.
 $T = 150^\circ\text{C}$

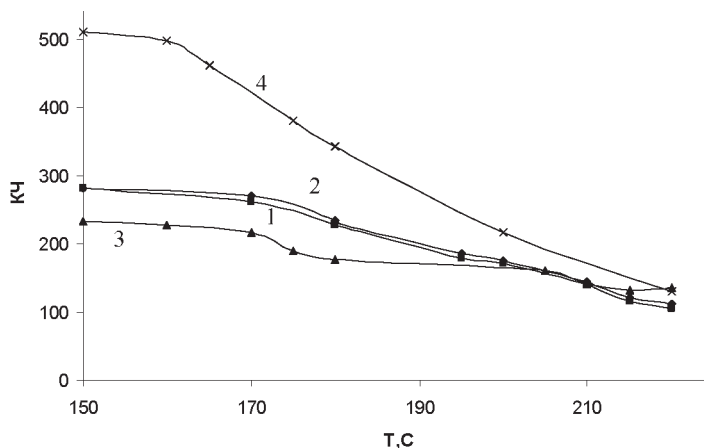


Рис. 7. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1- $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{Citric}$; 2 — $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 — $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора

Композиции на основе TiCl_3 по своему влиянию на активирование поликонденсации рассматриваемых систем существенно отличаются от таковых с TiCl_4 , но очень похожи на композиции SnCl_4 и комплексы германия (рис. 8–11). Последние в результате активирования поликонденсации переходят в высокодисперсный диоксид германия, независимо от систем: ФК-МК-ЭГ или, как было показано ранее [3], малеиновый ангидрид — ЭГ. Изученные композиции Ti^{3+} не образуют осадка, но цвет смолы изменяется с темно-фиолетового в начале до светло-зеленого в конце процесса.

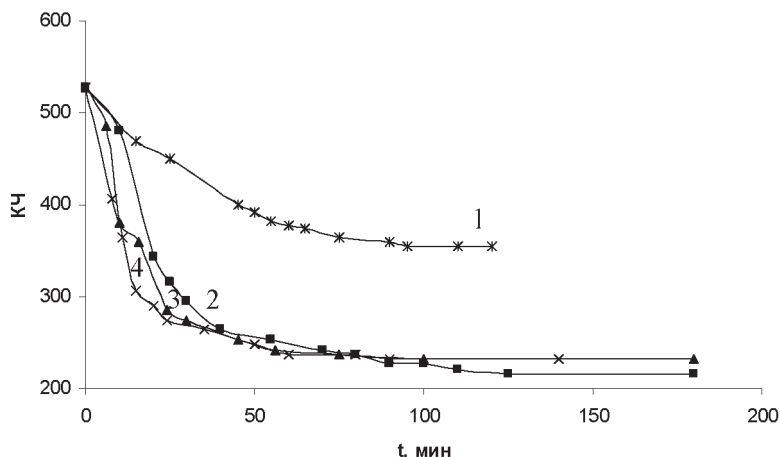


Рис. 8. Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150^\circ\text{C}$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — без активатора; 2- $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_4\text{Citric}$; 3 — $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 4 — $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; $T=150^\circ\text{C}$

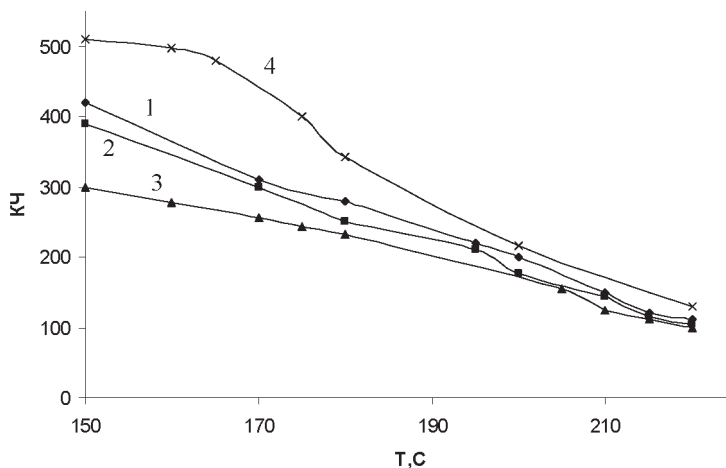


Рис. 9. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_4\text{Citr}$; 2 — $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_4\text{Tart}$; 3 — $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{Mal}$; 4 — без активатора

Для изученных систем были рассчитаны следующие кинетические характеристики: начальная скорость при 150 °С и глубина поликонденсации (таблица). Определены вязкость (при помощи капиллярного вискозиметра ВЗ-2) и средняя молярная масса (титрованием концевых карбоксильных групп спиртовым раствором КОН) полученного ПГМФ по методикам [4] (таблица).

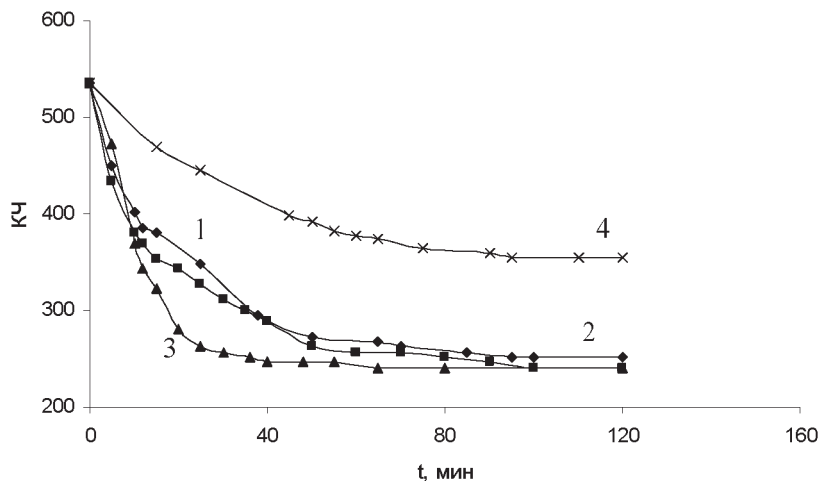


Рис. 10. Изменение КЧ от времени при поликонденсации ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$; 2 — $\text{H}[\text{GeTart}]$; 3 — $\text{H}_2[\text{GeMal}_2]$; 4 — без активатора.
 $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$

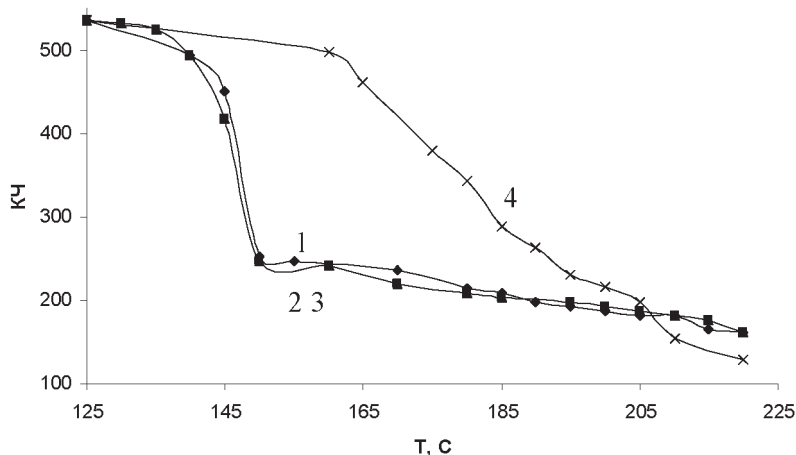


Рис. 11. Максимальные значения КЧ в процессах поликонденсации систем состава 0,25 моль ФК + 0,25 моль МК + 0,55 моль ЭГ, содержание активатора 1 мол%: 1 — $H_2[Ge(HCitric)_2]$; 2 — $H[GeTart]$; 3 — $H_2[GeMal_2]$; 4 — без активатора

Как видно из таблицы, более высокая начальная скорость поликонденсации наблюдается при использовании композиции $TiCl_3 \cdot 2H_3Mal$. Однако наибольшая глубина процесса и лучшее качество полученных олигоэфиров достигаются в случае активатора $SnCl_4 \cdot 2H_3Mal$.

Таблица

Характеристики процессов и продуктов поликонденсации фталевой и малеиновой кислот с этиленгликолем

Активатор	Начальная скорость ПК при 150 °С, W, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ²	Глубина ПК S, % 150 / 220 °С	Вязкость, Па·с, 80 °С для ПК при 220 °С	Средняя молярная масса ПГМФ, М, г/моль
—	—	—	1365*	4980 *
—	7,5	24 / 71	685	1115
$H_2[Ge(HCitric)_2]$	45,4	49 / 72	545	1095
$H[GeTart]$	45,9	51 / 73	605	1105
$H_2[GeMal_2]$	46,2	52 / 75	675	1185
$SnCl_4 \cdot 2H_4Citr$	16,7	54 / 75	850	1305
$SnCl_4 \cdot H_4Tart$	18,2	61 / 78	920	1490

Активатор	Начальная скорость ПК при 150 °С, W, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ²	Глубина ПК S, % 150 / 220 °С	Вязкость, Па·с, 80 °С для ПК при 220 °С	Средняя молярная масса ПГМФ, М, г/моль
SnCl ₄ ·2H ₃ Mal	26,5	64 / 81	1155	2440
TiCl ₄ ·2H ₄ Citr	9,7	23 / 71	685	1130
TiCl ₄ ·H ₄ Tart	8,4	27 / 72	710	1190
TiCl ₄ ·2H ₃ Mal	20,3	31 / 73	730	1230
TiCl ₃ ·2H ₄ Citr	30,3	55 / 72	790	1305
TiCl ₃ ·H ₄ Tart	37,9	56 / 72	875	1520
TiCl ₃ ·2H ₃ Mal	50,5	59 / 74	995	2015

Примечание: состав смеси: 0,25 моль ФК, 0,25 моль МК, 0,55 моль ЭГ, 1 мол% активатора. Данные для смолы (*) относятся к промышленному ПГМФ, любезно предоставленному Жилёвским заводом пластмасс.

Таким образом, композиция тетрахлорида олова с яблочной кислотой SnCl₄·2H₃Mal обеспечивает максимальную скорость и глубину поликонденсации, следовательно, может быть рекомендована для промышленного использования при производстве ПГМФ как наиболее эффективная из изученных активаторов.

Литература

1. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000. — 373 с.
2. Виноградова С. В., Васнев В. А. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, № 5. — С. 526–541.
3. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г. и др. Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, № 10. — С. 1670–1673.
4. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. — М.: Высшая школа, 1986. — 495 с.
5. Сейфуллина И. И., Белоусова Е. М., Пожарицкий А. Ф., Бобровская М. М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования германия (IV) с винной и лимонной кислотами // Журн. неорган. химии. — 1973. — Т. 18, № 10. — С. 2766–2771.
6. Сейфуллина И. И., Белоусова Е. М., Пожарицкий А. Ф. О комплексообразовании германия с яблочной и оксиглutarовой кислотами // Журн. общ. химии. — 1975. — Т. 45, № 7. — С. 1311–1314.

**О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹, І. Й. Сейфулліна¹, С. М. Савін¹,
Т. В. Ложичевська²**

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

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

АКТИВАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІГЛІКОЛЬ- МАЛЕІНАТФТАЛАТУ СПОЛУКАМИ ТИТАНУ, СТАНУМУ І ГЕРМАНІЮ З ГІДРОКСОКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Резюме

В якості активаторів поліконденсації малеїнової та фталевої кислот з етиленгліколем досліджено композиції хлоридів Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} з рядом гідроксокарбонowych кислот: цитратної, тартратної, малатної, а також комплекси Ge^{4+} з останніми. Запропоновано системи для промислового використання при виробництві поліестерів карбонowych кислот з гліколями.

Ключові слова: поліконденсація, поліглікольмалеїнатфталат, тетрахлорид стануму, малатна кислота

**E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹, S. N. Savin¹,
T. V. Lozhichevskaya²**

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

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

ACTIVATION OF POLYGLYCOLMALEATEPHTHALATE SYNTHESIS PROCESSES BY COMPOUNDS OF TITANIUM, TIN AND GERMANIUM WITH HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Summary

The compositions of Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} chlorides with a number of hydroxycarboxylic acids: citric, tartaric, malic and complexes of Ge^{4+} with these acids have been investigated as activators of polycondensation of maleic and phthalic acids with ethyleneglycol. The systems for industry use by production of polyesters of dicarboxylic acids with glycols have been proposed.

Key words: polycondensation, polyglycolmaleatephthalate, tin tetrachloride, malic acid.

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба¹, А. А. Голуб², Е. А. Радченко²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
кафедра неорганической химии
ул. Владимирская, 60, Киев, 01033, Украина

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА АЭРОСИЛЕ ОКСИАЛЬДИМИНАМИ

Впервые изучена кинетика низкотемпературного разложения озона иммобилизованными оксиальдимидами, отличающимися природой заместителя в бензольном кольце. Установлено, что с усилением электронно-акцепторных свойств в ряду заместителей $3\text{-OCH}_3 > \text{H} > 5\text{-Br} > 3,5\text{-Cl}$ наблюдается линейная зависимость в координатах уравнения Гаммета с отрицательным значением реакционной константы $\rho = -0,70$.

Ключевые слова: основания Шиффа, озон, разложение, уравнение Гаммета.

Озон, как сильный окислитель, взаимодействует с газообразными и растворенными органическими соединениями различных классов. Полнота окисления (степень минерализации) органических соединений может быть повышена благодаря применению пористых носителей, особенно АУ и УВМ [1–8], способных не только адсорбировать органическое соединение, тем самым концентрируя его, но и самостоятельно разлагать озон, инициируя появление $\text{OH}^\cdot$ -радикалов — более сильных окислителей, чем озон. Данные о кинетике взаимодействия озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами ограничены.

Цель работы — изучить влияние заместителей в бензольном кольце на кинетику низкотемпературного разложения озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами.

Методика эксперимента

Методики иммобилизации на аэросиле оснований Шиффа, исследования кинетики разложения озона, расчета скорости реакции (W , моль/г·с), констант скорости реакции на начальном этапе (k_1 , с^{-1}) и на время полупревращения ($\tau_{1/2}$) озона ($k_{1/2}$, с^{-1}), а также количества озона, вступившего в реакцию ($Q_{\text{он}}$, моль O_3), описаны подробно в работах [9–12]. Используемые для исследования кинетики разложения озона образцы описаны в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика поверхностных соединений, иммобилизованных
на аэросиле А-300 (L/Si)**

Матрица	Название лиганда	$C_L \cdot 10^4$, моль/г	Окраска
 L1	салицилальдиминопропил	7,0	ярко-желтая
 L2	5-бромсалицил- альдиминопропил	7,0	ярко-желтая
 L3	2-гидроксинафталдимино- пропил	7,0	светло-желтая
 L4	2-гидрокси-3- метоксибензальд- иминопропил	7,2	ярко-желтая
 L5	2-гидрокси-3,5- дихлорацетофенон- иминопропил	5,0	лимонная
 L6	4-гидрокси-3- метоксибензальд- иминопропил	7,0	ярко-желтая

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны кинетические кривые $W - \tau$, полученные для иммобилизованных на аэросиле лигандов L/Si , где $L = \text{L1}, \text{L3-L6}$. Видно, что, независимо от природы лиганда, характер кинетических кривых сохраняется, кроме **L5**, когда скорость реакции резко уменьшается в течение первых 20 мин. Начальная скорость реакции мало зависит от природы лиганда, однако уже через 30 мин, в ряду $\text{L5} < \text{L1} < \text{L3} < \text{L6} < \text{L4}$ скорость реакции возрастает в 2 раза.

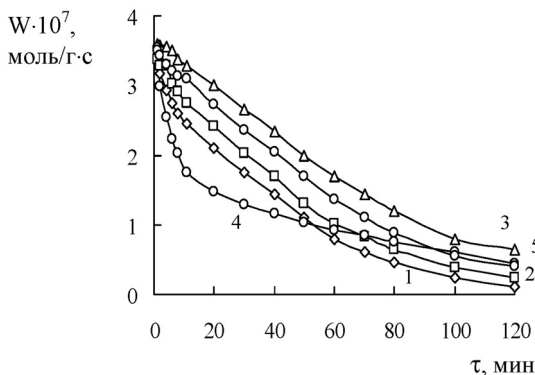


Рис. 1. Изменение W во времени при разложении озона лигандами $L/\bar{Si}$: 1 — L1; 2 — L3; 3 — L4; 4 — L5; 5 — L6 ($C_{L1, L3, L6} = 7,0 \cdot 10^{-4}$; $C_{L4} = 7,2 \cdot 10^{-4}$; $C_{L5} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^H = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Учитывая подобие кинетических кривых при разложении озона иммобилизованными основаниями Шиффа, в качестве примера представим графические данные по влиянию $C_{O_3}^H$ и C_L только для L4 (рис. 2, 3). Кинетические и стехиометрические характеристики, полученные при разных $C_{O_3}^H$ и C_L для всех исследуемых лигандов, обобщены в табл. 2 и 3.

Кинетические данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что с увеличением начальной концентрации озона W_n пропорционально возрастает, а константа скорости k_1 имеет практически постоянное значение. Обе эти зависимости подтверждают, что на начальном этапе реакции наблюдается первый порядок реакции по озону, который ко времени полупревращения озона изменяется — константа $k_{1/2}$ уменьшается примерно на порядок и изменяется внутри серии.

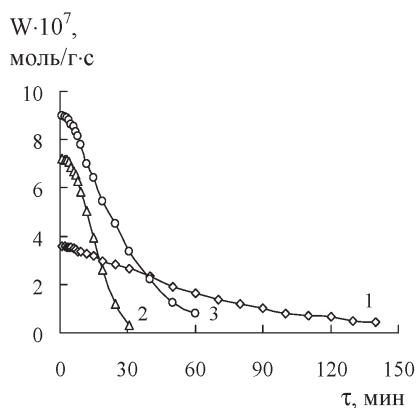


Рис. 2

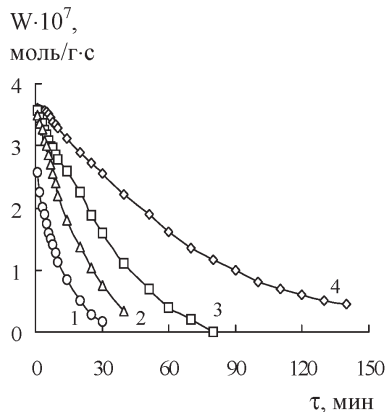


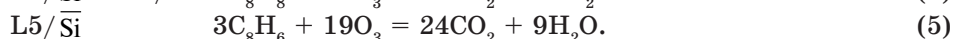
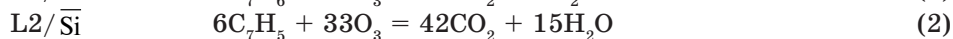
Рис. 3

Изменение W во времени при разложении озона лигандом L4 при:

$C_{O_3}^H \cdot 10^6$, моль/л: 1 — 4,2; 2 — 8,4; 3 — 10,5 ($C_{L4} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г) (рис. 2);

$C_{L4} \cdot 10^4$, моль/г: 1 — 0,9; 2 — 1,7; 3 — 3,6; 4 — 7,2 ($C_{O_3}^H = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) (рис. 3)

Полученные результаты свидетельствуют о взаимодействии $L/\overline{Si}$ с озоном по радикально-цепному механизму. Стехиометрический анализ проводили с учетом реакций (1)–(5).



Количественными критериями служили: стехиометрический коэффициент $n_L = Q_{он}/Q_L$, характеризующий число молей озона на один моль соответствующих лигандов и коэффициент $n_{CH} = Q_{он}/Q_{CH}$, показывающий степень минерализации (в %) углеводородной части лигандов. Из анализа данных (табл. 2) следуют такие выводы. С увеличением $C_{O_3}^H$ коэффициент n_L постоянен для L1 и мало изменяется для остальных лигандов; при $C_{O_3}^H = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л коэффициент n_L возрастает в ряду $L1 = L2 < L3 < L6 < L4 \approx L5$; для L3 — L6 $n_L > 1$.

Таблица 2

Обобщенные данные по кинетике разложения озона L/ при разных

$C_{O_3}^H \cdot 10^6$, моль/л	$W_H \cdot 10^7$, моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{он} \cdot 10^5$, моль O_3	$Q_{CH} \cdot 10^5$, моль O_3	n_L	n_{CH} , %
L1 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,4	3,8	1800	3,8	11,1	74,7	0,8	15,0
6,3	5,4	3,7	1380	5,0	11,8	74,7	0,8	16,0
8,4	7,1	3,7	1080	6,4	11,5	74,7	0,8	15,0
L2 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,6	2,8	960	7,2	10,6	72,3	0,8	15,0
L3 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,4	3,2	1600	4,3	17,0	116,7	1,2	14,5
L4 ($C_L = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,44 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,6	6,2	3300	2,2	25,4	86,4	1,8	29,0
6,3	5,4	6,2	1320	5,2	16,8	86,4	1,2	19,0
8,4	7,2	6,5	960	7,2	14,0	86,4	1,0	16,0
10,5	9,0	6,4	1320	5,2	23,0	86,4	1,6	27,0
L5 ($C_L = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 0,75 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,5	1,3	240	28,8	13,2	45,0	1,8	29,0
L6 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,5	5,6	2820	2,4	19,6	84,0	1,4	23,0
6,3	5,4	5,6	1200	5,8	12,2	84,0	0,9	14,5
8,4	7,0	5,6	840	8,2	11,3	84,0	0,8	13,0

Для всех лигандов коэффициент n_{CH} , характеризующий полноту окисления органической части молекулы, при $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = (4,2 \div 10,5) \cdot 10^{-6}$ моль/л не превышает 30%. С увеличением содержания иммобилизованных лигандов L1–L6 (табл. 3) наблюдаются такие закономерности: с возрастанием C_L почти в 8 раз константа скорости реакции k_1 изменяется незначительно в случае L1, а для L4 и L6 увеличивается почти в два раза; с увеличением C_L количество разложившегося озона ($Q_{\text{оп}}$) возрастает практически пропорционально, а коэффициенты n_L и n_{CH} мало изменяются.

Таблица 3

Влияние C_L на кинетические и стехиометрические параметры
реакции разложения озона иммобилизованными лигандами $L/\bar{\text{Si}}$
($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$C_L \cdot 10^4$, моль/г	$Q_L \cdot 10^5$, моль	$W_{\text{H}} \cdot 10^7$, моль/г·с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^5$, моль O_3	$Q_{\text{CH}} \cdot 10^5$, моль O_3	n_L	n_{CH} , %
L1							
1,80	3,60	3,6	3,0	2,6	19,2	0,7	13,5
3,70	7,40	3,6	3,6	5,1	39,5	0,7	13,0
7,00	14,0	3,4	3,8	11,1	74,7	0,8	15,0
L2							
7,00	14,00	3,6	2,8	10,6	72,3	0,8	15,0
L3							
7,00	14,00	3,4	3,2	17,0	116,7	1,2	14,5
L4							
0,90	1,80	2,6	2,6	2,6	10,8	1,5	24,0
1,70	3,40	3,5	4,6	4,9	20,4	1,4	24,0
3,60	7,20	3,6	5,2	10,0	43,2	1,4	23,0
7,20	14,40	3,6	6,2	25,4	86,4	1,8	29,0
L5							
5,0	7,5	3,5	1,3	13,2	45,0	1,8	29,0
L6							
0,98	1,96	3,6	2,9	1,9	11,8	1,0	16,0
1,80	3,60	3,6	3,5	6,9	21,6	1,9	32,0
3,70	7,40	3,6	5,0	7,3	44,4	1,0	16,0
7,00	14,00	3,5	5,6	19,6	84,0	1,4	23,0

В табл. 4 обобщены данные, демонстрирующие влияние заместителей в альдегидной составляющей основания Шиффа на реакционную способность иммобилизованных лигандов $L/\bar{\text{Si}}$ при разложении озона. Анализ осуществляли с помощью уравнения Гаммета [13]

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \rho \sigma, \quad (6)$$

где k_x/k_0 — отношение констант скорости; ρ — реакционная константа исследуемой реакции; σ — константа, характеризующая электронный эффект заместителя.

Установлено, что в ряду замещенных лигандов $L/\overline{Si}$ наблюдается линейная зависимость ($R^2 = 0,99$) в координатах уравнения Гаммета. Видно, что с усилением электроноакцепторного эффекта за счет увеличения числа заместителей (3,5-Cl) в альдегидной компоненте лиганда существенно понижается его реакционная способность в реакции разложения озона.

Таблица 4

Влияние заместителей на реакционную способность иммобилизованных лигандов $L/\overline{Si}$ в реакции разложения озона

Лиганд	Заместитель	σ	$k_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\lg \frac{k_x}{k_H}$	Графическая зависимость
$L/\overline{Si}$					
L4	3-OCH ₃	-0,268	6,2	0,21	
L1	H	0	3,8	0	
L2	5-Br	+0,230	2,8	-0,13	
L5	3,5-Cl	+0,681	1,3	-0,46	

Для иммобилизованных лигандов $L/\overline{Si}$ реакционная константа ρ имеет отрицательное значение ($\rho = -0,70$), на основании чего можно сделать вывод, что реакционным центром является атом или группа атомов с избыточным отрицательным зарядом, уменьшение электронной плотности на которых вследствие введения электроноакцепторных заместителей приводит к понижению константы скорости с π -акцепторной молекулой озона. При определении природы реакционного центра руководствовались общими представлениями о взаимодействии озона с соединениями, содержащими бензольное кольцо и кратные связи, в том числе и азометиновый фрагмент $>C=N$ [14, 15]. Один из возможных путей взаимодействия включает образование интермедиата $\left[\begin{array}{c} R-N \equiv C^+-R \\ | \\ O-O-O^- \end{array} \right]$, в результате распада которого образуются кислород и другие продукты распада. Поскольку кинетические константы скорости, рассчитанные на начало реакции (k_1) и на время по-

лупреращения озона ($k_{1/2}$), отличаются между собой (табл. 2), то не исключен и радикально-цепной механизм разложения озона иммобилизованными лигандами.

Литература

1. *Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R.* Ozonation of aniline promoted by activated carbon // *Chemosphere*. — 2007. — Vol. 67, N 4. — P. 809–815.
2. *Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites* / H. Fujita, J. Izumi, M. Sagehashi, T. Fujii, A. Sakoda // *Water Research*. — 2004. — Vol. 38, N 1. — P. 166–172.
3. *Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina* / B. Kasprzyk-Hordern, U. Raczky-Stanislawiak, J. Swietlik, J. Nawrocki // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2006. — Vol. 62, N 3–4. — P. 345–358.
4. *Valdes H., Zaror C.A.* Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach // *Chemosphere*. — 2006. — Vol. 65, N 7. — P. 1131–1136.
5. *Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Giraldez I.* Gallic acid water ozonation using activated carbon // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2006. — Vol. 63, N 3–4. — P. 249–259.
6. *Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M.* Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbons prepared from petroleum coke // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2002. — Vol. 39, N 4. — P. 319–329.
7. *Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J.* Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone // *Carbon*. — 2003. — Vol. 41, N 2. — P. 303–307.
8. *Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J.* Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2006. — Vol. 67, N 1–2. — P. 113–120.
9. *Комплекси купрум(II) з іммобілізованими на кремнеземі основами Шиффа в реакції розкладу озону* / Ракитська Т. Л., Підмазко А. С., Голуб О. А., Бандурко О. Ю., Педь Л. Л., Кудренко В. А., Радченко Є. О. // *Укр. хім. журн.* — 2004. — Т. 70. — № 1–2. — С. 16–19.
10. *Исследование защитных свойств от микроконцентраций озона комплексов 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа* / Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Сирочетник О. В., Янюк И. Л., Ракитский А. С. // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія*. — 2003. — Т. 8, № 7. — С. 14–23.
11. *Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO_2 комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона* // Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко, А. А. Голуб // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 55–60.
12. *Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом при разложении озона* // Т. Л. Ракитская, А. Ю. Бандурко, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Голуб // *Журн. общ. химии*. — 2006. — Т. 76, № 8. — С. 1320–1325.
13. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972. — 534 с.
14. *Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. Кинетика и механизм. — М.: Наука, 1974. — 322 с.
15. *Разумовский С. Д., Раковски С. К., Шопов Д. М., Заиков Г. Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. — София: Изд-во Болгарской АН, 1983. — 287 с.

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба¹, А. А. Голуб², Є. О. Радченко²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
кафедра неорганічної хімії,
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

РОЗКЛАД ОЗОНУ ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА АЕРОСИЛІ ОКСИАЛЬДІМІНАМИ

Резюме

Вперше вивчено кінетику низькотемпературного розкладу озону іммобілізованими оксиальдімінами, що відрізняються природою замісника в бензольному кільці. Встановлено, що з посиленням електронно-акцепторних властивостей в ряду замісників $3\text{-OCH}_3 > \text{H} > 5\text{-Br} > 3,5\text{-Cl}$ спостерігається лінійна залежність в координатах рівняння Гаммета з від'ємним значенням реакційної константи $\rho = -0,70$.

Ключові слова: основи Шиффа, озон, розклад, рівняння Гаммета.

Т. Л. Rakitskaya¹, А. S. Truba¹, А. А. Golub², Е. А. Radchenko²

¹ Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

² Kiev Taras Shevchenko National University, Department of Inorganic
Chemistry, Vladimirska St., 60, Kiev, 01033, Ukraine

OZONE DECOMPOSITION BY AEROSIL-IMMOBILIZED OXIALDIMINES

Summary

First, there has been studied the kinetics of low-temperature ozone decomposition by aerosil-immobilized oxyalldimines differing by a nature of a substituent in their benzene ring. In the Hammet equation coordinates, the linear dependence has been found subject to the electron-acceptor properties of substituents increasing in the sequence: $3\text{-OCH}_3 > \text{H} > 5\text{-Br} > 3,5\text{-Cl}$ and the reaction constant ρ has been found to be a negative value, $-0,70$.

Key words: Schiff bases, ozone, decomposition, Hammet equation.

УДК 54–386:547.497.1

Т. В. Кокшарова¹, С. В. Курандо¹, И. В. Стоянова², С. Э. Самбурский¹¹Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы координационные соединения салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом. Изучены их физико-химические свойства и строение методами ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и дифференциально-термического анализа.

Ключевые слова: 4-фенилтиосемикарбазид, салицилат, 3d-металлы, координационные соединения

Ранее [1–7] нами были получены комплексы с 4-фенилтиосемикарбазидом различных солей кобальта(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II): хлоридов, нитратов, сульфатов, уратов, глицинатов, глицилглицинатов, нитропруссидов. Установлено, что 4-фенилтиосемикарбазид при комплексообразовании может вести себя по-разному в зависимости от аниона изучаемой соли (неорганического, аминокислотного, комплексного). В продолжение этих работ представляет интерес исследовать и анионы гидроксикислот, в частности, биологически активной салициловой кислоты (H_2Sal). Целью настоящей работы было исследование взаимодействия салицилатов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом (HL), а также изучение состава и строения полученных продуктов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, гидроксид натрия, салициловую кислоту и 4-фенилтиосемикарбазид марки «ч.д.а.».

ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Термогравиметрии снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделенных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [8], азота — по методу Дюма [9], серы — по методу Шенигера с взвешиванием в виде сульфата бария [9].

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

Получение комплексов. I, II, IV. 0.84 г (0.005 моль) 4-фенилтиосемикарбазида растворяли при нагревании в 25 мл этанола, охлаждали до комнатной температуры. К раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0025 моль сухого салицилата металла и перемешивали до достижения осадком однородности. Затем осадок отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали небольшим количеством спирта и сушили в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

III. 1.25 г (0.0075 моль) 4-фенилтиосемикарбазида растворяли при нагревании в 25 мл этанола, охлаждали до комнатной температуры. К раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0025 моль сухого салицилата кобальта(III) и перемешивали до достижения осадком однородности. Затем осадок отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали небольшим количеством спирта и сушили в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

Результаты исследования и их анализ

Из результатов химического анализа (табл. 1) видно, что во всех исследованных случаях салицилаты 3d-металлов образуют соединения с соотношением металл : 4-фенилтиосемикарбазид 1:1. Салицилат-анион во всех случаях остается монодепротонированным, 4-фенилтиосемикарбазид входит в молекулярной форме в комплекс с салицилатом никеля(II) и в депротонированной форме в комплексы с остальными изученными 3d-металлами. Для железа выделить в чистом виде комплекс с 4-фенилтиосемикарбазидом не удалось.

В ИК спектрах комплексов (табл. 2) по сравнению со спектром свободного 4-фенилтиосемикарбазида частота полосы «тиоамид I» повышается с некоторым уменьшением интенсивности, при этом в комплексах сходной стехиометрии $[Zn(L)(HSal)]$ и $[Cu(L)(HSal)]$ частоты «тиоамид I» одинаковы. Высоочастотный сдвиг при комплексообразовании происходит и для полосы «тиоамид II». Для полосы «тиоамид III» в резко уменьшается интенсивность в спектрах всех комплексов. Частота полосы «тиоамид IV» уменьшается на одну и ту же величину практически независимо от комплексообразователя. Согласно литературным данным [10], такое поведение тиаомидных полос соответствует бидентатной координации 4-фенилтиосемикарбазида с участием атомов серы и азота.

$\Delta\nu(COO^-)$, представляющая собой разницу величин $\Delta\nu(COO^-)$ продукта взаимодействия и исходного карбоксилата, для всех полученных нами соединений оказалась отрицательной, от -30 до -67 cm^{-1} . Уменьшение разности частот антисимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксильной группы вызвано выравниванием связей салицилат-аниона. Причиной такого повышения симметрии может быть вытеснение во внешнюю сферу либо повышение дентатности салицилат-аниона. Для полученных стехиометрических соотношений металл : 4-фенилтиосемикарбазид, равных 1:1, вытеснение во внешнюю сферу салицилат-анионов не представляется возможным. Согласно литературным данным [11],

Таблица 1

Результаты химического анализа и цвет продуктов взаимодействия салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом

№ п/п	Соединение	М, %		N, %		S, %		Цвет
		найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
I	Cu(L)(HSal)	17.0	17.4	11.8	11.4	9.1	8.7	болотный
II	Ni(HL)(HSal) ₂	12.1	11.8	8.1	8.4	6.8	6.4	светло- коричневый
III	Co(L)(HSal) ₂	11.8	11.8	8.1	8.4	6.1	6.4	коричневый
IV	Zn(L)(HSal)	18.0	17.7	11.8	11.4	8.4	8.7	белый

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах 4-фенилтиосемикарбазида, салицилатов 3d-металлов и продуктов их взаимодействия

Соединение	Тио- амид I	Тио- амид II	Тио- амид III	Тио- амид IV	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (арома- тический цикл)	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{CH})$ вне- плос- костные
HL	1522	1285	972, 914	738					
Cu(HSal) ₂ ·4H ₂ O					1606	1473	1456	1249	752
[Cu(L)(HSal)]	1531	1313	979, 910	692	1600	1497	1458	1259	770
Ni(HSal) ₂ ·4H ₂ O					1572	1400	1456	1237	777
[Ni(HL)(HSal) ₂]	1539	1322	987, 902	694	1592	1486	1456	1256	777
Co(HSal) ₃ ·4H ₂ O					1570	1401	1454	1235	776
[Co(L)(HSal) ₂]	1540	1315	976, 934	693	1600	1498	1455	1250	753
Zn(HSal) ₂ ·2H ₂ O					1571	1404	1452	1232	778
[Zn(L)(HSal)]	1532	1309	974, 931	694	1598	1498	1451	1252	757

в салицилатах $\text{Cu}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{HSal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ анион монодентатен и координируется к металлу через один из кислородных атомов карбоксильной группы. Следует сделать вывод, что в полученных нами комплексах происходит превращение монодентатного в исходных солях салицилат-аниона в бидентатный с координацией через оба карбоксильных атома кислорода.

Полосы около 1200 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{C-O})$ – спиртовой группы, связанной с арилом, в спектрах комплексов с 4-фенилтиосемикарбазидом увеличивают свою частоту. Полосы около 1460 см^{-1} , обусловленные «пульсационными» колебаниями $\nu(\text{C}=\text{C})$ бензольного кольца, в спектрах исходных салицилатов представляют собой очень интенсивные и узкие линии. В спектрах комплексов с 4-фенилтиосемикарбазидом наблюдается некоторое уменьшение их интенсивности.

Исходя из изложенного, можно допустить, что координационные полиэдры комплексов салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом формируются за счет билентатных молекул 4-фенилтиосемикарбазид-анионов. Данные спектроскопии диффузного отражения (табл. 3) позволяют предположить псевдотетраэдрическое строение для 4-фенилтиосемикарбазидного комплекса салицилата меди(II) и октаэдрическое строение для комплексов кобальта(III) и никеля(II) [12].

Анализ данных термогравиметрии (табл. 4) показывает, что по термической устойчивости в зависимости от комплексообразователя полученные комплексы можно расположить в ряд:



При этом для более устойчивых комплексов никеля(II) и цинка(II) наблюдаются только экзоэффекты, а для менее устойчивых соединений меди(II) и кобальта(III) разложение начинается с эндоэффектов. Следует отметить, что полученный для 4-фенилтиосемикарбазид-салицилатных комплексов ряд термической устойчивости совпадает с порядком уменьшения термостабильности полученных ранее 4-фенилтиосемикарбазидных комплексов глицинатов и глицилглицинатов [6].

Таблица 3

СДО 4-фенилтиосемикарбазидных комплексов салицилатов 3d-металлов

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
$\text{Cu}(\text{L})(\text{HSal})$	5950	
	5210	
$\text{Ni}(\text{HL})(\text{HSal})_2$	21740	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
	14710	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
	9140	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
$\text{Co}(\text{L})(\text{HSal})_2$	18180	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_1$
	8700	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_1$

Таблица 4

**Результаты термогравиметрического анализа комплексов салицилатов
3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом**

Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	t, °C	Δm , %	t, °C	Δm , %	
Cu(L)(HSal)	90–150(100)	7.5	550–720(620)	20.9	75.0
	370–550(470)	18.0			
Ni(HL)(HSal) ₂			260–340(280)	22.6	78.8
			340–500(480)	23.6	
			500–620(530)	16.2	
Co(L)(HSal) ₂	80–180(100)	22.5	180–370(220)	23.1	81.3
			370–510(440)	18.8	
			510–620(550)	7.5	
Zn(L)(HSal)			130–220(200)	17.6	74.1
			410–600(500)	18.6	
			650–770(720)	5.5	

Полученные данные позволяют предполагать для синтезированных комплексов следующие координационные узлы: $MNSO_2$ ($M = Cu, Zn$), $MNSO_4$ ($M = Ni, Co$).

Литература

1. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В., Джамбек О. И. Синтез и исследование комплексных соединений цинка с 4-фенилтиосемикарбазидом // Рукопись деп. в УкрНИИНТИ 03.12.84, № 2002 Ук — 84 Деп.
2. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В. Исследование комплексов меди(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом // Коорд. химия. — 1984. — Т. 10, № 12. — С. 1628–1632.
3. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В. Комплексные соединения никеля(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом // Укр. хим. ж. — 1986. — Т. 52, № 1. — С. 13–18.
4. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В. Комплексные соединения кобальта(III) с 4-фенилтиосемикарбазидом // Изв. вузов. Химия и химич. технология. — 1986. — Т. 29, № 3. — С. 20–24.
5. Кокшарова Т. В., Ярославская А. С., Полищук В. Е. Координационные соединения кислых уратов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом // Коорд. химия. — 2005. — Т. 31, № 5. — С. 358–363.
6. Кокшарова Т. В. Взаимодействие глицинатов и глицилглицинатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75, № 10. — С. 1737–1742.
7. Кокшарова Т. В., Стоянова И. В. Синтез и характеристика нитропруссид-4-фенилтиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов // Коорд. химия. — 2006. — Т. 32, № 1. — С. 24–27.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. — 255 с.
9. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 224 с.
10. 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.

11. Kuppusamy K., Govindarajan S. Synthesis, Spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes // *Thermochim. Acta.* – 1996. – Vol. 274. – P. 125–138.
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 445 с.

Т. В. Кокшарова¹, С. В. Курандо¹, І. В. Стоянова², С. Е. Самбурський¹

¹Одеський національний університет,

кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ САЛІЦИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З 4-ФЕНІЛТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ

Резюме

Синтезовано координаційні сполуки саліцилатів 3d-металів з 4-фенілтіосемікарбазидом. Вивчені їхні фізико-хімічні властивості і будова методами ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття і диференціально-термічного аналізу.

Ключові слова: 4-фенілтіосемікарбазид, саліцилат, 3d-метали, координаційні сполуки.

T. V. Koksharova¹, S. V. Kurando¹, I. V. Stoyanova², S. E. Samburskiy¹

¹Odessa National University,

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

²A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of the National Academy of Science of Ukraine,

Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

3d-METALS SALICYLATE COMPLEXES WITH 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZIDE

Summary

The complexes of 3d-metals salicylates with 4-phenylthiosemicarbazide have been synthesized. Their physico-chemical properties and structure have been studied by IR and diffuse reflection spectroscopy and differential thermal analysis methods.

Key words: 4-phenylthiosemicarbazide, salicylate, 3d-metals, complexes.

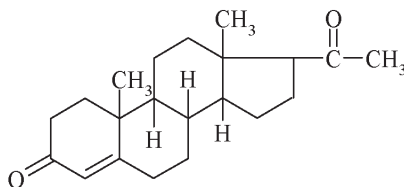
УДК 543.426: 546.65: 547.831.9.

**И. И. Леоненко, Д. И. Александрова, А. В. Егорова, В. П. Антонович,
И. В. Украинец**Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОГЕСТЕРОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА
ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ
Tb(III)**

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики комплекса Tb(III) с пикотинсодержащим амидом гидроксохинолинкарбоновой кислоты (R). Установлено, что в оптимальных условиях образования комплекса Tb(III):R = 1:1 интенсивность 4f-люминесценции существенно уменьшается в присутствии лекарственного препарата прогестерон (Прог). Обнаруженный эффект тушения использован для люминесцентного определения Прог в дозированных лекарственных формах с пределом обнаружения 0.17 мкг/мл. Градуировочный график в координатах Штерна-Фольмера линеен в интервале концентраций Прог 0.5–500.0 мкг/мл.

Ключевые слова: сенсibilизированная люминесценция, тербий, прогестерон.

Прогестерон (Прог) — основной гормон желтого тела яичников. По химическому строению является стероидным гормоном [1], способствует пролиферации слизистой оболочки матки, облегчает имплантацию оплодотворенного яйца.



Прогестерон

Ранее было предложено несколько методов определения прогестерона в биообъектах: спектрофлуориметрия [2], твердофазная хемилюминесценция [3], ВЭЖХ [4–56], полярография [7], радиоиммунный [8], иммуноферментный [9] и иммунофлуоресцентный анализ [10, 11]. Однако большинство предлагаемых методик трудоемки и не всегда обеспечивают нужную точность и чувствительность определения. Известно высокочувствительное определение прогестерона после ВЭЖХ разделения с помощью комплексного соединения с ионами тербия [12]. Сенсibilизированная люминесценция лантанидов (Ln) в их комплексных соединениях с органическими лигандами широко используется для определения лекарственных препаратов [13] в дозированных формах и в различных биологических жидкостях.

Установлена возможность косвенного определения солей органических оснований по влиянию их анионов на интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) комплексов Ln(III) -сенсibilизатор [14].

Особый интерес в последние годы вызывает возможность аналитического использования не только явления сенсibilизации люминесценции ионов лантанидов, но и ее тушения или увеличения для косвенного определения ряда лекарственных препаратов, которые не сенсibilизируют люминесценцию лантанидов. Данный эффект широко используется для определения различных препаратов: антибиотика зидовудина по увеличению интенсивности люминесценции комплекса Eu(III) с теноилтрифторацетоном [15]; бензофенонов, являющихся метаболитами 1,4-бенздиазепинов, по тушению их собственной фосфоресценции ацетилацетонатными хелатами некоторых лантанидов (Sm(III) , Eu(III) , Gd(III) , Tb(III) и Dy(III)) и увеличению сенсibilизированной люминесценции лантанидов [16]; гормона щитовидной железы — тироксина по тушению интенсивности люминесценции комплекса Eu(III) с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой [17]; катехоламинов по тушению сенсibilизированной люминесценции ионов Tb(III) в тройном комплексе Tb(III) — сульфосалициловая кислота — ЭДТА [18]; допамина по увеличению $I_{\text{люм}}$ комплекса Eu(III) с хлорсульфонилтеноилтрифторацетоном [19]; эноксацина по увеличению $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) — ацетилацетон [20], антибиотиков цефалоспоринового ряда [21], омепразола [22] по тушению интенсивности люминесценции ионов Tb(III) и его комплекса с фенантролином, рамиприла по тушению интенсивности люминесценции комплекса Sm(III) с доксициклином [23].

В данной работе показана новая возможность определения прогестерона по тушению $I_{\text{люм}}$ зонда — комплекса Tb(III) — R , где в качестве сенсibilизатора R использован 1-бутил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохиолин-3-карбоновой кислоты-(4-метил-пиридин-2-ил)-амид, синтезированный по [24].

Материалы и методы

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

Стандартный раствор реагента-сенсibilизатора R — 1-бутил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохиолин-3-карбоновой кислоты-(4-метил-пиридин-2-ил)-амида (1×10^{-3} моль/л) готовили растворением точной навески препарата в диметилформамиде. Раствор прогестерона (1000 мкг/мл) готовили растворением точной навески препарата в этиловом спирте. В работе использовали субстанцию прогестерона (фарм.), а также все реактивы квалификации ч. д. а. и х. ч., вода — бидистиллированная.

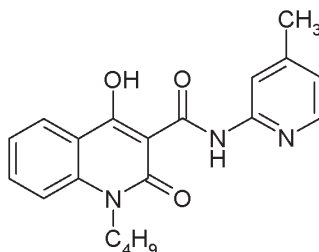
Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, а также кривые ее затухания регистрировали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) с ксеноновой лампой 150 W. Все измерения проводили при комнатной температуре (21–23 °C). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu) с использова-

нием кварцевых кювет ($l = 1$ см). Значения времен жизни возбужденного состояния ионов тербия вычисляли с использованием программного обеспечения Cary Eclipse. Значения энергии триплетного уровня R определяли из спектров фосфоресценции гадолиниевого комплекса, регистрируемого при 77°K [25].

Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра Lab 850 (Schott Instruments GmbH, Germany) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили с помощью стандартных буферных растворов.

Результаты и их обсуждение

Спектрально-люминесцентные характеристики зонда. Установлены спектрально-люминесцентные характеристики лиганда 1-бутил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты-(4-метил-пиридин-2-ил)-амида (R) и его комплексного соединения с тербием (III).



R

Спектр поглощения R в водно-диметилформаидном растворе (50/50 об/об) характеризуется наличием интенсивной полосы в УФ-области спектра с максимумом при 313 нм ($\varepsilon = 2.46 \times 10^4$ л $\times$ моль⁻¹ $\times$ см⁻¹). Триплетный уровень R составляет 22150 см⁻¹ и превышает энергию уровня первого возбужденного состояния ионов Tb(III) (⁵D₄; 20500 см⁻¹), что определяет возможность внутримолекулярной передачи поглощенной энергии с лиганда на энергетический уровень лантанида.

С целью оптимизации аналитического сигнала изучено влияние кислотности среды, поверхностно-активных веществ (ПАВ), донорно-активных веществ (ДАВ) и растворителей. Максимальная $I_{\text{люм}}$ в системе Tb(III)–R наблюдается при pH 7.0–9.5. Изучено влияние ПАВ различной природы: Тритона X-100, Бридж-35, Твин-80, цетилсульфата и лаурилсульфата натрия, цетилпиридиний хлорида и бромид, октадецилпиридиний хлорида, а также ДАВ (1,10-фенантролина, α , α ,-дипиридила, трифенилфосфиноксида) и растворителей различной природы (метанола, этанола, н-пропанола, изопропанола, ацетонитрила, ацетона, диметилформамида и диметилсульфоксида) на люминесцентные свойства комплексов. Установлено, что перечисленные ПАВ, ДАВ и растворители не оказывают значительного влияния на интенсивность люминесценции ионов тербия в данном комплексе и максимальная $I_{\text{люм}}$ наблюдается в водной среде.

По люминесцентным данным методом ограниченного логарифмирования установлено, что в условиях недостатка реагента образуется комплекс с соотношением компонентов Tb(III):R = 1:1 ($C_{\text{Tb(III)}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_R = (1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5})$ моль/л), а при его избытке — 1:3 ($C_{\text{Tb(III)}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_R = (3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4})$ моль/л).

Спектры возбуждения и люминесценции комплекса тербия с R представлены на рис. 1.

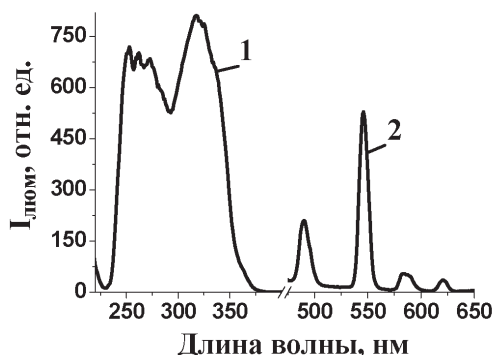


Рис. 1. Спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) комплекса Tb(III)-R ($C_{\text{Tb(III)}} = C_R = 1 \times 10^{-5}$ моль/л)

Для комплексов рассчитаны времена жизни, которые составили 850 мкс для Tb(III)-R и 1130 мкс для Tb(III)-R₃. Присоединение второго и третьего лиганда приводит к возрастанию времени жизни люминесценции, что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

Обнаружено, что введение разных количеств прогестерона в водные растворы комплекса Tb(III)-R ($C_{\text{Tb(III)}} = C_R = 1 \times 10^{-5}$ моль/л) при pH = 7.0–9.5 вызывает уменьшение 4f-люминесценции (рис. 2).

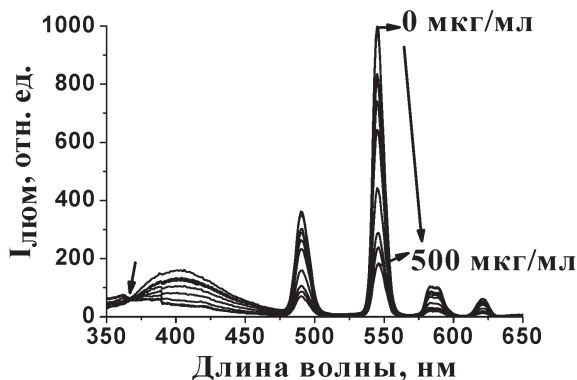


Рис. 2. Спектры люминесценции комплекса Tb(III)-R в присутствии различных концентраций Прог ($C_{\text{Tb(III)}} = C_R = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм)

Известно, что к тушению может приводить множество процессов, в том числе реакции в возбужденном состоянии, перенос энергии, образование комплексов и тушение при столкновениях [26]. Можно предположить, что обнаруженный нами эффект тушения прогестероном 4f-люминесценции комплекса Tb(III)–R обусловлен взаимодействием связанного лиганда — сенсбилизатора с молекулой тушителя — прогестерона и образованием аддукта Tb(III)–R–Прог. В пользу такой гипотезы свидетельствуют следующие экспериментальные данные (рис. 3, 4).

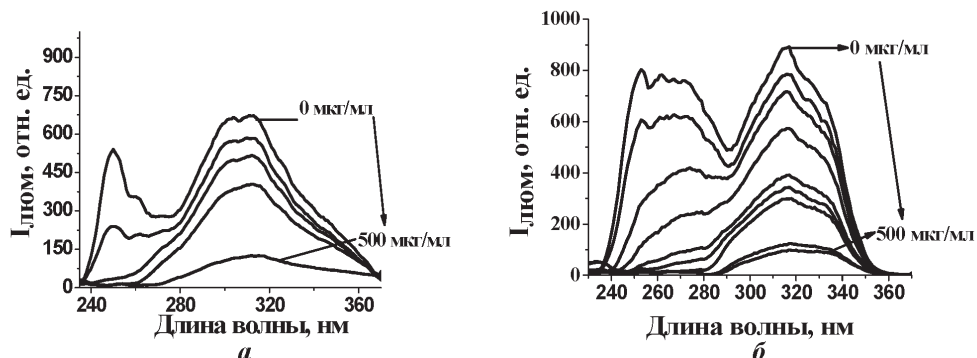


Рис. 3. Спектры возбуждения R (а) и комплекса Tb(III)–R (б) в присутствии различных концентраций Прог ($C_{\text{Tb(III)}} = C_{\text{R}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{\text{эмис}} = 402$ нм (а); $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм (б))

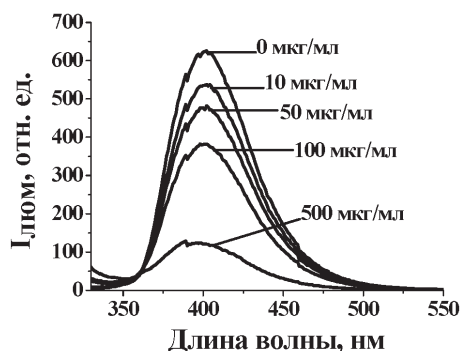


Рис. 4. Спектры собственной люминесценции реагента-сенсбилизатора в присутствии различных концентраций Прог ($C_{\text{R}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм)

В спектрах возбуждения реагента R и комплекса Tb(III)–R с увеличением концентрации прогестерона полосы свободного реагента-сенсбилизатора R (рис. 3 а) и связанного в тербиевый комплекс (рис. 3 б) в интервале длин волн 240–360 нм закономерно уменьшаются до полного исчезновения полосы в интервале длин волн 250–270 нм. Из рис. 4 следует, что интенсивность собственной люминесценции R уменьшается с увеличением концентрации Прог. Существенно, что при тушении прогестероном 4f — люминесценции зонда

Tb(III)–R ($\lambda_{\text{эм}} = 545$ нм) время жизни (τ) (рис. 5) его возбужденного состояния не изменяется ((875 ± 15) мкс в 50% этаноле). Все изложенное можно интерпретировать в рамках статического механизма тушения [26], при котором тушитель Прог. взаимодействует не с излучающим ионом Tb(III), а с лигандом в комплексе Tb(III)–R. При этом происходит безызлучательная потеря энергии возбуждения и уменьшение сенсibilизированной 4f-люминесценции Tb(III).

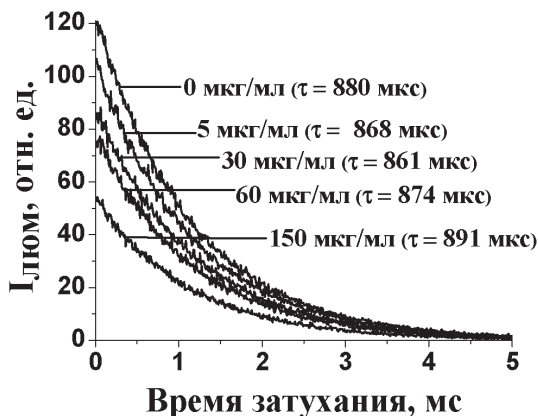


Рис. 5. Кривые затухания люминесценции комплекса Tb(III)–R ($C_{\text{Tb(III)}} = C_R = 1 \times 10^{-5}$ моль/л) в присутствии различных концентраций прогестерона

Зависимость I_0/I от $C_{\text{Прог}}$ (градуировочный график в координатах Штерна-Фольмера — рис. 6) описывается уравнением $I_0/I = 1.05 + 0.008C_{\text{Прог}}$ ($R = 0.997$) и линейна в интервале концентраций Прог 1.0–500.0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0.35 мкг/мл.

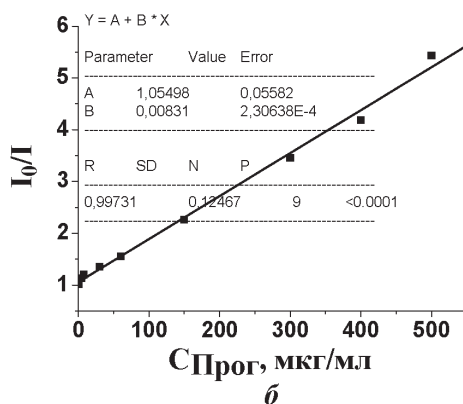
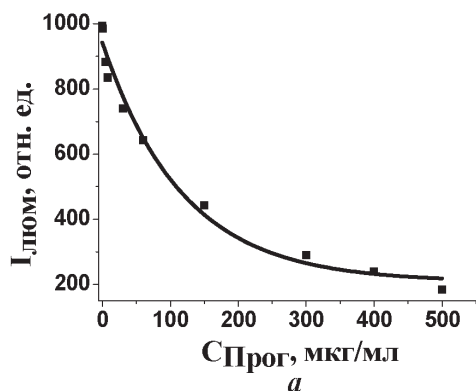


Рис. 6. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III)–R от концентрации прогестерона (а) и градуировочный график в координатах Штерна-Фольмера (б) для его определения ($C_{\text{Tb(III)}} = C_R = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, pH = 7.5)

Методики количественного определения

Градуировочный график

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 10.0 мл вносили по 0.1; 0.5; 0.8 мл рабочего раствора прогестерона (100 мкг/мл) и 0.3; 0.6; 1.5; 3.0; 4.0; 5.0 мл рабочего раствора прогестерона (1000 мкг/мл). В каждую колбу добавляли по 1.0 мл 1×10^{-4} моль/л раствора хлорида тербия (III), 0.1 мл 1×10^{-3} моль/л раствора R, 0.4 мл 40%-ного раствора уротропина. Все растворы стандартизировали по этиловому спирту (50%). Параллельно готовили раствор контрольной пробы, который содержит все компоненты, кроме Прог. Растворы доводили до 10.0 мл водой и перемешивали. Через 5 минут измеряли $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм). По полученным данным строили градуировочный график в координатах Штерна-Фольмера.

Ход анализа

а) капсулы «Утрожестан» (100 мг)

Тщательно перемешивали содержимое 20 капсул. Навеску (m_1 , г), соответствующую средней массе капсулы, содержащей 100 мг Прог, переносили в мерную колбу объемом 100.0 мл, прибавляли 50 мл этилового спирта и нагревали до 30–40 °С. После охлаждения раствор доводили до метки этиловым спиртом и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата. Из полученного раствора на анализ брали 1.0 мл фильтрата в мерную колбу объемом 10.0 мл. Далее добавляли все реагенты, как при построении градуировочного графика, и измеряли $I_{\text{люм}}$ исследуемого раствора ($I_{\text{пр}}$) при $\lambda_{\text{эмис}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 317$ нм).

Параллельно измеряли $I_{\text{люм}}$ раствора рабочего стандартного образца (PCO) Прог ($I_{\text{ст}}$): 0.100 г прогестерона (m_0) растворяли в 50.0 мл этилового спирта и доводили этиловым спиртом до 100 мл. 1.0 мл полученного раствора (1000 мкг/мл) вносили в мерную колбу объемом 10.0 мл, далее добавляли все реагенты, как при построении градуировочного графика. Раствор использовали свежеприготовленным.

Готовили раствор контрольной пробы, который содержал все компоненты, кроме Прог. Измеряли $I_{\text{люм}}$ контрольной пробы (I_0) в указанных выше условиях.

При расчете интенсивностей люминесценции I_1 и I_2 учитывали $I_{\text{люм}}$ контрольной пробы по формулам: $I_1 = I_0/I_{\text{пр}}$ и $I_2 = I_0/I_{\text{ст}}$.

Содержание Прог (X_1 , г) в одной капсуле рассчитывали по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot b \cdot 1 \cdot 100 \cdot 10}{I_2 \cdot m_1 \cdot 100 \cdot 10 \cdot 1} = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot b}{I_2 \cdot m_1},$$

где b — средняя масса капсулы, в граммах.

б) раствор для инъекций «Прогестерон» (2.5 %)

1.0 мл раствора для инъекций «Прогестерон» (V) переносили в мерную колбу объемом 25.0 мл, прибавляли 20 мл этилового спирта и доводили до 25.0 мл тем же растворителем. Аликвоту полученного раствора 1.0 мл вносили в мерную колбу объемом 10.0 мл. Далее добавляли все реагенты, как при построе-

нии градуировочного графика, и измеряли $I_{\text{люм}}$ исследуемого раствора ($I_{\text{пр}}$) при $\lambda_{\text{эмис}} = 545 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 317 \text{ нм}$).

Параллельно измеряли $I_{\text{люм}}$ раствора РСО Прог ($I_{\text{ст}}$).

Параллельно готовили раствор контрольной пробы, который содержал все компоненты, кроме Прог. Измеряли $I_{\text{люм}}$ контрольной пробы (I_0) в указанных выше условиях. При расчете интенсивностей люминесценции I_1 и I_2 учитывали $I_{\text{люм}}$ контрольной пробы по формулам: $I_1 = I_0/I_{\text{пр}}$ и $I_2 = I_0/I_{\text{ст}}$.

Содержание прогестерона (X_2 , мг) в 1 мл раствора для инъекций рассчитывали по формуле:

$$X_2 = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot 25 \cdot 10 \cdot 1}{I_2 \cdot V \cdot 1 \cdot 100 \cdot 10} = \frac{I_1 \cdot m_0 \cdot 0.25}{I_2 \cdot V}.$$

Правильность методик количественного определения препарата «Утрожестан» проверена методом «введено-найдено» на модельных растворах препарата (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения прогестерона в модельных растворах методом «введено-найдено» (n=5, P=0.95)

Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
5.0	4.92 ± 0.29	0.048
50.0	51.8 ± 1.6	0.024
100.0	98.6 ± 2.6	0.021

Разработанные методики использованы для выполнения теста «Количественное определение» лекарственных форм: капсул «Утрожестан» и раствора для инъекций «Прогестерон». Результаты определения Прог в лекарственных препаратах представлены в табл. 2. Предлагаемые методики характеризуются удовлетворительными метрологическими характеристиками и простотой выполнения.

Таблица 2

Результаты определения прогестерона (X) в дозированных лекарственных формах (n = 5, P = 0.95)

Лекарственная форма	X	$X_{\text{ср}} \pm \Delta X$	S_r
КАПСУЛА «Утрожестан» («Besins Healthcare», Бельгия) — прогестерона 100 мг	100.3	100.6 ± 2.3	0.018
	98.5		
	103.2		
	99.4		
	101.5		
РАСТВОР ДЛЯ ИНЪЕКЦИЙ «Прогестерон» — 2.5 % (25 мг/мл) («Биофарма», Украина)	25.4	25.5 ± 0.9	0.029
	25.1		
	24.6		
	26.4		
	26.1		

Литература

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2006. — С. 587–588.
2. Short R. V., Levett I. The fluorimetric determination of progesterone in human plasma during pregnancy and the menstrual cycle // J. Endocrinology. — 1962. — Vol. 25. — P. 239–244.
3. De Boever J., Kohen F., Vanderkerckhove D., Van Maele G. Solidphase chemiluminescence immunoassay for progesterone in unextracted serum // Clin. Chem. — 1984. — Vol. 30, № 10. — P. 1637–1641.
4. Katayama M., Nakane R., Matsuda Y., Kaneko S., Hara I., Sato H. Determination of progesterone and 17-hydroxyprogesterone by high performance liquid chromatography after precolumn derivatization with 4,4-difluoro-5,7-dimethyl-4-bora-3a,4adiaza-s-indacene-3-propionohydrazide // Analyst. — 1998. — Vol. 123. — P. 2339–2342.
5. Appelblad P., Ponten E., Jaegfeldt H., Bachstrom T., Irgum K. Derivatization of Steroids with Dansylhydrazine Using Trifluoromethanesulfonic Acid as Catalyst // Anal. Chem. — 1997. — Vol. 69, № 23. — P. 4905–4911.
6. Tai S., Xu B., Welch M. J. Development and Evaluation of a Candidate Reference Measurement Procedure for the Determination of Progesterone in Human Serum Using Isotope-Dilution Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry // Anal. Chem. — 2006. — Vol. 78, № 18. — P. 6628–6633.
7. Hu Sh., Yan Y., Zhao Z. Determination of progesterone based on the enhancement effect of surfactants in linear sweep polarography // Anal. Chim. Acta. — 1991. — Vol. 248, № 1. — P. 103–108.
8. Haynes S. P., Corcoran J. M., Eastman C. J., Doy F. A. Radioimmunoassay of progesterone in unextracted serum // Clin. Chem. — 1980. — Vol. 26, № 11. — P. 1607–1609.
9. Prakash B. S., Meyer H. H., Schallenberger E., van de Wiel D. F. Development of a sensitive enzymeimmunoassay (EIA) for progesterone determination in unextracted bovine plasma using the second antibody technique // J. Steroid. Biochem. — 1987. — Vol. 28, № 6. — P. 623–627.
10. Elliott Ch. T., Francis K. S., Shortt H. D., McCaughey W. J. Determination of the concentrations of the steroids estradiol, progesterone and testosterone in bovine sera: comparison of commercial dissociation enhanced lanthanide fluorescence immunoassay kits with conventional radio and enzyme immunoassays // Analyst. — 1995. — Vol. 120, № 6. — P. 1827–1830.
11. Dechaud H., Baor R., Claustrat F., Deeuзlges C., Mallein R. New Approach to Competitive Lanthanide Immunoassay: Time-Resolved fluoroimmunoassay of Progesterone with Labeled Analyte // Clin. Chem. — 1988 — Vol. 34, № 3. — P. 501–504.
12. Amin M., Harrington K., Wandruszka R. Determination of steroids in urine by micellar HPLC with detection by sensitized terbium fluorescence // Anal. Chem. — 1993. — Vol. 65, № 17. — P. 2346–2351.
13. Rieutord A., Prognon P., Brion F., Mahuzier G. Liquid chromatographic determination using lanthanides as time-resolved luminescence probes for drugs and xenobiotics: advantages and limitation // Analyst. — 1997. — Vol. 122, № 5. — P. 59–66.
14. Александрова Д. И., Егорова А. В., Скрипинец Ю. В., Антонович В. П., Украинец И. В. Определение лекарственных препаратов — солей органических оснований — по влиянию их анионов на люминесценцию комплексов лантанидов // Журн. аналит. химии. — 2009. — Т. 64, № 7. — С. 724–732.
15. Araujo A., Brito H., Malta O., Matosa J., Teotonio E., Storpirtis S., Izumi C. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT // J. Inorg. Biochem. — 2002. — Vol. 88. — P. 87–93.
16. Marciniak B., Elbanowski M., Lis S. Quenching of the triplet state of benzophenone by lanthanide 1,3-diketonate chelates in solutions // Monatshefte Chem. — 1988. — Vol. 119, № 6–7. — P. 669–676.
17. Gok E., Ates S. Fluorimetric determination of thyroxine hormone with Eu(III)-(pyridine-2,6-dicarboxylate) tris complex // J. Fluorescence. — 2003. — Vol. 13, № 3. — P. 221–225.
18. Takahashi Y., Tanaka D. A., Matsunaga H., Suzuki T. M. Switching of terbium(III)-sensitized

- luminescence by ligand exchange reaction: determination of catecholamines // Chem. Lett. — 2002. — Vol. 31, № 7. — P. 722–727.
19. Zhu X., Ge X., Jiang C. Spectrofluorimetric determination of dopamine using chlorosulfonylthienoyltrifluoroacetone-europium probe // J. Fluorescence. — 2007. — Vol. 17, № 6. — P. 655–661.
20. Karim M., Lee S., Alam S., Jin S., Suh J. Determination of enoxacin using synergistic enhancement of fluorescent probe of Tb(III) composite nanoparticles // Book of abstracts 10th conference on methods and applications of fluorescence. — Salzburg. — 2007. — P. 226.
21. Bebawy L. I., Kelani K. E., Fattah L. A. Fluorimetric determination of some antibiotics in raw material and dosage forms through ternary complex formation with terbium (Tb³⁺) // J. Pharm. Biomed. Anal. — 2003. — Vol. 32. — P. 1219–1225.
22. Shaghaghi M., Manzoori J. L., Jouyban A. Indirect spectrofluorimetric determination of omeprazole by its quenching effect on the fluorescence of Tb³⁺-1,10-phenanthroline complex in presence of bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium in capsule formulations // DARU. — 2008. — Vol. 16, № 4. — P. 256–262.
23. Attia M. S. Spectrofluorimetric assessment of Ramipril using optical sensor Samarium ion-doxycycline complex doped in sol-gel matrix // J. Pharm. Biomed. Anal. — 2010. — Vol. 51. — P. 7–11.
24. Українець І. В., Ель Каля С. А., Горохова О. В., Сидоренко Л. В. Синтез та протитуберкульозна активність метилзаміщених піридил-2-амідів 1-R-2-оксо-4-гідроксигінолін-3-карбонових кислот // Фармацевтичний журнал. — 2004. — № 4. — С. 47–53.
25. Паркер С. Фотолюмінесценція розчинів. М.: Мир, 1972. — 503 с.
26. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum, 1986. — 679 p.

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

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

ВИЗНАЧЕННЯ ПРОГЕСТЕРОНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕФЕКТУ ГАСІННЯ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ Tb(III)

Резюме

Вивчені спектрально-люмінесцентні характеристики комплексу Tb(III) з піколінвмісним амідом гідроксигінолінкарбонової кислоти (R). Встановлено, що в оптимальних умовах утворення комплексу Tb(III):R = 1:1 інтенсивність 4f-люмінесценції зменшується у присутності лікарського препарату прогестерон (Прог). Виявлений ефект гасіння використаний для люмінесцентного визначення Прог в дозованих лікарських формах з межею виявлення 0.17 мкг/мл. Градувальний графік в координатах Штерна-Фольмера лінійний в інтервалі концентрацій Прог 0.5–500.0 мкг/мл.

Ключові слова: сенсibilізована люмінесценція, тербій, прогестерон.

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

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

DETERMINATION OF PROGESTERONE WITH THE USE OF QUENCHING EFFECT OF Tb(III)COMPLEX

Summary

Spectral-luminescent characteristics of Tb(III) complex with picolincontaining amide hydroxoquinolinecarboxylic acid (R) have been investigated. It has been established that intensity of 4f-luminescence of complex Tb(III):R = 1:1 in optimum conditions significant decreases in presence of medicinal preparation progesterone (Prog). The quenching effect has been used for luminescent determination of Prog in forms with the limit of detection 0.17 µg/ml. The Stern-Folmer calibration curve is linear in the interval of concentrations of Prog 0.5–500.0 µg/ml.

Key words: sensibilized luminescence, terbium, progesterone.

УДК 541.138

А. Д. Андреев, И. А. Кузнецова, В. П. Петросян

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Ti-V

Показано влияние энтальпийного, энтропийного факторов, изменения энергии Гиббса, а также электронного строения Ni, Ti и V на электрокаталитическую активность тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-V. Установлено, что наличие максимума электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-V при изменении содержания ванадия обусловлено противоположным действием энтальпийного, энтропийного и электронного факторов.

Ключевые слова: сплавы Ni-Ti-V, электрокаталитическая активность, энтальпийный фактор, энтропийный фактор, энергия Гиббса, электронный фактор.

Цель работы — установление влияния термодинамических факторов (энтропии образования никеля, титана и ванадия, энтальпии образования и энергии образования Гиббса NiO, TiO₂ и VO) на электрокаталитическую активность тройных дисперсных сплавов никель-титан-ванадий в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Ti-V были получены по методике [1]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК), титан — гексагональную (ГЕК), а ванадий — объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку. Вследствие этого ванадий и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных %, а ванадий — в гораздо большем интервале концентраций: до 0,42 мольных % [2]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 масс. %), а содержание ванадия варьировали от 5 до 40 масс. %. Было изучено влияние концентрации ванадия на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определено его оптимальное содержание.

Сплавы никель — титан — ванадий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [3]. Опыты проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³ при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке составлял 0,07 см³, масса катализатора — 1г. Катализатор перемешивался магнитной мешалкой. Рабочим электродом служила платиновая пластинка

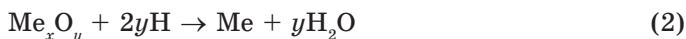
площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-ртутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,3В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов (табл.1).

Таблица 1

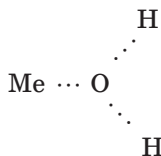
**Электрокаталитическая активность тройных сплавов Ni-Ti-V
в зависимости от содержания ванадия.**

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание ванадия в сплаве, масс. %	5	10	15	20	30	40
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	205	300	240	210	150	95

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [4]. Процесс катализа реакции: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ на поверхности металла можно рассматривать в общем случае следующим образом:



При барботаже воздуха через суспензионный кислородный полуэлемент на поверхности катализатора образуются оксиды, а при катодной поляризации на рабочем платиновом электроде выделяется водород, который восстанавливает поверхностные оксиды с образованием металла и воды. Таким образом, Me можно рассматривать как переносчик кислорода на водород по реакциям (1) и (2). При этом должен образовываться промежуточный активированный комплекс:



Сравнивая физические характеристики никеля, титана и ванадия, следует отметить, что ванадий и титан отличаются от никеля по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки “а”, энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона [5,6] (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-V

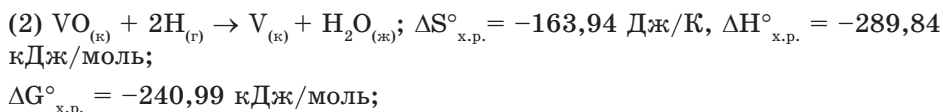
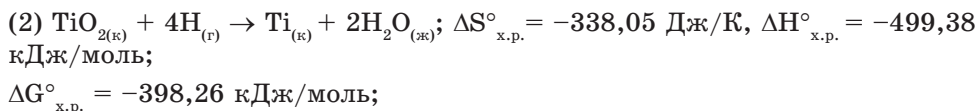
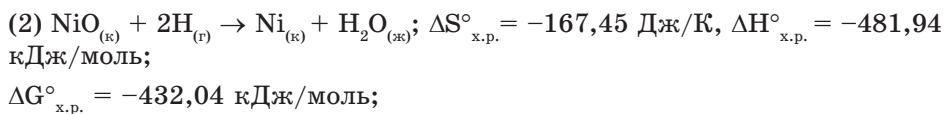
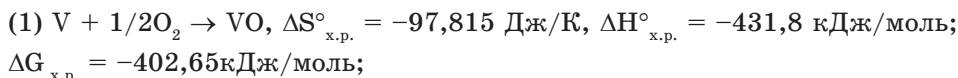
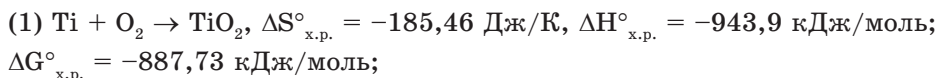
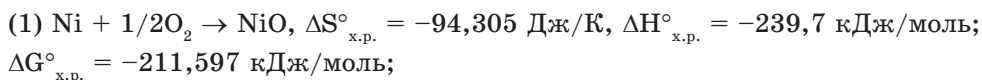
Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решетки, кДж/моль	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Ti	ГЕК	0,295	0,146	6,82	1,5	469	3,95
V	ОЦК	0,303	0,131	6,74	1,6	501	4,12

Поэтому присутствие ванадия в тройном сплаве усиливает дефектность кристаллической структуры никеля, обусловленную наличием титана, повышает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует увеличению их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава [7].

Среди металлов, входящих в состав сплава, ванадий имеет наименьшую стандартную энтропию образования, но довольно близкую по значению к стандартной энтропии образования никеля [5]:

$$S_f^\circ(\text{Ni}) = 29,86, S_f^\circ(\text{Ti}) = 30,66, S_f^\circ(\text{V}) = 28,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Поэтому при добавлении ванадия для образования тройного сплава энтропия системы изменяется незначительно, но существенно изменяются изменения энтальпии и энергии Гиббса химических реакций (1) и (2):

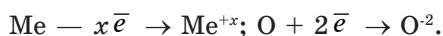


Из приведенных данных следует, что энтропийный фактор способствует реакции (1) с участием V и Ni (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае никеля и незначительно больше в случае ванадия). По изменению энтропии реакция (2) также наиболее благоприятна с участием V и Ni.

Энтальпийный фактор в большей степени благоприятствует протеканию реакций (1) и (2) с участием Ti (наибольшее значение изменения энтальпии по абсолютной величине в случае титана).

Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что энтальпийный фактор вносит больший вклад в пользу образования оксида титана (наименьшее значение энергии Гиббса в реакциях (1) в случае TiO_2). Но в реакциях (2) энтропийный фактор в меньшей степени благоприятствуют образованию титана из его оксида, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях. По изменению энергии Гиббса ΔG° в реакциях (2) наиболее термодинамически возможна реакция с участием никеля. Что касается реакции (1) с участием ванадия, изменение энергии Гиббса ΔG° показывает, что она менее термодинамически возможна, чем в случае титана, но более вероятна, чем в случае никеля. Таким образом, при постоянной концентрации титана наличие ванадия в тройной системе с точки зрения термодинамических факторов (изменение энергии Гиббса ΔG°) способствует протеканию реакции (1) и замедляет протекание реакции (2). Поэтому должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при изменении концентрации ванадия, что подтверждается экспериментальными данными.

Положение элемента в Периодической системе, т.е. строение электронных оболочек атомов и ионов, в конечном счете определяет все основные химические и ряд физических свойств вещества [4]. Поэтому сопоставление каталитической активности твердых тел со строением электронных оболочек атомов элементов, их образующих, позволяет также объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности. Так в реакции (1) металл поставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Ti, V, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы титана и ванадия: они имеют очень близкие и наименьшие значения энергии ионизации (см. таблицу 2).

В реакции (2) металл, связанный в оксид, забирает электроны, способствуя образованию воды и свободного металла:



В этом случае главную роль играют атомы никеля, у которого наибольшее значение электроотрицательности по сравнению с Ti и V (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания ванадия в сплаве тормозит протекание реакции (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, с увеличением содержания ванадия в тройном сплаве (при постоянной концентрации титана) термодинамический фактор способ-

ствують прискоренню реакції (1) і сповільненню реакції (2), о чому свідчать значення зміни енергії Гіббса цих реакцій. З підвищенням вмісту ванадію в сплав електронний фактор сприяє протіканню реакції (1), але сповільнює протікання реакції (2). В результаті цього максимальне значення електрокаталітичної активності сплаву досягається при невеликій концентрації ванадію, рівній 10 мас. %.

Література

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первий Э. Н., Андреев А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Опубл. 15.06.92.
2. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
3. Легенченко И. А., Первий Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полужлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
4. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 679 с.
5. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — Киев: Наукова Думка, 1987. — 829 с.
6. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
7. Синельников Б. М. Физическая химия кристаллов с дефектами: Учеб. пособие — М.: Высш. шк., 2005. — 136 с.

О. Д. Андреев, И. О. Кузнецова, В. П. Петросян

Одеська національна академія харчових,

кафедра хімії та безпеки харчових продуктів

вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна e-mail: ralaxmail@rambler.ru

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ Ni-Ti-V

Резюме

Показано вплив ентальпійного, ентропійного факторів, зміни енергії Гіббса, а також електронної будови Ni, Ti і V на електрокаталітичну активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Ti-V. Встановлено, що наявність максимуму електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-V при зміні вмісту ванадію зумовлене протилежною дією ентальпійного, ентропійного та електронного чинників.

Ключові слова: сплави Ni-Ti-V, електрокаталітична активність, ентальпійний чинник, ентропійний чинник, енергія Гіббса, електронний чинник.

A. D. Andriyanov, I. A. Kuznyetsova, V. P. Petrosyan

Odessa National Academy of Food Technologies,

Faculty of Chemistry and Safety of Foodstuff

Kanatna St., 112, Odessa, 65039 Ukraine, e-mail: ralaxmail@rambler.ru

THE THERMODYNAMIC FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE Ni-Ti-V ALLOYS

Summary

The effect of the enthalpy and entropy factors, Gibbs energy and also electronic structure of Ni, Ti, V on the electrocatalytic activity of the triple dispersed Ni-Ti-V alloys is shown. It is established, that the presence of the maximum of the electrocatalytic activity of Ni-Ti-V alloys at the variation of the contents of V is caused by opposite action of the enthalpy, entropy and electronic factors.

Key words: alloys Ni-Ti-V, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.

УДК 541.124

О. М. Хоменко

Черкаський державний технологічний університет,
кафедра екології
бульв. Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна
homenko@uh.net

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК КОРЕЛЯЦІЙНОЇ ДІАГРАМИ СТАНІВ У РЕАКЦІЇ ФОТОДИСОЦІАЦІЇ АНІОНУ ClO^-

На основі результатів розрахунку методом *ab initio* в базисі TZV одержано криві потенціальної енергії для основного та ряду збуджених станів ClO^- -аніону в ході реакції розкладу, що корелюють з нижніми межами дисоціації. Передбачено синглет-триплетний неадіабатичний перехід з дисоціацією основного $X^1\Sigma^+$ стану до нижньої межі $\text{O}(^3\text{P})+\text{Cl}(^1\text{S})$. Показано, що основний синглетний стан $X^1\Sigma^+$ є переддисоціативним і метастабільним для верхніх коливальних рівнів.

Ключові слова: синглет-триплетний перехід, спин-орбітальна взаємодія, фотодисоціація, коливально-збуджені рівні.

Вступ

Хімії та фотохімії галогенвмісних сполук за останні роки приділено велику увагу через їхню участь у фотокаталітичному циклі розпаду молекули озону [1]. Зокрема монооксиди галогенів і їхні іони відіграють важливу роль як ефективні каталізатори процесу розпаду O_3 у стратосфері [2]. У зв'язку з цим ряд робіт присвячено дослідженню спектральних властивостей і фотохімії цих сполук [3, 4]. Проте розрахунків потенціальних кривих для різних електронно-збуджених станів аніонів галогенвмісних кислот та впливу спінових ефектів на механізм фотодисоціації даних часток раніше не проводилось.

В даній роботі проведено квантово-хімічний розрахунок кривих потенціальної енергії для основного та ряду збуджених станів саме для аніону ClO^- .

Метод розрахунку

Розрахунок основного $X^1\Sigma^+$ і ряду збуджених станів аніона ClO^- проведено методом *ab initio* за програмою GAMESS [5] з використанням базисного набору TZV [6]. Спочатку проводився розрахунок основного синглетного $X^1\Sigma^+$ стану аніону на основі методу Хартрі-Фока для замкнених оболонок. Одержані молекулярні орбіталі (МО) основного терму надалі використовувались в розрахунках конфігураційної взаємодії (КВ) для знаходження енергій ряду синглетних і триплетних збуджених станів. В методі Хартрі-Фока електронна конфігурація аніона ClO^- при рівноважній геометрії основного стану може бути представлена у вигляді

$$X^1\Sigma^+ = (\text{ост})^{16}(2\pi)^4(7\sigma)^2(3\pi)^4 \quad (1)$$

Причому в орбіталі остову входять шість σ МО і дві π МО. Необхідно відзначити, що орбіталі остову були неактивними у всіх розрахунках КВ. Інші три зайнятих (дві π МО, одна σ МО) та чотири вільні молекулярні орбіталі (дві σ МО, дві π МО) включено в активний простір для розрахунку КВ (10 електронів на 9 орбіталях). В розрахунку враховано всі одно-, двох-, трьох- і чотирьох — кратні збудження між цими зайнятими і вакантними орбіталями. Розрахунки КВ виконано при різних міжатомних відстанях в області $R_{\text{O-Cl}} = 1,6 - 5 \text{ \AA}$. Виключення нижчих за енергією зайнятих валентних орбіталей практично не впливає на результати розрахунків спектральних характеристик, тому розрахунки збуджених станів аніона ClO⁻ виконані у вище описаному активному просторі.

Результати та їх обговорення

Кореляційну діаграму станів для основного та ряду електронно-збуджених станів іону ClO⁻ в процесі дисоціації, що розрахована методом *ab initio* в базисі TZV, представлено на рисунку.

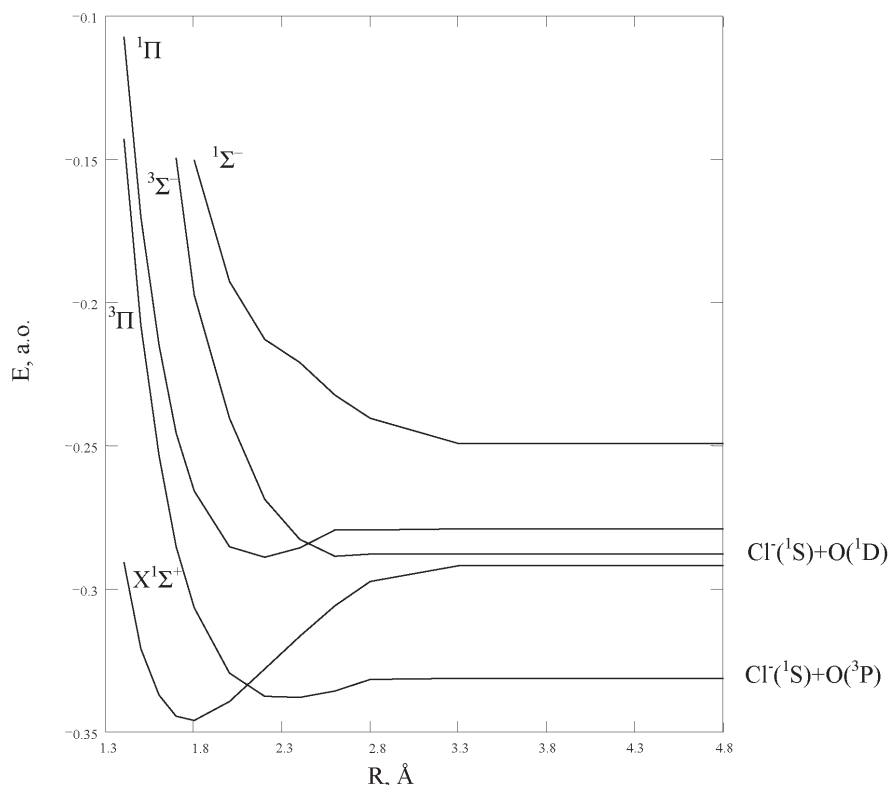


Рис. Криві потенціальної енергії для основного та ряду збуджених станів аніона ClO⁻ уздовж координати реакції дисоціації

Примітка. До значень енергії необхідно додати -534,00 а.о.

Як можна побачити з рисунку, криві потенціальної енергії триплетного $^3\Pi$ стану та синглетних $^1\Sigma^-$ і $^1\Pi$ і триплетного $^3\Sigma^-$ термів, що корелюють відповідно з продуктами $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^3\text{P})$ і $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$, є відштовхувальними термами. Серед станів, що адіабатично дисоціюють до межі $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$, тільки $\text{X}^1\Sigma^+$ є зв'язуючим термом, що узгоджується з експериментальними підтвердженнями того, що основний стан $\text{X}^1\Sigma^+$ аніонів галогенвмісних кислот є сильно зв'язуючим [3, 7].

Результати експерименту по визначенню величини поперечного перерізу фотодисоціації аніону ClO^- [4] показують, що при 4400 Å в продуктах розпаду виявлено частки Cl^- , а не O^- . Таким чином, іон ClO^- може фотодисоціювати до меж $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^3\text{P})$ чи $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$. Якщо енергія верхнього збудженого стану вища, ніж межа $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$, то ClO^- іони можуть дисоціювати і до продуктів $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$ при перетині потенціальних кривих, і до продуктів $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^3\text{P})$ в результаті спин-забороненої переддисоціації через $^3\Pi$ терм. Але необхідно відзначити, якщо верхній стан має енергію нижчу, ніж межа $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^1\text{D})$, то дисоціація аніона ClO^- буде енергетично можливою тільки до нижчих продуктів розпаду $\text{Cl}(^1\text{S})+\text{O}(^3\text{P})$. Механізм даного процесу фоторозпаду можливий тільки за умови досить сильної спин-орбітальної взаємодії (COB) між основним $^1\Sigma^+$ і нижчим збудженим триплетним $^3\Pi$ станом ClO^- . З метою передбачення даного явища нами проведено розрахунок матричного елемента оператора COB між основним $^1\Sigma^+$ і нижчим $^3\Pi$ термами в області перетину їхніх потенціальних кривих ($r=2$ Å на рисунку).

Матричні елементи оператора COB між основним синглетним $\text{X}^1\Sigma^+$ і нижчим збудженим триплетним $^3\Pi$ станами в області, що близька до перетину кривих потенціальної енергії цих станів (рис.), розраховані методом *ab initio* за програмою GAMESS [5]. Результати розрахунку наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Значення матричних елементів оператора COB між $^1\Sigma^+$ і $^3\Pi$ станами в області, що близька до S-T перетину

R, Å	Оператор COB	Значення матричних елементів оператора COB, см^{-1}
2,0	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	155,0446
2,2	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	162,8518
2,3	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	164,4531
2,4	$\langle ^1\Sigma^+ H_{so} ^3\Pi \rangle$	164,9805

Значення табл. 1 вказують на те, що спін-орбітальна взаємодія між основним синглетним $^1\Sigma^+$ і нижчим збудженим триплетним $^3\Pi$ станами в області S-T перетину відповідних термів характеризується значною величиною. Достатня оцінка COV вказує на ймовірність синглет-триплетного неадіабатичного переходу $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$, що призводить до дисоціації основного стану аніону ClO⁻ за нижчим каналом розпаду, який пов'язаний з продуктами O(3P)+Cl(1S). Такий механізм дисоціації аніонів галогенвмісних кислот підтверджує метастабільний характер даних іонів.

З метою обґрунтування переддисоціативного характеру іону ClO⁻ проведено розрахунок енергій та заселень коливально-збуджених рівнів основного терму аніону, що розміщені в області перетину з потенціальною кривою триплетного $^3\Pi$ терму, як при кімнатній, так і при температурі згорання хлорвмісних вуглеводнів. Результати розрахунків у порівнянні з експериментом наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Розраховані енергії та заселення коливально-збуджених рівнів основного стану аніону ClO⁻ в області перетину з $^3\Pi$ термом

Розрахунок ^a з використанням експериментальних значень ω_e і $\omega_e x_e$			Розрахунок з використанням значень ω_e і $\omega_e x_e$, які одержано методом КВ		
Енергії коливально-збуджених рівнів, см ⁻¹	Заселення коливально-збуджених рівнів		Енергії коливально-збуджених рівнів, см ⁻¹	Заселення коливально-збуджених рівнів	
	T=298K	T=2000K		T=298K	T=2000K
E ₀ =397,06			E ₀ =493,396		
E ₁ =1185,456	0,7274	0,9537	E ₁ =1470,670	0,6739	0,9429
E ₂ =1965,204	0,5309	0,9116	E ₂ =2435,254	0,4565	0,8897
E ₃ =2737,206	0,3887	0,8687	E ₃ =3387,148	0,3108	0,8402
E ₄ =3501,164	0,2855	0,8296	E ₄ =4326,352	0,2127	0,7940
E ₅ =4257,076	0,2104	0,7927	E ₅ =5252,865	0,1463	0,7509

Примітка. а — експериментальні дані з роботи [8]

З даних табл. 2 можна зробити висновок, що при кімнатних температурах аніон ClO⁻ не переддисоціює, оскільки верхні коливальні рівні мають невеликі числа заселень, а в полум'ї згорання вуглеводнів наші передбачення реалізуються. Отже, молекула аніона ClO⁻ має деякий метастабільний характер, який раніше не враховувався.

Враховуючи важливість S-T переходів у спектрі і реакційній здатності молекули озону [9, 10], а також можливої участі триплетних станів у процесах розпаду молекул NOCl і NOBr [11–13], можна відзначити, що дослідження фотохімії триплетних станів є необхідним при розгляді механізмів фотодисоціації молекул галогенвмісних сполук, а також у фотокаталітичному циклі розкладу молекули озону.

Література

1. Wayne R. P., Poulet G., Biggs P., Burrows J. P., Cox R. A., Crutzen P. J., Hayman G. D., Jenkin M. E., Le Bras G., Moortgat G. K., Platt U., Schindler R. N. Halogen oxides: radicals, sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere // *Atmospheric Environment*. — 1995. — V. 29. — P. 2675–2881.
2. Delmdahl R. R., Gericke K. — H. State resolved detection of Cl, Br, ClO and BrO // *Phys. and Chem. Of the Earth, Part C*. — 2000. — V. 25. — P. 229–234.
3. Haaland P. Electronic structure of FO and its negative ions // *Chem. Phys. Letters*. — 1991. — V. 176. — P. 287–292.
4. Lee L. C., Smith G. P., Moseley J. T., Cosby P. C., Guest J. A. Photodissociation and photodetachment of Cl_2^- , ClO^- , Cl_3^- and BrCl_2^- // *J. Chem. Phys.* — 1979. — V. 70, № 7. — P. 3237–3239.
5. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* — 1993. — V. 14. — P. 1347–1349.
6. Schafer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.* — 1992. — V. 97. — P. 2571–2577.
7. Gilles M. K., Polak M. L., Lineberger W. C. Photoelectron spectroscopy of the halogen oxide anions FO^- , ClO^- , BrO^- , IO^- , OClO^- and OIO^- // *J. Chem. Phys.* — 1992. — V. 96. — P. 8012–8016.
8. Kim S. J., Kim Y. J., Shin C. H., Mhin B. J., Crawford T. D. Potential curves and spectroscopic properties for the ground state of ClO and for the ground and various excited states of ClO^- // *J. Chem. Phys.* — 2002. — V. 117. — P. 9703–9709.
9. Минаев Б. Ф., Козло Е. М. Роль спин — орбитального взаимодействия в процессах синтеза и фотодеструкции озона // *Теоретическая и экспериментальная химия*. — 1997. — Т. 33, № 4. — С. 219–223.
10. Минаев Б. Ф., Козло Е. М. Теоретическое исследование системы полос Вульфа и Чаппюиса в спектре молекулы озона // *Журнал структурной химии*. — 1997. — Т. 38, № 6. — С. 1067–1073.
11. Minaev B. F. The singlet — triplet absorption and photodissociation of the HOCl, HOBr and HOI molecules calculated by the MC SCF quadratic response method // *J. Phys. Chem. A*. — 1999. — V. 103. — P. 7294–7309.
12. Minaev B., Loboda A., Vahtras O., Agren H., Bilan E. Physical properties and spectra of IO, IO^- and HOI species, studied by ab initio methods // *Spectrochimica acta, Oxford Royal chemical society*. — 2002. — V. 58. — P. 1039–1053.
13. Minaev B., Bilan E. Spin — orbit coupling effects in ozone depletion spectroscopy // *Bulletin of the Polish academy of sciences chemistry*. — 2001. — V. 49, № 2. — P. 135–165.

Е. М. Хоменко

Черкасский государственный технологический университет,
кафедра экологии
бульв. Шевченко, 460, Черкассы, 18006, Украина
homenko@uch.net

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ АНИОНА ClO^-

Резюме

На основе результатов расчета методом *ab initio* в базисе TZV получены кривые потенциальной энергии для основного и ряда возбужденных состояний ClO^- -аниона в ходе реакции распада, коррелирующие с нижними пределами диссоциации. На основе результатов расчета предсказан синглет–триплетный неадиабатический переход с диссоциацией основного $X^1\Sigma^+$ состояния к нижнему пределу $\text{O}(^3\text{P}) + \text{Cl}(^1\text{S})$. Показано, что основное синглетное состояние $X^1\Sigma^+$ является преддиссоциативным и метастабильным для верхних колебательных уровней.

Ключевые слова: синглет–триплетный переход, спин-орбитальное взаимодействие, фотодиссоциация, колебательно-возбужденные уровни.

Е. М. Khomenko

Cherkassy state technological university,
Department of ecology
bulv. Shevchenko, 460, Cherkassy, 18006, Ukraine
homenko@uch.net

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF CORRELATION DIAGRAM STATES IN THE PHOTODISSOCIATION REACTION ClO^- -ANION

Summary

Potential energy curves of the ground and few excited states of ClO^- -anion during destruction reaction, which correlate with lowed dissociation limits are obtained on the base calculations results by *ab initio* method in the TZV basis. The singlet — triplet nonadiabatic transition with dissociation ground $X^1\Sigma^+$ state to lowed limit $\text{O}(^3\text{P}) + \text{Cl}(^1\text{S})$ is predicted on the base calculations results. The ground singlet $X^1\Sigma^+$ state has predissociative and metastable character for the upper vibrational levels.

Key words: singlet — triplet transition, spin — orbit coupling, photodissociation, vibrational — excited levels.

УДК 546.786:542.61:543-4

С. В. Топоров, Н. О. Літвинюк

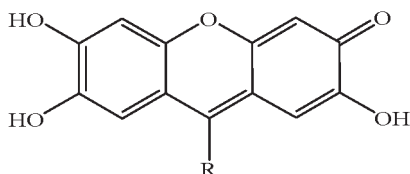
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Кафедра аналітичної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ВОЛЬФРАМУ (VI) З ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ

Представлено результати по визначенню оптимальних умов комплексоутворення саліцилфлуорону, фенілфлуорону та 5-бромсаліцилфлуорону з іонами вольфраму (VI). Вивчені спектрофотометричні характеристики комплексів, які утворюються під час екстракції, встановлено склад комплексів, розраховані сольватні числа, визначено чутливість методики та межі підкорення закону Бера, виявлено вплив деяких іонів, що заважають. Встановлена можливість використання цих систем для визначення мікрограмових кількостей вольфраму на основі його комплексу з фенілфлуороном.

Ключові слова: вольфрам, триоксифлуорон, екстракція, спектрофотометрія, мікроконцентрація.

Відомо, що визначення мікроконцентрацій більшості елементів успішно вирішуються за рахунок використання забарвлених органічних реагентів. Значну роль у розробці високочутливих фотометричних методів аналізу зіграли похідні 9-R-2,3,7-триокси-6-флуорона (триоксифлуорони, ТОФ) [1]:



ТОФ реагують з великою кількістю елементів в широкому інтервалі концентрацій іонів гідрогену. В результаті реакцій утворюються інтенсивно забарвлені комплексні сполуки, які є надійними аналітичними формами, головним чином для спектрофотометричного визначення мікрокількостей іонів різних металів.

З даних літератури є очевидним, що для досягнення таких аналітичних цілей, як зниження межі визначення концентрації металу, збільшення селективності та прискорення аналізу корисними є екстракційно-фотометричні системи. Використання таких систем є дуже актуальним також для розробки методик визначення мікрограмових кількостей вольфраму, оскільки його сполуки мають велике значення для розробки матеріалів нової техніки, речовин високої чистоти, тощо.

Метою роботи було встановлення закономірностей екстракції подвійних комплексів іонів W (VI) з ТОФ в присутності аліфатичних спиртів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- оптимізувати умови утворення комплексів в системі W(VI)–ТОФ–аліфатичний спирт під час екстракції;
- знайти спектрофотометричні характеристики комплексів ТОФ з вольфрамом, вивчити вплив спиртів на екстракцію триоксифлуоронатів;
- визначити склад комплексів, константи стійкості, знайти межі підкорення екстрактів закону Бера, вивчити вплив деяких іонів;

Матеріали, об'єкти та методи дослідження

В роботі використано хімічні реактиви та органічні розчинники кваліфікації х.ч.; розчини виготовляли з використанням аліфатичних спиртів марки х.ч. та бідистильованої води. Вихідний розчин $1 \cdot 10^{-3}$ М вольфрамату натрію готували з препарату $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготування розчинів ТОФ використовували фенілфлуорон (ФФ), саліцилфлуорон (СФ), і 5-бромсаліцилфлуорон (БСФ), які були перекристалізовані з насичених етанольних розчинів до досягнення постійних спектральних характеристик.

Потенціометричні виміри рН проводились за допомогою лабораторного іономеру типу ЕВ-74 із скляним електродом марки ЭСЛ-43-07.

Спектри поглинання записували на реєструючому спектрофотометрі СФ-18 (спектральна область в межах 400–750 нм). Вимірювання оптичної густини проводили на спектрофотометрі СФ-26 (діапазон вимірювань 180–750 нм) в скляних кюветах з довжиною поглинаючого шару 30, 20, 10 і 5 мм.

Для встановлення співвідношення W:ТОФ, розрахунків сольватних чисел, констант стійкості комплексів та їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання (ϵ) використано метод зсуву рівноваги.

Для визначення ϵ також було встановлено межі лінійної залежності оптичної густини розчинів комплексів від концентрації іонів металу в координатах $\Delta A - C_w$ (моль/л). Закон Бера в координатах $\Delta A - C_w$ (мг/мл) було використано для визначення концентрації іонів вольфраму в вольфраматі натрію.

Правильність визначення контролювали за методом «введено-знайдено». За результатами статистичної обробки даних аналізу оцінено ступень збіжності вимірювань, їх достовірність та відсутність систематичної похибки.

Результати дослідження та їх обговорювання

З літературних джерел [1–3] відомо, що вольфрам (VI) реагує з різними ТОФ в слабкокислому середовищі, утворюючи забарвлені в різні відтінки червоного кольору сполуки, які при достатньо великій концентрації вольфраму випадають в осад. У присутності захисного колоїду (желатин) забарвлені розчини залишаються прозорими. Для попередження випадання в осад вольфрамової кислоти при підкисленні розчинів вольфрамату реакція повинна виконуватися у присутності комплексоутворюючої речовини, що утримує вольфрам в розчині. Для цієї мети найкращою є лимонна кислота. Максимальне забарвлення розвивається при молярно-

му відношенні цитрату до вольфраму 2:1 і при подальшому підвищенні концентрації цитрата не посилюється.

Іони вольфраму (VI) реагують з триоксифлуоронами при такій концентрації водневих іонів, коли більшість ТОФ випадають в осад, для попередження чого доводиться вводити в розчин етанол. Залежно від більшої або меншої розчинності триоксифлуоронів, необхідна концентрація етанолу коливається від 7 до 50% [1]. Авторами [4] встановлено, що придатнішими та чутливішими реагентами будуть ті триоксифлуорони, які вимагають введення в розчин меншої кількості етанолу.

В [5,6] показано, що екстракція подвійних комплексів ТОФ з германієм, ниобієм, сурмою, молібденом, ванадієм, вольфрамом починається в присутності аліфатичних спиртів нормальної та ізомерної будови, які в основному ланцюгу мають не менш трьох атомів вуглецю.

Нами [7] при вивченні взаємодії іонів стануму (IV) з ТОФ було встановлено, що екстракція комплексів хлороформом можлива у присутності в водній фазі від 30 до 60 об'ємних відсотків будь яких аліфатичних спиртів, починаючи з метанолу. Найкращі спектрофотометричні характеристики було отримано для тих ТОФ, які більше розчиняються в водно-спиртовому середовищі.

Тому дослідження можливості екстракції триоксифлуоронатів вольфраму було здійснено хлороформом у присутності етанолу та інших спиртів, які або добре змішуються з водою, або ні.

Більшість триоксифлуоронів [1], починають реагувати з вольфрамом (VI) приблизно при рН 0,5–1 [1]. З підвищенням рН забарвлення розчинів посилюється та при рН 2,0–3,5 і надлишку реагенту залишається практично постійним. Вище рН 4–4,5 посилюється забарвлення самих реагентів внаслідок їх дисоціації та різниця в забарвленні розчинів, що містять і не містять вольфрам, стає все менш помітна.

Виходячи з цього, дослідження впливу рН водно-спиртового середовища на комплексоутворення сполук, які екстрагуються, було виконано в межах рН від 1,0 до 4,0. З спектрів світлопоглинання (рис. 1) випливає, що максимальне поглинання екстрактів комплексів (в інтервалі рН водно-спиртової фази 2–3), спостерігається при $\lambda=510\text{--}525\text{ нм}$. У подальшому дослідження реакцій проводили при рН=2,5.

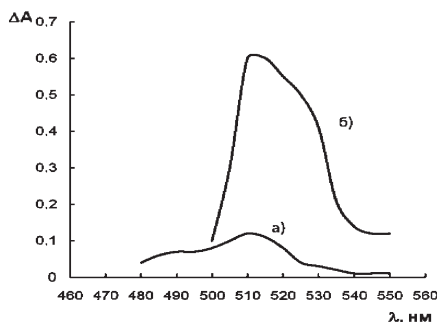


Рис.1а. Спектри поглинання комплексів: а) у водно-етанольній фазі; б) у органічній фазі ($C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТОФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50% об. етанолу, $V_{CHCl_3} = 10$ мл, $V_{водн.} = 25$ мл, $V_{екстр.} = 15$ мл; СФ-26, $l = 0,5$ см)

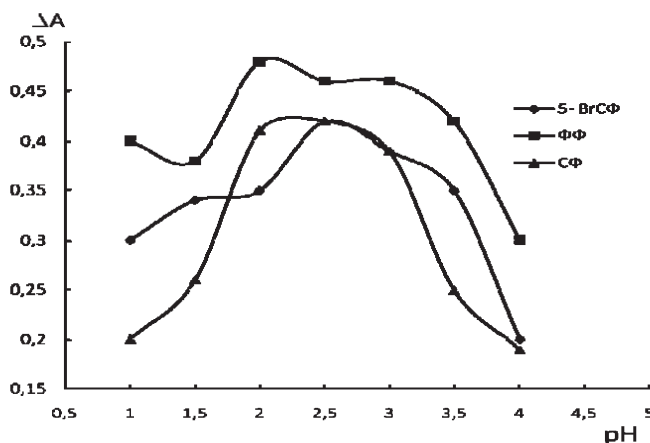


Рис.16. Залежність оптичної густини екстрактів комплексів вольфраму (VI) з триоксифлуоронами від pH розчину. $C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТОФ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50% об.етанолу, $V_{CHCl_3} = 10$ мл, $V_{водн.} = 25$ мл, $V_{екстр.} = 15$ мл; CF-26, $\lambda = 515$ нм, $l = 0,5$ см

Нами досліджено залежність взаємодії вольфраму(VI) з ТОФ від природи та вмісту аліфатичних спиртів в водно-спиртовій фазі (табл.1).

Таблиця 1

Залежність вмісту спирту від довжини вуглеводневого радикалу та діелектричної проникливості аліфатичних спиртів і їх сумішей з хлороформом /екстракція фенілфлуоронату вольфраму (VI)/

ROH	C_2H_5OH	$n - C_3H_7OH$	$iso - C_4H_9OH$
$ДП_{ROH}^*$, (20°C)	25,0	20,1	18,8
$ДП_{сум.}^*$, (20°C)	15,0	11,9	11,3
% (об.) ROH	50	45	45
Сольватне число, n	8	8	—
ROH	$iso - C_3H_7OH$	$n - C_4H_9OH$	$n - C_7H_{15}OH$
$ДП_{ROH}^*$, (20°C)	18,6	17,8	11,1
$ДП_{сум.}^*$, (20°C)	11,3	10,2	6,9
% (об.) ROH	45	40	30
Сольватне число, n	—	8	4

* $ДП_{ROH}$ — діелектрична проникливість аліфатичних спиртів [8,9],

$ДП_{сум.}$ — діелектрична проникливість їх сумішей з хлороформом ($ДП_{CHCl_3} = 5,1$).

З отриманих даних можливо прослідкувати кореляцію між довжиною вуглеводневого ланцюгу аліфатичного спирту та необхідною його об'ємною долею в водно-спиртовому розчині (або в органічній фазі неполярного розчинника в випадку використання спиртів, які погано розчиняються в

воді). Простежується залежність об'ємної долі спирту від діелектричної проникливості спиртів або їх сумішей з хлороформом. Ці факти вказують на важливу роль спиртів в здійсненні екстракції комплексів за рахунок специфічної сольватації вільних оксигруп в 2 і 3 положеннях ксантенового кільця ТОФ, як це було встановлено раніше [2, 3]. Основною причиною можливості екстракції є зниження гідрофільності комплексів, що екстрагуються за рахунок блокування вказаних груп, які відповідають за цю функцію в молекулі ТОФ.

Використовуючи метод зсуву рівноваги було знайдено склад комплексів W(VI) з ФФ, СФ і БСФ. Дані наведені на рис. 2.

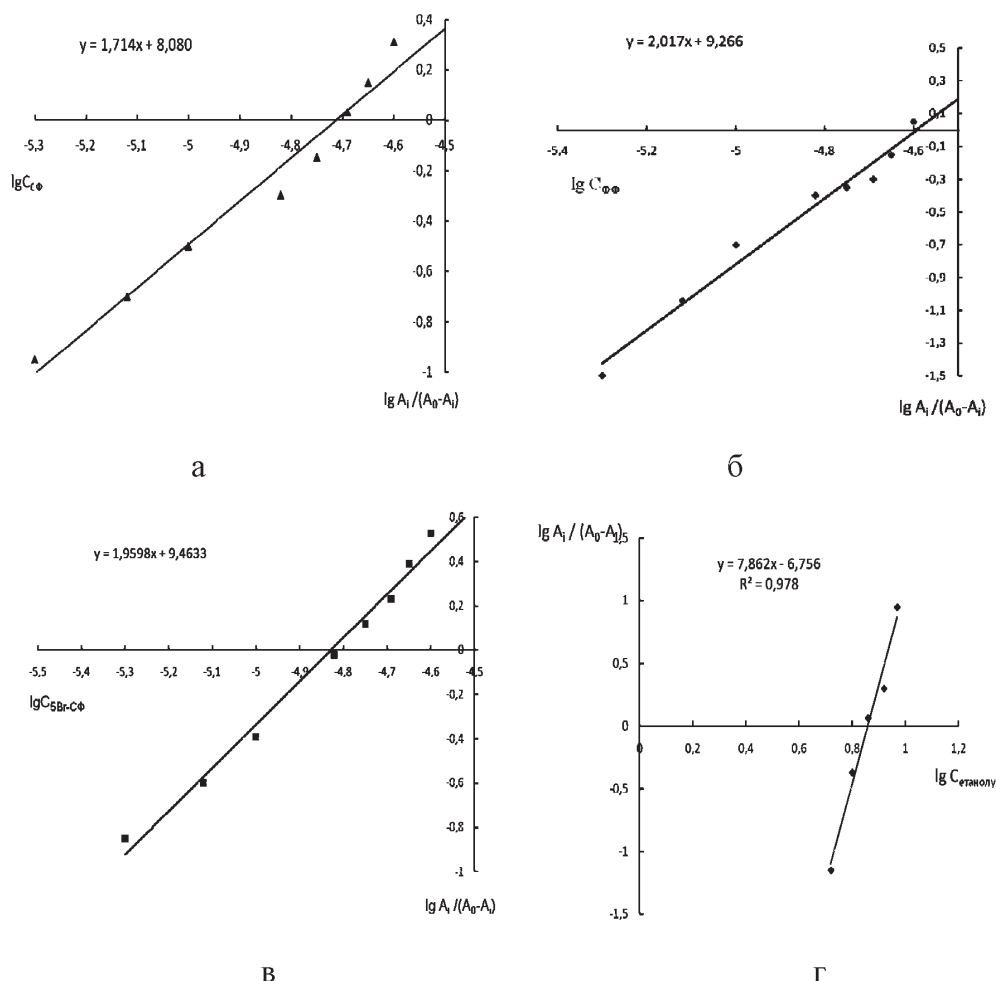
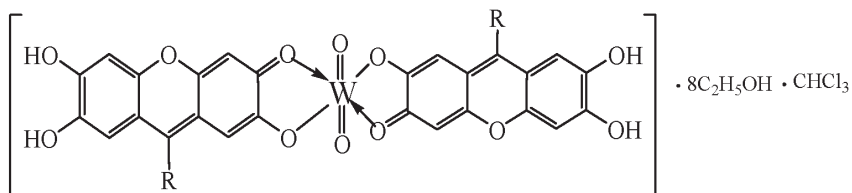


Рис. 2. Визначення співвідношення W:ТОФ (а, б, в) та сольватного числа за етанолом (г) для комплексів W(VI) з СФ (а), ФФ (б), БСФ (в) в присутності аліфатичних спиртів етанолу (а, г) та ізопропанолу (б, в):

$C_{W(VI)} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $pH=2,5$; $V_{CHCl_3} = 10$ мл, $V_{\text{водн.}} = 25$ мл, $V_{\text{екстр.}} = 15$ мл; СФ-26, $\lambda=515$ нм, $l=0,5$ см

Отримані дані свідчать про те, що співвідношення компонентів в комплексах, що екстрагуються, з будь-яким із вивчених триоксифлуоронів дорівнює $W:ТОФ = 1:2$. Значення сольватних чисел (табл. 1) за етанолом та іншими спиртами свідчать про те, що оскільки сольватні числа для комплексів вдвічі більші ніж для індивідуальних $ТОФ$ [7], при екстракції сольватується тільки гидроксигрупи $ТОФ$ в положеннях 2 і 3. Наявність в молекулах комплексів чотирьох вільних гидроксигруп пояснює граничне значення сольватного числа для н-гептанола.

Таким чином, з отриманих під час дослідження результатів, можна передбачити склад комплексів, що утворюється:



Екстракти комплексу $W(VI)$ з фенілфлуороном підкоряються закону Бера в діапазоні концентрацій вольфраму від 0,9 до 3,8 $мкг/мл$ (рис. 3). Молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $9,5 \cdot 10^4$.

Встановлено, що екстракції 1–2 $мкг/мл$ вольфраму не заважають іони Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} та Co^{2+} при співвідношенні $W(VI):Me = 1:100$, Cu^{2+} не більше 1:20, $V(V)$ до 1:10, Fe^{3+} , Al^{3+} до 1:5, Cr^{3+} , Bi^{3+} при 1:1. Іони $Zr(IV)$, $Ti(IV)$, $Cr(VI)$ та $Mo(VI)$ заважають вже при співвідношенні $W(VI):Me = 1:1$.

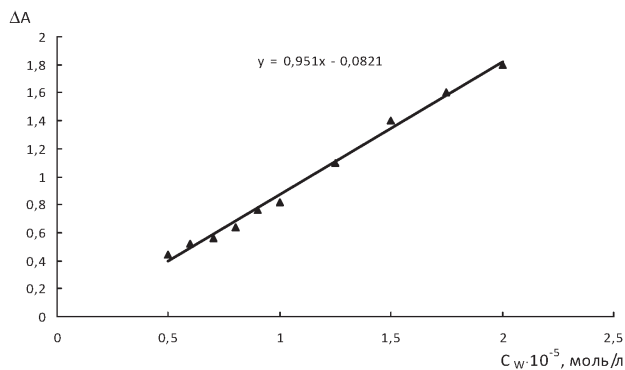
Можливість визначення мікрограмових кількостей вольфраму було перевірено на вторинних стандартних розчинах вольфрамату натрію. Отримані дані представлено в табл. 2. Правильність результатів перевіряли за «методом введено-знайдено».

Таблиця 2

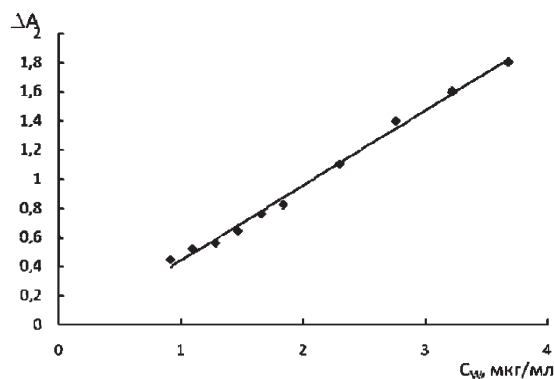
Результати визначення вольфраму (VI) ($n=5$, $t_{0,95}=2,78$)

№ п/п	Введено C _W , мкг/мл	Знайдено C _W , мкг/мл					x _{ср}	±ε _t	S	S _r , %
1.	1,29	1,24	1,28	1,22	1,28	1,26	1,26	0,07	0,058	4,6
2.	1,66	1,71	1,65	1,71	1,67	1,67	1,68	0,03	0,027	1,6
3.	1,84	1,88	1,90	1,84	1,85	1,86	1,87	0,03	0,026	1,4
4.	2,39	2,32	2,43	2,42	2,33	2,35	2,37	0,06	0,050	2,1

Видно, що для різного рівня концентрацій вольфраму відносна помилка не перевершує 5%. Результати свідчать про відсутність систематичної похибки.



а



б

Рис. 3. Підпорядкування екстрактів комплексів закону Бера та визначення молярного коефіцієнту світлопоглинання (а). Градуировальний графік для визначення вольфраму (б):

$C_{\text{ФФ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, об.% етанолу 50%, pH=2,5; $V_{\text{CHCl}_3} = 10$ мл,
 $V_{\text{водн.}} = 5$ мл, $V_{\text{екстр.}} = 15$ мл; СФ-26, $\lambda = 515$ нм, $l = 0,5$ см

Література

1. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. — М.: Наука, 1973. — С.146–151.
2. Антонович В. П., Чухрий Ю. П., Вещикова Н. А. Сольватация и экстракция триоксифлуороновых комплексов ванадия (IV) и вольфрама (VI) // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии экстракции. — Кемерово, 1981. — Ч. II. — С. 203.
3. Экстракция комплексов вольфрама с замещенными 2,3,7-триоксифлуороном / В. П. Антонович, Н. А. Вещикова, Ю. П. Чухрий, В. А. Назаренко // Ж. аналит. химии. — 1982. — Т. 37, № 12. — С. 2197 — 2200.
4. Взаимодействие молекулярной формы триоксифлуороном и органического растворителя / В. П. Балыкин, Э. И. Руденко, Т. А. Иванникова, В. В. Рогоулин // Вестн. Челяб. ун-та. — Сер. 4, Химия. — 2001, № 1. — С. 109–123.
5. Закономерности экстракции триоксифлуороновых комплексов металлов IV–VI групп / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Ю. П. Чухрий, Н. А. Вещикова, М. М. Новоселова // Докл. АН УССР. — Сер. Б., 1985. — С. 48–50.

6. *Экстракция триоксифлуоронатов металлов IV–VI групп* / В. П. Антонович, Ю. П. Чухрий, Н. А. Вещикова, М. М. Новоселова // *Ж. неорганической химии*. — 1986. — Т. 31, № 6. — С. 1422–1426.
7. *Топоров С. В., Щербакова Т. М. Вивчення екстракції подвійних триоксифлуоронових комплексів олова(IV)* // *Вісник Одеського національного університету. Серія хімія*. — 2000. — Т. 5, №2. — С.108–113.
8. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М.: Наука, 1968. — 197 с.
9. *Крешков А. П.* Аналитическая химия неводных растворов. — М.: Химия, 1982. — С. 35–36.

С. В. Топоров, Н. А. Литвинюк

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМА (VI) С ТРИОКСИФЛУОРОДАМИ

Резюме

Представлены результаты по определению оптимальных условий комплексообразования салицилфлуорона, фенилфлуорона и 5-бромсалицилфлуорона с ионами вольфрама(VI). Изучены спектрофотометрические характеристики экстрагирующихся комплексов, установлен их состав, рассчитаны сольватные числа, определена чувствительность, установлены пределы подчинения закону Бера, выявлены мешающие ионы. Показана возможность использования этих систем для определения микрограммовых количеств вольфрама на основе его комплекса с фенилфлуороном.

Ключевые слова: вольфрам, триоксифлуорон, экстракция, спектрофотометрия, микроконцентрация.

Toporov S. V., Lytvinuk N. A.

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

STUDIES OF COMPLEXES TUNGSTEN (VI) WITH TRIHYDROXYFLUORONES

Summary

The article presents the work on identifying optimal conditions for complex formation between salicylfluorone, phenylfluorone or 5-bromosalicylfluorone, and ions of tungsten (VI). It studies spectrophotometric characteristics of extracted complexes, identifies their composition, calculates solvation numbers, defines method sensitivity and applicability limits of Beer's law, identifies interfering ions. The results demonstrate the usability of such systems in detecting microgram quantities of tungsten using phenylfluorone complex.

Key words: tungsten, trihydroxyfluorone, extraction, spectrophotometry, microgram quantities.

УДК 577.32'17.012:543.422.25

**А. А. Крысько, Б. М. Чугунов, С. А. Андронати, Т. А. Кабанова,
И. М. Ракипов, А. В. Мазепа**Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ RGDF МИМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ
4-(ИЗОИНДОЛИН-5-ИЛ)АМИНО-4-ОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ,
ОБЛАДАЮЩИХ АНТИАГРЕГАЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ
ПРИ ПЕРОРАЛЬНОМ ВВЕДЕНИИ**

Изучение антиагрегационной активности показало, что полученные соединения проявляют пероральную активность в опытах *ex vivo* на мышах с использованием богатой тромбоцитами плазмы крови человека.

Ключевые слова: RGDF миметик, агрегация тромбоцитов, $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3^{1*}$.

Заболевания сердечно-сосудистой системы занимают существенное место в клинике внутренних заболеваний. Достаточно часто причиной таких заболеваний является расстройство системы гемостаза. Процесс тромбообразования считается на сегодняшний день одной из основных причин инфаркта миокарда, инсульта, он является ответственным за развитие периферической артериальной ишемии и паралича [1]. Основной причиной снижения кровотока в сосудах является образование тромбов благодаря стенозу и повреждению сосудов.

Для профилактики лечения тромбозов применяют антикоагулянты, фибринолитики и антиагреганты. Наибольший интерес среди антиагрегантов привлекают антагонисты фибриногеновых рецепторов. Фибриногеновые рецепторы (GP IIb/IIIa или $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$) представляют собой гликопротеиновые комплексы, относящиеся к группе интегринов. Образование супрамолекулярных комплексов фибриноген — интегрин $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$ приводит к агрегации тромбоцитов, образованию тромбоцитарных тромбов. Ответственной за связывание фибриногена с его рецептором является RGD (Arg-Gly-Asp) последовательность. К антагонистам $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$, препятствующим этому процессу, относят некоторые моноклональные антитела, RGDF или RGDS содержащие пептиды, RGD миметики. RGDF миметики вызывают большой интерес исследователей как перспективные и доступные синтетически антагонисты $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$. Дизайн RGDF миметиков базируется на биоизостерной замене компонентов RGDF последовательности различными фрагментами — миметиками этих компонентов. В обзорах [2, 3] описаны принципы дизайна молекул антагонистов $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$ и использованные при этом заменители фрагментов RGDF последовательности. Некоторые из $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$ антагонистов применяются в клинике.

* Сокращения: БТП — богатая тромбоцитами плазма, FAB — fast atom bombardment, FITC-Fg — меченный флуоресцеинизотиоцианатом фибриноген.

Ранее нами на основе 4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутановой кислоты, моделирующей остаток Arg-Gly, синтезированы линейные миметики (I, II) (Рисунок). Asp-Phe участок заменён остатками β-аланина или β-фенил-β-аланина. Миметики (I, II) проявили высокую антиагрегационную активность в опытах *in vitro* и аффинитет к $\alpha_{IIb}\beta_3$ на суспензии отмытых тромбоцитов человека [4].

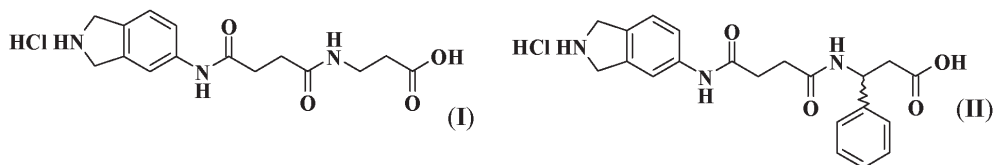


Рис. Структуры RGDF миметиков (I) и (II) на 4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутановой кислоты

Однако относительно низкая биодоступность RGD миметиков при пероральном применении затрудняет их широкое применение в клинической практике для профилактики и лечения хронических тромбозов. Хотя на проявление эффекта лекарства при пероральном введении влияют различные факторы, основной причиной низкой пероральной активности RGD пептидов и их миметиков является их ограниченное проникновение через биомембраны из-за наличия заряженных группировок и высокой полярности. Вторым, не менее важным фактором, снижающим биодоступность некоторых RGD пептидов и RGD миметиков, является метаболическая лабильность в присутствии протеаз и пептидаз. Наиболее простой подход к получению пролекарств основан на “маскировании” нежелательных физико-химических характеристик (заряд, полярность) концевых функциональных групп молекулы. Одним из наиболее распространенных методов создания перорально активных RGD миметиков, является превращение карбоксильной группы в сложноэфирную [3, 5].

Целью настоящего исследования является получение RGDF миметиков — производных 4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутановой кислоты, обладающих антиагрегационной активностью при пероральном введении.

В качестве исходного соединения для построения целевых продуктов мы использовали 5-нитроизоиндолин (III) (Схема). Блокирование аминогруппы 5-нитроизоиндолина (III), восстановление в полученном N-Вос-5-нитроизоиндолине (IV) нитрогруппы и последующие ацилирование янтарным ангидридом, приводило к 4-(N-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутановой кислоте (V) [4]. Активацию кислоты V проводили при помощи *изо*-бутилхлорформиата. Конденсация смешанного ангидрида с натриевыми солями или этиловыми эфирами β-аминокислот приводила к Вос-производным (VI — XI). На последней стадии удаляли Вос-защиту и получали целевые соединения (I, II, XII — XV). RGDF миметики (I, II, XII) были получены по ранее описанному методу [6].

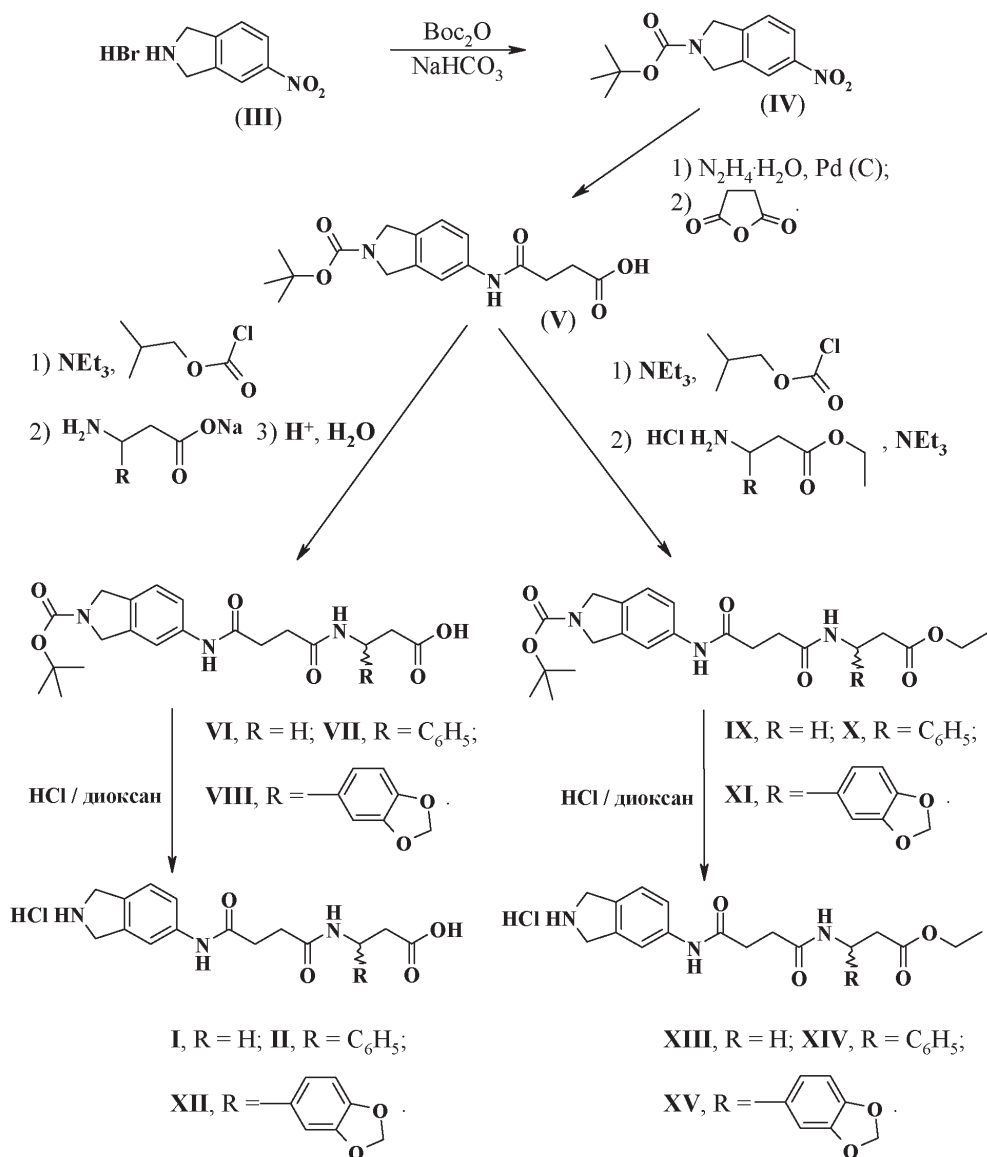


Схема. Синтез целевых соединений

Использование “временной” защиты на аминокомпонентах, при построении скелета RGDF миметиков (I, II, XII), позволяет сократить одну стадию, по сравнению с ранее описанной нами схемой синтеза [4], а также получить продукты с высокими выходами и высокой степенью чистоты, без применения хроматографической очистки.

Структура полученных соединений была подтверждена с помощью методов масс-спектрометрии и спектроскопии ¹H-ЯМР. В спектрах ¹H-ЯМР

полученных соединений присутствовали все характерные сигналы протонов с соответствующими интегральными интенсивностями.

Полученные соединения (I, II, XII — XV) являются химически стабильными веществами при нормальных условиях. Производные (I, II, XII — XV) имеют высокую растворимость в воде, что важно для *in vitro* и *ex vivo* исследований [7].

Целевые пролекарства (XIII — XV) проявили высокую антиагрегационную активность в опытах *ex vivo* (Таблица). Введение фенила в β -положение остатка β -аланина [соединение (XIV)] привело к увеличению антиагрегационной активности, при пероральном введении в два раза по сравнению с незамещенным производным (XIII). Использование фрагмента β -(3,4-метилendioкси)фенил- β -аланина в качестве Asp-Phe-суррогата, соединение (XV), привело к двукратному повышению активности по сравнению с пролекарством (XIV). Динамика изменения показателей ID_{50} для соединений (XIII — XV), аналогична изменению показателей IC_{50} для миметиков (I, II, XII) (Таблица). Так антиагрегационная активность в опытах *in vitro* на богатой тромбоцитами плазме (БТП) крови человека и аффинитет к $\alpha_{IIb}\beta_3$ производного (II) примерно в два раза выше, чем для миметика (I). Производное β -(3,4-метилendioксифенил)- β -аланина (XII) отличается высокой антиагрегационной активностью и аффинитетом к фибриногеновым рецепторам. Значение IC_{50} для антиагрегационной активности миметика (XII) показателя миметика (II) в 27 раз, а показатель IC_{50} для ингибирования связывания FITC-Fg с $\alpha_{IIb}\beta_3$ для соединения (XII) в 37 раз выше, чем для производного (II).

Таблица

Свойства производных 4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутановой кислоты

Соединение	Антиагрегационная активность в опытах <i>in vitro</i> на БТП крови человека, IC_{50} , мкМ	Ингибирование связывания FITC-Fg с $\alpha_{IIb}\beta_3$ на поверхности активированных тромбоцитов человека, IC_{50} , мкМ	Антиагрегационная активность в опытах <i>ex vivo</i> , ID_{50} , мг/кг
I	2.760 ± 0.370	0.01400 ± 0.00210	NT
II	0.860 ± 0.120	0.00830 ± 0.00137	NT
XII	0.031 ± 0.006	0.00022 ± 0.00004	NT
XIII	NT	NT	3.70 ± 0.82
XIV	NT	NT	1.56 ± 0.45
XV	NT	NT	0.81 ± 0.23

Полученные экспериментальные данные по антиагрегационной активности в опытах *ex vivo* позволяют рассматривать новые пролекарства на основе 4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксо-бутановой кислоты как перорально доступные и эффективные ингибиторы агрегации тромбоцитов, биологический эффект которых обусловлен их биотрансформацией с образованием активных метаболитов, RGDF миметиков являющиеся антагонистами $\alpha_{IIb}\beta_3$ рецепторов.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H -ЯМР записаны в растворах $\text{DMSO}-d_6$ (99.9%) на приборе Varian WXP-300 (Varian, Германия), с рабочей частотой 299.95 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан, при температуре 25 °С. Масс-спектры FAB записаны на приборе VG 7070 (VG, Великобритания) с использованием глицериновой матрицы, ионизация осуществлялась пучком атомов Хе с энергией 8 кВ. ТСХ осуществляли на пластинках Silufol (Kavalier, Чехия) и Kieselgel 60 (Merck, Германия) в следующих системах растворителей: бензол-ацетон-уксусная кислота, 100:50:1 (А); метанол- NH_4OH , 4:1 (Б); хлороформ-этилацетат-метанол, 9:3:2 (В); хлороформ-этилацетат-метанол-уксусная кислота, 9:3:2:1 (Г). Проявление хроматограмм осуществляли с помощью нингидринового и хлор-толуидинового реактивов.

N-трет-Бутилоксикарбонил-5-нитро-изоиндолин (IV). 1 г (4.08 ммоль) гидробромида 5-нитро-изоиндолина суспендировали в 10 мл 5 % раствора Na_2CO_3 . К полученной суспензии добавляли раствор 0.873 г (4 ммоль) ди-трет-бутоксипирокарбоната, растворенного в 30 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли 50 мл хлороформа. Органический слой отделяли. Водный слой промывали (2 × 50 мл) хлороформом. Объединенные органические вытяжки последовательно промывали 50 мл 1 М раствора HCl и 50 мл воды. Органический слой сушили безводным Na_2SO_4 . Сушитель отфильтровывали, а растворитель упаривали на ротормном испарителе. Полученный маслообразный остаток перекристаллизовывали из 20 мл гексана. Выход 1.01 г (94 %), $R_f = 0.61$ (А), т.пл. 159–162 °С. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.47 с (9 H), 4.67 с (4 H), 7.59 дд (1 H, J 2.5 Hz, J 8.4 Hz), 8.18 дд (1 H, J 1.9 Hz, J 8.4 Hz), 8.23 с (1 H). Масс-спектр (FAB), $[M+H]$ 265.

4-(N-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутановая кислота (V). Растворили 5 г (18.9 ммоль) соединения IV в 50 мл диоксана и добавляли 0.3 г 3 % Pd на угле. Затем к полученной суспензии при 60 °С по каплям прибавляли 9.4 мл (18.9 ммоль) 50 % раствора гидразингидрата, реакционную смесь перемешивали при той же температуре до прекращения выделения газа. Затем растворитель упаривали в вакууме. Маслянистый остаток сушили 3 ч при температуре 60 °С и давлении 3 мм рт. ст. После этого остаток растворяли в 50 мл хлороформа. К полученному раствору прибавляли раствор 1.96 г (18.9 ммоль) янтарного ангидрида в 30 мл хлороформа. Полученный раствор кипятили 30 мин. Затем оставляли на 6 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 30 мл хлороформа. Осадок сушили при температуре 60 °С. Выход 4.45 г (72%), $R_f = 0.6$ (В), т.пл. 205–207 °С. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.49 с (9 H), 2.62–2.70 м (4 H), 4.58 дд (4 H, J 5.9 Hz, J 10.0 Hz), 7.26 дд (1 H, J 4.8 Hz, J 9.1 Hz), 7.53 д (1 H, J 9.1 Hz), 7.75 д (1 H, J 9.1 Hz), 10.12 с (1 H). Масс-спектр (FAB), $[M+H]$ 335.

N-[4-(N-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]- β -аланин (VI). К охлажденному до –10 °С раствору 0.50 г (1.5 ммоль) соединения V в 5 мл

ДМФА прибавляли 0.21 мл (1.5 ммоль) триэтиламина, затем 0.2 мл (1.5 ммоль) *изо*-бутилхлороформата. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при -10°C , затем прибавляли 0.19 г (1.7 ммоль) натриевой соли β -аланина. Смесь перемешивали 30 мин при -10°C , затем ещё 2 ч при комнатной температуре. По окончании реакции реакционную смесь разбавляли водой, подкисляли 1 М раствором HCl до кислой реакции, продукт реакции экстрагировали хлороформом (3×50 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (30 мл) и сушили безводным Na_2SO_4 . Хлороформ отгоняли на роторном испарителе, маслянистый остаток растапливали с эфиром. Выход 0.49 г (82%), R_f 0.70 (Г), т.пл. $142\text{--}148^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMFA- d_7), δ , м.д.: 1.49 с (9 H), 2.47–2.56 м (4 H), 2.67 т (2 H, J 6.8 Гц), 3.40 к (2 H, J 6.8 Гц), 4.58 дд (4 H, J 6.7, 9.4 Гц), 7.26 м (1 H), 7.53 д (1 H, J 8.1 Гц), 7.75 д (1 H, J 8.1 Гц), 7.97 т (1 H, J 5.6 Гц), 10.10 с (1 H). Масс-спектр (FAB), m/z : 406 $[M+H]^+$, 428 $[M+Na]^+$.

N-[4-(N-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-D,L- β -фенил- β -аланин (VII) получали по аналогичной методике. Выход 0.61 г (84%), R_f 0.81 (Г), т. пл. $138\text{--}141^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMFA- d_7), δ , м.д.: 1.49 с (9 H), 2.57–2.69 м (4 H), 2.83 м (2 H), 4.58 т (4 H, J 6.1 Гц), 5.39 к (1 H, J 7.5 Гц), 7.21–7.45 м (6 H), 7.53 д (1 H, J 8.1 Гц), 7.72 д (1 H, J 8.1 Гц), 8.46 д (1 H, J 8.1 Гц), 10.07 с (1 H). Масс-спектр (FAB), m/z : 482 $[M+H]^+$, 504 $[M+Na]^+$.

N-[4-(2-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-D,L- β -(3,4-метилendioксифенил)- β -аланин (VIII) получали по аналогичной методике. Выход 0.59 г (76%), R_f 0.63 (Г). т.пл. $129\text{--}132^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 1.49 с (9 H), 2.54–2.70 м (4 H), 2.78–2.87 м (2 H), 4.57 т (4 H, J 6.5 Гц), 5.14 к (1 H, J 7.6 Гц), 6.02 с (2 H), 6.79–6.90 м (2 H), 6.99 с (1 H), 7.23–7.27 м (1 H), 7.51 д (1 H, J 7.8 Гц), 7.72 д (1 H, J 7.8 Гц), 8.38 д (1 H, J 8.4 Гц), 10.05 с (1 H). Масс-спектр (FAB), m/z : 526 $[M+H]^+$, 548 $[M+Na]^+$.

Этиловый эфир N-[4-(N-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]- β -аланина (IX). К суспензии 1 г (2.99 ммоль) соединения V в хлороформе прибавляли 0.9 мл (6.58 ммоль) триэтиламина. Полученную смесь охлаждали до температуры -12°C и прибавляли к ней *изо*-бутилхлороформат. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при температуре -10°C . Затем прибавляли 0.459 г (3.29 ммоль) гидрохлорида этилового эфира β -аланина. Реакционную смесь перемешивали 15 мин при температуре -10°C и 1 ч при комнатной температуре, далее разбавляли 100 мл хлороформа, последовательно промывали 50 мл 1 М раствора HCl, 50 мл 5 % раствора NaHCO_3 , 50 мл воды. Органический раствор сушили безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали, а растворитель упаривали на роторном испарителе. Выход 0.91 г (70%), R_f 0.55 (В), т.пл. $148\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 1.18 т (3H, J 7.1 Гц), 1.45 с (9H), 2.35–2.45 м (4H), 2.52–2.55 м (2H), 3.26 к (2H, J 6.3 Гц), 4.05 к (2H, J 7.1 Гц), 4.53 т (4H, J 7.3 Гц), 7.20–7.24 м (1H), 7.37–7.44 м (1H), 7.62 д (1H, J 18.7 Гц), 7.08 т (1H, J 5.1 Гц), 9.98 с (1H). Масс-спектр (FAB), m/z : 434 $[M+H]^+$, 456 $[M+Na]^+$.

Этиловый эфир N-[4-(N-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-β-фенил-β-аланина (X) получали по аналогичной методике. Выход 1.28 г (84%), R_f 0.71 (В), т.пл. 134–137 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.11 т (3H, J 6.8 Гц), 1.45 с (9H), 2.40–2.44 м (2H), 2.51–2.55 м (2H), 2.69 д (2H, J 7.8 Гц), 3.97–4.04 м (2H), 4.53 т (4H, J 7.2 Гц), 5.22 к (1H, J 7.8 Гц), 7.20–7.44 м (7H), 7.61 д (1H, J 20.2 Гц), 8.46 д (1H, J 8.4 Гц), 9.97 с (1H). Масс-спектр (FAB), m/z : 510 $[M+H]^+$, 532 $[M+Na]^+$.

Этиловый эфир N-[4-(2-Вос-изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-D,L-β-(3,4-метилендиоксифенил)-β-аланина (XI) получали по аналогичной методике. Выход 1.44 г (87%), R_f 0.75 (В), т.пл. 122–125 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.10 т (3H, J 7.1 Гц), 1.45 с (9H), 2.41–2.46 м (2H), 2.52–2.54 м (2H), 2.69 д (2H, J 7.0 Гц), 4.00 к (2H, J 6.8 Гц), 4.50–4.55 м (4H), 5.14 к (1H, J 7.0 Гц), 5.98 с (2H), 6.75–6.83 м (2H), 6.91 с (1H), 7.20–7.23 м (1H), 7.40 д (1H, J 10.3 Гц), 7.61 д (1H, J 17.7 Гц), 8.37 д (1H, J 7.8 Гц), 9.96 с (1H). Масс-спектр (FAB), m/z : 554 $[M+H]^+$, 576 $[M+Na]^+$.

Гидрохлорид N-[4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-β-аланина (I). 0.20 г (0.49 ммоль) соединения VI суспендировали в 10 мл, 4 М раствора HCl в диоксане и перемешивали 1 ч при комнатной температуре, затем упаривали. Твердый остаток сушили 5 ч при 40 °С и давлении 3 мм рт. ст. Выход 0.16 г (98 %), R_f 0.60 (Б), т.пл. 197–200 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.35–2.41 м (4 H), 2.53–2.61 м (2 H), 3.23 к (2 H, J 6.2 Гц), 4.40–4.48 м (4 H), 7.29 д (1 H, J 8.2 Гц), 7.48 д (1 H, J 8.2 Гц), 7.75 с (1 H), 8.02 т (1 H, J 4.7 Гц), 10.06 с (2 H), 10.22 с (1 H). Масс-спектр (FAB), m/z : 306 $[M+H]^+$, 328 $[M+Na]^+$.

Гидрохлорид N-[4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-D,L-β-фенил-β-аланина (II) получали по аналогичной методике. Выход 0.17 г (99%), R_f 0.63 (Б), т.пл. 150–153 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.42–2.56 м (4 H), 2.6–2.69 м (2 H), 4.40–4.47 м (4H), 5.39 к (1 H, J 7.3 Гц), 7.19–7.34 м (6 H), 7.47 д (1 H, J 8.1 Гц), 7.74 с (1 H), 8.51 д (1 H, J 8.1 Гц), 10.05 т (2 H, J 5.4 Гц), 10.20 с (1 H). Масс-спектр (FAB), m/z : 382 $[M+H]^+$, 404 $[M+Na]^+$.

Гидрохлорид N-[4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-D,L-β-(3,4-метилендиоксифенил)-β-аланина (XII) получали по аналогичной методике. Выход 0.67 г (95%), R_f 0.70 (Б), т.пл. 135–138 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 2.39–2.44 м (2 H), 2.53–2.56 м (2 H), 2.61–2.65 (2 H), 4.40–4.47 м (4 H), 5.10 к (1 H, J 7.7 Гц), 5.97 с (2 H), 6.75–6.90 м (3 H), 7.29 д (1 H, J 8.2 Гц), 7.45 д (1 H, J 8.2 Гц), 7.74 с (1 H), 8.39 д (1 H, J 9.0 Гц), 9.90 с (2 H), 10.15 с (1 H). Масс-спектр (FAB), m/z : 426 $[M+H]^+$.

Гидрохлорид этилового эфира N-[4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-β-аланина (XIII) получали по аналогичной методике. Выход 0.16 г (95%), R_f 0.30 (Б), вещество гигроскопично. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.: 1.18 т (3H, J 7.0 Гц), 2.36–2.45 м (4H), 2.52–2.57 м (2H), 3.24–3.26 м (2H), 4.06 к (2H, J 7.0 Гц), 4.40–4.47 м (4H), 7.29 д (1H, J 7.9 Гц), 7.47 д (1H, J 7.9 Гц), 7.74 с (1H), 8.01 с (1H), 9.97 с (2H), 10.18 с (1H). Масс-спектр (FAB), m/z : 334 $[M+H]^+$.

Гидрохлорид этилового эфира N-[4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-β-фенил-β-аланина (XIV) получали по аналогичной методике. Выход 0.17 г (97%), вещество гигроскопично, R_f 0.52 (Б). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.10 т (3H, J 7.1 Гц), 2.41–2.47 м (2H), 2.52–2.56 м (2H), 2.73 д (2H, J 7.9 Гц), 4.00 к (2H, J 7.1 Гц), 4.41–4.47 м (4H), 5.22 к (1H, J 7.9 Гц), 7.20–7.34 м (6H), 7.46 дд (1H, J 1.0 Гц, J 8.1 Гц), 7.73 с (1H), 8.50 д (1H, J 7.9 Гц), 9.90 т (2H, J = 4.5 Гц), 10.15 с (1H). Масс-спектр (FAB), m/z : 410 $[M+H]^+$.

Гидрохлорид этилового эфира N-[4-(изоиндолин-5-ил)амино-4-оксобутирил]-D,L-β-(3,4-метилendioксифенил)-β-аланина (XV) получали по аналогичной методике. Выход 0.16 г (93%), вещество гигроскопично, R_f 0.57 (Б). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.11 т (3H, J 7.1 Гц), 2.42 т (2H, J 6.8 Гц), 2.52 — 2.55 м (2H), 2.69 дд (2H, J 2.0 Гц, J 7.9 Гц), 4.00 к (2H, J 7.1 Гц), 4.4–4.47 м (4H), 5.13 к (1H, J 7.9 Гц), 5.97 с (2H), 6.74–6.83 м (2H), 6.90–6.93 м (1H), 7.29 д (1H, J 8.3 Гц), 7.45 дд (1H, J 1.2 Гц, J = 8.3 Гц), 7.73 с (1H), 8.39 д (1H, J 8.5 Гц), 9.81 с (2H), 10.12 с (1H). Масс-спектр (FAB), m/z : 454 $[M+H]^+$.

Фармакологическая часть. Изучение агрегации тромбоцитов проводилось БТП [8], полученной из цитратной крови человека центрифугированием при 200 g в течение 15 мин. Агрегацию тромбоцитов измеряли по увеличению светопропускания на агрегометре “Thromlite 1006A” фирмы “Биохиммак” (Москва), присоединенному к записывающему устройству. БТП (250 мкл) инкубировали с различными концентрациями исследуемых веществ при 37 °C в течение 1 мин перед добавлением АДФ (конечная концентрация 10 мкМ). Агрегацию тромбоцитов измеряли в течение 2 мин (максимальная агрегация). Для количественной характеристики биологической активности RGDF миметиков использовалась величина IC_{50} — концентрация вещества, при которой максимальная амплитуда агрегации тромбоцитов составляет 50 % от исходного уровня.

Исследование антиагрегационной активности в опытах *ex vivo* на мышах проводилось по методике Weller с сотр. [9]. Исследуемым мышам-самцам (25–30 г) перорально вводили исследуемые соединения (пролекарства) в дозе 100 мг/кг в водных растворах, при помощи зонда. Плазму получали через 1 и 3 часа. Готовили серию разведений полученной мышинной плазмы и, в количестве 100 мкл, смешивали в кювете агрегометра с 300 мкл БТП крови человека. Богатую тромбоцитами плазму получали из крови здоровых доноров, взятой из локтевой вены натошак. После 60 сек инкубации агрегацию тромбоцитов индуцировали АДФ (10 мкМ). По кривой доза-эффект находили объем плазмы, необходимый для ингибирования агрегации тромбоцитов на 50 %. Исходя из найденного значения, вычисляли фактор разведения для плазмы каждой мыши. Учитывая фактор разведения, рассчитывали значение ID_{50} , т.е. дозу, при пероральном введении приводящую к 50 %-ному ингибированию АДФ-индуцированной агрегации тромбоцитов в богатой тромбоцитами плазме крови человека.

Література

1. Collier B. S. // Circulation. 1995. V. 92. P. 2373–2380.
2. Andronati S. A., Krysko A. A., Kabanov V. M., Karaseva T. L., Kabanova T. A. // Acta Poloniae Pharmaceutica — Drug Research. 2000. V. 57. P. 15–21.
3. Andronati S. A., Karaseva T. L., Krysko A. A. // Current Medicinal Chemistry. 2004. V. 11. P. 1183–1211.
4. Krysko A. A., Chugunov B. M., Malovichko O. L., Andronati S. A., Kabanova T. A., Karaseva T. L., Kiriya A. V. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2004. V. 14. P. 5533–5535.
5. Wang W., Borchardt R. T., Wang B. // Current Medicinal Chemistry. 2000. V. 7. P. 437–453.
6. Андронати С. А., Крысько А. А., Чугунов Б. М., Кабанова Т. А., Артёменко А. Г. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. С. 1195 — 1202.
7. Eldred C. D., Evans B., Hindley S., Judkins B. D., Kelly H. A., Kitchin J., Luley P., Porter B., Ross B. C., Smith K. J., Taylor N. R., Wheatcroft J. R. // J. Med. Chem. 1994. V. 37. P. 3882–3885.
8. Born G. V. R. // Nature. 1962. V. 194. P. 927–929.
9. Weller T., Alig L., Beresini M., Blackburn B., Bunting S., Hadvary P., Muller M. H., Knopp D., Levetrafit B., Lipari M. T., Modi N. B., Muller M., Refino C. J., Schmitt M., Schonholzer P., Weiss S., Steiner B. // J. Med. Chem. 1996. V. 39. P. 3139–3147.

**А. А. Крысько, Б. М. Чугунов, С. А. Андронати,
Т. А. Кабанова, И. М. Ракипов, О. В. Мазепа**

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

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ RGDF-МІМЕТИКІВ НА ОСНОВІ 4-(ІЗОІНДОЛІН-5-ІЛ)АМІНО-4-ОКСОБУТАНОВОЇ КИСЛОТИ, ЩО ПРОЯВЛЯЮТЬ АНТИАГРЕГАЦІЙНУ АКТИВНІСТЬ ПРИ ПЕРОРАЛЬНОМУ ВВЕДЕННІ

Резюме

Синтезовано етилові ефіри *N*-[4-(ізоіндолін-5-іл)аміно-4-оксобутирил]-*D,L*- β -заміщених- β -аланінів. Вивчення антиагрегаційної активності показало, що отримані сполуки проявляють пероральну активність у дослідях *ex vivo* на мишах з використанням багатой на тромбоцити плазми крові людини.

Ключові слова: RGDF-міметик, агрегація тромбоцитів, $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$.

**A. A. Krysko, B. M. Chugunov, S. A. Andronati,
T. A. Kabanova, I. M. Rakipov and A. V. Mazepa**

A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine
65080, Odessa, 86 Lustdorfskaya doroga

THE SYNTHESIS OF RGDF MIMETIC DERIVATIVES BASED ON 4-(ISOINDOLINE-5-YL)AMINO-4-OXOBUTYRIC ACID WITH THE ORAL ANTIAGGREGATIVE ACTIVITY

Summary

Ethyl ethers of *N*-[4-(isoindoline-5-yl)amino-4-oxobutyryl]-*D,L*- β -substituted- β -alanines were synthesized. Estimation of antiaggregatory activity of the compounds obtained has showed that the compounds possess an oral activity *ex vivo* in mice with the use of human rich platelet plasma.

Key words: RGDF mimetic, platelet aggregation, $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$.

УДК 621.921.54, 666.233.536

**Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. А. Билоченко,
Г. К. Козина, Л. А. Фролова**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина,
Факс: 38(044) 468-85-99, E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ РЕКУПЕРАЦИИ ГРАФИТОВ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ АЛМАЗОВ

Отходы графита после специальной активации могут быть использованы для синтеза алмазов. Установлено, что активация отходов графита оказывает существенное влияние на степень перехода графита в алмаз и их физико-химические свойства. Активация графитовых отходов существенно изменяет адсорбционно-структурные характеристики графита и влияет на характеристики синтезированных алмазов. Термическая активация отходов графита приводит к тому, что синтезируются, в основном, алмазные микропорошки, а электрохимическая — алмазные шлифпорошки.

Ключевые слова: отходы графита, алмаз, активация, степень перехода графита в алмаз.

Физико-химические свойства графита, используемого при синтезе алмазов, оказывают существенное влияние на качественные и количественные показатели перехода графита в алмаз в процессе синтеза.

Многие годы для синтеза высококачественных алмазов наиболее широко используется углеграфитовый материал типа ГМЗ, полученный на основе нефтяного кокса каменноугольной смолы и подвергнутый специальной термохимической обработке [1]. Поскольку производство графита марки ГМЗ ОСЧ значительно сокращено, то была поставлена задача максимально использовать отходы графита повторно в синтезе алмаза. Отходы графита образуются при извлечении алмазного сырья из продукта синтеза алмаза на операции механического (гравитационного или флотационного) разделения алмаза и графита, не прореагировавшего при синтезе алмаза.

Целью разработки методов рекуперации являлось восстановление физико-химических свойств отходов графита ГМЗ ОСЧ для использования их в синтезе алмазов.

Методика эксперимента

Рекуперация отходов графита включала в себя два основных этапа: механическое отделение его от алмаза и проведение активации графита. В качестве реакционной шихты использовались рекуперированные графиты и никель-марганцевый сплав [2, 3].

Для каждого полученного углеродного материала подбирались оптимальные параметры процесса синтеза алмазного сырья. Из полученных

образцов продукта синтеза были извлечены алмазы по одной и той же схеме и изготовлены алмазные порошки. Ситовым методом определен их гранулометрический состав.

Физико-химические свойства исследованных графитов и алмазов оценивали по изменению элементного состава, количеству примесей, значений адсорбционно-структурных характеристик [4]. Изучены степени превращения графита в алмаз, процентный выход микропорошков, а также ряд физико-химических характеристик синтезированных алмазов.

Элементный состав графитов определяли на приборе CAMSCAN. Адсорбционно-структурные характеристики графитов и алмазов, синтезированных из них, определяли исходя из изотерм адсорбции азота [5], которые получены методом БЭТ на приборе Акусорб-2100. Определяли значения: удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г); общего объема пор (V_p , мл/г); адсорбционного потенциала (A , Дж/г); удельного адсорбционного потенциала (A' , Дж/м²).

Результаты и их обсуждение

Были сопоставлены физико-химические свойства исходного графита (марки ГМЗ ОСЧ) и отходов (непрореагировавшего) графита и проведено исследование влияния методов его рекуперации на свойства синтезированных на их основе алмазов. В табл. 1 приведены значения элементного состава и зольности исходного и непрореагировавшего графита.

Таблица 1

Элементный состав и зольность исходного (ГМЗ ОСЧ) графита и отходов графита

Вид графита	Зольность, %	Содержание примесей, мас. %					
		Fe	Сумма метал. примесей (Al, Ni, Mn, Co, Mg, K)	Ca	S	Si	Сумма примесей
ГМЗ ОСЧ, исходный	0,035	0,00150	0,00125	–	–	0,02000	0,02375
ГМЗ, отходы (непрореагировавший)	3,100	0,08000	1,74000	1,21000	–	0,04000	3,07000

Из таблицы следует, что в отходах графита содержание металлических примесей в 3 раза выше. В табл. 2 приведены основные адсорбционно-структурные характеристики исходного (ГМЗ ОСЧ) графита и отходов (непрореагировавшего) графита.

Таблица 2

**Адсорбционно-структурные характеристики исходного (ГМЗ ОСЧ)
и отходов графита**

№ пп	Наименование показателя	Исходный графит	Отходы графита
1	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	1,900	0,367
2	Общий объем пор, V_p , мл/г	0,00780	0,00066
3	Адсорбционный потенциал, А, Дж/г	7,00	3,24
4	Удельный адсорбционный потенциал, А', Дж/м ²	3,6	9,0

Из табл. 2 следует, что у непрореагировавшего графита удельная поверхность в 6 раз ниже исходного, значительно ниже показатели адсорбционного потенциала, общий объем пор на порядок ниже.

Рекуперация отходов графита к вторичному использованию в синтезе алмазов осуществлялась тремя методами: термической, химической или электрохимической обработками.

Термическая активация отходов графита заключалась в обработке отходов графита на воздухе в специальном температурном режиме, химическая — путем обработки смесью азотной и серной кислот, электрохимическая — в электрохимическом нанесении микроколичеств активных веществ, например, никеля. Было проведено три вида рекуперирования отходов графита.

Рекуперированные графиты использованы в качестве реакционной шихты в смеси с никель-марганцевым сплавом. Проведен синтез алмазов. Рассчитаны степени превращения рекуперированного графита в алмаз. На рис. 1 приведены значения степени перехода графита в алмаз на исходном и рекуперированном графите. Из рисунка следует, что термическая и химическая обработки дают возможность получить высокую степень перехода графита в алмаз.

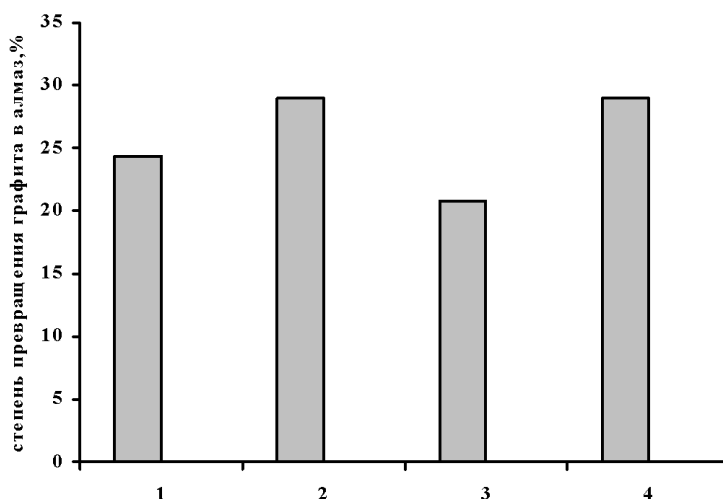


Рис. 1. Степень превращения рекуперированного графита в алмаз:
1 — исходный графит, 2 — после термической обработки, 3 — после электрохимической обработки, 4 — после химической обработки серно-азотной смесью

В табл. 3 приведены адсорбционно-структурные характеристики непрореагировавшего графита (отходы) исходного и после трех видов рекуперирования.

Таблица 3

**Адсорбционно-структурные характеристики непрореагировавшего графита
(отходы) исходного и рекуперированного**

№ пп	Наименование показателя	Отходы графита (исх.)	Вид рекуперирования графита		
			Термиче- ская	Химиче- ская	Электрохи- мическая
1	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	0,367	4,121	0,440	0,252
2	Общий объем пор, V_p , мл/г	0,00066	0,01539	0,00260	0,00114
3	Адсорбционный потенциал, A , Дж/г	3,24	7,74	2,70	2,10
4	Удельный адсорбционный потенциал, A' , Дж/м ²	9,00	1,87	6,10	84,00

Из табл. 3 следует, что наиболее высокие значения удельной поверхности, общей пористости и адсорбционного потенциала наблюдаются у отходов графита, подвергнутых термической обработке. Прослеживается следующая закономерность: чем выше адсорбционный потенциал графитов, тем выше степень превращения его в алмаз. Это позволяет сделать вывод, что величина адсорбционного потенциала является одним из критериев оценки активности графита при превращении его в алмаз.

Обнаружена взаимосвязь между адсорбционно-структурными характеристиками рекуперированных различными методами графитов и распределением по зернистостям алмазов, синтезированных на соответствующем вторичном графите [6].

Установлено, что максимальный выход алмазных шлифпорошков наблюдается у графитов, прошедших электрохимическую обработку. Выход алмазных микропорошков максимален у термически обработанных графитов. Физико-химические свойства полученных алмазных порошков соответствуют ДСТУ на порошки алмазные синтетические [7]. Поэтому для синтеза алмазов с заданными физико-химическими свойствами необходимо анализировать еще и параметры, характеризующие энергетическое состояние поверхности графита, величину адсорбционного потенциала.

Адсорбционно-структурные характеристики алмазных порошков, синтезированных на основе вторичных графитов, рекуперированных тремя методами, приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Адсорбционно-структурные характеристики алмазных порошков,
синтезированных на основе рекуперированных графитов**

№ п/п	Наименование показателя	Алмазный порошок, синтезированный на основе графитов после рекуперирования методом			
		Исходный	Термическая	Химическая	Электрохимическая
1	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	0,040	0,010	0,050	0,006
2	Общий объем пор, V_p , мл/г	0,00120	0,00680	0,00028	0,00010
3	Адсорбционный потенциал, А, Дж/г	0,32	2,80	0,45	0,32
4	Удельный адсорбционный потенциал, А', Дж/м ²	8,0	70,0	9,0	0,4

Из табл. 4 следует, что на вторичных графитах, рекуперированных методом термообработки, синтезируются алмазные микропорошки, поэтому и общая пористость у них наибольшая. Адсорбционный потенциал максимален для алмазов, синтезированных на термически обработанном графите. Минимальную пористость имеют алмазы, синтезированные на графитах, подвергнутых электрохимическому нанесению микроколичеств никеля. В этом случае, синтезируются в основном алмазные шлифпорошки.

Выводы

Отходы графита после специальной активации могут быть использованы для синтеза алмазов.

Установлено, что активация отходов графита оказывает существенное влияние на степень перехода графита в алмаз и их физико-химические свойства. Термическая активация отходов графита приводит к тому, что синтезируются, в основном, алмазные микропорошки, а электрохимическая — алмазные шлифпорошки.

Установлено, что физико-химические свойства полученных алмазных порошков соответствуют ДСТУ на порошки алмазные синтетические [7].

Литература

1. ТУ 48–20–90–82. Графит особой чистоты в заготовках и деталях. Технические условия. — Введ. 25.10.82. — Госстандарт СССР. — 23 с.
2. Богатырева Г. П., Базалий Г. А., Олейник Н. А. и др. Влияние состояния углеродсодержащего материала на качественные характеристики синтезированных алмазов // Физика и техника высоких давлений. — 1994. — №3–4. — С.56–60.
3. Богатырева Г. П., Гвяздовская В. Л., Базалий Г. А., Олейник Н. А. Адсорбционно-структурные характеристики графитовых продуктов, образующихся в процессе извлечения синтетических алмазов // Воздействие высоких давлений на вещество. — Киев, ИПМ НАН Украины. — 1995. — С.46–55.

4. Богатырева Г. П., Гвяздовская В. Л., Базалий Г. А. Влияние химической обработки на изменение адсорбционно-структурных характеристик алмаза и графита // Физико-химические свойства СТМ и методы их анализа. — Киев ИПМ НАН Украины. — 1987. — С.4–12.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1970. — 407 с.
6. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Кацай М. Я., Базалий Г. А., Олейник Н. А. Физико-химические свойства алмазов, синтезированных из модифицированного вторичного графита // Сверхтвердые материалы.- 2000. — № 1. — С. 21–25.
7. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия.- Введ.1996.01.01. — К.:Госстандарт Украины. — 72 с.

**Г. П. Богатирьова, М. А. Мариніч, Г. А. Базалій, В. О. Білоченко,
Г. К. Козіна, Л. А. Фролова**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна

ВПЛИВ МЕТОДІВ РЕКУПЕРАЦІЇ ГРАФІТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ НА ЇХ ОСНОВІ АЛМАЗІВ

Резюме

Відходи графіту після спеціальної активації можуть бути використані до синтезу алмазу. Встановлено, що активація відходів графіту має суттєвий вплив на ступінь переходу графіту в алмаз та на їх фізико-хімічні властивості. Активація графітових відходів змінює їх адсорбційно-структурні характеристики та впливає на характеристики синтезованих алмазів. Термічна активація відходів графіту дозволяє синтезувати алмазні мікропорошки, а електрохімічна активація дозволяє синтезувати алмазні шліфпорошки. Активація графітових відходів змінює їх адсорбційно-структурні характеристики та впливає на характеристики синтезованих алмазів.

Ключові слова: відходи графіту, алмаз, активація, ступінь переходу графіту в алмаз.

**G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, V. A. Bilochenko,
G. K. Kozina, L. A. Frolova**

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of
Sciences of Ukraine, Avtozavodskaya st., 2, Kiev, 04074, Ukraine

THE INFLUENCE OF RECUPIRATION'S METHODS OF GRAPHITE TO PROPERTIES OF SYNTHESIZED DIAMONDS

Summary

The graphite's waste can be used for synthesis of diamonds. It is established, that activation of graphite's waste essential influence on a degree of transition of graphite in diamond and their physico-chemical properties. The activation of th graphite's waste changes essentially their absorption and structural characteristics and to a great extent affect the characteristics of synthesized diamond. Thermal activation of graphite's waste leads to that are synthesized, basically, diamond micropowders, and electrochemical — diamond grinding powders.

Key words: graphite's waste, diamond, activation, degree of transition of graphite in diamond.

ЗМІСТ

Шматкова Н. В., Сейфулліна І. Й., Согомоян В. Г., Самбурський С. Е. Продукти взаємодії SnCl_4 з R-бензоїлгідразонами бенз- (p-N,N-диметиламінобенз)альдегідів в ацетонітрилі.....	77
Ракитська Т. Л., Раскола Л. А., Кіосе Т. О., Захарія О. М., Китайська В. В. Адсорбція іонів 3d-металів природним та кислотно-модифікованим кліноптилолітом.....	85
Джамбек О. А., Джамбек О. І., Блайда І. А., Ішков Ю. В. Електрокаталітичні властивості оксо-порфірину та його комплексів з Fe (III), Co (II) в реакції відновлення кисню.....	92
Васильєв О. Д., Баклан В. Ю., Макордей Ф. В. Керамічні паливні комірки: український досвід	98
Чивірева Н. О., Сахарова О. О., Стоянова І. В., Стоянов О. О., Тарасенко С. О., Топоров С. В. Іонометричне визначення фтору в синтетичних фторапатитах після розчинення комплексуючими реагентами.....	107
Тевтуль Я. Ю., Нечипоренко О. В., Гутт С. Мембранний електролізер для вилучення йонів кольорових металів з відпрацьованих технологічних розчинів	114
Тарасова Л. Д. Теоретичне та експериментальне вивчення донорно-акцепторних взаємодій катіонів Li^+ , Na^+ , K^+ з бідентатними розчинниками	120
Бельтюкова С. В., Лівенцова Е. О., Теслюк О. І. Твердофазне визначення ломефлосацину з використанням сенсibilізованої люмінесценції тербію(III)	125

СОДЕРЖАНИЕ

Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Согомонян В. Г., Самбурский С. Э. Продукты взаимодействия SnCl_4 с R-бензоил-гидразонами бенз- (p-N,N-диметиламинобенз-)альдегидов в ацетонитриле	77
Ракитская Т. Л., Раскола Л. А., Киосе Т. А., Захария А. Н., Китайская В. В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно- модифицированным клиноптилолитом.....	85
Джамбек А. А., Джамбек О. И., Блайда И. А., Ишков Ю. В. Электрокаталитические свойства оксо-порфирина и его комплексов с Fe (III), Co (II) в реакции восстановления кислорода	92
Васильев А. Д., Баклан В. Ю., Макордей Ф. В. Керамические топливные элементы: украинский опыт	98
Чивирева Н. А., Сахарова О. А., Стоянова И. В., Стоянов А. О., Тарасенко С. А., Топоров С. В. Ионометрическое определение фтора в синтетических фторapatитах после вскрытия комплексообразующими реагентами.....	107
Тевтуль Я. Ю., Нечипоренко О. В., Гутт С. Мембранный электролизер для извлечения ионов цветных металлов из отработанных технологических растворов	114
Тарасова Л. Д. Теоретическое и экспериментальное изучение донорно-акцепторного взаимодействия катионов Li^+ , Na^+ , K^+ с бидентатными растворителями .	120
Бельтюкова С. В., Лівенцова Е. О., Теслюк О. І. Твердофазное определение ломефлоксацина с использованием сенсibilизированной люминесценции тербия(III)	125

УДК 546.289.131+654.49

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, В. Г. Согомонян¹,
С. Э. Самбурский²

¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина.

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

²Одесская служба по экспертному обеспечению таможенных органов,
ул. Гайдара, 21а, г. Одесса

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ SnCl_4 С R-БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ БЕНЗ-(*p*-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗ-)АЛЬДЕГИДОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Изучено взаимодействие SnCl_4 с бензоил(2-гидрокси-бензоил-)гидразонами бензойного (HBb, 2-OH-HBb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного (HBdb, 2-OH-HBdb) альдегидов в ацетонитриле. Показано, что с HBb выделяется исходный гидразон (1), а с остальными гидразонами выделены комплексы $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (4), состав и строение которых установлены методами элементного анализа, измерением электропроводности (нитробензол), а также термогравиметрии, электронной и ИК спектроскопии. Показано, что в (2–4) реализуется бидентатная $\text{O}_{(\text{C=O/C-O})}$, $\text{N}_{(\text{CH=N})}$ -координация лиганда со стабилизацией как кетонной ($\text{O}_{\text{C=O}}$, (2)), так и енольной ($\text{O}_{\text{C-O}}$, (3, 4)) форм. В комплексах (3, 4) локализующийся на координационном узле олова отрицательный заряд компенсируется за счёт протонирования третичного атома азота альдегидного фрагмента гидразонов.

Ключевые слова: кислота Льюиса (SnCl_4), олово (IV), гидразоны, координационные соединения.

Известно, что ароилгидразоны ароматических альдегидов, как хелатирующие полидентатные лиганды, отличаются склонностью к таутомерным превращениям и разнообразным способам координации к комплексообразователям различного электронного строения [1].

Характерно, что введение заместителей как в альдегидный, так и в гидразидный фрагменты их молекул существенно сказывается на составе, строении и даже на возможности образования комплексов, причём для одного определённого центрального атома [2].

Ранее нами было изучено взаимодействие бензоил(2-гидрокси-бензоил-)гидразонов 2-гидроксиарилальдегидов (H_2L) со SnCl_4 в ацетонитриле (Solv) и установлено, что в комплексах олова (IV) реализуется молярное соотношение $\text{Sn}:\text{HL}=1:1$ с тридентатной координацией кетонной формы лиганда — $[\text{SnCl}_3(\text{HL})] \cdot n\text{Solv}$ ($n=0, 1, 2$) через атом азота азометиновой и атомы кислорода карбонильной и оксигрупп альдегидного фрагмента [3].

Целью данного исследования было проследить влияние замены альдегидного фрагмента в молекулах H_2L на состав, строение и свойства про-

дуктов их взаимодействия со SnCl_4 в ацетонитриле. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны бензоил(2-гидрокси-бензоил-)гидразоны бензойного (HBb, 2-ОН-HBb) и *p*-N,N-диметиламинобензойного(HBdb, 2-ОН-HBdb) альдегидов. Их синтезировали реакцией конденсации гидразидов бензойной и 2-гидроксибензойной кислот и соответствующих альдегидов в метаноле кислотным катализом по общей методике [4]. Выход: 76, 86, 78, 80 % для HBb, 2-ОН-HBb, HBdb, 2-ОН-HBdb соответственно. Чистоту полученных гидразонов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в элюенте хлороформ : метанол = 20 : 1. Идентификацию проводили по $t_{\text{пл}}$ (210, 256°C для HBb, 2-ОН-HBb и 181, 275°C для HBdb, 2-ОН-HBdb соответственно).

Синтез продуктов взаимодействия SnCl_4 (1-4) с гидразонами HBb(1), 2-ОН-HBb(2), HBdb(3), 2-ОН-HBdb (4) осуществляли следующим образом: к насыщенным при $t_{\text{кип}}$ ацетонитрильным растворам 0,001 моль лигандов (HBb, HBdb) в 10мл ацетонитрила и взвесям, содержащим 0,001 моль 2-ОН-HBb и 2-ОН-HBdb в 15 и 20мл растворителя соответственно, прибавляли при непрерывном перемешивании SnCl_4 в количестве 0,001моль (0,12мл) для получения продуктов (1), (3), (4) и 0,002 моль (0,24мл) для получения продукта (2). Растворы (1), (2) и (3) выдерживали при $t = 50^\circ\text{C}$ до начала кристаллизации, а для выделения (4) из соответствующего раствора отгоняли растворитель до объёма 10мл. Затем все реакционные смеси оставляли для изотермического испарения при $t_{\text{комн}}$ для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали эфиром и сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Все соединения (1-4) были проанализированы на содержание олова и хлора. Оказалось, что (1) представляет собой исходный гидразон HBb (выход 89%). Результаты элементного анализа и молярной электропроводности (λ) соединений (2–4) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные элементного анализа и значения молярной электропроводности (2-4)

№	Брутто-формула	<i>Найдено</i> <i>вычислено</i>		λ (нитробензола), $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Выход, %
		% Cl	% Sn		
2	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_4$ $\cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$	$\frac{24,98}{25,24}$	$\frac{21,31}{21,11}$	6,0	67
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OSnCl}_4$	$\frac{26,73}{26,89}$	$\frac{22,67}{22,49}$	5,8	81,4
4	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{SnCl}_4$	$\frac{25,94}{26,10}$	$\frac{21,50}{21,83}$	5,6	76,3

В работе использованы SnCl_4 “осч” ($\rho=2,03$ г/мл), гидразиды бензойной и 2-гидроксибензойной кислот квалификации “ч”, бензойный и *p*-N,N-диметиламинобензойный альдегиды квалификации “ч”. Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [5].

Полученные соединения анализировали на хлор — меркурометрически [6] и олово — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima-2100 DV» фирмы «Perkin-Elmer».

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

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дерииватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 50 мг, держатель образца — платиновый тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия.

Удельную электропроводность 10^{-3} М растворов соединений 2–4 измеряли в нитробензоле с помощью цифрового измерителя С.Л.Р.Е. 7–8, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [7]. Электронные спектры растворов гидразонов и комплексов (2–4) в ДМФА снимали на спектрофотометре Specord UV-VIS.

Обсуждение результатов

На основании данных элементного анализа и $t_{\text{пл}}$ было установлено, что комплексообразование со SnCl_4 наблюдается только в случае гидразонов 2-ОН-НВb, НВdb и 2-ОН-НВdb (табл.1). В соответствующих комплексах (2-4) реализуется одинаковое молярное соотношение $\text{Sn} : \text{лиганд} : \text{Cl} = 1 : 1 : 4$. По результатам измерения электропроводности в нитробензоле ($\text{DN}_{\text{SnCl}_5} = 4,4$) (табл. 1) они являются неэлектролитами состава $[\text{SnCl}_4(2\text{-ОН-НВb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Вdb-Н})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-ОН-Вdb-Н})]$ (4). Комплексы хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО и ацетонитриле, средне — в метаноле и нитробензоле ($\text{C}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и нерастворимы в диэтиловом эфире и хлороформе.

Способ координации гидразонов в комплексах 2–4 доказывали сравнением ИК спектров гидразонов и соответствующих комплексов с использованием литературных данных [8–10].

При сравнении ИК спектров 2-ОН-НВb и (2) были отмечены следующие изменения: полосы поглощения $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{CH=N})$ и $\delta(\text{NH})$ несколько смещаются в низкочастотную область. При этом валентные колебания ОН-группы гидразидного фрагмента сохраняются и появляются новые полосы — $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ и $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{O})$. Таким образом, исходя из типа ионного распада и состава комплекса, лиганд в нём координируется в кетонной форме и связывается с оловом через атомы азота азометиновой и кислорода карбонильной групп (табл. 2):

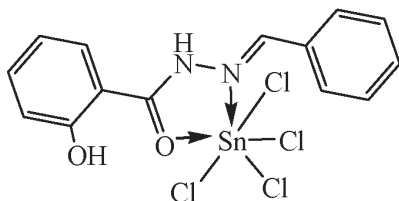
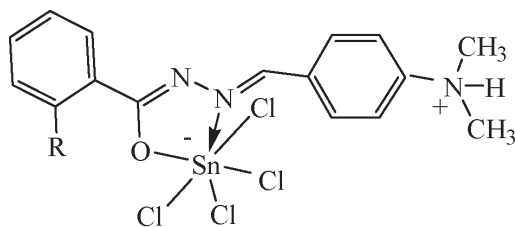


Таблица 2

Данные ИК- спектров гидразонов и комплексов олова (IV)

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
2-OH-HBb	3400-3360ш	3180	3049	1636 оч.с	1618 оч.с	1602 1489	1560 1542	—	—
$[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2)	3588сл.	3152ср.	3073 3041 2933	1620	1607	1600с 1490с	1549с 1528с	385сл.	462сл.
HBdb	—	3268	3058	1672 оч.с.	1622ср.	1605с 1580 1488	1538	—	—
$[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (3)	—	—	3039	—	1621с.	1606 1586 1498с 1488с	—	387	458
2-OH-HBdb	3380	3175	3027	1644 оч.с.	1625ср.	1605 1576 1470	1550	—	—
$[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (4)	3560	—	3097с. 3068с. 3034с.	—	1620	1608с 1586 1508с 1489с	—	387	457

Сравнительный анализ ИК спектров 2 и 3, 4 в области колебаний потенциальных донорных центров показал, что, несмотря на одинаковое молярное соотношение $\text{Sn} : \text{лиганд} : \text{Cl} = 1 : 1 : 4$ в этих комплексах, они резко отличаются. Так в спектрах (3, 4) в отличие от (2) отсутствуют частоты $\nu(\text{NH})$ и $\delta(\text{NH})$, а в области $1605\text{--}1672\text{см}^{-1}$ наблюдаются не три полосы $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{CH=N})$ и $\delta(\text{CH})$, а только две последние. Это можно объяснить тем, что в комплексе (2) реализуется амидная форма лиганда, а в 3, 4 — имидная, что находит подтверждение в появлении в их ИК-спектрах новой полосы $\nu(\text{Sn-O})$. Замыкание пятичленного металлоцикла, учитывая энергетическую выгодность хелатообразования, происходит с участием азометинового атома азота, на что указывает появление $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$. С учётом вышеизложенного и появлением в спектрах (3, 4) новых интенсивных полос «третичной аммонийной группы» в области $2330\text{—}2340\text{см}^{-1}$ [8], можно предположить, что происходит протонирование высокоосновного атома азота ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$). При этом возникновение на нём положительного заряда компенсируется отрицательным, сосредоточенным на координационном узле SnCl_4ON . Следовательно, комплексам (3, 4) соответствует следующая схема строения:



$\text{R} = \text{H}(3), \text{OH}(4);$

Различная форма гидразонов в комплексах (2-4) была подтверждена данными электронных спектров, при исследовании которых прослеживается следующая закономерность: максимумы всех полос поглощения комплексов (λ_{max}) смещены в длинноволновую область, в том числе и обусловленных внутрилигандным переносом заряда с $\pi \rightarrow \pi^*$ CH=N связи в области $300\text{--}400\text{нм}$ [11], (табл. 3). Следует отметить, что в случае комплексов (3, 4) с координацией лигандов в имидной форме смещение достигает $60\text{--}65\text{ нм}$, по сравнению с (2) (амидная форма), где оно составляет 42 нм . Вероятно, за счёт удлинения сопряжённой системы связей гидразогруппы ($-\text{CH=N-N=CH-}$) в спектрах (3,4) происходит сдвиг максимумов полос поглощения в более длинноволновую область (табл. 3).

Таблица 3.

Полосы поглощения в электронных спектрах гидразонов и (2–4).

Соединение	$\lambda_{\max}$, ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$)		
2-ОН-HBb	290 (18,4)	300 (19,0)	330 (15,6)
[SnCl ₄ (2-ОН-HBb)]·1,5CH ₃ CN (2)	320 (17,4)	330 (17,0)	372 (15,0)
HBdb	291 (22,0)	303 (21,6)	331 (19,8)
[SnCl ₄ (Bdb-H)] (3)	320 (19,0)	343 (18,6)	396 (16,2)
2-ОН-HBdb	295 (18,0)	305 (19,0)	335 (16,5)
[SnCl ₄ (2-ОН-Bdb-H)] (4)	325 (17,0)	348 (17,5)	392 (15,5)

Анализ термогравиграмм 2–4 показал, что характер термолитического разложения имеет как общие черты, так и отличия. Так, термолитическое разложение (2) начинается двумя эндотермическими эффектами десольватации 1,5 моль CH₃CN при температурах 100 и 150°C, что было доказано расчётами по ТГ (табл. 4) и результатами изотермического закалывания образца при $t = 160^\circ\text{C}$ ($\Delta m_{\text{закалки}} = 10,9\%$) с последующим его анализом (найденно / вычислено для [SnCl₄(2-ОН-HBb)]: Sn = 23,75 / 23,70 %, Cl = 28,56 / 28,36 %). Затем в интервале температур 230–310°C следует два эффекта с убылью массы по ТГ, соответствующей удалению 4 моль хлороводорода.

Таблица 4.

Результаты исследования термической устойчивости комплексов (2–4)

Соединение	Температурный интервал ΔT ($t_{\max}$, °C)↑↓	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}$, %
[SnCl ₄ (2-ОН-HBb)]·1,5CH ₃ CN (2)	70–210(100↓,150↓)	8	–1,5CH ₃ CN = 11,0 –4HCl = 26,2
	230–310(260↓,280↓)	28	
	310–460(340↓)	10	
	460–700(560↑)	36	
[SnCl ₄ (Bdb-H)] (3)	290–310(300↓)	13	–4HCl = 27,6
	310–380(375↑)	16	
	380–560(↓)	10	
	560–760(630↑)	38	
[SnCl ₄ (2-ОН-Bdb-H)] (4)	270–320(310↓)	12	–4HCl = 26,8
	320–400(350↓,380↓)	16	
	400–490(460↓)	8	
	490–760(530↑,620↑)	44	

В отличие от 2, комплексы 3, 4 термически устойчивы вплоть до температуры 270–290°C (табл. 4). Затем происходит удаление 4 моль HCl в два этапа, между которыми отсутствует термически стабильный участок. Дальнейшие эффекты с убылью массы на термогравиграммах связаны с их окислительной термодеструкцией, которая заканчивается, по всей вероятности, образованием SnO_2 .

Выводы

В результате проведенного исследования было установлено, что введение заместителей в гидразидный и альдегидный фрагменты молекулы бензоил-гидразона бензальдегида (HBb) существенно сказывается на способности к комплексообразованию по отношению к SnCl_4 :

- в отличие от HBb с 2-ОН-HBb, HBdb, 2-ОН-HBdb образуются комплексы эквимольного состава (2-4);
- в комплексах (2-4) реализуется одинаковый октаэдрический координационный узел SnCl_4ON , но с различной формой лиганда: с 2-ОН-HBb—амидная (2), а с HBdb, 2-ОН-HBdb—имидная (3, 4);
- в комплексах 3, 4 происходит протонирование атома азота группы $(-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2)$, заряд которой компенсируется отрицательным, сосредоточенным на координационном узле олова, подобно установленному ранее для комплексов Sn(IV) с пиридинойгидразонами 2-гидроксиарилальдегидов [12].

Литература

1. Dutta R. L., Hossain Md., Munkir. Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhydrazones and related ligands // J. of Scientific and Ind. Research. — 1985. — Vol. 44. — P. 635–674.
2. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. — М.: Наука, 1974. — 416 с.
3. Шматкова Н. В., Яловский Г. В., Сейфуллина И. И., Самбурский С. Э. Синтез, термическая устойчивость и строение комплексов олова (IV) с бензоил-(салицилоил)гидразонами ароматических альдегидов // Вісник ОНУ. — Т. 13, № 12. С. 65–72.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
5. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
6. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
7. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — № 7. — P. 81–122.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Накамото К. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.
11. Орисик С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б. Координаційні сполуки родію (III) з салициліденгидразонами карбонових кислот // Укр. хим. журнал. — 2001. — Т. 6 7, № 1. — С. 3–7.
12. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиной)гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. — Т. 13, № 2. С. 5–26.

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, В. Г. Согомонян¹,
С. Э. Самбурский²

¹ Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса

² Одеська служба по експертному забезпеченню митних органів,
вул. Гайдара, 21а, м. Одеса

ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ SnCl_4 З R-БЕНЗОЇЛГІДРАЗОНАМИ БЕНЗ- (P-N,N -ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗ)АЛЬДЕГІДІВ В АЦЕТОНІТРИЛІ

Резюме

Вивчена взаємодія SnCl_4 з бензоїл-(саліцилоїл)гідразонами бензойного (HBb, 2-ОН-HBb) та *пара*-диметиламінобензойного (HBdb, 2-ОН-HBdb) альдегідів в ацетонітрилі. Показано, що з HBb виділяється початковий гідразон (1), а з іншими гідразонами виділені комплекси $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (4), склад та будова яких встановлено методами елементного аналізу, вимірюванням електропровідності (нітробензол), а також термогравіметрії, електронної та ІЧ спектроскопії. Показано, що в (2-4) реалізується бідентатна $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{O})}, \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ -координація ліганда зі стабілізацією як кетонної ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, (2)), так і енольної ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, (3, 4)) форм. Негативний заряд, який локалізується на координаційному вузлі олова в (3,4), стабілізується за рахунок протонування третичного атома азоту альдегідного фрагмента гідразона.

Ключові слова: кислота Льюїса (SnCl_4), станум (IV), гідразони, координаційні сполуки.

N. V. Shmatkova¹, I. I. Seifullina¹, V. G. Sogomonyan¹, Samburskii S. E.²

¹ Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

² Central Customs Directorate of laboratory research and expert works,
Gaydara St., 21a, Odessa

PRODUCTS OF INTERACTION OF SnCl_4 WITH R-BENZOYLHYDRAZONES OF BENZ — (PARA-N, N-DIMETILAMINO BENZ) ALDEHYDES IN ACETONITRILE

Summary

The interaction of SnCl_4 with benzoyl-(salicyloyl) hydrazones of benz-(HBb, 2-OH-HBb) and *p*-dimetilaminobenz- (HBdb, 2-OH-HBdb) aldehydes in acetonitrile have been studied. It has been shown, that with HBb the initial hydrazone(1) and with other hydrazones have been isolated complexes $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[\text{SnCl}_4(\text{Bdb-H})]$ (3), $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb-H})]$ (4), the composition and structure of which is determined by methods of elemental analysis, conductivity measurements (in nitrobenzene), as well as methods of thermogravimetry, electronic and IR spectroscopy. It has been shown, that in (2-4) is implemented bidentate $\text{O}_{(\text{C}=\text{O}/\text{CO})}, \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ coordination of ligand with the stabilization of both the ketone ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, 2), and enolic ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, 3, 4) forms. In 3, 4 the negative charge is located on the coordination site of tin is compensated due to protonation of the tertiary nitrogen atom of aldehyde fragment.

Key words: Lewis acid (SnCl_4), tin (IV), hydrazones, coordination compounds.

УДК 542.924:541.127:546.26

**Т. Л. Ракитская¹, Л. А. Раскола¹, Т. А. Киосе¹, А. Н. Захария²,
В. В. Китайская¹**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,

¹ кафедра неорганической химии и химической экологии;² кафедра аналитической химии

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ 3D-МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМ И КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Изучена адсорбция меди(II), кобальта(II) и марганца(II) из хлоридных и нитратных растворов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом. Изотермы адсорбции описаны уравнением Ленгмюра. Определена область концентраций MeX_2 ($Me^{2+} = Cu, Co, Mn$; $X = Cl^-, NO_3^-$), монослойного заполнения ионами Me^{2+} поверхности природного и кислотно-модифицированного клиноптилолита. Установлено, что в области формирования монослоя адсорбция ионов металлов из растворов MeX_2 протекает по ионообменному механизму.

Ключевые слова: озон, адсорбция, клиноптилолит

Адсорбция многих ионов переходных металлов природными цеолитами (клиноптилолит, морденит) достаточно хорошо изучена, поскольку эти цеолиты перспективны при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов [1–6].

Судя по данным [3–6], степень извлечения меди(II) из водных растворов существенно зависит от природы цеолита (клиноптилолит, морденит), способа его предварительной подготовки (прокаливание, кислотное модифицирование, фракционирование), а также анионного состава и pH раствора, из которого производят сорбцию ионов меди (II). Оптимизацию по этим параметрам осуществляют в основном в случае концентрирования и необходимости максимального извлечения меди(II). В ряде случаев адсорбцию меди(II), например, клиноптилолитом, исследуют при изменяющихся условиях в частности, ионной силе и pH раствора [4, 5]. По данным [3] величина сорбции меди(II) клиноптилолитом не зависит от pH раствора в диапазоне 4,5–5,5 и незначительно возрастает в области pH 6,3–6,6. По данным [5] адсорбция клиноптилолитом ионов Me^{2+} уменьшается в ряду $Co^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$, что коррелирует с увеличением радиусов аквакатионов $r_{Co^{2+}}(0,545 \text{ \AA}) < r_{Cu^{2+}}(0,73 \text{ \AA}) < r_{Mn^{2+}}(0,83 \text{ \AA})$. По другим данным [7] медь(II) лучше адсорбируется клиноптилолитом, чем кобальт(II) и приведен такой ряд селективной адсорбции ионов: $Pb^{2+} > NH_4^+ > Cu^{2+} \approx Cd^{2+} > Zn^{2+} \approx Co^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$.

Природные клиноптилолиты различного происхождения отличаются своими физико-химическими свойствами, поэтому, несмотря на обилие научной информации, исследование новых образцов является актуальным тем

более, что отсутствуют данные о сорбции Co(II) , Mn(II) и Cu(II) кислотномодифицированными образцами клиноптилолита.

Материалы и методы исследования

Модифицирование клиноптилолита. Кислотнотермальное модифицирование природного клиноптилолита (П-Кл) осуществляли по следующей методике: 50 г исходного цеолита фракции 0,5–1,0 мм помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл 3М азотной кислоты и кипятили в течение 1 часа — Н-Кл(1). После кипячения образцы отмывали до отрицательной реакции на NO_3^- -ионы, затем сушили в воздушной среде при 110°C до постоянной массы.

Адсорбция ионов металлов. Навеску природного или кислотномодифицированного клиноптилолита ($\bar{d}_n = 0,75$ мм) массой 1 г помещали в стеклянный сосуд со 100 мл раствора соответствующей соли Co(II) , Cu(II) , Mn(II) заданной концентрации. Сорбцию ионов металлов осуществляли при 25°C в режиме интенсивного встряхивания в течение 4 часов. Величину адсорбции ионов металлов находили по разности концентраций в растворе до и после сорбции, с учетом их определения в промывных водах и относили к массе адсорбента. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли атомно-адсорбционным спектрофотометрическим методом на приборе «Сатурн» (пределы измерения, мкг/мл: $\text{Co} = 0,1\text{--}5,0$; $\text{Cu} = 0,25\text{--}10$; $\text{Mn} = 0,2\text{--}4,0$).

Результаты и их обсуждение

Нами изучена сорбция меди(II) и кобальта(II) из хлоридных и нитратных растворов, марганца(II) из хлоридного раствора природными (рис. 1а) и кислотномодифицированными (рис 1б) образцами клиноптилолита. Из представленных данных можно сделать такие выводы. Изотермы сорбции ионов Co(II) , Mn(II) и Cu(II) характеризуются подобием, независимо от природы клиноптилолита (П-Кл, Н-Кл(1)), катиона и аниона соли. Кислотное модифицирование клиноптилолита приводит к снижению адсорбции Co(II) , Mn(II) и Cu(II) , что обусловлено уменьшением центров адсорбции, в основном алюминия, в результате кислотнотермального модифицирования. Адсорбция Co(II) и Cu(II) из нитратных растворов соответствующих солей выше, чем из хлоридных растворов, что свидетельствует о конкурентной адсорбции — хлорид-ионы подавляют адсорбцию Co(II) и Cu(II) .

Установлено (рис. 2), что по мере адсорбции Co(II) , Mn(II) и Cu(II) равновесное значение pH раствора понижается и особенно интенсивно в области равновесных концентраций (C_p) от $5 \cdot 10^{-5}$ до $50 \cdot 10^{-5}$ моль/л; далее pH раствора практически не изменяется. Видно, что наиболее низкие значения pH наблюдаются при адсорбции Cu(II) из нитратных растворов как П-Кл (рис. 2а), так и Н-Кл(1) (рис. 2б). Полученные данные могут свидетельствовать о том, что в области низких значений C_p адсорбция ионов металлов осуществляется по ионообменному механизму.

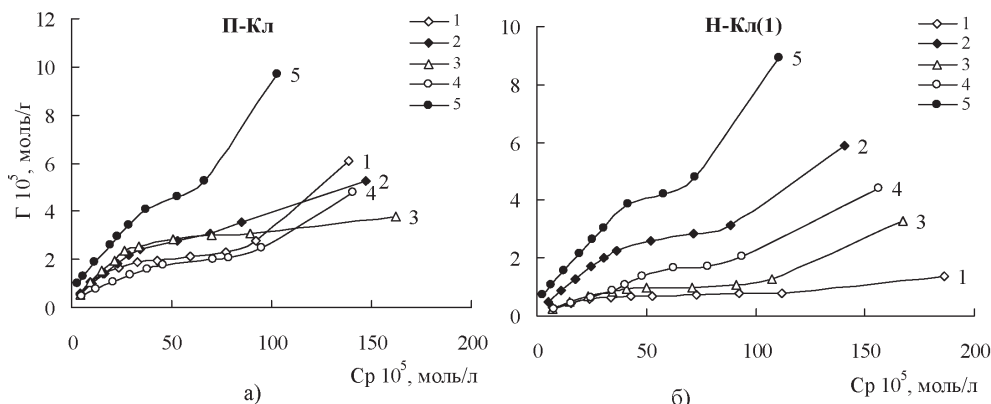


Рис. 1. Изотермы адсорбции Cu(II), Co(II) и Mn(II) природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом из водных растворов соответствующих солей: 1 — CoCl_2 ; 2 — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 3 — MnCl_2 ; 4 — CuCl_2 ; 5 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

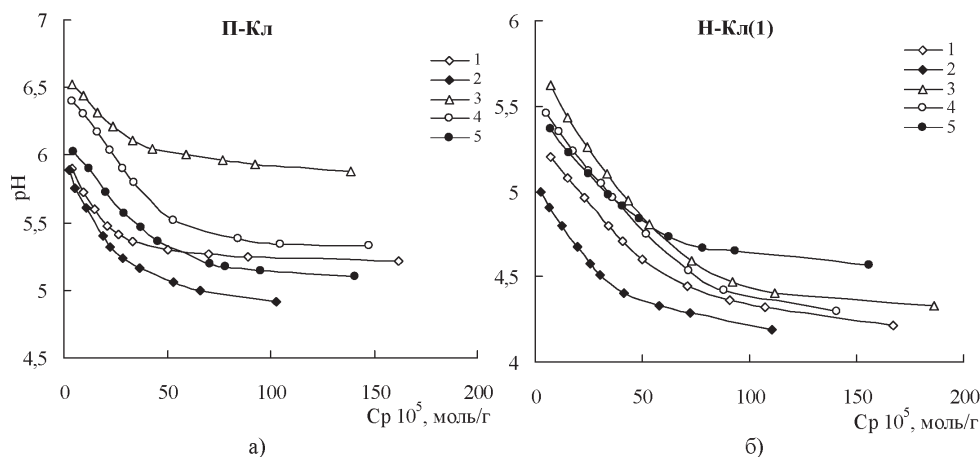


Рис. 2. Изменение равновесного значения pH от C_p для растворов соответствующих солей металлов после их адсорбции природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом: 1 — CoCl_2 ; 2 — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 3 — MnCl_2 ; 4 — CuCl_2 ; 5 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Для математического описания сорбции ионов Co(II), Mn(II) и Cu(II), протекающей при изменяющихся ионной силе и pH раствора, как и во многих работах [4, 5, 8, 9], используется линейное уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{\Gamma_{\text{Me}^{2+}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C_p, \quad (1)$$

где C_p — равновесная концентрация Me^{2+} , моль/л; $\Gamma_{\text{Me}^{2+}}$ — величина удельной адсорбции при равновесной концентрации, моль/г; Γ_{∞} — предельная величина удельной адсорбции, соответствующая монослойному заполне-

нию адсорбента, моль/г; K — константа, определяющая адсорбируемость Me^{2+} (сродство адсорбата к адсорбенту), л/моль.

Судя по данным рис.3 линейная зависимость реализуется в области равновесных концентраций Me^{2+} от $5 \cdot 10^{-5}$ до $40 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

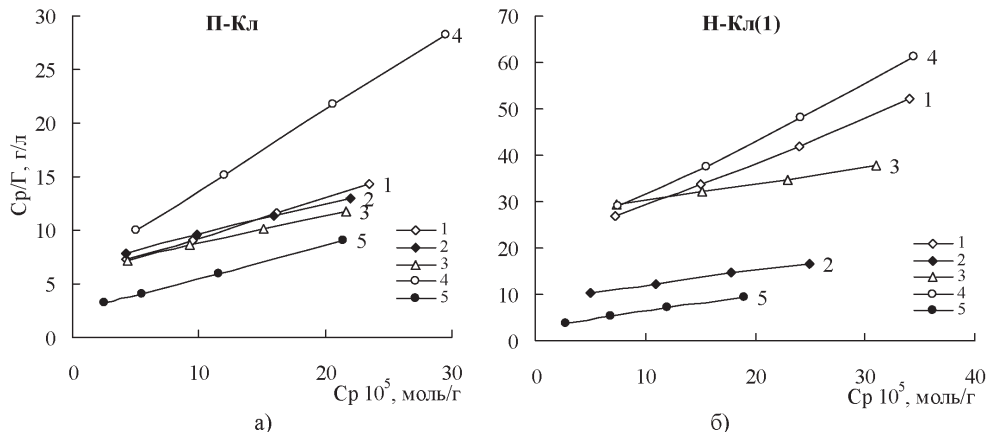


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции ионов $Co(II)$, $Mn(II)$ и $Cu(II)$ природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клинфтилолитом из водных растворов соответствующих солей в координатах приведенного уравнения Ленгмюра: 1- $CoCl_2$; 2 — $Co(NO_3)_2$; 3 — $MnCl_2$; 4 — $CuCl_2$; 5 — $Cu(NO_3)_2$

Параметры уравнения Ленгмюра и статистическое совпадение сорбционных данных с этим уравнением (коэффициент корреляции R^2) представлены в таблице.

Таблица

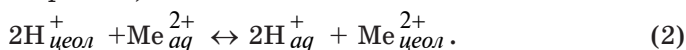
Характеристические параметры (Γ_∞ , K) и коэффициент корреляции (R^2) экспериментальных данных, соответствующих уравнению Ленгмюра

Система	Константы уравнения Ленгмюра		R^2
	$\Gamma_\infty \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-3}$, л/моль	
$Cu(NO_3)_2$ /П-Кл	3,20	6,49	0.99
$CuCl_2$ /П-Кл	2,12	7,79	0.99
$Co(NO_3)_2$ /П-Кл	3,87	6,62	0.99
$CoCl_2$ /П-Кл	3,30	6,50	0.99
$MnCl_2$ /П-Кл	1,60	8,47	0.99
$Cu(NO_3)_2$ /Н-Кл(1)	2,55	3,96	0.99
$CuCl_2$ /Н-Кл(1)	1,60	3,21	0.99
$Co(NO_3)_2$ /Н-Кл(1)	3,10	3,57	0.99
$CoCl_2$ /Н-Кл(1)	1,98	5,49	0.99
$MnCl_2$ /Н-Кл(1)	0,33	5,43	0.99

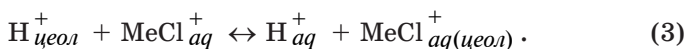
Видно, что уравнение Ленгмюра хорошо описывает данные по сорбции Me^{2+} , при этом все значения R^2 близки к единице. Согласно значению параметра Γ_∞ , сорбция Co(II) и Cu(II) природным и кислотнo-мoдифицирoванными образцами клинoптилолита из нитратных растворов выше, чем из хлоридных растворов. Это объясняется тем, что, в отличие от нитрат-иона, хлорид-ион хорошо адсорбируется клинoптилолитом и подавляет адсорбцию кобальта(II) и меди(II). Аналогичный результат получен при исследовании сорбции меди(II) природным клинoптилолитом (Северная Греция) из нитратных и хлоридных растворов [4].

Для П-Кл и Н-Кл(1), независимо от природы аниона Cl^- , NO_3^- , наблюдается одинаковая последовательность изменения величины параметра Γ_∞ , а именно $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, что согласуется с рядом, полученным авторами [5]. При анализе значений константы K установлено, что сродство ионов металлов к адсорбенту, определяется и формой клинoптилолита (П-Кл, Н-Кл(1)), и природой аниона. Так в присутствии хлорид-ионов сродство ионов металлов к природному клинoптилолиту заметно уменьшается в ряду $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, а в случае Н-Кл(1) эта последовательность нарушается и выглядит так $\text{Co}^{2+} \approx \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. В целом кислотнo-мoдифицирoванный клинoптилолит обладает меньшим сродством к ионам меди(II), кобальта(II) и марганца(II), чем природный.

На основании полученных данных, а также общетеоретических положений по адсорбции ионов металлов цеолитами [1, 2] можно заключить, что в области формирования монослоя адсорбция Me^{2+} из растворов $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ и MeCl_2 протекает по ионообменному механизму, о чем свидетельствует понижение равновесного значения pH, обусловленное обменом ионов водорода твердой фазы цеолита ($\text{H}_{\text{цеол}}^+$) на ионы $\text{Me}_{\text{aq}}^{2+}$ из раствора (без учета природы обмениваемого протона):



В случае системы $\text{MeCl}_2/\text{Кл}$ нельзя не учитывать адсорбцию хлорид-ионов и наличие в растворе, хотя и в малой доле, комплексной формы $\text{MeCl}_{\text{aq}}^+$, а следовательно, протекания наряду с реакцией (2) и такого обмена



По завершении формирования монослоя равновесное значение pH для каждой адсорбционной системы остается постоянным, что указывает на физический характер дальнейшей адсорбции кобальта(II), марганца(II) и меди(II).

Таким образом, определена область равновесных концентраций MeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-), которой происходит монослойное заполнение ионами Me^{2+} поверхности природного и кислотнo-мoдифицирoванного клинoптилолита, что позволит определить вклад химически и физически адсорбированных солей MeX_2 в активность катализаторов $\text{MeX}_2/\text{П-Кл}$ или $\text{MeX}_2/\text{Н-Кл(1)}$, например, в реакции разложения озона.

Література

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976 — 778 с.
2. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
3. Adsorption of copper on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, I. O. Lebedynets, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Vasylechko, V. P. Zakordonskiy // Adsorption Sci. Technol. — 1996. — V. 14. — N 5. — P. 267–277.
4. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite/ Doula M. K., Ioannou A. // Micropor. Mezopor. Mater. — 2003. — V. 58. — Iss. 2. — P. 115–130.
5. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / Erdem E., Karapinar N., Donat R. // J. Colloid Interface Sci. — 2004. — V. 280. — N 2. — P. 309–314.
6. Investigations of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts of copper and cadmium / V. O. Vasylechko, I. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // Chem. Anal. — 1999. — T. 44. — N 5. — S. 1013–1024.
7. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research / Armbruster T. // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2001. — Vol. 135. — P. 13–27.
8. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Ионнообменные равновесия на палыгорските // Укр. хим. журн. — 1976. — Т. 42, № 9. — С. 939–943.
9. Овчаренко Ф. Д., Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И. Ионнообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов // Укр. хим. журн. — 1975. — Т. 41, № 1. — С. 5–10.

Т. Л. Ракитська¹, Л. А. Раскола¹, Т. О. Кюсе¹, О. М. Захарія²,
В. В. Китайська¹

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

¹кафедра неорганічної хімії та хімічної екології;

²кафедра аналітичної хімії

вул. Дворянська, 2, Одеса, 64026, Україна

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЗД-МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ТА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИМ КЛІНОПТИЛОЛІТОМ

Резюме

Вивчено адсорбцію купруму(II), кобальту(II) і мангану(II) з хлоридних та нітратних розчинів природним і кислотно-модифікованим кліноптилолітом. Ізотерми адсорбції описані рівнянням Ленгмюра. Визначено область концентрацій MeX_2 ($\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) моношарового заповнення іонами Me^{2+} поверхні природного і кислотно-модифікованого кліноптилоліту. Встановлено, що в області формування моношару адсорбція іонів металів з розчинів MeX_2 перебігає по іонообмінному механізму.

Ключові слова: озон, кліноптилоліт, адсорбція.

**T. L. Rakitskaya¹, L. A. Raskola¹, T. A. Kiose¹, A. N. Zakharia²,
V. V. Kitaiskaya¹**

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya St., 2, 65082, Odessa,
Ukraine

¹Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology;

²Department of Analytical Chemistry

ADSORPTION OF 3d METAL IONS BY NATURAL AND ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE

Summary

The adsorption of copper(II), cobalt(II), and manganese(II) from their chloride and nitrate solutions by natural and acid-modified clinoptilolite samples has been studied. The adsorption isotherms have been described by Langmuir equation. The range of MeX_2 concentrations ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , and Mn^{2+} ; $\text{X} = \text{Cl}^-$ and NO_3^-) corresponding to the monolayer covering of the natural and acid-modified clinoptilolite surface by Me^2 ions have been determined. The adsorption of the metal ions from MeX_2 solutions in the range of monolayer formation has been found to occur according to the ion-exchange mechanism.

Key words: ozone, clinoptilolite, adsorption.

УДК 541.138

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

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

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСО-ПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Fe(III), Co(II) В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрокаталитические свойства 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]-порфирина и его комплексов с Fe (III), Co (II) в составе воздушных газодиффузионных электродов. Выявлено влияние разных режимов электрохимических исследований на I - E -кривые в интервале потенциалов $-0,4 \div 0,7$ В (о.р.э.).

Ключевые слова: воздушные электроды, комплексы оксо-порфирина, электрокаталитические свойства.

Одной из важных задач в электрокатализе является изучение электрокаталитических свойств комплексов порфиринов, которые используются с целью активации процесса катодного восстановления кислорода в химических источниках тока [1, 2].

На примере кислородной реакции, которая протекает на воздушных или кислородных катодах химических источников тока, проведено электрохимическое исследование порфирина и его комплексов с переходными металлами в составе положительных электродов для определения наиболее эффективных катализаторов, кинетики и механизма электрохимических процессов. Объектами исследований были следующие соединения: 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфирин (СОТФП), его металлокомплексы — 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфинатожеležезо (III) хлорид (СОТФПFeCl) и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфинатокобальт (II) (СОТФПСо). Комплексные соединения СОТФПFeCl и СОТФПСо синтезировали взаимодействием порфирина с тетрагидратом ацетата кобальта (II) или хлоридом железа (III) в растворе диметилформамида при кипячении [3].

Для исследований были изготовлены воздушные газодиффузионные электроды прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором. Активный слой электродов содержал до 2 мг/см² порфирина или его комплексов. В качестве связующего использовали фторопласт Ф-4ДВ (15%, мас.). Термическую обработку электродов проводили в атмосфере азота при 350 °С (температура спекания фторопласта) в течение 55 минут.

Электрохимические исследования воздушных электродов на основе данных соединений проводили методом циклической вольтамперометрии на потенциостате ПИ-50-1.1 в 7 М растворе КОН при температуре 30 °С, в полуэлементе с никелевым противоэлектродом. Значения потенциалов приведены относительно окисно-ртутного электрода сравнения. Методика испытаний включала предварительное смачивание активного слоя электрода щелочно-спиртовым раствором перед установлением в ячейку и последовательное измерение циклических I - E кривых: в интервале $-0,4 \div 0,7$ В до постоянного хода кривых; при изменении скорости сканирования, времени предокисления и предвосстановления при 0,7 и $-0,2$ В, катодной и анодной поляризации, температуры эксперимента. Электрохимическую активность электродов для процессов электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по I - E кривым при потенциалах $-0,4$ и $0,7$ В, соответственно. Ресурсные возможности воздушных электродов в циклах изучали в гальваностатическом режиме. Условия циклирования, которые определяли по электрохимической активности электродов при $-0,4$ и $0,7$ В, были следующие: плотность тока при разряде составляла 100 мА/см^2 ; заряд осуществляли в импульсном режиме средней плотностью тока 20 мА/см^2 . При этом при разряде на электроде протекает реакция электровосстановления кислорода с образованием пероксид- или гидроксил-иона, а при заряде — электроокисление кислорода с выделением O_2 .

Анализ электрохимических исследований кислородных электродов показал, что данные образцы катализатора имеют приблизительно одинаковую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, которая составила $102 \pm 4 \text{ мА/см}^2$. Для реакции электроокисления кислорода электрохимическая активность исследованных образцов катализатора уменьшается в ряду $\text{СОТФПFeCl} > \text{СОТФPCo} > \text{СОТФP}$ и составляет 32, 27 и 10 мА/см^2 , соответственно. По механизму реакции электровосстановления кислорода исследованные катализаторы можно разделить на две группы: катализаторы на основе СОТФP и СОТФPFeCl, для которых реакция протекает по двухэлектронному механизму; и — СОТФPCo, для которого наблюдается преимущественно четырехэлектронный механизм. Так, для порфирина и его комплекса с Fe (III) наблюдается интенсивный анодный максимум в интервале потенциалов $-0,15 \div 0,3$ В (рис. 1, кривые 1, 2), который отвечает электрокаталитическому окислению пероксид-иона. При этом количество определяемого HO_2^- , которое характеризуется отношением Q^+/Q^- (количество электричества анодного и соответствующего ему катодного максимума), составило 60% как для порфирина, так и его комплекса с Fe (III). Для электрода на основе СОТФPCo на I - E кривой отсутствует максимум электроокисления пероксид-иона. Однако при высоких скоростях сканирования ($50\text{--}100 \text{ мВ/с}$) и низких температурах ($5\text{--}20^\circ\text{C}$) даже для данного катализатора наблюдается незначительный анодный максимум в указанном интервале потенциалов. При этом отношение Q^+/Q^- не превышало 1–7%. По зависимости отношения Q^+/Q^- от скорости сканирования можно сделать вывод о каталитической активности порфирина и его комплексов в реакции окисления пероксид-иона. Так, при скорости

сканирования 100 мВ/с значения Q^+/Q^- для СОТФП и СОТФПFeCl приблизительно одинаковые (~70 %). При снижении скорости сканирования отношение Q^+/Q^- уменьшаются, и в большей степени для комплекса с Fe(III), что указывает на его более высокую активность в данной реакции. Самая высокая активность в реакции каталитического окисления пероксид-иона наблюдается для комплекса СОТФПСо. На это указывает практически нулевое значение отношения Q^+/Q^- при скоростях сканирования 20 мВ/с и ниже, а также отсутствие накопления пероксид-иона в порах электрода при разном времени экспонирования при $E = -0,2$ В. Для порфирина и его комплекса с Fe(III) через определенный промежуток времени достигается своя равновесная концентрация пероксид-иона.

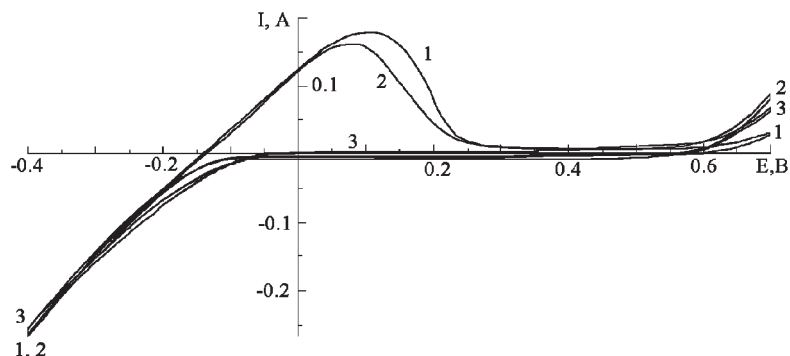


Рис. 1. I - E -кривые для электродов на основе: 1 — СОТФП; 2 — СОТФПFeCl; 3 — СОТФПСо

На рис. 2 показана зависимость электрохимических характеристик электродов в катодной и анодной областях от температуры электролита в интервале 10–70 °С. В катодной области зависимость электрохимической активности от температуры носит линейный характер с углом наклона 1,8–1,9 (мА/см²)/°С. В анодной области линейный характер зависимости наблюдается лишь после 40 °С (угол наклона 1,5–1,7 (мА/см²)/°С).

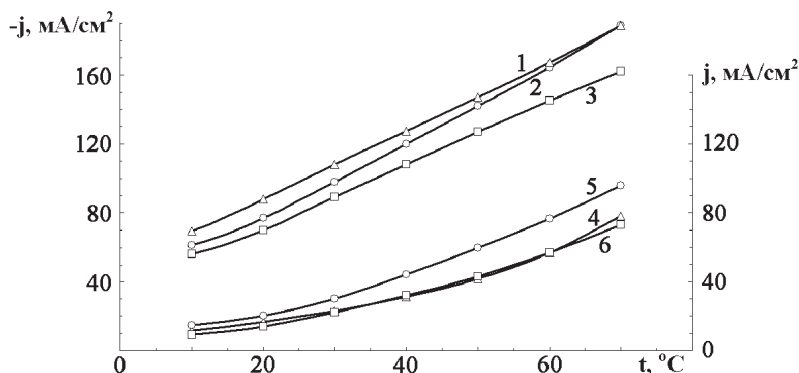


Рис. 2. Зависимость плотности тока при катодной (1, 2, 3) и анодной (4, 5, 6) поляризации от температуры: 1, 4 — СОТФП; 2, 5 — СОТФПFeCl; 3, 6 — СОТФПСо

Циклические испытания электродов в одинаковых условиях (плотность зарядного и разрядного тока, температура) показали их разные ресурсные возможности при одинаковой электрохимической активности. На рис. 3 приведена зависимость разрядного (кривые 1, 2, 3) и зарядного (кривые 4, 5, 6) потенциалов от числа циклов. Наименьшую устойчивость выявлено для электрода на основе СОТФП, для которого наблюдается наиболее высокая катодная (-6 мВ/цикл) и анодная (12 мВ/цикл) поляризация.

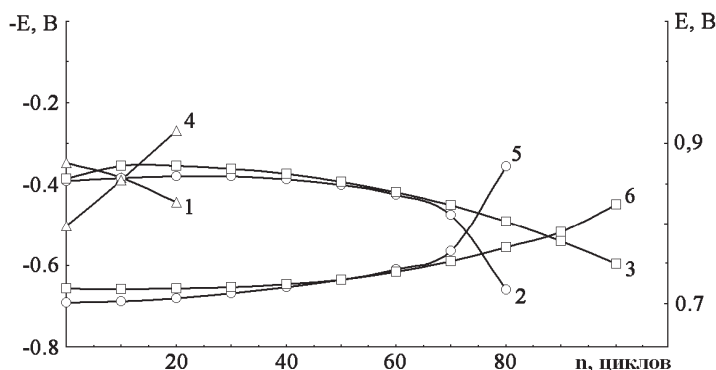


Рис. 3. Зависимость разрядного (1, 2, 3) и зарядного (4, 5, 6) потенциалов от числа циклов: 1, 4-СОТФП; 2, 5-СОТФПFeCl; 3, 6-СОТФPСо

Ухудшение характеристик происходит, очевидно, вследствие разрушения катализатора ионами HO_2^- , которые образуются при катодной поляризации, а также гидрофилизацией электропроводного носителя с последующим затоплением газовых пор. Введение металла в состав лиганда повышает устойчивость электродов к циклической нагрузке в 4–5 раз (рис. 3). При этом на E - n кривых при катодной поляризации появляется незначительный максимум после 45-го цикла, что указывает на постепенную пропитку электролитом каталитически активного слоя. Исследования показали, что чем больше в системе количество определяемого HO_2^- , тем выше скорость поляризации как в катодной, так и в анодной области (рис. 3, 4).

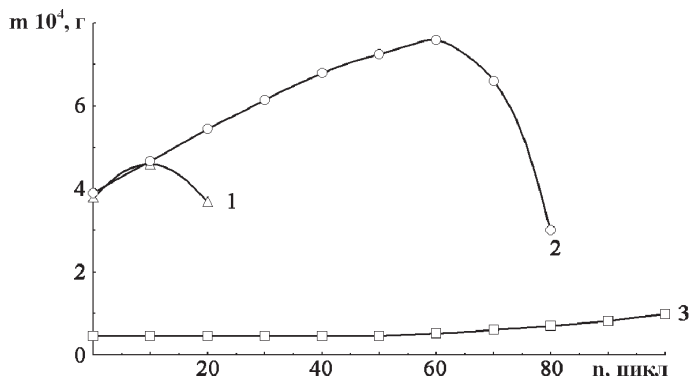


Рис. 4. Влияние числа заряд-разрядных циклов на количество определяемого HO_2^- для электродов на основе: 1-СОТФП; 2-СОТФПFeCl; 3-СОТФPСо

Постоянное возрастание количества определяемого пероксид-иона в порках электрода (рис. 4) приводит к снижению его электрохимической активности в катодной и анодной области. Под влиянием HO_2^- происходит гидрофилизация и последующее затопление пор электрода, и процесс генерации тока смещается к границе раздела каталитически активного и гидрозарпорного слоев. Для катализатора на основе COTFPFeCl этот процесс протекает глубже, до полного разрушения каталитически активного слоя после 60-ти заряд-разрядных циклов.

Таким образом, изучение электрокаталитических свойств данного порфирина и его комплексов с Co(II) и Fe(III) методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе показало их приблизительно одинаковую высокую активность в реакции электровосстановления кислорода независимо от состава. Очевидно, наличие в составе порфирина карбонильной группы с электроакцепторной способностью также способствует протеканию реакции электровосстановления кислорода, как и центральный ион металла. Введение в состав порфирина разных типов металла влияет на механизм реакции электровосстановления кислорода. Установлена зависимость ресурса работы электродов при циклировании от механизма реакции. Наибольшее количество циклов (100) получено для электрода на основе COTFPSo , для которого реакция протекает, в основном, по четырехэлектронному механизму.

Литература

1. Яцимирский К. Б. Комплексы металлов с макроциклами в катализе. // Успехи химии. — 1990. — 59, № 12. — С. 1960–1971.
2. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. — М.: Наука, 1982. — 168 с.
3. Adler A. D., Longo F. R., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — V. 32, № 7. — P. 2443–2445.

О. А. Дзамбек, О. І. Дзамбек, І. А. Блайда, Ю. В. Ішков

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

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСО-ПОРФІРИНУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З Fe(III), Co(II) В РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії в лужному розчині досліджено електрокаталітичні властивості 10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2, 3, 4-с,d]-порфірину та його комплексів з Fe (III), Co (II) у складі повітряних газодифузійних електродів. Виявлено вплив різних режимів електрохімічних досліджень на *I-E*-криві в інтервалі потенціалів $-0,4 \div 0,7$ В (о.р.е.).

Ключові слова: повітряні електроди, комплекси оксо-порфірину, електрокаталітичні властивості.

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

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

ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF OXO-PORPHYRIN AND ITS COMPLEX WITH Fe(III), Co(II) IN REACTION OF REDUCTION OF AN OXYGEN

Summary

Electrocatalytic properties of 10,15,20-triphenyl-1-oxonaphto-[2, 3, 4-c,d]-porphyrin and its complex with Fe (III), Co (II) forming part of air gas-diffusion electrodes in alkaline solution has been studied with cyclic voltammometry. Influence of various factors on the *I-E*-curves at interval of potentials $-0,4 \div 0,7$ V (o.m.e.) has been discovered.

Key words: air electrodes, complexes oxo-porphyrins, electrocatalytic propertys.

УДК 541.135 + 620.187 + 620.1

О. Д. Васильєв¹, В. Ю. Баклан², Ф. В. Макордей²¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України, вул. Крижанівського, 3, Київ 03680, e-mail:vasilev@ipms.kiev.ua²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, e-mail:v_baklan@ukr.net

КЕРАМІЧНІ ПАЛИВНІ КОМІРКИ: УКРАЇНСЬКИЙ ДОСВІД

Дається історичний опис відносно розвитку паливних комірок на Україні. Враховуючи природні переваги України по родовищу цирконію, роботи по керамічним паливним коміркам є актуальними. Приводиться докладна технологія одержання електроліту та аноду і дослідження їх на сучасному рівні. Виготовлена та випробувана серія паливних комірок та їх батарей.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, цирконієвий електроліт, анод, катод.

Вступ

Паливні комірки (ПК) є пристроями, які безпосередньо перетворюють хімічну енергію речовини в електрику і тепло. Вони здатні забезпечити людство електричною і тепловою енергією з найвищою ефективністю і екологічною безпекою. Цирконієво-керамічні паливні комірки (ЦКПК) серед них є найцікавішими через свою невибагливість до палива, оскільки вони з однаковим успіхом споживають як неочищений водень, так і вуглеводні, сірководень, аміак тощо. Притаманна їм порівняно висока робоча температура (500–800 °С) надає можливість забезпечити найвищу ефективність перетворення хімічної енергії в електричну через можливість використання супутнього тепла.

Досягнення початку другої половини минулого століття в Україні, і у значній мірі в світі, пов'язуються з ім'ям видатного вченого О. К. Давтяна, який започаткував роботи зі створення ПК у Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова, де постановою Ради Міністрів УРСР у 1962 році була створена спеціальна (проблемна) науково-дослідна лабораторія (у подальшому Лабораторія), яка фактично була повноцінним самодостатнім інститутом зі створення, виготовлення і дослідження паливних комірок, виробництва та використання водню.

О. К. Давтян відноситься до когорти найперших дослідників і розробників ПК. Йому належить перша у світі монографія з ПК, власне з прямого перетворення хімічної енергії в електричну, в якій він теоретично обґрунтував електрохімічні процеси, які відбуваються в ПК [1]. Він вперше у світі розробив середньо-температурну ПК — базову складову сучасних електрохімічних генераторів струму (ЕХГ).

За порівняно короткий час під керівництвом проф. Давтяна О. К., а у подальшому, з 1969 р., і проф. В. О. Преснова, Лабораторія виконала ряд принципово важливих досліджень каталізаторів електрохімічних процесів, створила різні типи електродів, розробила конструкції ПК, виготовила і впровадила різноманітні ЕХГ для забезпечення нею супутників та кораблів радянської космічної програми та підводних човнів. Була доведена можливість використання в електродних матеріалах вуглецево-графітових та метало-окисних систем замість дорогіших металів. Це дало змогу вже у 1964 р. створити порівняно дешеві генератори потужністю 1 кВт (рис. 1), які могли працювати протягом більше 5 тисяч годин. Вже тоді настав час створення на їхній основі транспортних засобів, та й взагалі, енергетики нового покоління у всіх її проявах.

В Лабораторії були розроблені і досліджені макети комірок і метало-повітряних батарей з цинковими анодами в лужних електролітах і з магнієвими анодами в нейтральних електролітах. За результатами досліджень комірок і батарей проведені техніко-економічні розрахунки батарей для електромобілів — повітряно-цинкової батареї потужністю 12 кВт з питомою енергією 150 Вт·год/кГ і ємністю 60 кВт·год та повітряно-магнієвої батареї потужністю 11 кВт з питомою енергією 150 Вт·год/кГ і ємністю 60 кВт·год. Обидва типи батарей допускали механічну зміну анодів. Розрахунковий пробіг електромобіля становив 30 тисяч км.

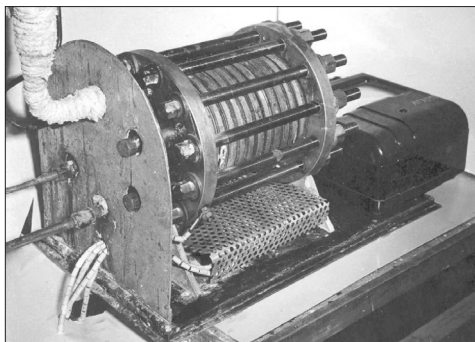


Рис. 1. Однокіловатна воднево-киснева батарея паливних елементів.
Експонат музею паливних комірок при ОНУ ім. І. І. Мечникова

Повітряно-цинкові батареї пройшли випробування на Львівському моторолерному заводі, де вони були використані в електричному моторолері. Подібні випробування відбулися також на заводі „Ротор” у Черкасах (алюміній-повітряна батарея для електромобіля) та Інституті атомного машинобудування у Москві (воднево-кисневий ЕХГ для зняття пікових навантажень атомних електростанцій).*

ЦКПК стали логічним продовженням наукових розробок О. К. Давтяна. Роботи за паливно-комірчаною тематикою розпочалися в Лабораторії

* Деякі ЕХГ, розроблені за участі О. К. Давтяна та В. О. Преснова, можна побачити в музеї ПК, створеному при Лабораторії.

в співпраці з Інститутом проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ, та Українським державним хіміко-технологічним університетом (УДХТУ), м. Дніпропетровськ.

ЦКПК є чи не найперспективнішими енергетичними пристроями, перш за все, через їхню невибагливість до палива, використання окису вуглецю і, через це, найвищу енергетичну ефективність, та можливість бути виготовленими з поширених і порівняно дешевих матеріалів. Особливо привабливим для України є цирконієво-керамічний їхній тип, оскільки наша країна володіє найбільшим у північній півкулі Землі родовищем піску-циркону, яке є до того ж третім за розмірами у світі. Україна має і непересічний досвід у виробництві порошків двоокису цирконію, який є визначальною речовиною ПК.

В роботі наводяться дані щодо дослідження матеріалів для ЦКПЕ, де прослідкується шлях перетворення первинних речовин у шаруватий макрокомполімер, який реалізує процес перетворення хімічної енергії речовини, у даному випадку паливного газу — водню чи то вуглеводню, метану чи пропану, та окислювача — кисню з повітря, у електричну енергію та тепло. Демонструється портативна батарея ПК, яка забезпечує біля 4 Вт потужності електричного струму при роботі з пропан-бутаном при температурі 600 °С.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 2 приведена принципова схема роботи ЦКПК. Матеріали для виготовлення ПК є оксидами. Основним утворюючим елементом є електроліт, на обидві боки якого, у пласкому його варіанті, накладаються електроди: катод та анод.

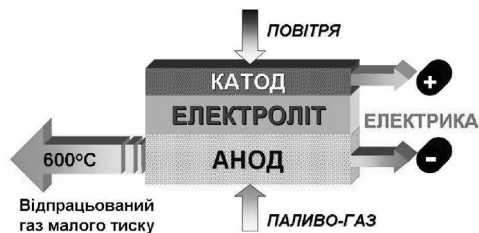


Рис. 2. Принципова схема ПК та її роботи

Класичним матеріалами для складових ПК є: електроліт — диоксид цирконію кубічної будови (стабілізований оксидом ітрію або оксидами скандію, церію, тощо); анод — кермет Ni-ZrO_2 ; катод — перовскіт із суміші оксидів лантану, стронцію, марганцю тощо. Усі складові керамічної комірки принципово можуть бути тонкоплівковими. Тому для комірки потрібен носій, чим може бути або один з електродів, або сам електроліт, які для забезпечення несучої здатності мають бути порівняно товстими. Останнім часом найбільш поширеним варіантом побудови керамічної комірки є така, в якій носієм є анод. Така комірка і розробляється нами.

Наявний світовий досвід показує, що мікроструктура матеріалів, з яких складається керамічний перетворювач, істотним чином впливає на властивості ПК. А порошок електроліту, будучи нанорозмірним, має найвищу іонну провідність.

Диоксид цирконію, стабілізований оксидами скандію та церію ($(\text{ZrO}_2)_{0,9}-(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}-(\text{CeO}_2)_{0,01}$ — (10Sc1CeSZ)), має не тільки високу провідність, а й довготривалу стабільність [2]. Він є перспективною альтернативою до застосування в якості електроліту в ЦКПК замість диоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, який, як правило, застосовується через свою дешевизну, пристойні властивості та є відомим з кінця 19 століття. Максимальну провідність показує цирконієвий електроліт з додаванням 10-мол. % Sc_2O_3 [3, 4]. Проте, помічено деяке зменшення електричної провідності при старінні системи $(\text{ZrO}_2)_{0,9}-(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ — (ScSZ) з вмістом Sc_2O_3 менш, ніж 10- мол. %, через фазові перетворення з кубічної в тетрагональну фазу зі зміною об'єму в 0,15 %. Щоб запобігти цьому, зазвичай, додають невелику кількість (1-мол.%) окису церію або оксиду алюмінію [4].

Керамічні матеріали виготовляються з порошків, які переводяться у кінцевий виріб за допомогою різноманітних керамічних технологій, які базуються на спіканні порошків або на пропусканні їх через парову фазу за допомогою, наприклад, електронно-променевого розпорошення та осадження. Порошок диоксиду цирконію виготовляли за технологією спільного осадження порошку з водного розчину, яка була розроблена ІПМ і УДХТУ. Сам порошок 10Sc1CeSZ для дослідів був виготовлений на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (ВГМК) і був помаркований як UKR.

Для виготовлення кераміки була використана лабораторна піч (VMK 1600, Linn High Therm, Німеччина). Керамічні балочки розміром $4 \times 4 \times 40 \text{ мм}^2$ були скомпактовані при різних тисках (20–80 МПа) методом холодного ізостатичного пресуванням (ХІП) та спечені при температурі 1550°C протягом 1,5 години. Дископодібні зразки (діаметр — 15 мм, товщина — 2 мм) були скомпактовані методом одновісного пресування (ОП, 30 МПа) та спечені при різних температурах (1250 – 1500°C), при швидкості нагріву в $200^\circ\text{C}/\text{година}$ та ізотермічній витримці 1,5 години. Щільність (поруваність) зразків була визначена методом гідростатичного зважування.

Зразки, спресовані ізостатично, були відполіровані алмазним абразивом для подальшого випробування на триточковий згин. Після цього, зразки були надрізані алмазним лезом товщиною 150 мкм для дослідження на тріщиностійкість. Двовісний згин для неполірованих дископодібних зразків був застосований як простий та швидкий метод для визначення оптимальної температури спікання. Структура та механізм руйнування зразків були досліджені за допомогою скануючого електронного мікроскопу (Superprobe 733, JEOL).

Провідність керамічних зразків (імпеданс) на повітрі була виміряна за допомогою приладу Solatron 1260 на частотах 6 МГц — 0,1 Гц в інтервалі температур 250 – 850°C . Для створення контактів на кожному електроді використовували платинову пасту, яку відпалювали при температурі

900 °С протягом 1 години. Паливні комірки випробували за допомогою стенду Medusa, Scribner, США.

Для виготовлення електроліту-носія комірки використовували нові порошки 10Sc1CeSZ методами гідротермальним та співосадженням. Міцність зразків цього електроліту при оптимальному його спіканні може сягати 400 ± 50 МПа. Руйнується цей електроліт виключно відколом (рис. 3–4). Методами вторинної мас-спектроскопії іонів (ВМСІ) було вивчено розподіл домішок за об'ємом частинок порошоків та по їхніх поверхнях. Встановлено, що майже всі домішки хоча й розміщуються на поверхні, та в об'ємі частинок, проте існує чітка тенденція до їхньої сегрегації на поверхні. Однак кількість Sc є однаковою як на поверхні, так і в об'ємі.



Рис. 3. Міцність зразків електроліту з нових порошоків 10Sc1CeSZ UKR, виготовлених методами гідротермальним та співосадженням в залежності від температури спікання

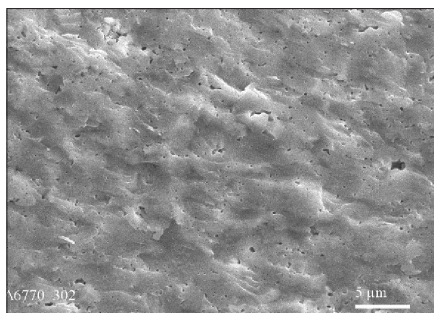


Рис. 4. Вигляд зламу зразка, спекеного при 1350 °С з гідротермального порошку, у скануючому електронному мікроскопі

Для кераміки UKR тиск методом холодного ізостатичного пресуванням (ХІП) в інтервалі 20–100 МПа фактично не впливає на міцність при згині,

величина якої складає 200–220 МПа. Щільність кераміки з підвищенням тиску дещо зростає, проте структурні зміни, окрім, можливо, зменшення поруватості, чітко не спостерігаються.

Механізм руйнування кераміки UKR є внутрішньозеренний відкол, при цьому границі зерен, які є перешкодами на шляху тріщин, практично непомітні. В багатьох випадках, пори схожі на погнуті труби діаметром 0,1–3 мкм та довжиною декілька десятків мкм (рис. 5).

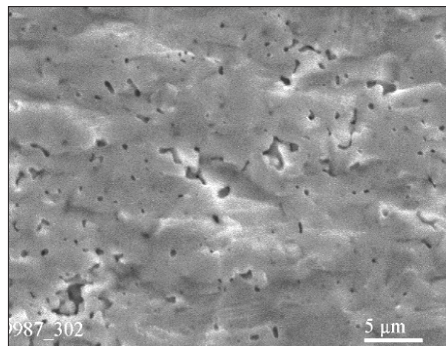


Рис. 5. Вигляд поверхонь руйнування зразка кераміки UKR, скомпактованого при 80 МПа (ХІІ) і спеченого при 1550 °С, у скануючому електронному мікроскопі

Нами було відпрацьовано режими осадження щільних плівок електроліту на поруваті Ni-ZrO₂ аноди паливних комірок за допомогою електронних променів (ЕВ-РВД) [5]. Це стало наступним кроком у покращанні властивостей комірок. Ідея полягає у максимальному скороченні шляхів руху йонів кисню по внутрішній структурі іонного провідника (рис. 7), а також було порівняно провідність плівок на аноді, виготовлених за допомогою електронного променя та широко застосовуваним трафаретним друком (screen printing) [6–7]. Виявилось, що провідність ЕВ-РВД плівки більше у 5 разів, ніж у традиційної (рис. 6 а, б).

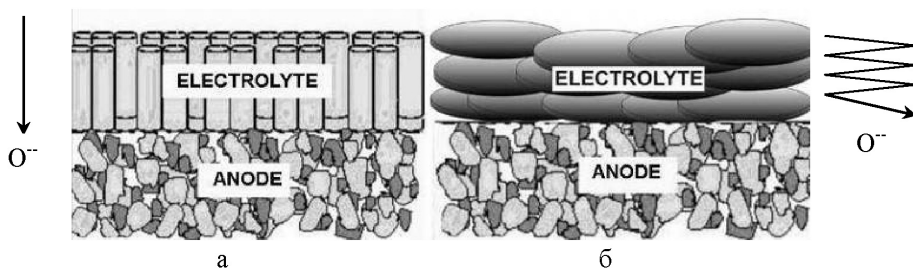


Рис. 6. Схематичне зображення плівки електроліту, осадженої на поруватий анод методом ЕВ-РВД (а) та плазмовим напыленням (б). Стрілки показують шлях йонів по обох структурах

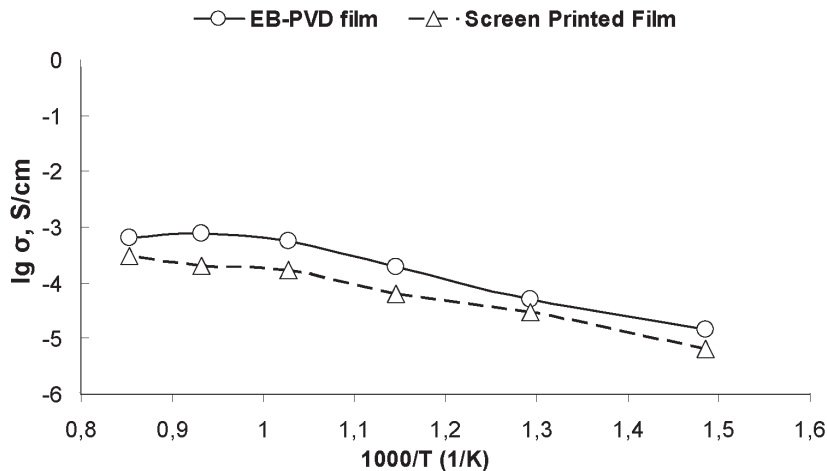


Рис. 7. Порівняння загальної провідності нанорозмірної плівки 10Sc1CeSZ електроліту, нанесеної методом EB-PVD та трафаретним друком (screen printing) на відновлений анод $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{0,92}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ — (Ni-8YSZ)

На рис. 8 наведені для порівняння структури поміряних плівок, які виявляються при руйнуванні згином. Видно, що плівки мають приблизно однаковий нанорозмірний масштаб будови, але EB-PVD плівка є набагато щільнішою, ніж традиційна, виготовлена трафаретним друком (screen printing).

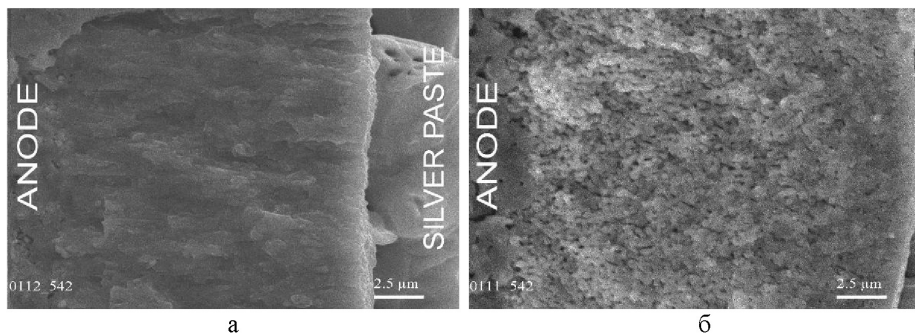


Рис. 8. Вигляд зламів плівок у скануючому електронному мікроскопі, виготовлених із застосуванням електронного променя EB-PVD (а) та трафаретним друком — screen printing (б)

І нарешті, була виготовлена серія паливних комірок діаметром 40 мм, з яких була змонтована 5-елементна переносна батарея, яка виробляє електрику з побутового газу пропан та кисню з повітря, яке подається самоплином через конвекцію. Батарея виробляє ~4 Вт потужності при напрузі ~ 3,5 В. Робоча температура становить біля 600 °C [8–9].

Висновки

Встановлено, що природа порошків двоокису цирконію визначає властивості електроліту, його електричну провідність та механічну поведінку. Порошок $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, розроблений в Україні і виготовлений на ВГМК, має високу йонну провідність, механічну поведінку його електроліту, а також неохочість до швидкої рекристалізації, наслідком якої є деградація властивостей порошку. Показано, що порошок є найпридатнішим для формування міцних анодів. Використовуючи його можна створити рівномірну порувану структуру аноду з міцністю в 100–150 МПа. Використання електронно-променевого напилення дозволяє наносити щільні плівки цирконієво-керамічного електроліту на порувані NiO-ZrO_2 аноди. Провідність електронно-променевих плівок більше ніж у 5 разів вища, ніж у традиційних, які виготовляються за допомогою трафаретного друку. Будова паливних комірок потребує структурної оптимізації.

Подяка

Автори вдячні НАН України за підтримку роботи в рамках теми “Розробка на оптимізація матеріалів для цирконієво-керамічних паливних комірок” та міжнародним організаціям: NATO “Science for Piece” Program, the project N980878 “Solid oxide fuel cells for energy security” та Європейській рамковій програмі FP6, проект SOFC600.

Література

1. Давтян О. К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. — М.-Л., 1947. — 145 с.
2. Lee D.-S., Kim W. S., Choi S. H. Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. // Solid State Ionics.-2005.-№ 176.-P. 33–39.
3. Haering C., Roosen A., Schichl H. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part II: Scandia-stabilized zirconia. // Solid State Ionics.-2005.-№176.-P. 261–268.
4. Kosacki I. and Anderson H. Encyclopedia of Materials: Science and Technology // Elsevier Science Ltd.-New York-2001.Vol. 4.-P. 3609–3617.
5. Vasylyev O., Koval O., Brychevskiy M. et al. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part 1. Mechanical behavior. In Proc. Conf. “Fuel Cells and Energy Storage Systems: Materials, Processing, Manufacturing and Power Management Technologies”, Materials Science & Technology 2006 Conference and Exhibition (MS&T’06), October 15–19, 2006, Cincinnati, USA, Ed. P. Singh et al. Vol. 1, p. 315–326.
6. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnykovskiy I., Dubykovskiy L., et al. Powders, and Their Bulk and Film Electrolytes: Mechanical, Electric, and Catalytic Properties. Proc. 2nd European Fuel Cell Technology and Applications Conf. EFC2007, Rome, Italy. Ed. A. Moreno et al. 2007, p. 1–2.
7. Vasylyev O., Smirnova A., Brychevskiy M. et al. Zirconia EB-PVD electrolyte films: structure, mechanical properties and conductivity. To be published in Proc. of Vienna conf. ECS, 2009.
8. Баклан В. Ю., Макордей Ф. В., Васильев А. Д. Разработка высокотемпературных топливных элементов на Украине // Тез. докл. V Рос. конф. «Физические проблемы водородной энергетики». — Санкт-Петербург, 2009. — С. 122–123.
9. Макордей Ф. В., Михайленко В. Г., Васильев О. Д., Баклан В. Ю., Колесникова І. П., Щадних Н. М. Спосіб виготовлення електроліту для високотемпературного цирконієво-керамічного паливного елементу. Пат. України UA № 46865 від 11.01.2010. Заявл. 30.06.09. Одержане позитивне рішення № U 200907038 від 06.07.09.

А. Д. Васильев¹, В. Ю. Баклан², Ф. В. Макордей²

¹Институт проблем материаловедения имени И. М. Францевича НАН Украины,

ул. Крижановского, 3, Киев 03680, Украина, e-mail:vasilev@ipms.kiev.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, e-mail:v_baklan@ukr.net

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: УКРАИНСКИЙ ОПЫТ

Резюме

Дается историческое описание исследований по развитию топливных элементов на Украине. Учитывая природные преимущества Украины по месторождению циркония, работы по керамическим топливным элементам являются актуальными. Приводится подробная технология получения электролита и анода и исследование их на современном уровне. Изготовлена и исследована серия топливных элементов и их батарей.

Ключевые слова: керамический топливный элемент, циркониевый электролит, анод, катод.

A. D. Vasylyev¹, V. Y. Baklan², F. V. Makordey²

¹I. Frantcevych Institute for Problems of Materials Science NAN of Ukraine, 3 Krzhizhanivskoho Str., Kyiv 03680 Ukraine, e-mail: vasilev@ipms.kiev.ua

²I. I. Mechnikov National University of Odessa, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells, 2 Dvorynskaya Str., Odessa, 65082, e-mail: v_baklan@ukr.net

CERAMIC FUEL CELLS: UKRAINE EXPERIMENTAL

Summary

The historical essay on development of fuel cells in Ukraine is given. Taking into account advantages of Ukraine on a deposit of zirconium, work on ceramic fuel cells are actual. The detailed technology of reception of electrolyte and anode and their researches at a modern level is resultated. A series of fuel cells and their batteries are made tested.

Key words: a ceramic fuel cell, zirconium electrolyte, the anode and cathode.

УДК 543.261:543.554.6:546.41.185:546.16

Н. А. Чивирева¹, О. А. Сахарова², И. В. Стоянова¹, А. О. Стоянов¹,
С. А. Тарасенко¹, С. В. Топоров²

¹Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина, e mail: antonovich@tenet.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, e mail: SakharovaOlga@gmail.com

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В СИНТЕТИЧЕСКИХ ФТОРОАПАТИТАХ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Установлено, что в синтетических фтороапатитах $(\text{Ca}(\text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$, не вскрывающихся смесью хлороводородной кислоты и цитрата натрия, возможно ионометрическое определение фтора после растворения реагентами, образующими комплексы как с катионами металлов, так и с F^- ионами. Найдено, что оптимальным для последующего ионометрического определения фтора является подход, основанный на вскрытии апатитов раствором хлорида железа (III) с последующим связыванием $\text{Fe}(\text{III})$ в комплекс с ЭДТА.

Ключевые слова: синтетические фтороапатиты, ионометрия, фтор, комплексобразование.

Природные и синтетические апатиты (общая формула $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{A}_2$, где M — двузарядный катион металла, а A — однозарядный анион — OH^- , Cl^- , F^-) являются перспективными объектами для создания различных функциональных материалов. Свойства апатитов существенно зависят от их стехиометрии, а получение фтороапатитов строго стехиометрических по фтору является сложной синтетической задачей [1, 2].

Типичные природные и синтезированные классическим гидротермальным методом апатиты и фтороапатиты являются труднорастворимыми в воде соединениями, однако они, как правило, легко вскрываются смесью разбавленной соляной кислоты и цитрата натрия [3, 4], либо в ряде случаев F^- выщелачивают 0,5 М лимонной кислотой [5], после чего возможно потенциометрическое (с ионселективным электродом) определение фтора. Однако, для ряда фторсодержащих фосфатов такой прием вскрытия оказался непригодным, а при ионометрическом определении в них фтора была использована процедура пирогидролитического извлечения фтора, причем полнота извлечения фтора достигалась только при использовании катализатора (V_2O_5) [6].

Ряд фтороапатитов (ФАП), синтезированных в расплавах хлоридов и карбонатов щелочных металлов [7, 8], также оказались труднорастворимыми в традиционно используемой смеси соляной кислоты и цитрата натрия, что вызывает необходимость поиска простых в исполнении способов вскрытия данных материалов, позволяющих избежать потерь фтора как за счет неполного разложения образцов, так и за счет улетучивания его газообразных соединений.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможностей вскрытия комплексообразующими реагентами синтетических фтороапатитов для последующего определения в них фторид-ионов с помощью ион-селективного электрода.

Экспериментальная часть

В работе использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а.

Стандартный раствор фторид-ионов с концентрацией F^- , равной $1 \cdot 10^{-1}$ М, готовили из точной навески (2,0994 г предварительно высушенного при 150°C в течение 3-х часов NaF ос.ч.) в $0,5\text{ м}^3$ воды.

Использовали: 40%-ный раствор КОН ос.ч.; растворы K_2CO_3 (30г K_2CO_3 б.в. в $30-40\text{ см}^3 H_2O$); растворы HCl 1:1 и 1:3.

0,1 М раствор $FeCl_3$ готовили из точной навески Fe карбонильного ос.ч. растворением в смеси $HCl_{\text{конц.}}:HNO_{3\text{ конц.}}=3:1$ по [9].

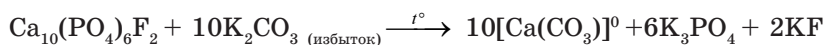
Буферный раствор для установления ионной силы (БРУИС) содержал в объеме $0,5\text{ дм}^3$ 31,2 г ЭДТА, 19,5 г NaCl; 34 г $CH_3COONa \cdot 2H_2O$ (либо 20,5 г CH_3COONa б.в.); $2,4\text{ см}^3 CH_3COOH_{\text{конц.}}$; $pH = 5,4 \pm 0,2$, $\mu \approx 1,7$.

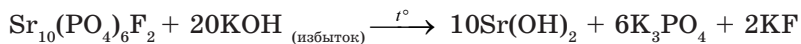
Измерение потенциалов проводили на промышленном pH-метре — милливольтметре pH-121 (цена деления шкалы — 5 мВ, диапазон — $100 \div 400\text{ мВ}$). В качестве индикаторного использовали фторселективный электрод ИСЭ-F-01, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Взвешивание производили на аналитических весах ВЛА-200М с погрешностью $\pm 0,0002\text{ г}$.

Результаты и их обсуждение

В качестве вскрывающих реагентов для кальциевых и стронциевых фтороапатитов $(Ca(Sr)_{10}(PO_4)_6F_2)$, прокаленных при $t \geq 700^\circ\text{C}$ и не растворяющихся в смеси HCl-Na-цитрат, были испытаны растворы соединений, составляющие которых образуют комплексы как с ионами щелочноземельных металлов, так и с фторид-ионами.

Известно, что элементы II группы периодической системы могут образовывать комплексы с гидроксо- и карбонат- ионами. Показатели констант устойчивости гидроксо- и карбонатных комплексов Ca^{2+} составляют 1,15; 1,30 для $[Ca(OH)]^+$; 2,55 для $[Ca(OH)_2]^0$ и 3,20 для $[CaCO_3]^0$ [10,11]. Поэтому можно было предположить, что фтороапатиты будут вскрываться концентрированными растворами гидроксидов и карбонатов щелочных металлов за счет реакций комплексообразования, либо за счет реакций обмена с образованием $M(OH)_2$, обладающих достаточно высокой растворимостью (растворимость $Ca(OH)_2$ в 100 см^3 воды составляет 0,165 г (20°C), а $Sr(OH)_2$ — соответственно 0,81 г при 20°C и 8,23 при 80°C) с вытеснением фторид-ионов в раствор в виде $K(Na)F$:





Способность Ca(Sr)ФАП вскрываться растворами K_2CO_3 (Na_2CO_3) и KOH (NaOH)_{конц.} была подтверждена экспериментально. В дальнейшем в работе использовали растворы K_2CO_3 и KOH .

Определение фторид-ионов проводили по следующей схеме: вскрытие Ca(Sr)ФАП щелочными реагентами → нейтрализация пробы до pH = 5–6 → определение F^- ионселективным электродом в присутствии БРУИС с высоким содержанием ЭДТА (образует в слабокислой среде устойчивые комплексоны с ионами металлов второй группы, предотвращая возможность связывания фтора в малорастворимые фториды) [12].

Методику определения F^- в апатитах после щелочного вскрытия отрабатывали на образцах CaФАП(1)(полученного в расплаве эквимольной смеси KCl-NaCl) и SrФАП (получен твердофазным синтезом).

Навески проб вносили во фторопластовые стаканы вместимостью 300 см³, прибавляли 10 см³ раствора K_2CO_3 (CaФАП) или KOH (SrФАП) и упаривали на песчаной бане до образования “корки” солей. Прибавляли 15–20 см³ воды и нейтрализовывали HCl (1:1) до pH=5–6 (по универсальной индикаторной бумаге при постоянном перемешивании и охлаждении). Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу на 100 см³, содержащую 40 см³ раствора БРУИС, разбавляли водой до метки, перемешивали и определяли содержание фторид-ионов ионометрически по градуировочному графику, построенному в интервале содержаний F^- -ионов $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М последовательным разбавлением исходного стандартного раствора фтора на фоне БРУИС в день проведения измерений. Правильность определения контролировали методом варьирования навесок.

Предварительными опытами было установлено, что фосфат-ионы в количествах, соответствующих их содержаниям в анализируемых навесках ФАП, не влияют на определение F^- -ионов. Эти данные согласуются с результатами, полученными при разработке методик анализа материалов сходного с ФАП состава [13].

Результаты анализа фтороапатитов на содержание фтора представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты ионометрического определения фторид-ионов в образцах фтороапатитов после их вскрытия щелочными реагентами.
(n=3; m=0,025–0,050г. P=0,95)

N/N	Образец	Способ получения	C _F , % масс. (S _r)	
			расчетное	найденное
1	CaФАП(1)	$4\text{CaF}_2 + 6\text{CaO} + 6\text{NaPO}_3 \rightarrow \text{CaФАП} + 6\text{NaF}$ в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$, отмытый	3,77	3,20 ± 0,45 (0,06)
2	SrФАП	$10\text{SrF}_2 + 9\text{NaPO}_3 \rightarrow \text{SrФАП} + 9\text{NaF} + 3\text{POF}_3 \uparrow$	2,56	2,42 ± 0,23 (0,04)

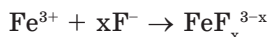
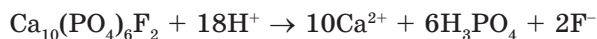
Полученные данные показывают, что в случае SrФАП найденное содержание F^- удовлетворительно согласуется с расчетным. Заниженное по сравнению с теоретическим содержание F^- в СаФАП связано с возможностью образования в условиях синтеза (использование непрокаленного СаО с гидратированной поверхностью) некоторых количеств гидроксоапатита (ГАП). Наличие гидроксогрупп в исследованном образце подтверждено данными ИК-спектроскопии [8].

Таким образом была установлена возможность ионометрического определения F^- после вскрытия ФАП растворами КОН и K_2CO_3 . Однако, процедура вскрытия щелочными реагентами длительная, требует дополнительного этапа нейтрализации и не может быть рекомендована для массовых анализов.

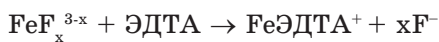
Поэтому в качестве вскрывающих реагентов были испытаны растворы солей металлов, образующих достаточно прочные комплексы с F^- , извлечь фтор из которых можно, связывая металлы в прочные комплексы с ЭДТА [14].

Использовали растворы солей $Al(III)$ ($pK_{AlF^{2+}} = 7,10; 6,13; pK_{AlF_2^{+}} = 11,98; 11,15; pK_{AlF_3^0} = 15,83; 15,05; pK_{AlEDTA} = 16,5; 16,3$) и с растворами солей $Fe(III)$ ($pK_{FeF^{2+}} = 6,04; 5,28; pK_{FeF_2^{+}} = 10,74; 9,30; pK_{FeF_3^0} = 13,74; 12,06; pK_{FeEDTA} = 24,23; 25,10$) [10,11,15]. Установлено, что при высокой кислотности раствора исследованные фтороапатиты вскрываются в присутствии испытанных ионов металлов-комплексобразователей.

Из испытанных вскрывающих реагентов лучшими для последующего ионометрического определения фторидов оказались, как и можно было предположить, соли железа (III). Так как из комплекса AlF_n^{3-n} «раскомплексовать» F^- -ионы воздействием раствора БРУИС не удастся, мы попытались связать в комплекс ион алюминия избытком сульфосалициловой кислоты ($pK_{Al-R_{1,2,3}}^{Al-R} = 28,89$), что не привело к успеху. Можно предположить, что фтороапатиты растворяются в растворе концентрированной кислоты, а высвободившийся фторид-ион связывается в комплекс с металлом комплексобразователем.



При взаимодействии FeF_x^{3-x} с раствором БРУИС ЭДТА связывает железо (III) в прочный комплекс, а высокие концентрации Cl^- и CH_3COO^- -ионов препятствуют образованию разнолигандных комплексов $Fe(III)$ - F^- -ЭДТА.



Как уже отмечалось раньше, ЭДТА также связывает в комплексы $M(II)$.

Найдены оптимальные условия вскрытия и определения фтора в исследованных ФАП. Установлено, что для полного вскрытия 0,05–0,20 г ФАП, полученных различными способами, достаточно 7,5 см³ 0,1 М $FeCl_3$ и 10 см³ HCl 1:3. Время растворения проб от 10 до 30 мин. Вскрытие можно проводить в стеклянной посуде. pH растворов, в которых проводили измерение потенциала, должен быть не менее 4,7. Установлено, что компоненты проанализированных фтороапатитов в количествах, соответствующих их

содержаниям в анализируемых навесках ФАП, не мешают определению фторид-ионов. Лучшие сходимость и правильность определения получаются при проведении градуировочного графика через ход анализа. Создать условия, полностью соответствующие процедуре вскрытия образцов и одинаковые для всех точек градуировочного графика в интервале содержаний $F^- 10^{-2}$ – 10^{-4} М, методически сложно. Поэтому градуировочный график строили в более узком диапазоне концентраций фторидов — 10^{-3} М– 10^{-4} М.

Определение фторид-ионов проводили по следующей методике.

В пять конических колб вместимостью 50–75 см³ вводили по 7,5 см³ 0,1 М раствора FeCl₃. В первые две колбы вносили навески анализируемого образца (две параллельные пробы) и по 10 см³ HCl (1:3). В оставшиеся 3 колбы добавляли 5,0; 3,0; 2,0 см³ 0,1 М стандартного раствора NaF и, соответственно, 4; 8 и 16 см³ HCl (1:3). Все колбы накрывали воронками, нагревали на плитке, не допуская кипения, до полного растворения образца, а затем охлаждали и переносили в мерные колбы. Для точек градуировочного графика конечные объемы растворов составляли 50, 100 и 200 см³, а концентрации фторид-ионов в них, соответственно, $1 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М. Растворы проб разбавляли водой до объема 100 см³ в мерных колбах соответствующей вместимости. По 10 см³ каждого раствора для градуировочного графика и по 10–20 см³ растворов проб вносили в мерные колбы вместимостью 100 см³, содержащие по 40 см³ раствора БРУИС, разбавляли водой до метки и измеряли величину потенциала. Результатом определения фтора в одной навеске считали среднее значение C_F , полученное при анализе двух аликвот. Правильность определения контролировали методом варьирования навесок и методом добавок.

Результаты определения фтора во фтороапатитах, полученных из шихты разного состава в карбонатных и хлоридных расплавах (с последующим отмыванием плава), представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты ионометрического определения фторид-ионов
в образцах фтороапатитов после их вскрытия раствором хлорида железа (III)
($m=0,05$ – $0,20$ г ; $n=5$; $P=0,95$)**

N/N	Образец	Способ получения	C_F , % масс (S_r)	
			расчетное	найденное
1	СаФАП(2)	$CaF_2 + 6CaO + 3CaCO_3 + 6NaPO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaФАП + 3Na_2CO_3$ Расплав KCl — NaCl	3,77	$1,59 \pm 0,11$ (0,05)
2	СаФАП(3)	$10CaF_2 + 9NaPO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaФАП + 9NaF + 3POF_3 \uparrow$ Расплав Li(Na, K) ₂ CO ₃	3,77	$3,13 \pm 0,13$ (0,03)
3	СаФАП(4)	$10CaF_2 + 6NaPO_3 + 6Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaФАП + 18NaF + 6CO_2 \uparrow$ Расплав Li(Na, K) ₂ CO ₃	3,77	$4,50 \pm 0,19$ (0,03)

Полученные данные показывают, что возможно определение F^- -ионов во фтороапатитах предложенным методом с удовлетворительной правиль-

ностью и сходимостью. Наблюдаемые отклонения от стехиометрии согласуются с данными физических методов анализа. РФА показывает, что основой всех проанализированных образцов является СаФАП с искаженной кристаллической решеткой, что свидетельствует об отклонении от стехиометрии. В образцах СаФАП (2) и (3) с заниженным содержанием фтора ИК-спектроскопия фиксирует наличие гидроксогрупп, что свидетельствует о частичном замещении фтора в апатите на OH^- . В образце СаФАП (4) ИК-спектроскопия фиксирует наличие CO_3^{2-} -групп, которые могут замещать фосфатные группы в структуре апатита [7, 8]. Так как $M_{\text{CO}_3^{2-}} < M_{\text{PO}_4^{3-}}$, массовая доля фтора в таких карбонатзамещенных апатитах должна возрастать по сравнению со стехиометричными образцами.

Таким образом, установлена возможность ионометрического определения F^- во фтороапатитах, не вскрывающихся смесью разбавленной HCl и цитрата натрия, после растворения в комплексообразующих реагентах различной природы. Показано, что обработка образцов ФАП раствором хлорида железа (III) с последующим связыванием Fe(III) в комплекс с ЭДТА позволяет быстро вскрывать фтороапатиты и определять содержание фторид-ионов с удовлетворительной правильностью и сходимостью. Разработанная методика может быть использована при отработке методов синтеза фтороапатитов и изучении их стехиометрии.

Литература

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — К.: Наукова думка, 1998. — 297 с.
2. Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. — К.: Академперіодика, 2002. — 414 с.
3. Duff E. J., Stuart J. L. Determination of fluoride in calcium phosphates with a fluoride-selective electrode // *Anal. chim. acta.* — 1970. — Vol. 52, № 1. — P. 155–157.
4. Duff E. J., Stuart J. L. The use of triethanolamine in a buffer for the determination of fluoride in calcium and transition metal orthophosphates, using a fluoride-selective electrode // *Talanta.* — 1972. — Vol. 19. — P. 76–80.
5. Al-Othman A. O., Sweileh J. A. Phosphate rock treatment with citric acid for the rapid potentiometric determination of fluoride with ion-selective electrode // *Talanta.* — 2000. — Vol. 51, № 5. — P. 993–999.
6. Dressler V. L., Pozebon D., Flores E. L., Paniz J. N. G., Flores E. M. M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition // *Analyt. Chim. Acta.* — 2002. — Vol. 46, № 1. — P. 117–123.
7. *Растворимость апатитов и их компонентов в расплаве NaCl-KCl* / В. Ф. Зинченко, И. В. Стоянова, Е. В. Стамиково, Н. С. Цыплакова, С. А. Тарасенко, Л. В. Садковская // *Расплавы.* — 2008. — № 1. — С. 38–43.
8. Tarasenko S. O., Zinchenko V. F. Apatite-based biomaterials synthesized in saline melts // *NBS.* — 2008. — Vol. 20. — P. 83–86.
9. Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. — 480 с.
11. *Справочник химика. Том III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы.* М.: Химия, 1964. — 1005 с.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. — 360 с.
13. *Химический анализ сложных фторидофосфатов эрбия-натрия* / М. А. Стрелков, Н. В. Ермакова, В. М. Иванов, Г. Я. Пушкина, М. Г. Жижин // *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* — 2002. — Т. 43, № 3. — С. 162–166.

14. Сахарова О. А., Леоненко И. И. Ионометрическое определение фторид-ионов в трудно-растворимых фторидах лантанидов после их вскрытия растворами комплексообразователей // Тез. доп. десятоп Всеукр. конф. студентів та аспірантів. — Кипв, 19–22 травня 2009 р. К.: Кипвський ун-т. — С.170.
15. *Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes*. IUPAC Chemical Data Series. — No.14. — Oxford: Pergamon Press, 1977.

**Н. О. Чивірева¹, О. О. Сахарова², І. В. Стоянова¹, О. О. Стоянов¹,
С. О. Тарасенко¹, С. В. Топоров²**

¹ Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, email: antonovich@tenet.ua

² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: SakharovaOlga@gmail.com

ИОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРУ В СИНТЕТИЧНИХ ФТОРОАПАТИТАХ ПІСЛЯ РОЗЧИНЕННЯ КОМПЛЕКСООУТВОРЮЮЧИМИ РЕАГЕНТАМИ

Резюме

Встановлено, що у синтетичних фтороапатитах ($\text{Ca}(\text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), які не розчиняються сумішшю хлороводневої кислоти та цитрату натрію, можливе іонометричне визначення фтору після розчинення реагентами які утворюють комплекси як з катіонами металів, так і з F^- -іонами. Знайдено, що оптимальним для послідовного іонометричного визначення фтору, є підхід, що заснований на розкладі апатитів розчином хлориду заліза (III) з наступним зв'язуванням $\text{Fe}(\text{III})$ в комплекс з ЕДТА.

Ключеві слова: синтетичні фтороапатити, іонометрія, фтор, комплексоутворення.

**N. A. Chivireva¹, O. A. Sakharova², I. V. Stoyanova¹, A. O. Stoyanov¹,
S. A. Tarasenko¹, S. V. Toporov²**

¹Physico-Chemical Institute named after A. V. Bogatskiy of NAS of Ukraine, Lyustdorfskaya Road 86, Odessa, 65080, Ukraine; email: antonovich@tenet.ua

²Odessa National University named after I. I. Mechnikov, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: SakharovaOlga@gmail.com

IONOMETRIC DETERMINATION OF FLUORINE IN SYNTHETIC FLUORAPATITE AFTER DECOMPOSITION WITH COMPLEXION REAGENT

Summary

It was found that the synthetic fluorapatite ($\text{Ca}(\text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), which did not dissolve at the mixture of hydrochloric acid and sodium citrate, fluoride can be determined ionometrically after dissolution in the reagents forming complexes with metal cations and with the F^- -ions. It was found that the optimum for the subsequent ionometric determination of fluorine is an approach based on the decomposition of apatites with using ferric(III) chloride solution with subsequent binding $\text{Fe}(\text{III})$ in complex with EDTA.

Key words: synthetic fluorapatite, ionometry, fluorine, complexion.

УДК 502.174

Я. Ю. Тевтуль¹, О. В. Нечипоренко¹, С. Гутт²

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна,
E-mail: y.tevtul@chnu.edu.ua

² Сучавський «Штефан чел Марє» університет,
вул. Університетська, 13, м. Сучава, Румунія

МЕМБРАННИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗЕР ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ

Зроблено аналіз методів зменшення шкідливих речовин — катіонів кольорових металів у об'єкти довкілля. Увага зосереджена на процесі електрохімічної регенерації деяких відпрацьованих розчинів травлення міді. Для цього створено мембранний електролізер. Встановлено умови вилучення іонів купруму з відпрацьованих розчинів й отримання щільних чи порошкових осадів міді. Показано можливість створення не тільки екологічно безпечного, але й ресурсозберігаючого процесу травлення міді у використаних розчинах.

Ключові слова: шкідливі викиди, регенерація, ресурсозбереження, екологічна безпека.

Зменшення викидів шкідливих речовин у об'єкти довкілля — важливе завдання сьогодення. Зокрема це стосується попередження забруднення природних вод і ґрунтів сполуками кольорових металів. Мідь, нікель, кобальт та їх сплави широко використовуються у приладо-, і машинобудуванні. Особливої уваги заслуговують відпрацьовані технологічні розчини, які утворюються після травлення поверхні металів і сплавів, хімічного і електрохімічного осадження металів.

Методи обробки відпрацьованих технологічних розчинів переважно марнотратні, адже при цьому витрачається велика кількість реагентів і практично втрачаються цінні сполуки, які входять до складу гальванічних шламів. Найчастіше застосовують реагентні методи, які дозволяють знешкоджувати іони важких металів, переводячи їх у нерозчинні сполуки. Актуальними є питання створення екологічно безпечних ресурсозберігаючих технологічних процесів шляхом регенерації відпрацьованих розчинів, утилізації їх цінних компонентів, створення замкнутих циклів з використанням робочих електролітів.

Мембранний електролізер пропонуємо використовувати для регенерації відпрацьованих технологічних розчинів травлення міді та її сплавів, вилучення цінних металів з розчинів хімічного і електрохімічного осадження металів, зокрема нікелю та кобальту [1]. Його можна застосовувати для поновлення властивостей розчинів травлення на основі гідроген пероксиду і хлоридної кислоти, купрум(II) хлориду, калій хлориду і хлоридної кислоти чи інших.

Мета роботи — дослідження процесів вилучення йонів кольорових металів в мембранному електролізері.

Для створення екологічно безпечного, ефективного та маловідходного процесу травлення міді досліджено свіжовиготовлені розчини складу, г/л: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $160 \div 200$, KCl — $250 \div 300$, HCl — $9 \div 12$. Вміст йонів Купруму у відпрацьованих розчинах травлення міді дорівнював $70 \div 91$ г/л у складі комплексних сполук купруму(I) і купруму(II). Досліджено вилучення йонів Кобальту з розчину хімічного кобальтування складу, г/л: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 35,50; NaH_2PO_2 — 16,72; NH_4Cl — 42,80; лимонна кислота — 28,80. Вміст йонів Кобальту у відпрацьованих розчинах становив $2,48 \div 6,27$ г/л.

Зроблено аналіз складу комплексних сполук Купруму, що утворюються у свіжовиготовлених хлориднокислих розчинах травлення міді. Хлоридні комплекси Cu(II) вивчалися багатьма дослідниками [2–4], проте немає єдиної думки щодо складу, стійкості та будови комплексних сполук у хлориднокислих розчинах. З огляду на вміст та співвідношення компонентів, у свіжоприготовлених розчинах травлення Купрум міститься у формі аквахлоридних комплексів Cu(II) , переважно таких типів $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ і $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

Кінетику та механізм утворення комплексних йонів купруму(I) в системі $\text{Cu}^0 - \text{CuCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ описано [4]. Під час контакту міді з іонами Cu^{2+} у 2 М розчині калій хлориду утворюються комплексні аніони $[\text{CuCl}_2]^-$ і $[\text{CuCl}_3]^{2-}$. Купрум(I) таких іонів, за участі кисню, перетворюється у Cu^{2+} та Cu^0 . Можна припустити — відпрацьований купрум-хлоридно-кислий розчин травлення міді містить комплексні сполуки купруму(I) і купруму(II).

Проведено спектрофотометричне вивчення свіжоприготовлених та відпрацьованих розчинів травлення міді. Можна було очікувати більші значення оптичної густини D відпрацьованого розчину травлення. Максимум оптичної густини розчинів травлення міді фіксували в діапазоні довжин хвиль 720 — 740 нм, для свіжоприготовленого розчину $D = 1,015$, а для відпрацьованого розчину — $D = 0,824$. Порівняння залежностей D свіжоприготовлених та відпрацьованих розчинів травлення міді від довжини хвилі λ , показало деяке зменшення оптичної густини, що може бути зумовлено наявністю комплексних сполук купруму(I) у відпрацьованому розчині. Підтвердженням таких міркувань є наявна у літературі інформація [6].

Для прогнозу параметрів процесу відновлення йонів металів з відпрацьованих розчинів в гальваностатичному режимі у мембранному електролізері проведено вольтамперні (ВА) вимірювання. Запис потенціодинамічних кривих проводили для швидкостей розгортки потенціалу (v) $1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-1}$ В/с.

На ВА залежностях відновлення йонів Купруму спостерігали дві хвилі, що характерне для двостадійного електрохімічного процесу. Зміна концентрації складових розчинів травлення не вплинула суттєво на потенціали початку та піку ВА залежностей відновлення йонів Купруму. Підвищення концентрації розчинів відобразилося на збільшенні величин густин струму піків ВА залежностей.

Для оцінювання впливу концентрації йонів кобальту(II) на параметри ВА залежностей проведено ВА дослідження вихідного розчину ко-

бальтування, фонового електроліту та відпрацьованих розчинів. Обробка ВА залежностей дозволила встановити, що вони описуються рівнянням $\varphi = A + B \cdot \ln(I/I_{\pi} - I)$, де I_{π} — струм піку ВА кривих, φ та I — поточні значення потенціалу і відповідного йому струму, і зробити висновок, що швидкість дисоціації комплексних іонів велика і не гальмує електродний процес.

Закономірності відновлення йонів Купруму використано для електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення міді у створеному електролізері. Пропонований нами пристрій для електрохімічного вилучення йонів кольорових металів з відпрацьованих розчинів, включає ванну, розділену іонообмінною мембраною МК-40; аноліт (10 % розчин натрій сульфату) і католіт (відпрацьований розчин травлення); анод нерозчинний — титан, покритий рутеній(IV) оксидом чи манган(IV) оксидом, катод мідний. Особливість мембранного електролізера полягає в тому, що він додатково містить встановлений під катодом піддон з неелектропровідного, кислотостійкого матеріалу, внутрішня частина якого покрита листовою міддю з закріпленим провідником для приєднання до джерела напруги постійного струму. Піддон такої конструкції запобігає розчиненню порошкових металів, які утворюються на катоді і осипаються під час інтенсивного вилучення йонів металу за великих густин струму. Це дозволяє збільшити ефективність вилучення йонів металів з відпрацьованих розчинів.

Регенерацію відпрацьованих розчинів травлення міді проведено за густин струму $6 \div 25$ А/дм². Використовуючи відпрацьований розчин травлення міді і мідний катод для невеликих густин струму ($1 \div 5$ А/дм²) виявили зменшення маси катоду електролізера [7]. Це, очевидно, зумовлено тим, що за вказаних умов швидкість хімічного розчинення міді у розчині травлення перевищує швидкість її електрохімічного осадження. Розчинення міді у купрум-хлоридно-кислому розчині травлення описують реакцією диспропорціонування з утворенням купрум(I) хлориду [5]. Купрум(I) хлорид, який утворюється — нерозчинний, проте у присутності йонів хлору, у складі HCl, NH₄Cl, NaCl чи KCl, утворюються добре розчинні комплекси.

Збільшення маси осадженої міді спостерігається за густин струму більших 5 А/дм². За густин струму $6 \div 8$ А/дм² отримували світлі, щільні, добре зчеплені з основою осад. У діапазоні густин струму $8 \div 9$ А/дм² утворювалися темні кристали металу, при $10 \div 12$ А/дм² — дендрити, а в межах $12 \div 25$ А/дм² — порошкові осад. Вилучення йонів Купруму проводили до досягнення їх вмісту у свіжоприготовлених розчинах травлення міді.

Розраховано кількісні параметри процесу вилучення йонів Купруму з відпрацьованих розчинів: вихід за струмом міді, швидкість осадження міді і питому витрату електроенергії.

Збільшення густини струму до 12 А/дм² призводить до зростання виходу за струмом міді; при подальшому збільшенні густини струму вихід за струмом зменшується. Це, можливо, пов'язано з початком утворення порошкових осадів металу, які погано зчеплені з основою та осипаються під час електролізу. Для процесу осадження міді з відпрацьованого розчину

травлення збільшення виходу за струмом від 19 до 68 % корелює зі зменшенням питомої витрати електроенергії.

Відновлення йонів кобальту проводили за густин струму від 0,19 до 26,13 А/дм². За невеликих густин струму 0,19 ÷ 0,28 А/дм² осади світлі, гладкі. Потемніння осаду краями електроду спостерігали за густин струму 4,87 А/дм² та більших значень.

Досліджено вплив густини катодного струму на вихід за струмом кобальту під час його осадження з відпрацьованого розчину хімічного кобальтування. Збільшення густини катодного струму від 0,19 до 26,13 А/дм² призводить до зменшення виходу за струмом кобальту від 58,45 % до 3,55 %. Встановлено, що зі збільшенням густини струму збільшується питома витрата електроенергії, тому доцільно вилучати йони кобальту за малих густин струму 0,22 ÷ 0,28 А/дм². Вилучення йонів Кобальту із розчину, що містив 6,25 г/л йонів металу, проводили при густинах струму 0,24 ÷ 0,26 А/дм²; середній вихід за струмом становив 33 %.

Після вилучення йонів Купруму з відпрацьованих розчинів отримано регеновані розчини, з концентрацією йонів Купруму 37 ч 54 г/л відповідно, які використано для травлення міді. Швидкість травлення міді залежить від концентрації йонів Купруму. Зі збільшенням концентрації йонів Купруму в розчині до 61 г/л спостерігається збільшення швидкості розчинення металу. Це може бути зумовлено тим, що збільшення концентрації йонів купруму(II) призводить до збільшення швидкості реакції диспропорціонування та зміщення рівноваги в сторону утворення йонів купруму(I): $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}_2^-$. При подальшому травленні та збільшенні вмісту йонів купруму(I) у розчині спостерігається поступове зменшення швидкості травлення металу, яке, очевидно, зумовлене зменшенням концентрації йонів купруму(II) у розчині.

Середня швидкість травлення міді у свіжоприготовленому розчині дорівнює 0,49 г/хв·дм², а у регенованому — 0,48 г/хв·дм². Порівняння швидкості травлення міді у свіжоприготовленому і регенованому розчинах травлення, дозволяє говорити, що ці величини одного порядку і відпрацьований розчин травлення міді після електрохімічного вилучення йонів Купруму в подальшому придатний до використання.

В результаті регенерації відпрацьованих розчинів травлення в діапазоні густин струму 12 ÷ 25 А/дм² отримали порошкові осади міді. Для визначення розміру частинок порошку міді використано седиментаційний аналіз. Аналіз проводили із застосуванням водного розчину гліцерину (43,5 % (мас.)). Розміри частинок міді змінюються у межах від 50 до 200 мкм. Такий широкий діапазон розмірів частинок міді пов'язаний із різними густинами струму, за яких регенерували розчини.

Отже, використання мембранного електролізера дозволяє не тільки попередити викиди йонів кольорових металів у об'єкти довкілля, але й створити ресурсозберігаючий процес хімічної металізації, замкнутий за травником, практично безвідходний процес травлення кольорових металів та їх сплавів.

Література

1. Декларацийний патент на корисну модель № 11856, Україна, 11856 МПК (2006) G01N 25/20 C25D 17/00, Тевтуль Я. Ю., Храб О. В., 16.01.2006. Бюл. № 1.
2. Ларин Г. М., Минин В. В., Левин Б. В. [та ін.] Комплексообразование в системе CuCl_2 — HCl — H_2O // Известия академии наук СССР. Серия химическая. — 1989. — № 6. — С. 1223–1228.
3. Хоботова Э. Б., Ларин В. И., Егорова Л. М. и др. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов — Харьков: ХНАДУ. — 2008. — 224 с.
4. Шевчук Т. С., Борова А. Ф., Антипова-Каратаева И. И., Лященко А. К. Особенности координации иона меди(II) в водных растворах // Журнал неорганической химии. — 1990. — Т. 32. — Вып. 11. — С. 2955–2960.
5. Козин В. Ф., Омельчук А. А., Бурак Н. И. Образование хлоридных комплексов одновалентной меди // Укр. хим. журн. — 2004. — Т. 70. — № 1. — С. 12–15.
6. Исаева В. В., Краснов В. Л., Кучеренко В. И. [та ін.] Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ионов меди(II) и (I) в концентрированных хлоридных растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1978. — Т. 21. — № 24. — С. 470–473.
7. Крейзер И. В., Тутукина И. Д., Зарцын И. Д. [и др.] Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах // Защита металлов. — 2002. — Т. 32 — № 3 — С. 261–267.

Я. Ю. Тевтуль¹, О. В. Нечипоренко¹, С. Гутт²

¹Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина,

²Сучавский «Штефан чел Маре» университет,
ул. Университетская, 13, г. Сучава, Румыния

МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Резюме

Сделан анализ методов уменьшения выбросов вредных веществ — катионов цветных металлов в объекты окружающей среды. Внимание сосредоточено на процессе электрохимической регенерации некоторых отработанных растворов травления меди. Для этого создан мембранный электролизер. Определены условия извлечения ионов Купруму из отработанных растворов и получения плотных или порошковых осадков меди. Показана возможность создания не только экологически безопасного, но и ресурсосохраняющего процесса травления меди в используемых растворах.

Ключевые слова: опасные выбросы, регенерация, сохранение ресурсов, экологическая безопасность

Ya.Yu. Tevtul', O. V. Nechiporenko, S. Gutt

Chernivtsy national university named after Yuriy Fed'covich,

Kocybinskogo st., 2, Chernivtsy, Ukraine.

University "Stefan cel Mare" of Suceava,

Universitetskaya st., 13, Suceava, Romania

MEMBRANE ELECTROLISER FOR EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS IONS OUT OF USED TECHNOLOGICAL SOLUTIONS

Summary

Analysis of methods of decreasing of harmful substances wastes — cations of non-ferrous metals into the objects of surrounding was done. Attention was focused on the process of electrochemical regeneration of some used solutions of etching copper. Membrane electrolyzer was made for that purpose. Conditions of extraction of Cuprum ions out of used solutions and setting hard or powder copper electrodeposition were found out. Possibility of formation not only safe but resource-reserved process of etching copper in used solutions was shown.

Key words: hazardous wastes, regeneration, preservation of resources, ecological safety.

УДК 54–128.4+544.3

Л. Д. Тарасова

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени Академика В. Лазаряна, кафедра химии и инженерной экологии.
ул. В. Лазаряна, 2, 49010, Днепропетровск, Украина,
e-mail: ecolab@email.dp.ua

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ Li^+ , Na^+ , K^+ С БИДЕНТАТНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Рассмотрена возможность образования катионами Li^+ комплексов с молекулами 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) и диметилкарбонатом (ДМК). Проведены расчеты электронной и пространственной структуры комплексов методом Hartree-Fock-Roothaan. Квантово — химические расчеты термодинамики взаимодействия катионов щелочных металлов с ДМК и ДМЭ свидетельствуют в пользу наличия комплексообразования и упрочнения хелатов с уменьшением ионного радиуса катионов в ряду $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$.

Ключевые слова: катионы K^+ , Na^+ , Li^+ , 1,2-диметоксиэтан, диметилкарбонат, хелаты.

Растворы солей лития в апротонных растворителях находят широкое применение в качестве электролитов для литиевых и литий-ионных батарей [1, 2]. Довольно перспективными ионогенными компонентами электролитов в суперконденсаторах являются растворы солей калия и натрия в апротонных средах [3]. Проблема транспорта зарядов в межэлектродном пространстве этих изделий тесно взаимосвязана с природой межчастичных взаимодействий в электролитах, среди которых следует особо выделить ион-дипольные взаимодействия катионов с молекулами растворителя [4, 5]. Концентрация носителей зарядов в первом приближении определяется протеканием конкурирующих процессов катион-анионной ассоциации и сольватации. При этом наличие в системах молекул растворителей, обладающих способностью к бидентатной координации, приводит к образованию комплексов растворителей с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , содержащих хелатные связи [6].

Выбор карбонатных эфиров в качестве апротонной среды обусловлен их широким использованием в компонентах электролитов, как в первичных, так и в литий — ионных аккумуляторах и суперконденсаторах. Два из наиболее часто используемых растворителей — диметилкарбонат (ДМК) и 1,2 — диметоксиэтан (ДМЭ) содержат электронодонорные атомы кислорода в положениях, способствующих проявлению хелатного эффекта при комплексообразовании с катионами лития. Вместе с тем, наблюдается существенное различие в донорной способности исследуемых молекул растворителей, что соответствует изменению значений диэлектрических постоянных для этих растворителей ($\epsilon(\text{ДМК}) = 3,15$ [7] и $\epsilon(\text{ДМЭ}) = 7,5$ [8]).

Несмотря на то, что в обоих случаях к атомам кислорода с одной стороны присоединены электронодонорные метильные группы, при переходе от ДМЭ к ДМК вместо метиленовых групп атомы кислорода соединены через карбонильный атом кислорода. В результате электронная плотность на атомах кислорода в ДМЭ больше по сравнению с ДМК.

Нами рассмотрена возможность образования катионами Li^+ комплексов с молекулами ДМЭ, а также ДМК, которые часто используются как компоненты электролитов для литий — ионных батарей. Проведены расчеты электронной и пространственной структуры комплексов с соотношением литий: растворитель, равным 1:2, которые выполнены методом Hartree-Fock-Roothaan в приближении с использованием пакета программ "Gaussian — 98w"[7].

На рис. 1 (а, б) показаны структуры комплексов лития с ДМК (а) и ДМЭ (б) соответственно. За счет участия 2s и 2p орбиталей ион Li^+ находится в центре тетраэдра. Несомненно, что в обоих случаях донорами электронов выступают атомы кислорода, связанные с метильными группами. При этом наличие карбонильной группы в случае ДМК приводит к смещению электронной плотности вдоль связи $\text{C} \rightarrow \text{O}$ и снижению донорной способности атомов кислорода, участвующих в образовании донорно-акцепторных связей с катионом Li^+ , а также Na^+ , K^+ .

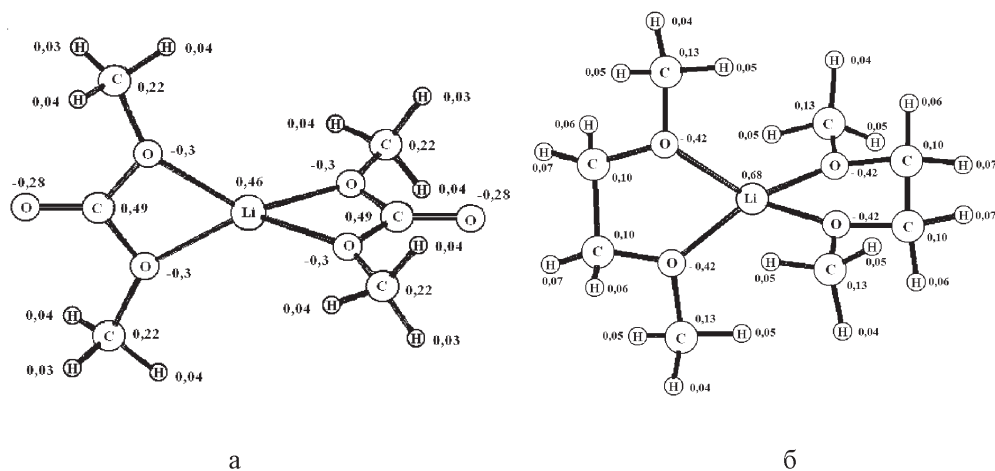


Рис. 1. Структуры комплексов иона Li^+ с:
а) диметилкарбонатом; б) 1,2- диметоксиэтаном

Это обстоятельство отражается на термодинамике образования комплексов (табл. 1). Характерной особенностью является также значительное снижение энтропии за счет образования хелатных комплексов. Более сильная донорная способность ДМЭ по сравнению с ДМК приводит также к некоторому различию эффективных зарядов на центральном атоме.

Таблица 1

Термодинамические параметры образования бидентатных комплексов катионов Li^+ , Na^+ , K^+ с ДМК и 1,2-ДМЭ.

Комплекс	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_{298}^\circ$, Дж/моль·К
$\text{Li}(\text{ДМК})_2^+$	379,32	307,73	240,23
$\text{Na}(\text{ДМК})_2^+$	280,65	215,10	219,94
$\text{K}(\text{ДМК})_2^+$	188,85	133,76	184,87
$\text{Li}(\text{ДМЭ})_2^+$	543,82	459,75	283,83
$\text{Na}(\text{ДМЭ})_2^+$	407,21	331,05	255,70
$\text{K}(\text{ДМЭ})_2^+$	281,10	212,82	229,13

Для комплексов $\text{Li}(\text{ДМЭ})_2^+$ и $\text{Li}(\text{ДМК})_2^+$ различие в значениях ΔG_{298}° в 152,02 кДж/моль является довольно существенным, оно не может быть случайным и подтверждается высказанной гипотезой о большей прочности сольвата с диметоксиэтаном. Показательно, что уменьшение числа частиц и т.е. числа степеней свободы систем приводит к отрицательным значениям энтропии процессов.

Наблюдаемое различие в прочности комплексов Li^+ с ДМЭ и ДМК подтверждено путем определения температурно-концентрационных областей существования кристаллосольватов $\text{LiBF}_4 \cdot 2\text{ДМК}$ [10] и $\text{LiBF}_4 \cdot 2\text{ДМЭ}$ [11]. Опыты в этих работах были поставлены с использованием образца соли чистотой 99,9% и тщательно осушенными растворителями, содержащими не более 30 ppm H_2O . Показательно, что в случае ДМК разрушение кристаллосольвата происходит уже при -10°C в области 30,44 — 31,93% LiBF_4 , в то же время кристаллосольват с ДМЭ устойчив в широкой области концентраций (от 0,97 до 51,07 % LiBF_4) и испытывает конгруэнтное плавление лишь при $+30^\circ\text{C}$.

На рис. 2 рассмотрено влияние радиуса катиона на термодинамику образования комплексов ионов щелочных металлов с ДМК и ДМЭ.

Полученные значения ΔG_{298}° для комплексов $\text{Na}(\text{ДМЭ})_2^+$ и $\text{K}(\text{ДМЭ})_2^+$ показывают, что ДМЭ образует хелатные структуры также с ионами Na^+ и K^+ , что ранее отмечалось и рядом других авторов для ионов Li^+ [6, 10–13].

С увеличением радиуса катиона устойчивость комплексов заметно снижается (рис. 2), энергии Гиббса в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ уменьшается на 170...250 кДж/моль. Несмотря на это, ионы K^+ все еще сохраняют тенденцию к образованию хелатных комплексов с ДМЭ, чем по-видимому, вызвано некоторое увеличение растворимости KBF_4 в средах, содержащих этот растворитель.

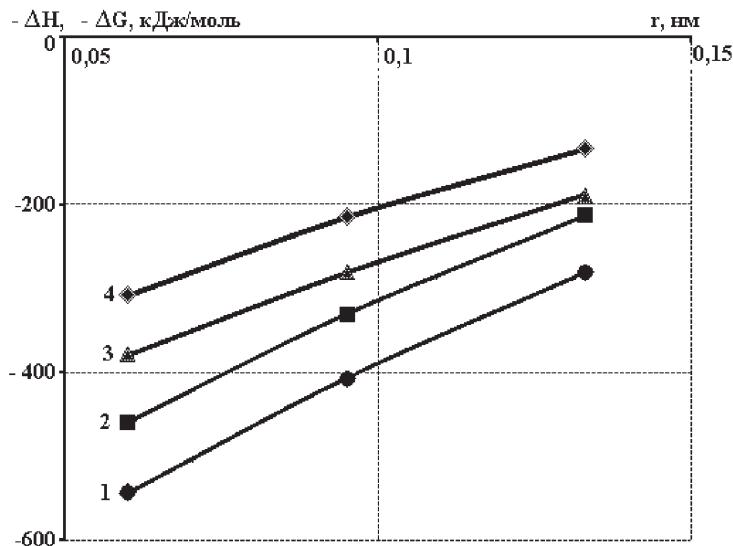


Рис. 2. Влияние радиуса катионов Li^+ , Na^+ , K^+ на термодинамику образования комплексов: 1. — ΔH (ДМЭ); 2. — ΔG (ДМЭ); 3. — ΔH (ДМК); 4. — ΔG (ДМК)

Автор статьи благодарит профессора В. В. Россихина за оказанную помощь при проведении расчетов электронной и пространственной структуры комплексов.

Литература

1. Скундин, А. М. Литий-ионные аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы // Электрохимическая энергетика. — 2001. — Т. 1, №1–2. — С. 5–15.
2. Кедринский И. А. Яковлев В. Г. Li — ионные аккумуляторы. — Красноярск: ИПК «Платина», 2002. — 286с.
3. Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимическая энергетика. — 2001. — Т. 1, № 4. — С. 14–28.
4. Плахотник В. Н., Товмаш Н. Ф., Мишустин А. И., Гольдштейн И. П., Браверман О. В., Дамье В. Н. Исследование свойств электролита на основе тетрафторбората лития и смесей пропиленкарбоната с диметоксиэтаном для литиевых химических источников тока // Электрохимия. — 1988. — Т. 24, В. 7. — С. 964–968.
5. Плахотник В. Н. Товмаш Н. Ф., Ковтун Ю. В. Явление обратной температурной зависимости электропроводности солей лития в апротонных средах // Доклады АН СССР. — 1987. — Т. 292, №6. — С. 1426–1429.
6. Matsuda Y., Nakashima H., Morita M., Matsuda Y. Behavior of some ions mixed organic electrolytes hexafluorophosphate and other salts // J. Electrochem. Soc. — 1981. — Vol. 131. — P. 2552–2557.
7. Gu G. Y., Bouvier S., Wu C., Laura R., Rzeznik M., Abraham K. M. 2-Methoxyethyl (methyl) carbonate — based electrolytes for Li-ion batteries // Electrochimica acta. — 2000. — № 45. — P. 3127–3139.
8. Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых ХИТ. — Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1993. — 219с.
9. Gaussian 98 / Revision A. S., Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C. et al. — Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
10. Плахотник В. Н., Тарасова Л. Д., Ковтун Ю. В. Фазовые равновесия в системах тетрафтороборат лития — апротонный растворитель // Журн. неорганической химии. — 2004. — Т. 49, №9. — С. 1568–1570.

11. Плахотник В. Н., Ковтун Ю. В., Тульчинский В. Б. Фазовые равновесия в системе LiBF_4 — 1,2-диметоксигетан // Вопросы химии и химической технологии. — 1986. — № 81. — С. 29–33.
12. Гончарова И. В., Плахотник В. Н., Ковтун Ю. В. Политермы растворимости фторкомплексных литиевых солей в 1,2-диметоксигетане // Журн. неорг. химии. — 1999. — Т. 44, № 6. — С. 1040–1042.
13. Ramirez A., Lobkovsky E., Collum D. B. Hemilabile ligands in organolithium chemistry: substituent effects on lithium ion chelation // J. American Chemical Society. — 2003. — vol. 125, № 50. — P. 15376–15387.

Л. Д. Тарасова

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені Академіка В. Лазаряна, кафедра хімії та інженерної екології.
вул. В. Лазаряна, 2, 49010, Дніпропетровськ, Україна,
e-mail: ecolab@email.dp.ua

ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИХ ВЗАЄМОДІЙ КАТІОНІВ Li^+ , Na^+ , K^+ З БІДЕНТАТНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

Резюме

Розглянуто можливість утворення катіонами Li^+ комплексів з молекулами 1,2-диметоксигетана (ДМЕ) і диметилкарбонатом (ДМК). Проведено розрахунки електронної і просторової структури комплексів методом Hartree-Fock-Roothaan. Квантово — хімічні розрахунки термодинаміки взаємодії катіонів лужних металів з ДМК і ДМЕ свідчать на наявність комплексоутворення й зміцнення хелатів зі зменшенням іонного радіуса в ряду катіонів $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$.

Ключові слова: катіони K^+ , Na^+ , Li^+ , 1,2 — диметоксигетан, диметилкарбонат, хелати.

L. D Tarasova

Dnepropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazarian, Department of Chemistry and Engineering Ecology.
V. Lazarian St., 2, Dnepropetrovsk, 49010 Ukraine, e-mail: ecolab@email.dp.ua

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF DONOR-ACCEPTOR INTERACTION CATIONS Li^+ , Na^+ , K^+ WITH BIDENTATE SOLVENTS

Summary

The possibility of formation of cation Li^+ complexes with the molecules of 1,2-dimethoxyethane (DME) and dimethyl carbonate (DMC) is considered. Calculations of electronic and spatial structure of the complexes are made by Hartree-Fock-Roothaan. Quantum — chemical calculations of the thermodynamics of the interaction of alkali metal cations with the DMC and the DME favors the presence of strong complexing chelates and hardening with decreasing ionic radius of cations in the number of $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$.

Key words: cations K^+ , Na^+ , Li^+ , 1,2 — dimethoxyethane, dimethyl carbonate, chelates.

УДК 543.426; 546.661; 541.49

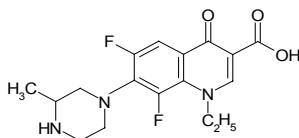
С. В. Бельтюкова¹, Е. О. Ливенцова¹, О. И. Теслюк²¹Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра химии и безопасности пищевых продуктов, 65033, г. Одесса, Канатная, 112²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, отдел аналитической химии и химии координационных соединений, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86

ТВЕРДОФАЗНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОМЕФЛОКСАЦИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ(III)

Показана возможность использования сенсibilизированной люминесценции Tb(III) в сорбатах комплекса с ломефлоксацином для определения последнего в питательных средах, а также для идентификации и установления подлинности фармацевтических препаратов, содержащих в качестве активного компонента ломефлоксацин. Разработана методика твердофазного люминесцентного определения ломефлоксацина в питательных средах и дозированных лекарственных формах «таблетки». Предел обнаружения препарата составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ключевые слова: сенсibilизированная люминесценция, тербий, ломефлоксацин, сорбция.

Ломефлоксацин (1-этил-6,8-дифтор-1,4дигидро-7-[3-метил-1-пиперазинил]-4-оксохинолинкарбоновая кислота) [1] относится к группе фторхинолонов — производных 4-хинолон-3-карбоновой кислоты



Дополнительное введение атомов фтора обуславливает более высокую бактерицидную активность препарата по сравнению с нефторированными аналогами, благодаря чему он находит широкое применение в терапевтической практике при лечении различных инфекций, в ветеринарии, а также в качестве добавок к кормам в животноводстве, птицеводстве, рыбном хозяйстве.

Для определения производных хинолона применяют спектрофотометрические, люминесцентные, микробиологические, методы высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод УФ-спектрометрии используется в фармакопейном анализе как для установления подлинности, так и для количественного определения антибиотиков в готовых лекарственных препаратах. Так в работе [2] предложено использовать собственное поглощение спарфлоксацина и моксифлоксацина при 298 нм и 296 нм для их определения в лекарственной форме «таблетки». Спектрофотометрические

методы определения основаны, на образовании окрашенных комплексов оксохинолонов с ионами Fe (III) [3, 4], либо образовании ионных ассоциатов с органическими окрашенными реагентами [5, 6].

Благодаря своей жесткой структуре большинство фторхинолонов обладает собственной флуоресценцией, что находит применение для их определения в биологических жидкостях [7], в некоторых случаях используют люминесценцию, усиленную в присутствии ионов Al (III) [8]. В работе [9] предложено определение пефлоксацина в моче методом синхронной флуориметрии. При этом показано, что чувствительность определения увеличивается при хелатообразовании пефлоксацина с ионами Al(III) в мицеллярной среде.

Сенсибилизированная люминесценция ионов тербия в комплексах с оксохинолонами предложена для определения налидиксовой кислоты [10], ципрофлоксацина [11], энноксацина [12], пефлоксацина [13], спарфлоксацина [14], норфлоксацина [15, 16], тровафлоксацина [17], пазуфлоксацина [18] в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях. Измерения проводились по полосе люминесценции тербия с $\lambda_{\text{max}} = 545$ нм, пределы обнаружения для различных препаратов составляли от $1,0 \cdot 10^{-7}$ до $1,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Значительно реже при определении оксохинолонов используют сенсибилизированную люминесценцию иона Eu(III). Это определение налидиксовой кислоты [19], энноксацина [20], ломефлоксацина [21], гатифлоксацина [22], офлоксацина [23]. В последнем случае авторы использовали для усиления аналитического сигнала ионы Gd(III), сенсибилизирующие люминесценцию иона Eu(III), что позволило снизить предел обнаружения до $1,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Наиболее широкое применение при определении хинолонов в биологических пробах являются газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография [24–27]. Эти методы, несмотря на их очевидные достоинства, требуют использования сложной и дорогостоящей аппаратуры, высококвалифицированного персонала и поэтому не всегда доступны. В связи с этим люминесцентные методы, являясь достаточно экспрессными и высокочувствительными, могут быть весьма перспективными для определения производных оксохинолона в практике клинических испытаний, изучения фармакокинетики (фармакодинамики *in vitro*), необходимых для оценки эффективности против патогенов и возможной защиты.

Целью данной работы было установление оптимальных условий люминесценции комплексов тербия (III) с ломефлоксацином, а также его сорбатов на силикагеле и разработка методики определения этого препарата в питательных средах и фармацевтических препаратах.

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартные растворы хлорида тербия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), которые готовили из соответствующего оксида высокой частоты. Концентрацию металла определяли комплексонометрически. Стандартные растворы ломефлоксацина ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), готовили растворением точной навески препарата в воде с последующим под-

щелачиванием раствора до pH 7–8. Растворы ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) поверхностно-активных веществ (ПАВ) готовили растворением точных навесок в воде. Значение pH растворов устанавливали с помощью 40%-ного водного раствора уротропина. В работе использовали реактивы квалификации ч.д.а. или х.ч., бидистиллированную воду. Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали с помощью люминесцентного спектрометра Cary Eclipse “Varian” (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошного спектра и импульсная лампа). Спектры люминесценции сорбатов комплексов Tb(III) регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ–79 в области 530–570 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светофильтром излучение с $\lambda = 313$ нм (УФС-2). Все измерения проводили при комнатной температуре (19–21 °C). Запись спектров осуществляли с использованием потенциометра КСП-4. Кювета для твердых образцов имела углубление с диаметром 9 мм, в которое помещали тщательно измельченные порошки сорбата комплекса Tb(III). Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра ОР-211/1 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом, калибровку которого проводили по стандартным буферным растворам.

Результаты и их обсуждение

Наличие в структуре ломефлоксацина α -кетокарбоксильного фрагмента обуславливает возможность образования комплексных соединений с ионами металлов, в том числе, лантанидами. Ломефлоксацин образует с ионами тербия (III) комплексное соединение, в котором происходит сенсбилизация люминесценции за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекулы лиганда на ион лантанида. Как было показано ранее [21], ломефлоксацин в ультрафиолетовой области спектра имеет полосу поглощения с максимумом при 285 нм и молярным коэффициентом поглощения 67000, что делает возможным эффективное поглощение световой энергии. Триплетный уровень лиганда, рассчитанный нами из спектров фосфоресценции при 77 °K, составляет 21050 см^{-1} , что превышает энергию возбужденного уровня Tb(III) 5D_4 (20500 см^{-1}). Благодаря этому осуществляется передача энергии возбуждения от лиганда на ион Tb(III) и интенсивность люминесценции последнего возрастает на несколько порядков.

На рис. 1.а. приведен спектр возбуждения комплекса, из которого видно, что оптимальной длиной волны возбуждения является $\lambda_{\text{возб}} = 279 \text{ нм}$. В спектре люминесценции комплекса (рис. 1.б) имеется четыре полосы, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (480 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм). Наиболее интенсивной в спектре является полоса, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

Реакция Tb(III) с ломефлоксаином является кинетической и достижение оптимальной интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) наблюдается через 25–30 минут, после сливания растворов (рис. 2.а). Люминесценция комплекса при облучении УФ светом в течении 20–25 минут «разгорается», при этом интенсивность её возрастает в 6,5–7,0 раз как при облучении с

$\lambda_{\text{возб}} = 279 \text{ нм}$ (рис. 1.б), так и при облучении с $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ (рис. 2.б). По-видимому, в этом случае проявляется «эффект фотоантенны» когда энергия возбуждения, накопленная в хинолоновом кольце, более эффективно передается на ион тербия [28]. Для комплексных соединений Eu (III) с ломефлоксацином такой эффект не наблюдается.

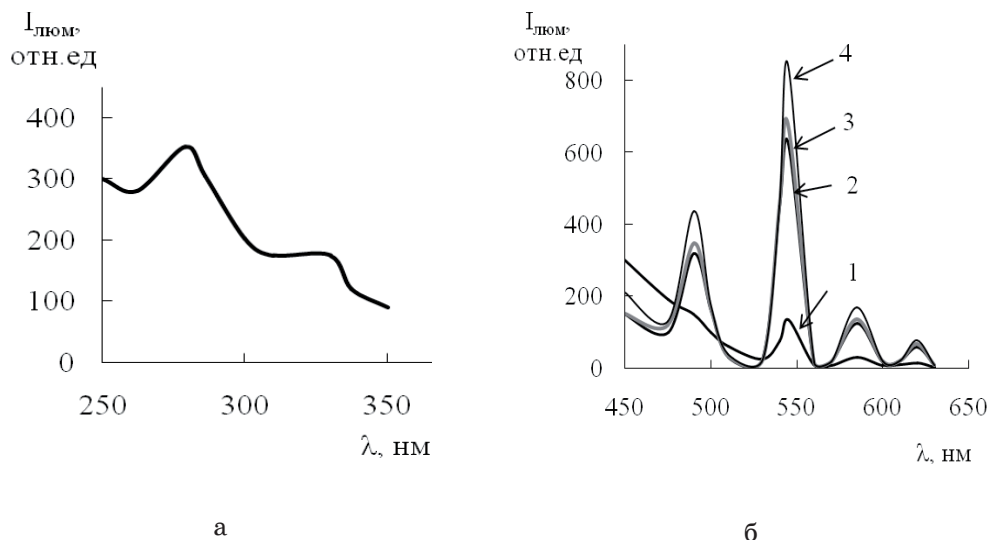


Рис. 1. Спектры возбуждения (а) и спектры люминесценции (б) комплекса Tb(III) с ломефлоксацином: 1 — без предварительного облучения, 2, 3, 4 — после облучения в течение 5, 10 и 30 минут соответственно ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ЛФ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 279 \text{ нм}$)

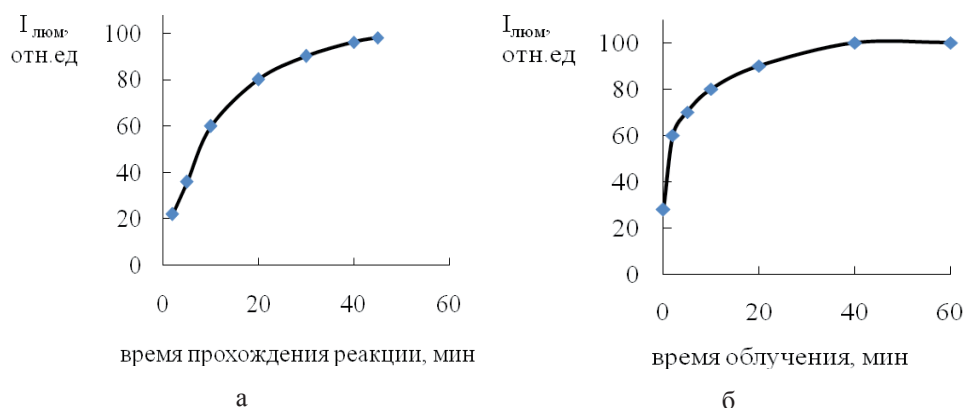


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb — ЛФ от времени прохождения реакции (а) и от времени облучения (б) ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ЛФ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$)

Обнаруженные различия в оптических свойствах комплексов Eu(III) и Tb(III) с ломефлоксацином связаны, вероятно, со спектроскопическими особенностями этих ионов. В частности, с оптимально малым зазором между триплетным уровнем лиганда (21050 см^{-1}) и возбужденным уровнем 5D_4 (20500 см^{-1}) Tb(III), в этом случае осуществляется более эффективный перенос энергии возбуждения. В комплексах европия энергия возбуждения от лиганда передается на уровень 5D_1 (19000 см^{-1}) с последующей безызлучательной релаксацией до первого возбужденного состояния 5D_0 (17300 см^{-1}), с которого и происходит излучение. Очевидно, в процессе внутримолекулярной конверсии имеет место значительная диссипация энергии возбуждения.

Комплексообразование ломефлоксацина с ионами Tb(III) протекает в интервале значений pH от 4,5 до 8,5 с максимумом $I_{\text{люм}}$ при pH 6,9–7,1. В кислых растворах степень образования комплексов мала, а при pH > 9 хелатообразованию препятствует, очевидно, гидролиз ионов Tb(III).

Несколько иначе для комплексов Tb(III) проявляется действие поверхностно-активных веществ. Если в случае комплекса с Eu(III) анионные поверхностно-активные вещества, такие как додецил- и цилсульфат натрия увеличивали $I_{\text{люм}}$ в 10–15 раз [21], то в комплексах с Tb(III) интенсивность люминесценции в присутствии этих реагентов уменьшается. В присутствии гексадецилсульфата (ГДС) $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) уменьшается в 1,5 раза. Катионные (цетилпиридиний, цетилтриметиламмоний бромиды) и неионогенные (Тритон X-100, Твин — 80) ПАВ также, как и в случае Eu(III) не оказывают влияния на $I_{\text{люм}}$ Tb(III), либо значительно тушат её. Причины различного изменения $I_{\text{люм}}$ комплексов Eu(III) и Tb(III) в присутствии анионных ПАВ можно будет объяснить после дополнительных исследований.

Известно, что сорбция как различных ионов, так и органических лигандов в ряде случаев позволяет значительно повысить избирательность, селективность, либо снизить пределы обнаружения [29]. В связи с этим рассмотрена сорбция комплексных соединений Tb(III) с ломефлоксацином на различных сорбентах с целью разработки методики сорбционно-люминесцентного определения данного лекарственного препарата.

В качестве твердых носителей были использованы пенополиуретан, целлюлоза, природные цеолиты различного типа, силикагели, ксерогель. Наибольшая $I_{\text{люм}}$ Tb(III) обнаружена на силикагеле L 5/40, который и был выбран в качестве сорбента. Изучены оптимальные условия сорбции — количество реагентов в растворе, из которого ведется сорбция, кислотность среды, природа растворителей, время сорбции, температура и время высушивания сорбента. При этом установлено, что для получения наибольшей $I_{\text{люм}}$ сорбата достаточно 10–15 минут сорбции комплекса и высушивание сорбата при температуре 80–90 °C в течении 10–15 минут (рис.3). При высушивании в микроволновой печи время высушивания сокращается до 2-х минут. $I_{\text{люм}}$ сорбата зависит от кислотности раствора, из которого ведется сорбция. Максимальная $I_{\text{люм}}$ наблюдается при проведении сорбции из нейтрального раствора с pH 6,8–7,2 (рис. 3.б), что согласуется с максимальной люминесценцией комплекса в растворе.

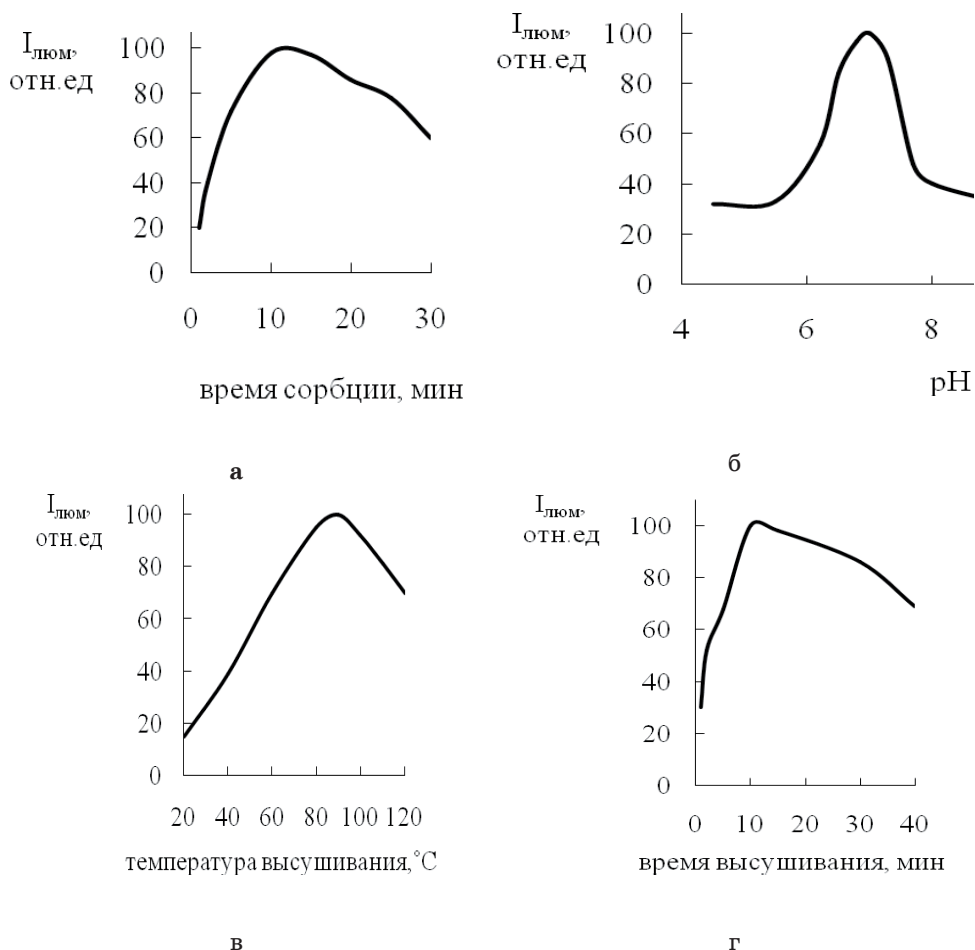


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплекса Tb — ЛФ от времени сорбции (а), от pH раствора, из которого проводится сорбция (б), от температуры высушивания сорбата (в) и времени высушивания сорбата (г) ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ЛФ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм)

В отличие от комплексных соединений Eu(III) с ломефлоксацином, в которых имело место увеличение $I_{\text{люм}}$ Eu(III) в 1,5–2 раза в присутствии таких растворителей как ацетон, метанол, этанол, изопропанол, диметилсульфоксид, в случае комплексных соединений Tb(III) с ломефлоксацином, как в растворе, так и на силикагеле, таких зависимостей не наблюдается. $I_{\text{люм}}$ сорбатов при сорбции из растворов, содержащих 70% указанных растворителей уменьшается на 40–60 %. Согласно литературным данным [30] растворители, содержащие С-Н — группировки вносят значительный вклад в безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения

комплексов лантанидов. Безызлучательные переходы в водородосодержащих соединениях обусловлены переносом энергии на колебательные подуровни основного состояния, связанные с валентными колебаниями водородосодержащих групп. Максимальная $I_{\text{люм}}$ сорбата наблюдается при сорбции из водной фазы. Можно предположить, что в этом случае при жестком закреплении молекулы комплекса на сорбенте происходит дегидратация комплекса, что способствует снижению безызлучательных потерь энергии возбуждения за счет колебаний ОН-связей молекул воды.

Установлено, что в комплексах, закрепленных на твердой матрице, в большей степени проявляется влияние поля лигандов, что выражается в расщеплении полосы люминесценции, соответствующей сверхчувствительному переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ с образованием двух максимумов при 543 и 545 нм и возрастанием величины соотношения интенсивностей ($\eta I_{\text{люм}} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5 / I_{\text{люм}} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) для сорбатов комплексов ($\eta_{\text{сорбат}} = 8,94$) по сравнению с растворами ($\eta_{\text{раств.}} = 6,54$). Очевидно, это является результатом жесткого закрепления на матрице молекулы комплекса, что уменьшает межмолекулярные потери энергии, имеющие место в растворах при тепловых соударениях молекул. В твердой матрице, по сравнению с раствором возрастает вероятность переноса энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида. Сравнение интенсивности люминесценции растворов комплексов Tb(III) и их сорбатов на силикагеле показало, что $I_{\text{люм}}$ возрастает в последнем случае на порядок.

При оптимальных условиях сорбции $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb(III) пропорциональна концентрации ломефлоксацина в интервале концентраций 10^{-8} – 10^{-4} моль/л. Предел обнаружения ломефлоксацина составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л (0,003 мкг/мл), что на порядок ниже, чем предложено ранее [21].

Высокая $I_{\text{люм}}$ Tb(III) с ломефлоксацином на силикагеле использована для определения ломефлоксацина в питательных средах и в дозированных лекарственных формах. Определение проводили в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-4} моль/л.

Методика количественного определения ломефлоксацина Построение градуировочного графика

В ряд стаканчиков помещают по 60 мг силикагеля вносят 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 мл рабочего раствора ломефлоксацина (100 мкг/мл). В каждый добавляют по 0,2 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора хлорида тербия, 0,2 мл 40%-ного раствора уротропина и дистиллированную воду до 5 мл. Проводят сорбцию при перемешивании в течение 15 минут. Затем сорбент отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают при температуре 90 °С в течении 10 минут. Измеряют интенсивность люминесценции тербия на сорбенте при $\lambda_{\text{изл}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Строят градуировочный график зависимости интенсивности люминесценции сорбата от концентрации ломефлоксацина (рис. 4).

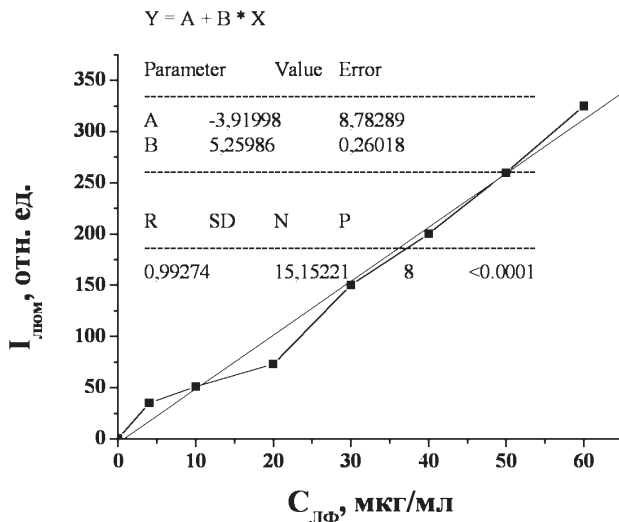


Рис. 4. Градуировочный график для определения ломефлоксацина ($C_{Tb} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 7,0; $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм)

Методика определения ломефлоксацина в питательных средах

В качестве модельного был использован мясо-пептонный бульон, который содержит в 1л мясного водного экстракта 10 г пептона и 10г NaCl, в который вводили различные количества ломефлоксацина. В предварительных опытах было установлено, что пептон в количестве 2-10 мг, а NaCl в количестве 5-20 мг не влияют на $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III).

10 мл питательного мясо-пептонного бульона помещали в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора готовили питательные среды с различным количеством ломефлоксацина. Затем отбирали по 1 мл приготовленных растворов, вносили их в стаканчики с сорбентом. Далее добавляли все реагенты, и проводили сорбцию как при построении градуировочного графика, измеряли $I_{\text{люм}}$ сорбата при $\lambda_{\text{изл}} = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Содержание ломефлоксацина в пробе рассчитывали по градуировочному графику.

Методика определения ломефлоксацина в лекарственных формах «таблетки»

Ломефлоксацин определяли в лекарственных препаратах «Ломадей» и «Ксенаквин».

2 таблетки препарата растирали в ступке до порошкообразного состояния. Навеску 100 мг порошка, переносили в мерную колбу объемом 500 мл, растворяли в 250 мл дистиллированной воды с подщелачиванием до pH 7–8, перемешивали, доводили до метки дистиллированной водой и фильтровали. Из полученного раствора на анализ брали 1 мл фильтрата, помещали в стакан и далее поступали так же как и при построении градуировочного графика. Содержание

ломефлоксацина определяли по градуировочному графику, содержание ломефлоксацина в одной таблетке в граммах рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{C \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot b}{10^6 \cdot V \cdot a}$$

C — концентрация ЛФ найденная по градуировочному графику, мкг/мл;
 V_0 — объем приготовленного раствора (500 мл), мл; V_1 — разбавление, мл;
 b — средняя масса таблетки, г; 10^6 — перерасчет в граммы;
 a — навеска препарата, г.

Правильность методик количественного определения ломефлоксацина в питательных средах и фармацевтических препаратах проверена методом «введено–найдено» на модельных растворах. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения ломефлоксацина в мясо-пептонном бульоне методом «введено-найдено» (n = 5, P = 0,95)

Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
1,0	$1,02 \pm 0,04$	0,044
2,0	$1,97 \pm 0,065$	0,039
3,0	$3,12 \pm 0,10$	0,036

Результаты определения ломефлоксацина в лекарственных препаратах представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения ломефлоксацина в дозированных лекарственных формах «таблетки» (n = 5, P = 0,95)

Лекарственная форма	Найдено, X_i	Найдено, $X_{cp} \pm \Delta X$	S_r
Ломадей (Индия) дозировка — 0,400г	0,4024	$0,3997 \pm 0,0110$	0,035
	0,3973		
	0,3950		
	0,4015		
	0,4027		
Ксенаквин (Индия) дозировка — 0,400г	0,4008	$0,4003 \pm 0,0151$	0,046
	0,3998		
	0,4012		
	0,4010		
	0,3989		

Предлагаемая методика характеризуется удовлетворительными метрологическими характеристиками и достаточно проста в выполнении.

Выводы

Показана возможность использования сенсibilизированной твердофазной люминесценции ионов Tb(III) в комплексе с ломефлоксацином для определения последнего в питательных средах и дозированных лекарственных формах. Разработана простая, высокочувствительная методика количественного сорбционно-люминесцентного определения ломефлоксацина.

Литература

1. *Машковский Д. И.* Лекарственные средства: Т. 2. — М.: ООО «Из-во Новая Волна», 2002. — 326 с.
2. *Дорофеев В. П., Тутов И. В., Арзамасцев А. П.* Использование метода УФ-спектрометрии для количественного определения лекарственных средств группы хинолонов // Вестник ВГУ. Серия химия, биология, фармация. — 2004. — № 2. — С. 205–209.
3. *Spectrophotometric determination of ciprofloxacin in serum using iron (III) ion as chromogenic agent* / Djurdjevic P., Todorovic M., Stankov M., Odovic Y. // Anal. Lett. — 2000. — V. 33, № 4. — P. 657–665.
4. *Bhowal S. K., Das T. K.* Spectrophotometric determination of some recently introduced antibacterial drygs using ferric chloride // Anal. Lett. — 1991. — V. 24, № 1. — P. 25–37.
5. *Sastry C. S. P., Rama-Rao K., Prasard D. S.* Extractive Spectrophotometric determination of some fluoroguinolone derivatives in pure and dosage forms // Talanta. — 1995. — V. 42, № 3. — P. 311–316.
6. *Amin A. S., El-Sayed G. O., Issa Y. M.* Utility of certain π -acceptors for the spectrophotometric determination of norfloxacin // Analyst. — 1995. — V. 120, № 4. — P. 1189–1193.
7. *Fluorimetric and derivative — spectrophotometric determination of norfloxacin* / Staukov N., Staukov D., Milicevic Z., Veselinovic D., Djurdjevic P. // Spectrosc. — Lrtt. — 1993. — V. 26, № 9. — P. 1709–1714.
8. *Djurdjevic P. T., Yelkic-Stankov M., Stankov D.* Fluorescence reaction and eguilbria between norfloxacin and aluminium (III) ion in chloride medium // Anal. Chim. Acta. — 1995. — V. 300, № 1–3. — P 253–259.
9. *Определение пefлоксацина в моче методом синхронной флуориметрии* / Калочкина И. Я., Рехарская Е. М., Чухаркина А. П., Борзенко А. Г. // Вестник Московского ун-та. Серия 2. Химия. — 2007. — Т. 48, № 2. — С. 97–100.
10. *Использование надидиксовой кислоты в люминесцентном анализе* / Бельтюкова С. В., Кравченко Т. Б., Полуэктов И. С., Кононенко Л. И., Грицай Т. Л. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1983. — № 12. — С 29–31.
11. *Fluoroguinolones as sensitizers of lanthanide fluorescence: application to the liquid chromatographic determination of ciprofloxacin using terbium* / Rieutord A., Vazquez L., Soursac M, Prognon P., Blais Y., Bourget Ph., Mahuzier G. // Anal. Chim. Acta. — 1994. — V. 290. — P. 215–225.
12. *Tong C., Xiang G.* Sensitive determination of enoxacin by its enhancement effect on the fluorescence of terbium (III) — sodium dodecylbenzene sulfonate and its luminescence mechanism // J. Luminescence. — 2007. — V. 126. — P. 575–580.
13. *Veiopoulon C., Ioannou P., Lianidon E.* Application of terbium sensitized fluorescence of the determination of antibiotics pefloxacin, ciprofloxacin, norfloxacin in serum // J. Pharm. Biomed. Anal. — 1997. — V. 15, № 12. — P. 1839–1844.
14. *Observations on photochemical fluorescence enhancement of terbium (III) — sparfloxacin system* / You F., Zhan T., Zhao H., Jin L., Wang S. // Spectochim. Acta. Part.A. — 1999. — V. 55. — P. 1119–1125.
15. *Solid-phase lmminescence determination of ciprofloxacin and norfloxacin in biological fluids* / Belyukova S. V., Egorova A. V., Teslyuk O. I., Tselik E. I. // J. Fluorescence. — 2002. — V. 12, № 2. — P. 269–272.
16. *Terbium — sensitized lmminescence opotosensor for the determination of norfloxacin in biological fluids* / Ilorent Martinez E. J., Garcia Reyes Y. F., Ortega Barrales P., Molina Dia A. // Anal. Chim. Acta. — 2005. — V. 532. — P. 159–164.
17. *Ocana J., Callejon M., Barragan F.* Determination of trovafloxacin in human serum by time resolved terbium-sensitized luminescence // Eur. J. Pharm. Sci. — 2001. — V. 13. — P. 297–301.
18. *Terbium — sensitized fluorescence method for the determination of pazufloxacin mesilate and its application* / Chen S., Ma H., Zhao H., Feng R., Jin L. // Anal. Sci. — 2004. — V. 20. — P.1075–1078.
19. *Egorova A. V., Belyukova S. V., Teslyuk O. I.* Fluorimetric determination of pipemidinic acid using the europium chelate // J. Pharm. Biomed. Anal. — 1999. — V. 21. — P. 585–590.
20. *Study of the fluorescence system of europium-enoxacin and its applications* / Si Z., Jiang W., Wang L., Ma G., Hu J. // Microchim. Acta. — 2002. — V. 138, № 1–2 — P. 19–22.
21. *Люминесцентное определение ломефлоксацина в виде его комплекса с европием (III)* / Антонович В. П., Егорова А. В., Бельтюкова С. В., Теслюк О. И. // Вісн. Фармації. — 1999. — Т. 20, № 2. — С. 88–91.
22. *Rapid determination of gatifloxacin in biological samples and pharmaceutical products using europium-sensitized fluorescence spectrometry* / Guo C., Dong P., Chu Z., Wang L., Jiang W. // Luminescence. — 2008. — V. 23, № 1. — P. 7–13.
23. *The co-luminescence effect of Eu-Gd-Ofloxacin -SDBS system and its analytical application* / Wang F., Huang W., Hou Y., Xu Z. // J. Fluorescence. — 2007. —V. 17, №1. — P. 105–111.
24. *Коновалов А. А. Дорофеев В. Л., Арзамасцев А. П.* Фармацевтический анализ лекарственных средств группы фторхинолонов III и IV поколений с использованием метода ВЭЖХ // Вестник ВГУ. Серия химия, биология, фармация. — 2004. — № 2. — С. 216–221.
25. *Argekar A. P., Kapadia S. U., Raj S. V.* Simultaneous determination of norfloxacin and tinidazole in tablets by reverse phase high performance liquid chromatography (RP — HPLC) // Anal.Lett. — 1996. —V. 29, № 9. — P. 1539–1549.

26. Fully automated high-performance liquid chromatography of ciprofloxacin with direct injection of plasma and Mueller-Hinton broth for pharmacokinetic-pharmacodynamic studies / Ba B.B., Ducint D., Fourtillan M., Saux M.-C. // J. Chromatogr. B. — 1998. — V. 714, № 2. — P. 317–324.
27. Determination of quinolone antibiotics in growth media by reversed-phase high-performance liquid chromatography / Wright D. H., Herman V. K., Konstantinides F. N., Rorschafer J. C. // J. Chromatogr. B. — 1998. — V. 709, № 1. — P. 97–104.
28. Murru M., Parker D., Williams G. et al. / Luminescence behavior of stable europium and terbium complexes of tetraaza phosphinates: efficiency through-space energy transfer from phenyl to terbium // J. Chem. Soc., Chem. Comm. — 1993. — № 14. — P. 1116–1118.
29. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Мирсанова Е. И., Дмитриенко С. Г. // Успехи химии. — 2005. — Т. 74(1). — С. 41–66.
30. Свешникова Е. Б., Серов А. П., Конданова В. П. Механизм деградации энергии электронного возбуждения комплексов ионов РЗЭ. Влияние растворителя // Оптика и спектроскопия. — 1975. — 39 (2). — С. 285–289.

С. В. Бельтюкова¹, О. О. Лівенцова¹, О. І. Теслюк²

¹Одеська національна академія харчових технологій, кафедра хімії та безпеки харчових продуктів, 65033, м. Одеса, Канатна, 112

²Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України, відділ аналітичної хімії та хімії координаційних сполук, 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86

ТВЕРДОФАЗНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЛОМЕФЛОКСАЦИНУ З ВИКОРИСТАННЯМ СЕНСИБІЛІЗОВАНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТЕРБІЮ(III)

Резюме

Показана можливість використання сенсibilізованої люмінесценції Tb (III) у сорбатах комплексу з ломефлоксацином для визначення останнього в живильних середовищах, а також для ідентифікації і встановлення достовірності фармацевтичних препаратів, що містять як активний компонент ломефлоксацин. Розроблена методика твердофазного люмінесцентного визначення ломефлоксацину в живильних середовищах і дозованих формах “пігулки”. Межа виявлення препарату складає $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Ключові слова: сенсibilізована люмінесценція, тербій, ломефлоксацин, сорбція.

S. V. Beltyukova¹, E. O. Liventsova¹, O. I. Teslyuk²

¹National academy of food technologies of Odessa, department of chemistry and safety of food products, St. Kanatnaia, 112, 65033, Odessa, Ukraine

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

SOLID PHASE DETERMINATION OF LOMEFLOXACIN WITH THE USE OF SENSIBILIZED OF LUMINESCENCE OF TERBIUM(III)

Summary

The possibility of the using of sensibilized luminescence Tb(III) in the sorbates complex with lomefloxacin for determination in nutritious environments is showed. The possibility of using of the sensibilized luminescence Tb(III) in the sorbates of complex with lomefloxacin for identification and establishment of authenticity of the pharmaceuticals containing lomefloxacin as an active component is showed. The method of the luminescent determination in the solid phase of lomefloxacin in nutritious environments and dosed medicinal forms of “pill”. The detection limit is $1 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹.

Key words: sensibilized luminescence, terbium, lomefloxacin, sorbtion.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання — українська, російська, англійська.

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

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

2. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку.

3. Експертний висновок.

4. Відомості про авторів.

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ — ОБОВ’ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п’яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ’ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК — зліва.

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

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

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

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

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

Наукове видання

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

•

Том 15 • Випуск 2—3 • 2010

Хімія

Науковий журнал

Українською, російською та англійською мовами

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

Підписано до друку 25.05.2010. Формат 70х108/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Шкільна». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12,25.
Тираж 300 прим. Вид. № 162. Зам. № 846.

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

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