

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

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

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

Том 19, випуск 4(52) 2014

Одеса
ОНУ
2014

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

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

Відповідальний за випуск – Р.Є. Хома

Редакційна колегія серії:

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

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

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 3 від 25.11.2014 р.

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

ЗМІСТ

Т. В. Кокшарова КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З ПОХІДНИМИ БАРБИТУРОВОЇ КИСЛОТИ	6
С. В. Бельтюкова, Г. О. Степанова, О. О. Лівенцова АНТИОКСИДАНТИ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ	16
М. І. Громова, О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, І. І. Сейфулліна, О. Г. Песарогло СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ МАЛАТОГЕРМАНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ РІЗНИХ ТИПІВ	32
О. М. Нікіпелова РЕЗУЛЬТАТИ КОМПЛЕКСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БЕНТОНІТУ ДАШУКОВСЬКОГО РОДОВИЩА	40
О. О. Беляєва РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ МЕЛАМІНА НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ ВОДА/ПОВІТРЯ В РАМКАХ КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО ПІДХОДУ	47
О. В. Луганська, А. О. Маложон, П. А. Калінін, І. А. Сніжко ЕКСТРАКЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТІОНУ АЛКІЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАМОНІЙ ХЛОРИДУ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ ФАЗ ВОДА-МЕМБРАННИЙ РОЗЧИННИК	54
Г. М. Шихалєєва, О. Д. Чурсіна, І. І. Шихалєєв, Г. М. Кірюшкіна, І. С. Кузьміна ПРОСТОРОВО-ЧАСОВИЙ РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ДОННИХ ВІДКЛАДЕННЯХ ПІВДЕННОЇ ЧАСТИНИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ	59
С. М. Савін МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОВИДІЛЕННЯ ПРИЗАТВЕРДНЕННІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ	70
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	80

СОДЕРЖАНИЕ

Т. В. Кокшарова КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ	6
С. В. Бельтюкова, А. А. Степанова, Е. О. Ливенцова АНТИОКСИДАНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	16
М. И. Громовая, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАЛАТОГЕРМАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗНЫХ ТИПОВ.....	32
Е. М. Никипелова РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА СИСТЕМУ РАПА-ПЕЛОИДЫ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА ПРИ ЕЁ МОДЕЛИРОВАНИИ	40
Е. А. Беляева РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ МЕЛАМИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ В РАМКАХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА	47
О. В. Луганская, А. А. Маложон, П. А. Калинин, И. А. Снежко ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТИОНА АЛКИЛДИМЕТИЛБЕНЗИАММОНИЙ ХЛОРИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА-МЕМБРАННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ.....	54
Г. Н. Шихалеева, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев, А. Н. Кирюшкина, И. С. Кузьмина ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОЙ ЧАСТИ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА.....	59
С. Н. Савин МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.....	70
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	80

CONTENT

T. V. Koksharova 3d-METAL COMPLEXES WITH BARBITURIC ACID DERIVATIVES	6
S. V. Beltyukova, A. A. Stepanova, E. O. Liventsova ANTIOXIDANTS IN FOOD PRODUCTS AND METHODS OF THEIR DETERMINATION	16
M. I. Gromovaya, E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, A. G. Pesaroglo SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES MALATOGERMANIUM COMPLEXES OF VARIOUS TYPES	32
E. M. Nikipelova ASSESSMENT OF THE IMPACT OF SEAWATER ON THE SYSTEM ROPA-PELOID KUYALNIK ESTUARY IN ITS SIMULATION	40
E. A. Belyaeva CALCULATIONS OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CLUSTERIZATION OF ALKYL-SUBSTITUTED MELAMINE AT WATER / AIR INTERFACE IN THE FRAMEWORKS OF QUANTUM-CHEMICAL APPROACH	47
O. V. Luganska, A. A. Malozhon, P. A. Kalinin, I. A. Snizhko EXTRACTION CHARACTERISTICS OF THE CATION OF ALKYLDIMETHYLBENZYLAMMONIUM CHLORIDE AT THE PHASE BOUNDARY WATER-MEMBRANE SOLVENT	54
G. N. Shykhalyeyeva, O. D. Chursina, I. I. Shykhalyeyev, A. N. Kiryushkina, I. S. Kuzmina SPATIAL VARIABILITY OF HEAVY METALS IN THE SEDIMENTATIONS OF THE SAUS PART OF THE KUYALNIK ESTUARY	59
S. Savin THE MATHEMATIC MODELS OF PROCESSES OF HOT-SETTING OF EPOXY RESINS	70
INFORMATION FOR AUTHORS	80

УДК 546.302: 547.854

Т. В. Кокшарова

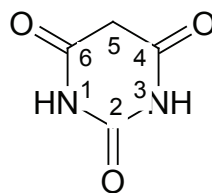
Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина; tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

В обзоре проиллюстрированы различные аспекты химии координационных соединений 3d-металлов с барбитуратами и мочевой кислотой: состав, строение, физико-химические свойства, возможные области применения.

Ключевые слова: барбитураты, координационные соединения, 3d-металлы

Барбитуровая кислота – 2,4,6-пиримидинтрион, N,N-малонилмочевина.



Производные барбитуровой кислоты, у которых атомы Н (один или оба) в положении 5 замещены на алкильный, циклоалкильный или арильный радикал, называются барбитуратами. Многие барбитураты угнетают центральную нервную систему и поэтому применяются как снотворные и противосудорожные средства, а также как средства для наркоза. Большие дозы могут быть смертельными вследствие угнетения дыхания. При длительном применении происходит привыкание к ним организма [1].

Барбитуровая кислота содержит пять (три О и два N) потенциальных донорных атомов, что делает ее полифункциональным лигандом с разнообразными возможностями связывания с металлами. Кроме того, она обладает многими центрами для образования нековалентных связей, а именно водородных связей. Поэтому барбитуровая кислота может использоваться как строительный блок для конструкции супрамолекулярных ансамблей с интересными свойствами. С другой стороны, донорно-акцепторные свойства барбитуратов являются важными для кристаллического дизайна фармпрепаратов, молекулярного распознавания и катализа [2].

Высокая биологическая активность производных барбитуровой кислоты и их широкое применение в медицинской практике вызывает интерес к изучению условий образования, состава и свойств комплексных соединений этих лигандов с металлами [3]. В частности, способность 5,5-дизамещенных барбитуровых кислот образовывать комплексы металлов является важным основанием для идентификации и определения этих лекарственных средств [4]. Для анализа на барбитал (5,5-диэтил-барбитуровая кислота, 5,5-диэтил-2,4,6-пиримидинтрион) известна реакция Парри – реакция с солями Co^{2+} в присутствии оснований в неводной сре-

де [5]. Поэтому смешаннолигандные комплексы с органическими основаниями и барбитурат-анионами известны для большего числа d-металлов, чем аналогичные комплексы, содержащие в своем составе воду.

Из метанольного раствора были выделены комплексы с аммиаком, метиламином, этиламином и н-бутиламином в виде красно-фиолетовых кристаллических соединений общей формулы $[\text{Barb}_2\text{CoB}_2]$, где Barb – барбитал, В – основание. В частности, комплекс $[\text{Barb}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$, парамагнитен, $m = 4,38$ м.Б. и представляет собой октаэдрический комплекс ионного характера, где центральный атом кобальта имеет степень окисления +2. Течению реакции мешает присутствие воды в реакционной среде, которая при концентрации 5% вызывает образование гидролитических продуктов непостоянного состава. Получены аналогичные комплексы с Barb = анион барбитала, гексабарбитала, пентабарбитала, фенобарбитала, В = изобутиламин, изопропиламин, NH_3 [6], Barb = анион 1-метил-5-этил-5-фенилбарбитуровой кислоты (метилфенобарбитал), В = изопропиламин [4]. Комплексы состава, подобного указанному, получены и с азотсодержащими гетероциклами в качестве органического основания. Так, синтезирован и исследован бис-(5,5-диэтилбарбитурато)-бисимидазол-кобальт [7], а также другие комплексы кобальта (II) с барбитурат-анионами, имидазолом, пиридином [4].

Для других 3d-металлов практически все описанные в литературе барбитуратные комплексы также содержат наряду с барбитурат-анионом азотсодержащее органическое основание.

Для марганца (II) получен комплекс состава 1:2:2 с анионом фенобарбитала и имидазолом [4]. Для меди (II) известны соединения аналогичного состава с анионами люминала, вероната, циклобарбитала и такими азотсодержащими органическими основаниями, как α -пиколин, 2,4-лутидин, коллидин. Они были получены смешиванием водных растворов CuSO_4 , органического основания и барбитуровой кислоты [8]. Бис(5,5-диэтилбарбитурат)-бис-пиридиновый комплекс двухвалентной меди был получен из смеси водных растворов барбитала натрия, пиридина и CuCl_2 в соотношении 2:2:1 при комнатной температуре и pH раствора 7,2 [9, 10]. В состав аналогичного комплекса с пиколином входят также две молекулы воды [11]. Известны комплексы меди (II) с барбиталом, фенобарбиталом, пентабарбиталом в качестве анионов и пиридином и имидазолом в качестве азотсодержащих оснований [4].

Взаимодействием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ацетата меди (II) с натриевыми солями 5-этил-5-фенилбарбитуровой или 5-этил-5-изоамилбарбитуровой кислот в воде в присутствии или в отсутствии соответствующих азотсодержащих оснований (пиридин, имидазол) синтезированы комплексы состава 1:2:2 [12].

Авторы [13] изучили взаимодействие бис(5,5-диэтилбарбитурато)бис(пиридинато)меди(II) с тремя 2,6-бис(алканоиламино)пиридинами с возрастающей длиной алифатической цепи в растворе и в твердом состоянии. Межмолекулярные взаимодействия главным образом представляют собой гетеро- или гомомерное водородное связывание. В хлороформном растворе комплексы образуются со всеми тремя пиридинатами, тогда как в твердом состоянии образование гетеромерно связанных продуктов наблюдается лишь для двух пиридинатов с более короткими алифатическими цепями, что авторы объясняют увеличившимся влиянием дисперсионных сил более длинной алифатической цепи в твердом состоянии, что ингибирует ассоциацию за счет гетеромерной водородной связи в пользу «самоассоциации» взаимодействующих молекул.

Представляют интерес примеры анионных комплексов, содержащих производные барбитурата. Так, взаимодействием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 5-фенил-5-этил-барбитуровой кислоты (HL) в метаноле с последующим добавлением NaOH до pH 6,5 и выдерживанием раствора в течение недели был получен голубовато-зеленый комплекс $\text{NaCuL}_2(\text{OH}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [14]. При взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с NaL в метаноле образуется сиреневый Na_2CuL_4 . Смешением метанольно-диоксановых растворов (1:1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1-метил-5-фенил-5-этилбарбитуровой кислоты (HQ) в присутствии KOH и выдерживанием раствора в течение 10-12 дней синтезирован голубой комплекс $\text{KCuQ}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналогичной реакцией в небольшом избытке KOH получен сиреневый комплекс $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Описан синтез комплекса динатрий бис(фенилбарбитурата) меди (2+) [15].

Для цинка синтезированы комплексы с 5,5-диэтилбарбитурат-анионом и имидазолом [7], пиколином [16].

В литературе мало сведений о барбитуратных комплексах железа. Взаимодействием водных растворов FeCl_3 и 5-(1-фенил-2,2-дицианоэтил)барбитуровой кислоты (HL) в отношении 1:3 был получен $\text{FeL}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [17].

Ряд авторов изучали строение барбитуратных комплексов 3d-металлов. Для незамещенной барбитуровой кислоты соединение с медью(II) представляет собой нейтральный комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, где ион Cu(II) в слегка искаженной квадратно-пирамидальной геометрии координирован двумя атомами кислорода двух монодентатных барбитурат-анионов и тремя атомами кислорода трех координированных молекул воды. Средняя длина связи Cu – O 1,981 Å для барбитурат-аниона и 1,94 Å для Cu–O (H_2O) в основании пирамиды, что гораздо короче, чем остальные Cu–O (H_2O) – 2,175(11) Å. Кристаллическая структура характеризуется пространственной сетью водородных связей, которыми каждая структурная единица связана с шестью соседними связями $\text{O}(\text{C}=\text{O}) \cdots \text{H}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ [18].

В 5,5-диэтилбарбитурат-имидазольных комплексах кобальта(II) и цинка(II) атомы металлов тетраэдрически координированы депротонированными атомами азота двух барбитурат-анионов и атомами азота двух молекул имидазола [7]. Аналогичный, однако плоско-квадратный координационный узел имеет 5,5-диэтилбарбитурат-пиридиновый комплекс меди(II) [9]. Эти же авторы исследовали методом РСА аналогичные комплексы меди(II) и цинка с пиколином [11, 16, 19].

Реакция 5,5-диэтилбарбитурат-аниона (barb) с медью(II) в присутствии N,N-диметилэтилендиамина (dmeh), бис(3-аминопропил)амин (bapa) и N,N-бис(3-аминопропил)этилендиамина (apen) приводит к образованию пятикоординационных комплексов $\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dmeh}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{bapa})$, and $\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{apen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. РСА показал, что в комплексе $\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dmeh}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ один барбитурат-анион монодентатен, а второй бидентатен; в комплексе $\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{bapa})$ оба барбитуратных лиганда координированы через азот; а в комплексе $\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{apen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ один барбитуратный лиганд координирован через азот, а другой выступает в качестве противоиона [20].

Смешаннолигандные комплексы никеля $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{en})_2]$, $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{pn})_2]$ и $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{BPA})(\text{H}_2\text{O})]$ (Barb = 5,5-диэтилбарбитурат, en = этилендиамин, pn = пропилендиамин, BPA = бис(2-пиколил)амин) были синтезированы и охарактеризованы методами спектроскопии (FTIR, КР, электронной), кондуктометрии и термогравиметрии [21]. По данным спектроскопии была предположена

октаэдрическая геометрия комплексов. Очень низкая электропроводность указывает на нейтральную природу, а электронные спектры – на мономерное строение. Для $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{en})_2]$ PCA показал, что барбитал N-координирован, а молекулы этилендиамина выступают как бисхелатирующие лиганды, что приводит к октаэдрической координации NiN_6 . Молекулы комплекса связаны водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, в которые вовлечены и атомы барбитурата, и атомы этилендиамина.

Ряд комплексов $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, содержащих наряду с 5,5-диэтилбарбитурат-анионом имидазол, изобутиламин, пиридин, были исследованы методом ИК-спектроскопии [22]. Авторы [23] получили и изучили комплексы $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ с барбиталом и показали координацию металла с атомами кислорода и азота барбитала. Из электронных спектров и данных магнитной восприимчивости видно, что для $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ структура комплексов октаэдрическая, а для $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ – тетраэдрическая.

В комплексе $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phenobarbiturate})_4]$ ион $\text{Cu}(\text{II})$ координирован с четырьмя атомами депротонированных фенобарбитуратных лигандов в симметричной плоско-квадратной геометрии. Четыре длины связей $\text{Cu}-\text{N}$ составляют $1.96(1) \text{ \AA}$, а все валентные углы NCuN по 90.0° . Ионы натрия окружены четырьмя карбонильными атомами кислорода четырех фенобарбитуратных лигандов и четырьмя молекулами воды в кубической геометрии [24].

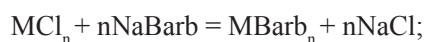
Были изучены спектры ЭПР и магнитная восприимчивость некоторых комплексов меди, полученных из фенилазобарбитуровой и фенилазотиобарбитуровой кислот, содержащих 2,5-дихлоро- и 2,5-диметильные группы [25]. Тиокомплексы существуют в смеси димер-мономер. Соответствующие комплексы с кислородсодержащими гомологами не проявляют ассоциации. Диметил-кислородным комплексам приписана плоско-квадратная геометрия, тогда как остальные комплексы тетраэдрические. Комплексы с производными 2,5-дихлоро- и 2,5-диметилтиобарбитуровыми кислотами диамагнитные, на основании чего предположено образование комплексов меди(I).

Синтез 5,5-диэтилбарбитуратных комплексов 3d-металлов в присутствии азотодонорных нейтральных молекул позволяет выделять чистые координационные соединения, в том числе и в кристаллическом виде. Если же для синтеза взят только 5,5-диэтилбарбитурат, без дополнительных донорных молекул, процесс осложняется.

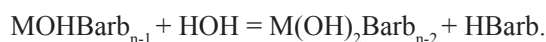
Авторы [3, 26, 27] выделили из водной среды продукты взаимодействия кобальта(II) и никеля(II) с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия и приписали им формулы $\text{Co}[\text{C}_4\text{N}_2\text{HO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}[\text{C}_4\text{N}_2\text{HO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако обращает на себя внимание сохранение положения и формы полос поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах этих соединений по сравнению с ИК-спектром 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, а также наличие эффекта плавления этой кислоты на термогравиграммах. Наличие полос в ИК-спектре и одновременно температуры плавления являются неопровержимым доказательством присутствия в испытуемом образце данного вещества в чистом виде.

Нами были исследованы продукты взаимодействия хлоридов 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде [28]. Установлено, что все образующиеся осадки имеют стехиометрический состав, причем для хрома(III) и железа(II) формальный состав отвечает формулам $\text{MОНBarb}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$), для железа(III) – $\text{FeBarb}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а для остальных металлов – $\text{MBarb}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $n=1$, $\text{M} = \text{Zn}$). ИК спектры показали, что в состав продуктов входит

5,5-диэтилбарбитуровая кислота в свободном виде, а также присутствуют мостиковые гидроксогруппы. Наличие свободной кислоты, с одной стороны, и гидроксогрупп, с другой стороны, свидетельствует в пользу того, что полученные продукты представляют собой продукты гидролиза. Другим подтверждением этого является и характер термогравиграмм полученных продуктов, где имеется эффект плавления свободной кислоты. Для никеля(II) и цинка(II) удалось получить кристаллы и провести их рентгеноструктурный анализ, который показал, что они являются тригональной полиморфной модификацией 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Поскольку для синтеза была взята натриевая соль, совершенно ясно, что свободная кислота могла образоваться исключительно в результате гидролиза, что подтверждает также наличие полос поглощения гидроксогрупп в ИК-спектрах. Схему взаимодействия можно представить следующим образом:



Для $Co(OH)_2$ константа диссоциации $K_{b2} 4 \cdot 10^{-5}$, для $Ni(OH)_2 2,5 \cdot 10^{-5}$, для $Cu(OH)_2 3,4 \cdot 10^{-7}$, для $Zn(OH)_2 4 \cdot 10^{-5}$ [29], и гидролиз в случае двухзарядных катионов солей останавливается на первой стадии. Для $Cr(OH)_3 K_{b3}$ имеет значительно меньшее значение – $1,02 \cdot 10^{-10}$, и становится возможной следующая стадия гидролиза:



Для $Fe(III)$, несмотря на еще более слабые основные свойства $Fe(OH)_3$ – $K_{b2} 1,82 \cdot 10^{-11}$, $K_{b3} 1,35 \cdot 10^{-12}$, второй стадии гидролиза не наблюдается, что, скорее всего, связано с низкой растворимостью продукта, получившегося на первой стадии.

В том случае, когда в качестве исходной соли был взят $FeCl_2$, очевидно, протекает следующий процесс:



Из приведенных уравнений видно, что образуются два продукта: гидроксобарбитурат металла и свободная 5,5-диэтилбарбитуровая кислота. Кислота представляет собой кристаллы, а гидроксобарбитурат, очевидно, является аморфным. Одновременное их образование приводит к тому, что растущие кристаллы кислоты захватывают частицы аморфной основной соли, которые придают кристаллам окраску, но не изменяют кристаллическую структуру. Стехиометрическое соотношение металл : барбитурат при этом сохраняется таким же, как и в том случае, если бы гидролиз не происходил. Следовательно, можно предполагать, что продукты взаимодействия солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде представляют собой такие агрегаты, где аморфная гидроксосоли адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Состав этих продуктов может быть описан следующими формулами: $[M(OH)_2Barb + HBarb]$ ($M = Cr, Fe$), $[FeOH(Barb)_2 + HBarb]$, $[MOHBarb + HBarb + xH_2O]$ ($x = 1, M = Co, Ni, Cu; x = 0, M = Zn$).

Было изучено взаимодействие полученных 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом (HTSC) [30]. Для меди реализуется соединение состава $Cu(HTSC)(HTSC)(Barb)$, для никеля – $Ni(HTSC)_2(Barb)_2(H_2O)_6$, для кобальта – $Co(HTSC)_3(Barb)_3$, при этом кобальт(II) окисляется кислородом воздуха до

кобальта(III). Для цинка выделяется осадок с очень высоким содержанием металла, очевидно, представляющий собой продукт гидролиза первоначально образовавшегося комплекса. Характер ИК спектров указывает на то, что тиосемикарбазид депротонирован, а отщепившийся водород присоединяется к карбоксильной группе с образованием группы COOH. Присутствие молекулярных форм 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в составе тиосемикарбазидных комплексов наряду с данными ИК-спектроскопии подтвердили и результаты рентгенофазового исследования. Наборы межплоскостных расстояний барбитурат-тиосемикарбазидных комплексов соответствуют моноклинной модификации с призматическими кристаллами 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Следовательно, при взаимодействии с тиосемикарбазидом происходит переход тригональной модификации в моноклинную.

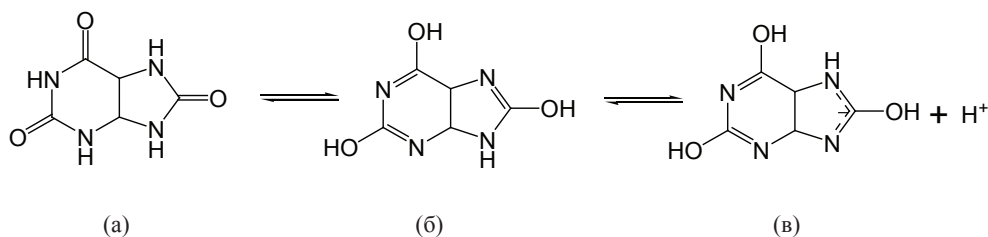
Результаты, полученные совокупностью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии, позволяют предполагать, что продукты взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом представляют собой такие агрегаты, где аморфная соль, в которой в качестве анионов выступают депротонированные молекулы тиосемикарбазидов, адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Состав этих продуктов может быть описан формулами: $\text{Co}(\text{TSC})_3 \cdot 3\text{HBarb}$, $\text{Ni}(\text{TSC})_2 \cdot 2\text{HBarb} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{TSC})_2 \cdot \text{HBarb}$.

Как и свободные барбитураты, их координационные соединения проявляют биологическую активность и могут найти применение в медицинской практике. Так, комплексные соединения меди с барбитуратами могут использоваться для лечения конвульсий и приступов эпилепсии [31, 32].

Комплексы $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{en})_2]$, $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{pn})_2]$ и $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{BPA})(\text{H}_2\text{O})]$ проявляют супероксиддисмутазную активность [21].

Важное биологическое значение имеет и мочева кислота, которая также содержит в своей структуре барбитуратный фрагмент.

Мочевая кислота может существовать в двух таутомерных формах: оксо- (а), гидроксо- (б) и в диссоциированной форме (в) [33]:



Ураты – соли мочевой кислоты (пурин-2,6,8-трион) – для 3d-металлов до недавнего времени почти не исследовались. Изучались ураты щелочных металлов (Li^+ , Na^+ и K^+) и было показано, что колебательные частоты в спектрах могут быть использованы для идентификации металлов, участвующих в образовании камней в живых системах [34].

Авторы [35, 36] реакцией гексагидрата биурата кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3)$ с ДМСО и ДМФА получили кристаллические, полностью безводные комплексы типа $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3)_2\text{L}_3$, $\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, чувствительные к влаге и не изоструктурные с исходным биуратом, для которых ИК-спектры доказывают коор-

динацию с атомом кальция и урат-анионов, и диметилсульфоксида или диметилформамида; а затем из этих комплексов синтезировали тригидрат биурата кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3)$, отличающийся термически, структурно и спектроскопически от гексагидрата и устойчивый на воздухе. Аналогичный кальциевому гексагидрат был описан для меди(II) [37].

В работе [38] описаны ураты Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, обладающие антимикробными свойствами.

Нами были получены ураты Mn(II), Fe(III), Cr(II), Ni(II) действием хлорида соответствующего 3d-металла на суспензию в воде предварительно полученного урата натрия [39]. Во всех исследованных случаях металл и анион мочевой кислоты входят в состав синтезированных соединений в соотношении 1:2, причем мочевая кислота полностью переходит в гидроксоформу. Качественные реакции показывают отсутствие хлорид-ионов во всех синтезированных соединениях, в том числе и в урате железа. Следовательно, ионом, компенсирующим заряд железа(III), является гидроксид-ион. Все синтезированные ураты содержат в своем составе молекулы воды, причем количество связанных молекул воды для уратов различных металлов неодинаково. В случае уратов кобальта(II) и никеля(II) в состав входит вода двух типов: координационно связанная и кристаллизационная, которая не имеет непосредственной связи с ионом металла. Для мочевой кислоты осуществляется бидентатная координация за счет кислорода депротонированной гидроксогруппы, связанной с имидазольным кольцом, и атома N(9), входящего в это кольцо. Строение координационных узлов тетраэдрическое для урата марганца(II), октаэдрическое для урата кобальта(II) и тетрагонально искаженное октаэдрическое для урата никеля. Урат железа(III) представляет собой димер, в котором имеет место обменное взаимодействие между ионами железа(III), осуществляемое через мостиковые гидроксид-ионы, что подтверждается данными спектроскопических и магнетохимических измерений.

Действием на водный раствор тиосемикарбазида сухого урата соответствующего 3d-металла при соотношениях металл : тиосемикарбазид 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4 были получены урат-тиосемикарбазидные комплексы [40]. Для марганца(II) реализуется соединение состава $[\text{Mn}(\text{HTSC})_2](\text{HUr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кобальт(II) под действием кислорода воздуха окисляется в кобальт(III) и образует соединение $[\text{Co}(\text{HTSC})_3](\text{HUr})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В случае никеля(II) зафиксировано образование двух продуктов, состав которых зависит от взятого соотношения исходных веществ. При соотношении 1 : 4 получается продукт розового цвета $[\text{Ni}(\text{HTSC})_2](\text{HUr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при соотношении 1 : 2 – голубого цвета $[\text{Ni}(\text{HTSC})_2](\text{HUr})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. То есть при большем соотношении реагентов никель : тиосемикарбазид содержание воды в продукте взаимодействия оказывается меньшим, нежели при меньшем соотношении реагентов. Это можно объяснить, если рассматривать взаимодействие исходного урата никеля с тиосемикарбазидом как конкуренцию тиосемикарбазида и воды за места в составе комплексов. При избытке тиосемикарбазида из исходного урата никеля частично вытесняется вода, а при стехиометрическом соотношении вся вода первоначально входившая в состав урата, сохраняется. При взаимодействии кислых уратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом происходит вытеснение урат-анионов из внутренней сферы комплекса во внешнюю. Это можно объяснить тем, что исследованные металлы образуют гораздо более прочные связи с донорным атомом серы тиосемикарбазида, нежели с кислородом урат-аниона. Таким образом, взаимодействие кислых уратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом приводит к вытесне-

нию урат-аниона из внутренней сферы во внешнюю и изменению координационных узлов MnN_2O_2 на MnN_2S_2 , CoN_2O_4 на CoN_3S_3 и NiN_2O_4 на NiN_2S_2 .

Действием на спиртовой раствор 4-фенилтиосемикарбазида сухого урата соответствующего 3d-металла при соотношениях металл : 4-фенилтиосемикарбазид 1 : 3 и 1 : 4 получили комплексы марганца(II), никеля(II) и кобальта(III) [41]. Для марганца(II) реализуется соединение состава урат : 4-фенилтиосемикарбазид 1:2, для никеля(II) – 1:4, кобальт(II) под действием кислорода воздуха окисляется до кобальта(III) и образует соединение состава 1:3. Для марганца(II) и кобальта(III) стехиометрия урат 3d-металла : тиосемикарбазид совпадает для незамещенного лиганда и его 4-фенилпроизводного, а для никеля(II) число координированных молекул 4-фенилтиосемикарбазида больше, чем для незамещенного лиганда. В отличие от координационных соединений кислых уратов с незамещенным тиосемикарбазидом, комплексы с 4-фенилтиосемикарбазидом не содержат в своем составе воды, но, как и в случае незамещенного тиосемикарбазида, происходит вытеснение урат-анионов из внутренней сферы комплекса во внешнюю, реализуются хелатные узлы MnN_2S_2 , CoN_3S_3 , NiS_4 .

Соединения 3d-металлов на основе мочевой кислоты также могут представлять интерес с точки зрения биологической активности. В работе [39] описаны ураты Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, обладающие антимикробными свойствами.

Литература

1. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. – с.240.
2. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M., Kurbanova M.M., Gurbanov A.V., Pombeiro A.J.L. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds // *Coord. Chem. Revs.* – 2014. – Vol. 265. – P. 1-37.
3. Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К., Вычужанин В.А. Термическое разложение комплексов барбитуратов двухвалентных кобальта, никеля и палладия // *Ж. неорг. химии.* – 1985. – Т. 30, № 12. – С. 3134-3138.
4. Bult A., Klasen H.B. Infrared spectra of metal complexes of 5,5-disubstituted barbituric acids // *Spectroscopy letters.* – 1976. – № 9(2). – P.81-94.
5. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. Учебник. – Киев: Выща школа, Головное изд-во, 1989. – 447 с.
6. Bult A. The cobaltous amine reaction. II. Cobalt complexes of barbiturates, methimazole, methylthiouracyl, naphazoline, phenytoin, sulphathiazole and theophylline // *Pharm. Weekbl.* – 1976. – Vol. 111, N 17. – P. 385-393.
7. Wang B. C., Craven B. M. Synthesis and crystal structure determinations of the bis-(5,5-diethylbarbiturato)-bisimidazole complexes of cobalt(II) and zinc(II) // *Chem. Commun.* – 1971. – N. 7. – P. 290-291.
8. Craciunescu D., Popa E., Fruma Al. The coordinative chemistry of copper new Cu^{2+} complexes with barbituric acids and with pyridine derivatives // *Isr. J. Chem.* – 1970. – Vol. 8, N 1. – P. 93-96.
9. Caira M. R., Fazakerley G. V., Linder P. W., Nassimbeni L. R. Synthesis and crystal structure determination of the bis-(5,5'-diethylbarbiturato)bis-pyridine complex of copper(II) // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1973. – Vol. 9, N. 10. – P. 1101-1104.
10. Caira M. R., Fazakerley G. V., Linder P. W., Nassimbeni L. R. Crystal structure of the bis-(5,5-diethylbarbiturato) bispyridine complex of copper(II) // *Acta crystallogr.* – 1973. – Vol. B 29, N 12. – P. 2898-2904.
11. Fazakerley G. V., Linder P. W., Nassimbeni L. R., Rodgers A. L. Bis(5,5'-diethylbarbiturato)bis(picoline) copper(II) dehydrate $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{CuN}_6\text{O}_6$ // *Cryst. Struct. Commun.* – 1973. – Vol. 2, N. 4. – P. 647-653.
12. Pezeshk A., Greenaway F.T., Sorenson J.R.J. Barbiturate copper complexes: preparation and spectral studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – Vol. 80, N 4. – P. 191-195.
13. Peppas E., Anastassopoulou J., Theophanides T. Supramolecular interactions between a barbiturato copper(I) complex and 2,6-bis(alcanoylamino)pyridines // *J. Mol. Struct.* – 2001. – Vol. 559, N 1-3. – P. 219-225.
14. Jimenez A., Jimenez H., Borrás J., Ortiz R. Copper(II) complexes with derivatives of barbiturate // *Synth. and React. Inorg. and Metal-org. Chem.* – 1984. – Vol. 14, N 8. – P. 1099-1109.

15. Pezeshk A. Drug-metal interaction: an unusual four-membered ring copper Phenobarbital complex // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108, N 26. – P. 8285-8286.
16. Nassimbeni L., Rodgers A. The crystal structure of the bis-(5,5'-diethylbarbiturato)bispicoline complex of zinc(II) // Acta Crystallogr. – 1974. – Vol. B30, N. 8. – P. 1953-1961.
17. Ramadan A.A.T., Tamman G.H. 5-(1-phenyl-2,2-dicyanoethyl) barbituric acid (PDCEB) as chelating ligand complex with iron(III) and dioxouranium(VI) // Pakistan J. Sci. and Ind. Res. -1988. – Vol. 31, N 4. – P. 268-273.
18. Ya Xiong, Chun He, Tai-Cheng An An approach to the structure and spectra of copper barbiturate trihydrate // Trans. Met. Chem. – 2003. – Vol. 28, N. 1. – P. 69-73.
19. Fazakerley G.V., Linder P.W., Nassimbeni L.R., Rodgers A.L. The crystal structure of the bis-(5,5'-diethylbarbiturato)-bis-(picoline) dihydrate complex of copper(II) // Inorg. Chim. Acta. – 1974. – Vol. 9. – P. 193-201.
20. Veysel T. Y., Aksoy M.S., Sahin O. Different coordination modes of 5,5-diethylbarbiturate in the copper(II) complexes with some aliphatic amines: Synthesis, spectroscopic, thermal and structural studies // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 362, N. 10. – P. 3703-3708.
21. Ibrahim M.M., Mersal G.A.M., Al-Juaid S., El-Shazly S.A. Syntheses, characterization, and SOD activity studies of barbituric-based nickel(II) complexes with different chelating amines: The X-ray crystal structures of Barb-H and $[\text{Ni}(\text{Barb})_2(\text{en})_2]$ (Barb = 5,5-diethylbarbiturate) // J. Mol. Struct. – 2014. – Vol. 1056-1057. – P. 166-175.
22. Bult A., Klasen H. B. Infrared spectra of metal complexes of 5,5-disubstituted barbituric acids // Spectrosc. Lett. – 1976. – Vol. 9, N. 2. – P. 81-94.
23. Masoud M.S., Amira M.F., Ramadan A.M., El-Ashry G.A. Synthesis and characterization of some pyrimidine, purine, amino acid and mixed ligand complexes // Spectrochim. Acta. A: Mol. and Biomol. Spectrosc. – 2008. – Vol. 69, N 1. – P. 230-238.
24. Sevilla I., Ortiz R., Perelló L., Borrás J., García-Granda S., Aguirre A. Phenobarbiturate complexes of copper(II). Crystal structure of $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{phenobarbiturate})_4]$ complex: A symmetric square planar CuN_4 chromophore // J. Inorg. Biochem. – 1995. – Vol. 57, N 2. – P. 147-155.
25. Masoud M.S., Khalil E.A., Hafez A.M., El-Husseiny A.F. Electron spin resonance and magnetic studies on some copper(II) azobarbituric and azothiobarbituric acid complexes // Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2005. – Vol. 61, N 5, P. 989-993.
26. Ковальчукова О. В., Молодкин А. К., Гридасова П. К. Синтез соединений кобальта(II) и никеля(II) с некоторыми производными барбитуровой кислоты // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28, № 4. – С. 1067-1068.
27. Ковальчукова О. В., Зайцев Б. Е., Молодкин А. К., Гридасова П. К. Строение комплексов кобальта(II), никеля(II) и палладия(II) с 5,5-диэтилбарбитуровой кислотой // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 7. – С. 1769-1773.
28. Кокишарова Т. В. Исследование продуктов взаимодействия солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 10. – С. 81-84.
29. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
30. Кокишарова Т. В. Взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 8. С. 71-76.
31. Sorenson J.R.J. // Method for treating convulsions and epilepsy with organic copper compounds. Пат. США 4670428. Заявл. 15.08.84, опубл. 2.06.87.
32. Sevilla I., Perelló L., Borrás J. Metal complexes of phenobarbituric acid. Chelating behavior of the phenobarbiturate ring. Anticonvulsant properties of the $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{N-methylphenobarbiturate})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // J. Inorg. Biochem. – 1992. – Vol. 45, N 4, P. 221-229.
33. Нейланд О. Я. Органическая химия. – М.: В. школа, 1990. – 751 с.
34. Allen R. N., Lipkowsky P., Shukla M. K., Leszczynski J. Vibrational analysis of complexes of urate with IA group metal cations (Li^+ , Na^+ and K^+) // Spectrochim. Acta. A: Mol. and Biomol. Spectrosc. – 2007. – Vol. 68, N. 3. – P. 639-645.
35. Brničević N., Babić-Ivančić V., Füredi-Milhofer H. Calcium hydrogenurate complexes of the type $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3)_2\text{L}_3$ with $\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ or $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ // J. Inorg. Biochem. – 1991. – Vol. 43, N 4. – P. 771-778.
36. Babić-Ivančić V., Brničević N., Trojko R., Füredi-Milhofer H. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ – mixed-coordinated calcium hydrogenurate hydrate // J. Inorg. Biochem. – 1995. – Vol. 57, N. 1. – P. 33-42.
37. Dubler E., Kopajtić Z., Jameson G. Structural investigations of magnesium- and copper(II)-hydrogenurates // Rev. port. quim. – 1985. – Vol. 27, N. 1-2: Abstr. 2nd Int. Conf. on Bioinorg. Chem. – Algarve. – Apr. 15-19, 1985. – P. 304.

38. Masoud M.S., Alaa E. A., Medhat A. S., Elasala G.S. Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes // Spectrochim.Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2012. – Vol. 90. – P. 93-108.
39. Кокшарова Т. В. Синтез и характеристика кислых уратов 3d-металлов // Коорд. химия. 2002. – Т. 28, № 7. – С. 539-543.
40. Кокшарова Т. В., Васалатий Т. Н., Полищук В. Е. Координационные соединения кислых уратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 852-856.
41. 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.

Стаття надійшла до редакції 02.09.14

Т. В. Кокшарова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии та химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; tanya.koksharova@gmail.com

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З ПОХІДНИМИ
БАРБИТУРОВОЇ КИСЛОТИ**

Резюме

В огляді проілюстровані різні аспекти хімії координаційних сполук 3d-металів з барбітуратами та сечовою кислотою: склад, будова, фізико-хімічні властивості, можливі області застосування.

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

T. V. Koksharova

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

**3d-METAL COMPLEXES WITH BARBITURIC ACID
DERIVATIVES**

Summary

The various aspects of the 3d-metal complexes with barbiturates and uric acid chemistry such as composition, structure, physicochemical properties, possible fields of application – have been illustrated in this review

Keywords: barbiturates, complexes, 3d-metals.

УДК 615.074;543.426

С. В. Бельтюкова, А. А. Степанова, Е. О. Ливенцова

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии, экспертизы и безопасности пищевых продуктов,
ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина;
e-mail: chbpp.onapt@mail.ru

АНТИОКСИДАНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрено содержание антиоксидантов фенольного типа в различных видах растительного сырья и пищевых продуктах и их влияние на организм человека. Показано, что для определения антиоксидантов находят применение хроматографические, электрохимические и спектроскопические методы. Наиболее широкое применение из хроматографических нашел метод тонкослойной и ВЭЖХ с флуоресцентным, УФ- и масс-спектрометрическими детекторами. Пределы обнаружения составляют 1-10 мкг/мл. Из электрохимических методов нашли применение катодная и импульсная вольтамперометрия, амперометрическое титрование. Эти методы отличаются высокой чувствительностью, простотой и селективностью. Для анализа сложных объектов использован метод капиллярного электрофореза, который в ряде случаев позволяет исключить стадию пробоподготовки, а также проводить определение в более широком диапазоне значений pH, чем в методе ВЭЖХ. В основе спектроскопических методов, в основном, лежат реакции получения хромофоров. Чувствительным методом определения полифенолов является хемилюминесцентный. В последнее время развивается сорбционно-спектроскопический метод. Метод предполагает использование как собственной люминесценции лигандов, так и сенсibilизированную органическим лигандом люминесценцию ионов Tb(III), как, например, при определении ванилина, галловой кислоты, пропилгаллата, кофеина, суммы полифенольных соединений. При выборе методики определения полифенольных соединений необходимо учитывать состав матрицы, селективность, экспрессность, чувствительность выбранной методики, а также доступность аппаратного оформления.

Ключевые слова: антиоксиданты фенольного типа, методы определения.

Антиоксиданты (АО) – вещества различной химической природы, способные тормозить или устранять неферментативное свободнорадикальное окисление органических соединений различными формами кислорода. Биоантиоксиданты – это, как правило, полифункциональные соединения, антиокислительная функция которых выражена в разной степени. Подавляя свободнорадикальное автоокисление, они регулируют степень влияния окисления на большинство метаболических процессов. В результате воздействия АО создаются условия для обеспечения нормального роста клеток и тканей [1]. К биоантиоксидантам относят вещества, которые в модельных свободнорадикальных процессах окисления проявляют свойства ингибиторов реакций и сохраняют эти свойства при введении их в живой организм. Биоантиоксиданты являются необходимыми компонентами всех тканей и клеток живых организмов, где они в нормальных физиологических концентрациях поддерживают на низком стационарном уровне свободнорадикальные автоокислительные процессы.

Антиоксиданты относятся также к важнейшим пищевыми добавками. Биологически активные добавки (БАД) – композиции натуральных или идентичных

натуральным биологически активных веществ, предназначенных для непосредственного приема с пищей или введения в состав пищевых продуктов, с целью обогащения рациона отдельными пищевыми или биологически активными веществами и их комплексами.

Введение АО в сырье и готовую продукцию обеспечивает предупреждение их порчи, снижение потерь, увеличение сроков годности и выпуск высококачественных изделий, сохраняющих в течение достаточно длительного времени характерные особенности, свойственные свежим, полноценным продуктам. Используемые в качестве АО вещества обладают выраженными бактериостатическими, бактерицидными, фунгистатическими и фунгицидными [2,3] свойствами, причем по механизму действия они существенно различаются между собой. В качестве АО применяют только малотоксичные вещества, введение которых в пищевые продукты в строго регламентированных количествах не оказывает на организм человека нежелательное воздействие. Соединения, вводимые в пищу в качестве добавок, не должны содержать посторонних примесей. Неразрешенные вещества или избыточные количества любых АО могут привести к токсичности пищи, аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных химических веществ в организме. Введение избытка добавок ухудшает качество продуктов вследствие изменения pH, консистенции, вкуса, запаха, цвета и других показателей.

АО поступают в организм человека с пищей весьма длительное время, практически в течение всей жизни, поэтому особенно нежелательны негативные воздействия их избыточных количеств. Недостаточные концентрации АО не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции. Эти обстоятельства предопределяют необходимость контроля содержания АО в различных видах пищевого сырья, готовых продуктах и напитках. Только при наличии достаточно простых, чувствительных и надежных методов определения этих добавок и четко организованной системы контроля возможно производство высококачественной пищевой продукции [4].

Одним из наиболее распространенных и многочисленных классов природных соединений, проявляющих биологическую и антиоксидантную активность являются полифенолы. Они содержатся в овощах, фруктах, зерне, приправах, а также в вине, зеленом и черном чае, кофе, какао и других продуктах, и обладают противораковым, антибактериальным и противовоспалительным действием, предупреждающим развитие многих заболеваний [5-7]. Содержание отдельных полифенолов в растениях определяет их окраску, аромат цветов, вкус овощей и плодов [8]. Особую ценность представляют биофлавоноиды, обладающие антиканцерогенными, антисклеротическими и антиаллергическими свойствами. По антиоксидантной активности они в десятки раз превосходят витамины С, Е и каротиноиды. Особенно активно природное сочетание биофлавоноидов [9-11]. Основные источники этих антиоксидантов – фрукты, овощи, ягоды, мед, чай, красное вино, растительные масла.

Фенольные соединения представляют собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов БАВ, содержащих ароматические кольца с гидроксильной группой, т.е., особенностью этих соединений является наличие свободного или связанного фенольного гидроксила. В растениях фенольные соединения содержатся в свободном состоянии или в виде гликозидов. Их может быть от десятых до 30% и выше (дубильные вещества). По химической структуре все фенольные соединения делят на 3 основные группы: с одним или двумя ароматическими кольцами и полимерные фенольные соединения.

К соединениям с одним ароматическим кольцом относятся: простые фенолы; кислоты; оксикоричные кислоты и их производные; лигнаны; кумарины, хромоны. К фенолокислотам относятся протокатеховая кислота, оксибензойная, галловая, салициловая и др. [12]. Хотя галловая (3,4,5-триоксибензойная) кислота является сильным антиокислителем, практического применения она не нашла, возможно, из-за плохой растворимости в жирах. Широко используются ее сложные эфиры – галлаты. Этилгаллат в концентрации 0,02 – 0,05% является высокоэффективным антиокислителем для жиров и жиросодержащих продуктов. В концентрации 0,001% препарат рекомендуется применять в смеси с лимонной кислотой (0,03%) для длительного (до года) сохранения соленой сельди [13]. Эфиры галловой кислоты широко применяются в качестве антиоксидантов в пищевой и парфюмерной промышленности. Они обладают высокой активностью против бактерий и вирусов. В последнее время установлено противоопухолевое и антилучевое действие пропилгаллата и других эфиров галловой кислоты [14,15]. К этой же группе относятся фенолоспирты и их гликозиды. Они широко распространены в растениях, но считаются сопутствующими веществами, участвующими в лечебном эффекте суммарных препаратов. Содержатся в родиоле розовой и других видах родиолы (золотого корня), которые используются в качестве адаптогенных средств (повышают работоспособность и сопротивляемость организма). К ним относятся также оксикоричные – C_6-C_3 -фенилпропаноиды и хлорогеновые кислоты, которые составляют основную часть природных фенольных кислот во многих фруктах и ягодах. К хлорогеновым кислотам относят моно- и диэфиры коричных и хинной кислот. Самые распространенные хлорогеновые кислоты, образованные кофейной и хинной кислотами, среди них можно выделить три реально встречающихся: 3-кофеилхинная (3-QCA, или неохлорогеновая), 4-кофеилхинная (4-QCA, или криптохлорогеновая) и 5-кофеилхинная (5-QCA), которую чаще всего и называют просто хлорогеновой кислотой [16]. В кристаллическом виде хлорогеновая кислота была впервые выделена из кофейных зерен. Хлорогеновая кислота – 1,3,4,5-тетрагидроксидигидрохлорогеновая карбоновая кислота 3-(3,4-дигидроксициннамат), является стимулятором центральной нервной системы (ЦНС). Экспериментально установлено у хлорогеновой кислоты кофеиноподобное, но более слабое действие, способность усиливать интенсивность белкового обмена в мозговой ткани. Хлорогеновая кислота ингибирует всасывание глюкозы в организме, чем способствует регулированию уровня сахара в крови. Кроме стимуляции деятельности ЦНС хлорогеновая кислота способствует изменению тонуса кровеносных сосудов головного мозга и сердца, является одним из лучших средств уменьшения и предупреждения утомления и головной боли [17]. Богатым источником хлорогеновых кислот являются кофейные бобы и для многих потребителей это главный источник [18] фенольных кислот, а также листья эвкоммии вязолистной. Благодаря их высокой концентрации кофе обладает большей антиоксидантной активностью [19] по сравнению с какао, зеленым, черным и травяным чаями [20], колой, пивом, множеством фруктовых соков. Установлено, что основные вещества, входящие в состав кофе, снижают риск развития сахарного диабета [21]. Вместе с кофеином люди потребляют большое количество, от 0,5 до 1 г/сутки хлорогеновой кислоты [22,23], которая способна подавлять активность фермента печени – глюкозо-6-фосфатазы [24], выполняющей ключевую роль в гомеостатической регуляции концентрации глюкозы в плазме крови [25]. Экспериментально подтвержден кардиопротекторный эффект кофе [26], регулярное потребление кофе уменьшало формирование камней в желч-

ном пузыре [27]. Зерна сырого кофе содержат примерно 7-10% хлорогеновых кислот. В кофе вида Канифора (Робуста) концентрация их больше (9-11%), чем в кофе вида Арабика (5,5-8%). Основную долю хлорогеновых кислот составляют кофеилхиновые кислоты (хлорогеновая и нехлорогеновая).

Наиболее восстановленными флавоноидами являются катехины, а наиболее окисленными – флавонолы. Восстановленные соединения (катехины, лейкоантоцианидины) бесцветны, а окисленные окрашены в желто-оранжевые цвета. Флавоноиды встречаются как в свободном состоянии (катехины), так и в виде гликозидов. Большое количество полифенолов содержится в чайном листе и эта группа составляет наиболее ценную часть зеленого чайного листа и представлена в основном катехинами (флавонол – 3 – олами) и их галловыми эфирами (до 20-25% от сухой массы) [28]. Чайный лист содержит 7 катехинов: 4 простых – ($\pm$) катехин (C) и (-) эпикатехин (EC), ($\pm$) галлокатехин, (-) эпигаллокатехин (EGC); 3 сложных галлированных катехина: (-) эпикатехингаллат (ECG), (-) эпигаллокатехингаллат (EGCG) и (+) галлокатехингаллат. Во всех частях молодого чайного побега по количеству преобладают эпикатехингаллат и эпигаллокатехингаллат [29]. Катехины обладают высокой биологической активностью; в организме человека они регулируют проницаемость капилляров и способствуют повышению упругости их стенок, а также увеличивают биодоступность аскорбиновой кислоты [30,31]. Поэтому катехины относят к веществам, обладающим Р-витаминной активностью, и их используют при лечении заболеваний, связанных с нарушениями функций капилляров и при отеках.

К настоящему времени известно уже свыше 5000 флавоноидов. Они широко распространены в растительном мире, при этом отличаются исключительным многообразием типов.

В природе особенно широко распространены флавонолы и флаван-3-олы (катехины). Более 50% растений содержат в листьях и цветках кверцетин, кемферол, меритетин, рутин. Наиболее известными растениями, содержащими флавоноиды, являются: чай, плоды рябины и шиповника (Р-витаминное действие), боярышник (сердечно-сосудистое действие), пустырник (сердечно-сосудистые неврозы и гипертония), спорыш, горец птичий и другие виды горца (кровоостанавливающее и мочегонное действие), солодка (отхаркивающее, противоаллергическое действие) и др.

Методы определения антиоксидантов фенольного типа.

Для определения этого типа антиоксидантов, благодаря наличию в их структуре легко окисляющихся гидроксильных, а также хромофорных групп, применяются спектроскопические, хроматографические, электрохимические и химические методы [32]. Однако, основными методами анализа реальных объектов, содержащих полифенольные соединения, являются хроматографические и химические. Значительно меньшее число работ посвящено определению полифенолов спектроскопическими методами [33].

Хроматографические методы определения.

Тонкослойная и флэш- хроматография были первыми методами разделения и идентификации многих биологически активных соединений растительного происхождения. Эти методы отличаются простотой и дешевизной. Методы высокоэффек-

тивной и двумерной тонкослойной хроматографии [34] можно использовать для анализа сложных природных источников фенолов. Наличие легко окисляющихся гидроксильных групп позволяет определять эти соединения хроматографическими и электрофоретическими (ОФ ВЭЖХ с электрохимическим детектором) методами [35-37]. Присутствие хромофорных групп обеспечивает возможность их детектирования спектрофотометрическими методами после хроматографического разделения, включая гибридные варианты (ВЭЖХ-УФ, КЭ-УФ) [38-40].

Широкое применение нашла обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ) с ультрафиолетовым [8,41,42] или электрохимическим детектированием (ЭД) [43-45]. К достоинствам метода относятся: высокая селективностью сорбентов, чувствительность и селективность диодно-матричного, ультрафиолетового, флуоресцентного, масс-спектрометрического детекторов и мягкие температурные условия анализа, при которых анализируемые вещества не разлагаются. ВЭЖХ на обращенно-фазовых колонках с бинарными системами растворителей и диодно-матричным детектором используют как для рутинных анализов, так и для исследования сложных по составу экстрактов растений.

В последние годы для идентификации фенолов, присутствующих в растительном сырье и продуктах питания, в основном используют метод ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием или сочетание диодно-матричного и масс-спектрометрического детектирования с различными источниками ионизации. Последний метод особенно ценен при изучении ацилированных флавоноидных гликозидов, содержащихся в растениях, овощах, фруктах в малых количествах.

При определении полифенолов методом ВЭЖХ с УФ-детектором важен выбор оптимальной длины волны детектирования. Поэтому при анализе сложных объектов в качестве оптимальной длины волны детектирования катехинов используют 275-280 нм [42,46,47], детектирование при 200 нм часто используют при анализе зеленого чая [48,49].

Поскольку многие фенолы имеют несколько максимумов поглощения, то для их определения часто применяют одновременное сканирование по нескольким длинам волн – диодно-матричное детектирование [50-52]. Метод ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием нашел применение для определения фенолов, содержащихся в пищевых продуктах и напитках. Его основное преимущество — низкие пределы обнаружения.

Метод ВЭЖХ с флуориметрическим и хемилюминесцентным детектированием используют для определения низких концентраций (1-10 нг/мл) полифенолов в растительных объектах [54] и биологических жидкостях человека [53]. Метод ВЭЖХ с электрохимическим детектированием особенно широко применяют для определения следов полифенольных соединений, например, метилированных производных катехинов, содержащихся в чае в очень низкой концентрации (менее 1 % от сухой массы чайного листа). Хроматография с амперометрическим детектированием применяется для оценки антиоксидантной активности продуктов питания, напитков и лекарств [51,56,57]. Кулонометрический детектор использован для качественного и количественного определения фенолов в растительных маслах.

Сравнение чувствительности разных вариантов детектирования при определении флавоноидов в апельсиновом соке методом ВЭЖХ проведено в [55]. Определение фенольных соединений в продуктах питания и напитках часто проводят на модифицированных силикагелях в обращенно-фазовом варианте, поскольку

при этом выше селективность разделения, лучше воспроизводимость результатов, такие колонки имеют более длительный срок службы.

Авторами работы [58] с использованием метода ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием с химической ионизацией при атмосферном давлении качественно и количественно охарактеризованы экстракты около 40 разновидностей фруктов и овощей. Выделены и идентифицированы 7 флавоноидов. Обнаружено, например, что, в исследуемых яблоках содержится до 2 мг кверцетина на 100 г массы образца, а в петрушке — до 185 мг апигенина на 100 г массы образца.

Адсорбционную тонкослойную хроматографию (ТСХ) используют для качественного и количественного определения индивидуальных катехинов [59-62]. Как правило, в качестве неподвижной фазы используют силикагель. Описано [34] разделение пяти основных катехинов и кофеина на силикагелевых пластинах с использованием в качестве подвижной фазы системы хлороформ – этилформиат – н-бутанол – муравьиная кислота. Возможность разделения на силикагеле смеси тринадцати полифенолов, в том числе галловой кислоты, катехина и эпикатехина показана в [63]. К преимуществам метода ТСХ можно отнести доступность оборудования, экспрессность анализа. Методы высокоэффективной и двумерной тонкослойной хроматографии можно использовать для анализа сложных природных источников фенолов [64-66].

При исследовании сложных природных объектов с использованием любого хроматографического метода важной стадией является идентификация разделяемых компонентов. Эту задачу решают путем сравнения времен удерживания, спектральных данных и/или индексов удерживания стандартных (реперных) соединений с аналогичными параметрами исследуемых веществ [67].

Трудности, возникающие при определении фенолов хроматографическими методами, в основном связаны (помимо необходимости предварительной очистки экстрактов перед введением в колонку) с отсутствием необходимых стандартов из-за огромного разнообразия природных форм этих соединений. Поэтому иногда при анализе сложных растительных экстрактов используют, так называемый *fingerprinth*-метод идентификации — «метод отпечатков пальцев» [68,69]. Эти «отпечатки» являются специфическими для каждого вида растений и могут быть использованы при определении источника происхождения растительного сырья. Вторичные метаболиты, в том числе фенольные кислоты и флавоноиды, применяют как химические маркеры в «отпечатках» [70]. По изменениям их состава и количества различают виды растений [71].

Электрохимические методы определения

Все антиоксиданты полифенольного типа принадлежат к высоко электродноактивным веществам, которые могут быть легко окислены из-за присутствия большого числа гидроксильных групп в их молекулах. Благодаря этому свойству они легко окисляются на электродах, в связи с чем электрохимические методы широко применяются для их определения [72].

Предложено определение АО в экстрактах сырья методами катодной [73-75] и импульсной вольтамперометрии [76]. Амперометрический метод, позволяющий определять содержание всех антиоксидантов в пробе, был успешно применен для установления содержания природных АО в пищевых продуктах, БАДах и винах

[77]. Метод обладает высокой селективностью определения. Для анализа не требуется никаких химических реактивов (кроме стандартов), поэтому стоимость измерений очень низкая. Меняя величину приложенного потенциала, можно дифференцировать антиоксиданты по классам.

В последнее время широкое распространение получил метод капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым детектированием. Предложено [78] определять полифенолы в растительных объектах методом неводного капиллярного электрофореза, что позволяет разделять соединения, плохо растворимые в водных системах. Показано, что в случае неводного буферного электролита селективность разделения полифенолов значительно улучшается. В качестве буферного электролита чаще всего используют боратный [78-80] с рН 8,0-9,5, так как бораты взаимодействуют с гидроксильными группами флавоноидов и образуют комплексы, облегчая разделение [81].

В качестве модификатора применяют и циклодекстрины. Разделение флавоноидов облепихи проводили в присутствии модификатора — диметил-β-циклодекстрина [82]. Авторы работы [83] методом капиллярного электрофореза разделили антоцианидины в кислой среде. В работе [67] с использованием различных циклодекстринов и их производных проведен анализ лимонного сока и разделена на хиральные изомеры смесь содержащихся в нем четырех флаванон-7-О-гликозидов.

Метод капиллярного электрофореза получает все большее распространение для определения фенолов в соках, чае [79,84], растительных маслах, винах, ягодах. Преимуществами этого метода являются возможность введения образца под давлением в капилляр в разбавленном виде [72], т.е. исключение стадии пробоподготовки, а также проведение экспериментов в более широком диапазоне значений рН, чем в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В настоящее время метод капиллярного электрофореза используют как дополнительный к высокоэффективной жидкостной хроматографии при разделении и определении фенолов [85-87]. Одним из распространенных способов обнаружения фенолов является кулонометрическое детектирование. В таком случае, в отличие от амперометрического определения, исследуемые соединения полностью окисляются [88].

Спектроскопические методы определения

В основе спектроскопических методов лежат реакции получения хромофоров (метод Фолина-Кокто, применение $\text{HCl} - \text{BuOH}$, ванилина и др.). Однако данные методы не дают информации о количестве и структуре индивидуальных соединений. Среди существующих спектрофотометрических методов определения структурно схожих флавонолов на основе реакции окисления-восстановления следует выделить метод Фолина-Дениса [89], основанный на образовании голубых продуктов окисления фенольных соединений вольфрамовой кислотой в щелочной среде. Однако этот метод позволяет определять только сумму флавонолов и при использовании рекомендованных в методике соотношений компонентов реакции часто выпадает осадок, который приводит к получению заниженных результатов. Полифенолы имеют полосы поглощения в УФ- и видимой области, которые используют для определения их общего содержания. Спектрофотометрическая методика [67] качественного анализа растительного сырья предполагает сравнение спектров поглощения водно-спиртовых экстрактов из корневищ сабельника болотного со

спектрами поглощения стандартных образцов соответствующих полифенолов. Количественное содержание флавоноидов в этом случае рассчитывают в пересчете на хлорогеновую кислоту. Суммарное содержание флавоноидов определяют спектрофотометрически по реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия. Общую антиоксидантную активность экстрактов цитрусовых оценивают по степени ингибирования флавоноидами аскорбат- и фероиндуцированного окисления Твин-80 до малонового альдегида, содержание которого определяют по реакции с тиобарбитуровой кислотой [90-92]. Метод определения полифенолов в чаях основан на ингибировании образования свободных катион-радикалов 2,2'-азино-5-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфо)кислоты), раствор имеет голубовато-зеленый цвет. В результате взаимодействия радикалов с катехинами (или экстрактом зеленого чая), раствор обесцвечивается [63]. Уменьшение интенсивности окраски контролируют спектрофотометрически.

Удобным и простым методом определения танинов является спектрофотометрический метод Фолина-Чокальтеу [92], основанный на окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой восстанавливается фосфорномолибденовая кислота. Определению танинов этим способом мешают присутствующие в настое восстанавливающие сахара, аскорбиновая кислота, белки и аминокислоты (цистеин и тирозин).

Сравнительная оценка содержания фенольных соединений в чае проведена методами титриметрии, гравиметрии и спектрофотометрии [93,94]. Из рассмотренных трех альтернативных методик определения содержания фенольных соединений в образцах чая: спектрофотометрической (с помощью реактива Фолина-Чокальтеу), перманганатометрического титрования и методом весового определения по Дейсу наиболее чувствительной и специфичной именно к фенольным компонентам настоя считается спектрофотометрия.

Чувствительным методом определения полифенолов является хемилюминесцентный. Для его реализации также используют способность полифенолов легко окисляться [95,96]. Люминесцентные свойства окси-замещенных флавоноидов изучены в [97]. Благодаря наличию тонкой структуры спектров, фосфоресцентный анализ дает возможность проводить идентификацию оксизамещенных флавоноидов наряду с методами ИК и ЯМР-спектроскопии [98]. Предложена [99] методика определения кверцетина в присутствии аспирин и салициловой кислоты, основанная на регистрации интенсивности люминесценции его комплекса с алюминием. Возбуждение люминесценции осуществляют при $\lambda = 445$ нм, регистрируют $I_{\text{люм.}}$ при $\lambda_{\text{изл.}} = 490$ нм.

Главный недостаток всех спектроскопических методов – невозможность индивидуального определения компонентов в смеси. Они позволяют определять только общее содержание полифенольных соединений в пробе.

В последнее время нашли применение сорбционно-спектроскопические методы определения антиоксидантов. Из них следует отметить метод твердофазной люминесцентной спектроскопии, который предполагает выделение определяемого компонента на твердой фазе сорбента и регистрацию аналитического сигнала (интенсивность люминесценции) непосредственно в фазе сорбента. Такой прием позволяет провести предварительное концентрирование аналита, а также устранить безызлучательные потери энергии возбуждения за счет жесткого закрепления аналита в твердой фазе сорбента. Другим преимуществом этого метода является

возможность проводить определение в тестовом варианте, что значительно упрощает и сокращает время проведения анализа.

Твердофазное определение тех или иных компонентов предполагает использование как собственной люминесценции лигандов, так и сенсibilизированную органическим лигандом люминесценцию ионов европия(III) или тербия(III).

С использованием сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III) предложено [100] определение ванилина – маркера качества коньяков. Ванилин имеет в УФ-области спектра полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 205, 231, 280$ и 310 нм с молярными коэффициентами поглощения 94100, 94600, 66000 и 67400. Триплетный уровень лиганда составляет 2140 см^{-1} , благодаря чему возможен внутримолекулярный перенос энергии возбуждения на ион Tb(III) ($E_T = 20500 \text{ см}^{-1}$). Интенсивная люминесценция Tb(III) с максимумом при 545 нм наблюдается в слое сорбента на пластинах для тонкослойной хроматографии. Наблюдаемый эффект использован для определения ванилина в коньяках с пределом обнаружения 0,15 мкг/мл.

Сенсibilизированная люминесценция Tb(III) в тонком слое сорбента (пластинки Sorbfil) применена также для определения галловой кислоты – маркера подлинности виноградных вин [101]. В качестве подвижной фазы использовали систему кислотного характера – этилацетат : уксусную кислоту (95:5). В качестве проявляющего использован раствор хлорида Tb(III) и раствор донорно-активного вещества – триоктилфосфиноксида. Интенсивность люминесценции регистрируют при $\lambda_{\text{изл.}} = 545$ нм. Предел обнаружения галловой кислоты – 0,002 мкг/мл.

Предложена [102] методика определения пропилгаллата, который сенсibilизирует люминесценцию ионов Tb(III). Сорбция комплекса осуществляется на сефадексе G-150 при pH раствора 4-5. Показана возможность определения консерванта пропилгаллата в пищевых и косметических маслах с использованием сорбата комплекса пропилгаллат-Tb(III)- β -циклодекстрин в интервале концентраций (0,08 – 30) мкг/мл с пределом обнаружения 0,02 мкг/мл.

Методика определения кофеина [103] в различных сортах кофе основана на эффекте тушения люминесценции люминесцентного сенсора Tb(III)-1,10-фенантролин- β -циклодекстрин. Выделение кофеина из аналита проводили методом ТСХ на пластинах марки Merck THS Aluminium Plates, используя в качестве подвижной фазы смеси растворителей бензол : метанол : уксусная кислота (10:5:1). В качестве проявляющего применены растворы хлорида Tb(III), 1,10-фенантролина, β -циклодекстрина. Тушение люминесценции иона Tb(III) наблюдают в свете ртутно-кварцевой лампы при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм и излучения – 545 нм. Предел обнаружения кофеина составляет 0,02 мкг/мл.

Сенсibilизированную люминесценцию иона Tb(III) предложено использовать и при определении суммы полифенольных соединений [104], проявляющих свойства антиоксидантов, содержащихся в растительном сырье, применяющихся при производстве различных биологически активных добавок и определяющих качество пищевых продуктов. В качестве стандарта предложено использовать галловую кислоту. В качестве люминесцентного сенсора использовано комплексное соединение Tb(III) – галловая кислота в присутствии донорно-активной добавки – триоктилфосфиноксида. Сорбция полифенольных соединений и стандарта осуществляется на сорбенте Sephadex G-75. Зависимость $I_{\text{люм. сорбата}}$ комплекса от концентрации галловой кислоты меняется в диапазоне 0,045 – 1,7 мкг/мл, предел обнаружения составляет 0,025 мкг/мл.

Собственная люминесценция антиоксидантов в твердой фазе сорбента использована для определения хлорогеновой кислоты (ХК) [105] в зернах кофе и катехинов [106] в чаях.

Для усиления собственной люминесценции хлорогеновой кислоты использовано ее комплексообразование с ионами иттрия в присутствии донорно-активной добавки – триоктилфосфиноксида и неионогенного ПАВ –Тритон Х-100. $I_{\text{люм}}$ ХК измеряют при $\lambda_{\text{люм}} = 515$ нм при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм. Сорбцию проводят на фосфате алюминия. Линейная область зависимости $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов от концентрации ХК наблюдается в диапазоне концентраций 0,001 – 0,07 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0,035 мкг/мл.

Для определения суммы катехинов в чаях в качестве люминесцентного сенсора использованы комплексы Sc(III) с катехинами в присутствии лаурилсульфата натрия на сорбенте сефадекс G-75, $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{изл.}} = 507$ нм. Предел обнаружения составляет 0,1 мкг/мл.

Собственная люминесценция лигандов, усиленная при комплексообразовании с ионами иттрия (III) или скандия (III) использована также при определении флавоноидов – кверцетина, рутина и морина в растительном сырье [107-109].

Методика определения кверцетина основана на регистрации $I_{\text{люм}}$ сорбатов его комплекса с Y(III) на фосфате алюминия при $\lambda_{\text{возб.}} = 360$ нм, $\lambda_{\text{изл.}} = 540$ нм. $I_{\text{люм}}$ сорбатов пропорциональна содержанию кверцетина $(0,005 - 0,015) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Предел обнаружения составляет 0,015 мкг/мл.

При определении рутина используют собственную люминесценцию его комплекса с иттрием (III) и бычьим сывороточным альбумином (БСА) на сорбенте Sephadex G-75. В этом случае осуществляется молекулярный перенос энергии. БСА выступает в качестве донора энергии возбуждения, а рутин – в качестве акцептора, в результате чего $I_{\text{люм}}$ возрастает. $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов пропорциональна в интервале концентраций рутина $(0,005 - 0,01) \cdot 10^{-3}$ моль/л, предел обнаружения 0,06 мкг/мл.

Определение морина основано на регистрации $I_{\text{люм}}$ сорбата его комплекса со Sc(III) в присутствии БСА на сорбенте Sephadex G-75 при $\lambda_{\text{изл.}} = 521$ нм. $I_{\text{люм}}$ сорбатов в этом случае пропорциональна содержанию морина в диапазоне концентраций $(0,005 - 0,002) \cdot 10^{-3}$ моль/л, предел обнаружения – 0,06 мкг/мл.

На основании обзора литературы можно заключить, что для анализа объектов со сложной матрицей при определении антиоксидантов целесообразно применять хроматографические и электрохимические методы, а также сорбционно-люминесцентные методы, позволяющие проводить выделение определяемого компонента. Методы твердофазной люминесцентной спектроскопии просты и экспрессны, позволяют осуществлять с помощью портативных приборов или визуально контроль качества, безопасности или фальсификации пищевых продуктов.

Список литературы

1. Будников Г.К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии [Текст] / Г.К. Будников, Г.К. Зиятинова // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 7. – С. 678 – 691.
2. Shi S.T. Effects of green tea and black tea on 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone bioactivation, DNA methylation, and lung tumorigenesis in A/J mice [Текст] / Shi S.T., Wong Z.Y., Smith T.J. // Cancer Res. – 1994. – Vol. 54. – P. 4641 – 4647.
3. Yang S.C. A receptor for green tea polyphenol EGCG [Текст] / S.C. Yang // Nature. – 1997. – Vol. 389. – P. 134 – 135.

4. Костюковский Я.Л. Методы определения химических консервантов и антиоксидантов в пищевых продуктах [Текст] / Я.Л. Костюковский, Д.Б. Меламед // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 1. – С. 4–44.
5. Yang T.T.C. Inhibitory effect of Chinese green tea on endothelial cell-induced LDL oxidation [Текст] / T.T.C. Yang, M.W.L. Koo // Atherosclerosis. – 2000. – Vol. 148, № 1. – P. 67–73.
6. Yu H. N. Effects of Epi-Gallocatechin Gallate on PC-3 Cells Cytoplasm Membrane in the Presence of Cu⁺ / H. N. Yu, J.-J. Yin, S.-R. Shen // Food Chem. – 2006. – Vol. 95. – P. 108–115.
7. Complex effects of different green tea catechins on human platelets / G. Lill, S. Voit, K. Schror, A.-A. Weber // FEBS Letters. – 2003. – Vol. 546, № 2. – P. 265–270.
8. Validated solid-liquid extraction method for the HPLC determination of polyphenols in apple tissues: comparison with pressurized liquid extraction [Текст] / R.M. Alonso-Salces, A. Barranco, E. Corta, A. Berrueta, B. Gallo // Talanta. – 2005. – Vol. 65. – P. 654–662.
9. Гудковский В. А. Природные антиоксиданты фруктов и овощей – источник здоровья человека [Текст] // Сб. науч. тр. ВНИИСим. И.В. Мичурина. – Мичуринск, 1998. – С. 30–35.
10. Kalt N. The role of oxidative stress and antioxidants in plant and human health: introduction in colloquium [Текст] / N. Kalt, M.M. Kushad // Hort Science. – 2000. – Vol. 35. P. 572–574.
11. Kaur C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health [Текст] / C. Kaur, H.C. Kapoor // Intern. J. of Food Scien. and Techn. – 2001. – Vol. 36, № 7. – P. 703–725.
12. Жунгиету Г.И. Хранение пищевых продуктов и кормов с применением консервантов. [Текст] Справочник. – Кишинев.: Изд-во «Карта Молдовеняскэ», 1982. – 217 с.
13. Борисочкина Л.И. Антиокислители, консерванты, стабилизаторы, красители, вкусовые и ароматические вещества в рыбной промышленности. [Текст] М.: Пищевая промышленность, 1976. – 182 с.
14. Донченко Л.В. Надыкта В.Д. Безопасность пищевого сырья и продуктов питания. [Текст]. – М.: Пищепромиздат, 1999. – 351 с.
15. Яшин Я.И. Анализ пищевых продуктов и напитков методами высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии с электрохимическими детекторами / Я.И. Яшин, А.Я. Яшин // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1237–1243.
16. Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах: материалы всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Белгород, 14-17 сентября 2010 г. / Белг. гос. ун-т [отв. ред. А.И. Везенцева]. Б.: БГУ, 2010. – 175 с.
17. Grace S.C. Seasonal differences in foliar content of chlorogenic acid, a phenylpropanoid anti-oxidant, in Mahonia repens / S.C. Grace, B.A. Logan, W.W. Adams // Plant Cell Environment. – 1998. – Vol. 21. – P. 513–521.
18. Clifford M.N. Review Chlorogenic acids and other cinnamates-nature, occurrence and dietary burden // J. Sci. Food and Agric. – 1999. – Vol. 79. – P. 362–372.
19. Intakes of Antioxidants in Coffee, Wine, and Vegetables Are Correlated with Plasma Carotenoids in Humans / A. Svilaas, A. Sakhi, L. Andersen and other // J. Nutrition. – 2004. – Vol. 134. – P. 562–567.
20. Richelle M. Comparison of the Antioxidant Activity of Commonly Consumed Polyphenolic Beverages (Coffee, Cocoa, and Tea) Prepared per Cup Serving / M. Richelle, I. Tavazzi, E. Offord // J. Agric. Food Chem. – 2001. – Vol. 49. – P. 3438–3442.
21. Масленникова Г.Я. Влияние кофе на риск развития сахарного диабета / Г.Я. Масленникова, Р.Г. Органов // Профилактическая медицина. – 2005. – № 1. – С. 3–6.
22. Clifford M.N. Chlorogenic acid and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism // J. Sci. Food Agric. – 2000. – Vol. 80 – P. 1033–1043.
23. Olthof M.R. Chlorogenic acid and caffeic acid are absorbed in human / M.R. Olthof, P.C.H. Hollman, M.B. Katan // J. Nutr. – 2000. – Vol. 131. – P. 66–71.
24. Arion W.J. Chlorogenic acid and hydroxynitrobenzaldehyde: new inhibitors of hepatic glucose-6-phosphatase / W.J. Arion, W.K. Canfield, F.C. Ramos // Arch. Biochem. Biophys. – 1997. – Vol. 339. – P. 315–22.
25. Newgard C.B. Evidence for suppression on hepatic glucose-6-phosphatase with carbohydrate feeding / C.B. Newgard, D.W. Foster, J.D. McGarry // Diabetes. – 1984. – Vol. 33 – P. 192–195.
26. Rice-Evans C. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids / C. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga // Free Rad. Biol. Med. – 1996. – Vol. 20. – P. 933–956.
27. Spiegelman D. Coffee intake is associated with lower risk of symptomatic gallstone disease in women / D. Spiegelman, M. F. Leitzmann, M. J. Stampfer // Gastroenterology. – 2002 – Vol. 123, № 6. – P. 1823–1830.
28. Блажей А., Шутий Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. – 240 с.
29. Татарченко И.И., Мохначев И.Г., Касьянов Г.И. Химия субтропических и пищевых продуктов. М.: Академия, 2003. – 256 с.
30. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М.: Наука, 1964. – 294 с.

31. Middleton E. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer / E. Middleton, C. Kandaswami, T.C. Theoharides // *Pharmacological Reviews*. – 2000. – Vol. 52, № 4. – P.673 – 751.
32. Methods for testing antioxidant activity / Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K. // *Analyst*. – 2002. – Vol. 127. – P. 183 – 198.
33. Карцова Л.А. Свойства и физико-химические методы определения полифенольных соединений / Л.А. Карцова, А.В. Алексеева // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, № 11. – P. 1126 – 1136.
34. Dalluge J.J. Determination of Tea Catechins/ J.J. Dalluge, B.C. Nelson // *J. Chrom. A*. – 2000. – Vol. 881. – P.411 – 424.
35. Di Matteo V. Methods for the determination of nitrite by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection / V. Di Matteo, E. Esposito // *J. Chromat.* – 1997. – Vol. 789. P. 213 – 219.
36. Corradini C. Determination of carbohydrates in fruit-based beverages by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection / C. Corradini, A. Cristalli, D. Corradini // *Ital. J. Food Sc.* – Vol. 6, № 1. – 1994. – P. 103 – 112.
37. Corradini C. Application of HPAEC-PAD to carbohydrate analysis in food products and fruit juices / C. Corradini, G. Canali, I. Nicoletti // *Sem. in Food Analysis*. – 1997. – Vol. 2. – P. 99 – 111.
38. Heftmann E. Applications of Chromatography and Electrophoresis in food science / E.Heftmann, Z. Deyl // (*J.Chrom. spec.* Vol. 624) Elsevier. – 1992. – 512 p.
39. Matter L. Food and environmental analysis by capillary gas chromatography. – Heidelberg: Huthing, 1997. – 178 p.
40. Shibamoto T. Chromatographic analysis of environmental and food toxicants. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 344 p.
41. Бенетис. Р. Количественное определение фенольных соединений в лекарственном сырье тысячелистника обыкновенного методом ВЭЖХ / Р. Бенетис, И. Радушнев, В. Якштас и др. // *Химико-фарм. журн.* – 2008. – Т. 42, №3. – С. 53 – 58.
42. Rodríguez-Delgado M. A. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection / M. A. Rodríguez-Delgado, S. Malovaná, J. P. Pérez // *J. Chromatogr. A*. – 2001. – Vol. 912, № 2.– P. 249 – 257.
43. Simultaneous determination of twelve tea catechins by highperformance liquid chromatography with electrochemical detection / M. Sano, M.Tabata, M. Suzuki, M. Degawa, T. Miyase, M. MaedaYamamoto // *Analyst*. – 2001. – Vol. 126. – P. 816 – 820.
44. Enhanced separation andelution of catechins in HPLC using mixed-solvents of water, acetonitrile and ethyl acetate as mobile phase / M. Kumamoto, T. Sonda, K. Takedomi, M. Tabata // *Analyt. Sci.* – 2000. – Vol. 16. – P. 139 – 144.
45. Optimization of HPLC-ECD ofcatechins with precision and efficiency based on FUMI theory / A. Kotani, Y. Hayashi, R. Matsuda, F. Kusu. // *Analyt. Sci.* – 2003. – Vol. 19. – P. 865 – 869.
46. Stability of phenolic compounds during extraction with superheated solvents / M. Palma, Z. Pineiro, C.G. Barroso // *J. Chromatogr. A*. – 2001. – Vol. 921. – P. 169 – 174.
47. Weiss D.J. Determination of catechins in matcha green tea by micellarelectrokinetic chromatography / D.J. Weiss, C.R. Anderton // *J. Chromatogr. A*. – 2003. – Vol. 1011. – P. 173 – 180.
48. The use of catechins as biochemical markers in diversity studies of tea (*Camellia sinensis*) / G.N. Magoma, F.N. Wachira, M. Obanda and other // *Genet.Resour.CropEvol.* – 2000. – Vol. 47. – P. 107 – 114.
49. Tokusoglu O. Optimized method for simultaneous determination of catechin, gallic acid, and methylxanthine compounds in chocolate using RP-HPLC / O. Tokusoglu, M.K. Unal // *Eur. Food. Res. Technol.* – 2002. – Vol. 215. – P. 340 –346.
50. WangL. – H.General method for determination flavonoids in medical plants and raw cosmetic using HPLS with a photodiodearraydetector / L. – H.Wang, W. – H Li. // *Химико – фарм. журн.* – 2007. –Т. 41, № 4. – С. 46–51.
51. Алексеева М.А. Определение полифенольных компонентов хмеля с помощью обращенно – фазовой ВЭЖХ / М.А.Алексеева, К.И.Эллер, А.П. Арзамасцев // *Химико – фарм. журн.* – 2004. – Т. 38, № 12. – С. 39–41.
52. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии / М.В. Кочетова, Е.Н. Семенистая, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 89 –100.
53. Nanoscale analysis of pharmacologically active catechins in body fluids by HPLC using borate complex extraction pretreatment / H. Tsuchiya, M. Sato, H. Kato, H. Kureshiro, N. Takagi // *Talanta*. – Vol. 46. – P. 717–726.

54. Papagiannopoulos, M. Automated sample preparation by pressurized liquid extraction-solid-phase extraction for the liquid chromatographic-mass spectrometric investigation of polyphenols in the brewing process. / M. Papagiannopoulos, B. Zimmermann // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 976. – P. 345 – 348.
55. Бурлакова Е.Б. Биоантиоксиданты // Рос.хим. журн. — 2007. – Т. LI, № 1. – С. 3 – 12.
56. High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits / Y. Amakura, M. Okada, S. Tsuji, Y. Tonogai // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 896. – P. 87 – 93.
57. Яшин А.Я. Аналитические возможности жидкостного хроматографа «ЦветЯуза» с электрохимическими детекторами / А.Я. Яшин, Я.И. Яшин // Рос.хим. журн. – 2002. – Т. 66, № 4. – С. 109 – 115.
58. Рубенчиков Р.А. Изучение состава фенольных соединений фиалки полевой методом ВЭЖХ / Р.А. Рубенчиков, Н.Ф. Гончаров // Химико – фарм. журн. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 31 – 32.
59. Vovk I. Separation of eight selected flavan-3-ols on cellulose thin-layer chromatographic plates / I. Vovk, B. Simonovska, H. Vuorela // J. Chromatogr. – 2005. – Vol. 1077. – P. 188 – 194.
60. Analysis of procyanidins in chocolate by reversed-phase high-performance liquid chromatography with electrospray ionisation mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection / J. Wollgast, L. Pallaroni, M.E. Agazzi, E. Anklaam // J. Chromatogr. A. – 2001. – Vol. 926. – P. 211 – 220.
61. Optimization of separation of (+)-catechin and (–)-epicatechin on cellulose TLC plates / I. Vovk, B. Simonovska, P. Vuorela, H. Vuorela // J. Planar Chromatogr. – 2002. – Vol. 15. – P. 433 – 436.
62. Rotation planar extraction and rotation planar chromatography of oak (*Quercus robur* L.) bark / I. Vovk, B. Simonovska, S. Andresek, H. Vuorela, // J. Chromatogr. A. – 2003. – Vol. 991. – P. 267 – 274.
63. Sharma O. P. Thin-layer chromatography of gallic acid, methyl gallate, pyrogallol, phloroglucinol, catechol, resorcinol, hydroquinone, catechin, epicatechin, cinnamic acid, p-coumaric acid, ferulic acid and tannic acid / O. P. Sharma, T. K. Bhat, B. Singh // J. Chromatogr. A. – 1998. – Vol. 822. – P. 167 – 171.
64. Taxonomic significance of flavonoid variation in temperate species of *Nothofagus* / E. Wollenweber, J.F. Stevens, M. Dorr, A.C. Rozefelds // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 62. – P. 1125 – 1131.
65. Antioxidant Compounds from Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) / H. M. Watanabe, Y. Ohshita, T. Tsushida // J. Agric. Food Chem. – 1997. – Vol. 45. – P. 1039 – 1044.
66. Melo E.A. Characterization of antioxidant compounds in aqueous coriander extract (*Coriander sativum* L.) / E.A. Melo, J.M. Filho, N.B. Guerra // Lebensm.-Wiss. Technol. – 2005. – Vol. 38. – P. 15 – 19.
67. Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного / О.Л. Жукова, А.А. Абрамов, Т.Д. Даргаева, А.А. Маркарян // Вестн. Моск. Ун – та. – 2006. – Т.47, №5. – С.342 – 345.
68. Исследование фенольных соединений экстракта хмеля с помощью спектрофотометрического метода и ВЭЖХ / Н.Г. Горячева, М.В. Кочетова, Е.Ф. Шаненко, А.А. Ревина, О.Г. Ларионов // Пиво и жизнь. – 2003. – Т.37, № 2. – С. 27 – 34.
69. Katalinic V. High-performance liquid chromatographic determination of flavan fingerprints in plant extracts // J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 775. – P. 359 – 367.
70. Drasar P. Recent advances in analysis of Chinese medical plants and traditional medicines / P. Drasar, J. Moravcova // J. Chromatogr. B. – 2004. – Vol. 812, № 1-2. – P. 3 – 21.
71. Vieira R.F. Chemical profiling of *Ocimum americanum* using external flavonoids / R.F. Vieira, R.J. Grayer, A.J. Paton // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 63. – P. 555 – 567.
72. Changes in plasma antioxidant status following consumption of diets high or low in fruit and vegetables or following dietary supplementation with an antioxidant mixture / H. Long, Y. Zhu, L.A. Coury, C.T. Duda, C.B. Kissinger, P.T. Kissinger // LC/GC Europe. – 2001. – Vol. 14. – P. 323.
73. Определение антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья методом катодной вольтамперометрии / Е.И. Короткова, О.А. Аврамчик, М.С. Юсубов, М.В. Белоусов // Химико-фарм. журн. – 2003. – Т. 37, № 9. – С. 55 – 58.
74. Короткова Е.И. Новый способ определения активности антиоксидантов // Журн. физ. химии. – 2000. – Т.74, № 9. – С. 1704 – 1706.
75. Study of antioxidant properties by voltammetry / E.I. Korotkova, Y.A. Karbainov, A.V. Shevchuk // J. Electroanal. Chem. – 2002. – Vol. 518, № 1. – P. 56 – 60.
76. Антиоксидантные свойства лекарственных растений / В.Ф. Громова, Г.С. Шаповал, И.Е. Миронюк, Н.В. Нестюк // Химико-фарм. журн. – 2008. – Т. 42, № 1. – С. 26 – 30.
77. Яшин А.Я. Определение содержания природных антиоксидантов в пищевых продуктах и БАДах / А.Я. Яшин, Н.И. Черноусова // Пищевая пром. – 2007. – № 5. – С. 28 – 30.
78. Yanes E. G. Tetraethylammoniumtetrafluoroborate : a novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts / E. G. Yanes, S. R. Gratz, A. M. Stalcup // Analyst. – 2000. – Vol. 125. – P. 1919 – 1923.

79. Horie H. Simultaneous determination of qualitatively important components in green tea infusions using capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 758. – P. 332 – 335.
80. Separation of polyphenols in Canary Islands wine by capillary zone electrophoresis without preconcentration / J. Pazourek G. Gonzalez A.L. Revilla J. Havel // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 874. – P. 111 – 119.
81. Vahner M. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis / M. Vahner, M. Koel // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 990. – P. 225 – 230.
82. Yue M.E. Fast determination of flavonoids in Hippophaerhamnoides and its medicinal preparation by capillary zone electrophoresis using dimethyl- cyclodextrin as modifier / M.E. Yue, T.F. Jiang, Y.P. Shi // Talanta. – 2004. – Vol. 62. – P. 695 – 699.
83. Bicaud V. Analysis of natural anthocyanins by capillary zone electrophoresis in acidic media / V. Bicaud, A. Fougereuse, R. Brouillard // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. – 1999. – Vol. 22. – P. 541 – 550.
84. Horie H. Application of capillary electrophoresis to tea quality estimation / H. Horie, K. Kohata // J. Chromatogr. A. – 1998. – Vol. 802. – P. 219 – 223.
85. Rodríguez-Delgado M. A. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection / M. A. Rodríguez-Delgado, S. Malovanáb, J. P. Péreza // J. Chromatogr. A. – 2001. – Vol. 912. – P. 249 – 257.
86. Cheung H. Y. Rapid and simultaneous analysis of some bioactive components in Eucommia ulmoides by capillary electrophoresis / H. Y. Cheung, W. P. Lai, M. S. Cheung and other // J. Chromatogr. A. – 2003. – Vol. 989. – P. 303 – 310.
87. Identification and determination of active components in Angelica dahurica Benth and its medicinal preparation by capillary electrophoresis / W. Ketai, L. Huitao, C. Xingguo, Z. Yunkun, H. Zhide // Talanta. – 2001. – Vol. 54. – P. 753 – 761.
88. Зиятдинова Г.К. Определение флавонолов в фармпрепаратах методом вольтамперометрии / Г.К. Зиятдинова, Г.К. Будников // Химико – фарм. журн. – 2005. – Т. 39, № 10. – С. 54 – 56.
89. Мечикова Г.Я. Количественное определение суммы фенольных соединений в листьях земляники / Г.Я. Мечикова, Т.А. Степанова, Э.В. Загузова // Хіміко-фармацевтичн. журн. – 2007. – Т.41, № 2. – С. 38 – 41.
90. Левицький А. П. Спектрофотометричний аналіз флавоноїдів цитрусових / А. П. Левицький, О. А. Макаренко, І. І. Крисюн // Медична хімія. – 2009. – Т.11, № 1. – С. 116 – 119.
91. Левицький А.П. Порівняльна характеристика антиоксидантних властивостей екстрактів цитрусових // Медична хімія. – 2008. – Т.10, № 3. – С. 42 – 45.
92. ГОСТ 19885-74. Чай. Методы определения содержания танина и кофеина. М.: Издательство стандартов, 1974. – 5 с.
93. Антиоксидантна активність різних частин ехінацеї пурпурної як показник її профілактичної та лікувальної цінності / І.М. Туряниця, М. Бурдова, Л.М. Ростока, Й. Гудец, Л.І. Балінт // Медична хімія. – 2006. – Т. 8, № 3. – С. 70 – 72.
94. Муромец Г.С. Методы определения фитогормонов и фенолов в семенах. Л.: Наука, 1979. – 78 с.
95. Prediction of total green tea antioxidant capacity from chromatograms by multivariate modeling / A.M. Nederkassel, M. Daszykowski, D.L. Massart, Y.V. Heyden // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 1096. – P. 177–186.
96. Pineiro Z. Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids / Z. Pineiro, M. Palma, C.G. Barros // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1026. – P. 19 – 23.
97. Рыбаченко А.И. Флуоресцентні властивості оксі-заміщених флавоноїдів / А.И. Рыбаченко, В.П. Георгиевский // ДАН УРСР, сер.Б. – 1975. – № 11. – С. 1009 – 1011.
98. Георгиевский В.П. Фосфоресцентные свойства окси-замещенных флавонолов / В.П. Георгиевский, А.И. Рыбаченко // Журн. приклад. спектроск.. – 1975. – Т.22, № 4. – С. 763 – 765.
99. Рыбаченко А.И. Флуоресцентный анализ препарата «Кверсалин» / А.И. Рыбаченко, В.П. Гергиевский, О.М. Пикалев // Фарм. журн. – 1987 – № 6. – С. 29 – 32.
100. Бельтюкова С.В. Люминесцентное определение маркера качества коньяка – ванилина / С.В. Бельтюкова, О.В. Теслюк, Е.О. Ливенцова // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. – 2006. – т. 11., № 4. – С. 35-40.
101. Бельтюкова С.В. Применение метода тонкослойной хроматографии для люминесцентного определения галловой кислоты в винах и зеленом чае / С.В. Бельтюкова, О.В. Теслюк, Е.О. Ливенцова // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. – 2003. – т. 8, № 8. – С. 220-225.
102. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение пропилгаллата в пищевых и косметических маслах / С.В. Бельтюкова, А.А. Бычкова // Тр. Одес. политехн. ун-та. – 2009. – Вип. 2, №32. – С. 225-229.
103. Теслюк О.И., Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О. Определение кофеина по туше нию сенсibilизированной люминесценции комплексного соединения иона Tb(III). Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2013, Т. 18, вип. 1(45). – С. 57-62.

104. Бельтюкова С.В. Люмінесцентне визначення суми поліфенольних сполук у лікарських рослинах / С.В. Бельтюкова, Г.О. Бичкова // Фармацевтичний журнал. – 2001. – №5. – С. 82-86.
105. Бельтюкова С.В. Люмінесцентне визначення хлорогенової кислоти в зернах кави / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск. – 2010. – №3. – С. 57-58.
106. Бельтюкова С.В. Определение катехинов методом твердофазной люминесцентной спектроскопии / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, №2. – С. 76-81.
107. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение кверцетина в лекарственных растениях / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Труды Одесского национального политехнического университета. – 2008. – Вып. 2, № 30. – С. 242-246.
108. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение рутина в фармацевтических препаратах / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Наук. Вісн. Ужг. ун-ту. Хімія. – 2008. – Вып. 19-20. – С. 93-98.
109. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение морина в растительном сырье / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, вип. 12. – С. 91-97.

Стаття надійшла до редакції 14.09.14

С. В. Бельтюкова, Г. О. Степанова, О. О. Лівенцова

Одеська національна академія харчових технологій,
Кафедра хімії, експертизи та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна;
e-mail: chbpbp.onapt@mail.ru

АНТИОКСИДАНТИ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ

Резюме

Розглянуто вміст антиоксидантів фенольного типу в різних видах рослинної сировини і харчових продуктах та їх вплив на організм людини. Показано, що для визначення антиоксидантів знаходять застосування хроматографічні, електрохімічні та спектроскопічні методи. Найбільш широке застосування з хроматографічних знайшов метод тонкошарової та ВЕРХ з флуоресцентним, УФ- і мас-спектрометричними детекторами. Межі виявлення складають 1-10 мкг/мл. З електрохімічних методів знайшли застосування катодна і імпульсна вольтамперометрія, амперометричне титрування. Ці методи відрізняються високою чутливістю, простотою і селективністю. Для аналізу складних об'єктів використаний метод капілярного електрофорезу, який у ряді випадків дозволяє виключити стадію пробопідготовки, а також проводити визначення в більш широкому діапазоні значень рН, ніж у методі ВЕРХ. В основі спектроскопічних методів, в основному, лежать реакції отримання хромофоров. Чутливим методом визначення поліфенолів є хемілюмінесцентний. Останнім часом розвивається сорбційно-спектроскопічний метод. Метод передбачає використання як власної люмінесценції лігандів, так і сенсibilізовану органічним лігандом люмінесценцію іонів Tb (III), як, наприклад, при визначенні ваніліну, галової кислоти, пропілгалату, кофеїну, суми поліфенольних сполук. При виборі методики визначення поліфенольних сполук необхідно враховувати склад матриці, селективність, експресність, чутливість обраної методики, а також доступність апаратурного оформлення.

Ключові слова: антиоксиданти фенольного типу, методи визначення.

S. V. Beltyukova, A. A. Stepanova, E. O. Liventsova

Odessa national academy of food technologies,
Department of Chemistry, Expertise and Safety of Food Products
Kanatnaya st., 112, Odessa, 65039, Ukraine
E-mail: chbpb.onapt@mail.ru

ANTIOXIDANTS IN FOOD PRODUCTS AND METHODS OF THEIR DETERMINATION

Summary

The content of antioxidants of phenolic type in different types of vegetable raw materials and foodstuff and their influence on a human body is considered. It is shown that for determination of antioxidants chromatographic, electrochemical and spectroscopic methods find application. The broadest application among the chromatographic methods finds method of thin-layer chromatography and HPLC with fluorescent, UF- and mass-spectrometric detectors. Detection limit make 1-10 mkg/ml. From electrochemical methods the cathodic and pulse voltamperometry, amperometric titration find application. These methods differ in high sensitivity, simplicity and selectivity. For the analysis of compound objects the method of a capillary electrophoresis is used, which in some cases allows to exclude a sample preparation stage, and also to carry out definition in wider range of pH values, than in the HPLC method. For the analysis of compound objects the method of a capillary electrophoresis is used, which in some cases allows to exclude a sample preparation stage, and also to carry out definition in wider range of pH values, than in the HPLC method. At the heart of spectroscopic methods, reactions of receiving chromophores generally lie. A sensitive method of definition of polyphenols is hemilyuminestsentny. Recently the sorption-spectroscopic method develops. The method assumes use of own luminescence of ligands as well as sensibilized by an organic ligand a luminescence of ions of Tb (III), as, for example, when determining vanillin, gallic acid, a propylgallat, sum of polyphenolic compounds. At a choice of a technique of definition of polyphenolic compounds it is necessary to consider structure of a matrix, selectivity, rapidity, sensitivity of the chosen technique, and also availability of hardware registration.

Keywords: phenolic type antioxidants, method for determination.

УДК 541.49+546.814

**М. И. Громова¹, Е. А. Чебаненко¹, Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹,
А. Г. Песарогло²**

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

²Одесский государственный аграрный университет,
кафедра ботаники, экологии и химии, ул. Канатная, 99, г. Одесса, 65039, Украина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАЛАТОГЕРМАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗНЫХ ТИПОВ

Определены оптимальные условия выделения и состав малатогерманатных комплексов с s-металлами (Mg, Ca, Ba) и органическими экзо-лигандами (никотиновая кислота, никотинамид). Полученные координационные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования. Предложены схемы их строения.

Ключевые слова: диоксид германия, яблочная кислота, координационные соединения.

Гидроксикарбоновые кислоты широко применяются в фармацевтической, пищевой промышленности, медицине, косметологии благодаря своей биологической активности. Их типичным представителем является яблочная кислота (H_3Mal). В синтетических модельных исследованиях нитрогеназы она выступает как заменитель лимонной кислоты, вырабатываемой в организме человека. L-яблочная кислота производится микроорганизмами и таким образом интродуцируется в морские и пресные воды, накапливаясь в почвах. Благодаря этому ей принадлежит важная роль в сорбционно-десорбционных равновесиях ионов металлов в почвах и глинах [1]. Она участвует в метаболизме растений и животных, включается во многие биохимические процессы, например, в цикл Кребса [2].

Наличие в молекуле яблочной кислоты гидроксильной группы приводит к увеличению ее кислотных свойств по сравнению с дикарбоновыми кислотами [3].

Малатный лиганд содержит две терминально расположенные карбоксильные группы и гидроксильную в α -положении, что обуславливает возможность образования пяти- и шестичленных циклов. Во всех известных малатно-мостиковых соединениях, кислородный атом алкокси- или гидрокси-групп участвует в координации наряду с α - или β -карбоксильными группами. Структурно охарактеризованные металл-малатные соединения включают мономеры эквимольного состава: $M(HMal)(H_2O)$, где ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$), димеры [4], тетрамеры [5] и полимерные цепочечные соединения [6], а также известные 3D координационные полимеры меди разнолигандного типа [7].

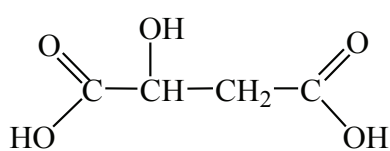
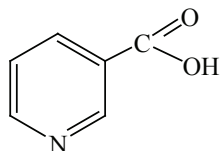
В последние десятилетия были сконструированы металлоорганические блоки, построенные с участием органических линкеров, в частности, основанных на малатных анионах и N-донорных линкерах различной длины, которые могут быть использованы в энантиоселективном катализе, хиральном разделении и нелинейной оптике [1].

По сравнению с d-металлами, малаты s- и p-элементов изучены гораздо меньше. Установлено, что весь ряд щелочных и щелочноземельных металлов с яблочной кислотой образуют малоустойчивые ($\lg K \approx 0,66$) комплексы состава $[MHMal]$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba$) и $[MH_2Mal]$ ($M = Na, K, Mg, Ca$) [8].

Факт образования в системах $\text{GeO}_2\text{-H}_3\text{Mal-H}_2\text{O}$ комплексных малатогерманатных кислот различного состава был доказан ранее [9]. Однако, из-за высокой растворимости, долгое время не удавалось подобрать условия их выделения в твёрдом виде. В данной работе для выделения высокорастворимых, некристаллизующихся комплексов германия(IV) с яблочной кислотой был выбран метод конструктивных блоков, основанный на взаимодействии существующих в растворе малатогерманатных кислот с внешнесферными лигандами либо солями второго металла.

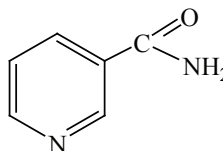
Материалы и методы исследования

Для получения координационных соединений были использованы: диоксид германия GeO_2 ; карбонаты кальция, магния, бария и биолганды:

яблочная кислота, H_3Mal 

никотиновая кислота,

Nic



никотинамид,

Nad

Синтез комплексов с внешнесферными лигандами осуществлен с учетом данных о составе комплекса германия с яблочной кислотой ($\text{Ge} : \text{лиганд} = 1:2$), существующего в водном растворе в интервале концентраций $\text{H}_3\text{Mal} = 1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л [9].

Синтез I, II. Навески, содержащие 0,02 моль GeO_2 и 0,04 моль яблочной кислоты вносили в 500 мл горячей воды. Смесь нагревали ($80\text{-}90^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, а затем полученный прозрачный раствор ($\text{pH } 2,5$) упаривали на водяной бане до объема 100 мл ($\sim 4,5$ часа) и охлаждали до 50°C (*рабочий раствор*). К 50 мл рабочего раствора кислоты добавляли навески 0,02 моль Nic (**I**), Nad (**II**), перемешивали, упаривали до объема 25 мл ($\text{pH } 3\text{-}4$) и выдерживали при комнатной температуре. В течение 2 суток из соответствующих растворов выпадали аморфные осадки комплексов **I**, **II** белого цвета. Выход продуктов – 70-80%.

Синтез III-V. Для синтеза разнометалльных малатогерманатных комплексов магния (**III**), кальция (**IV**), бария (**V**) на первом этапе готовили насыщенные водные растворы с различными мольными соотношениями $\text{GeO}_2 : \text{H}_3\text{Mal} = 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:3$ по методике, аналогичной получению *рабочего раствора*. На втором этапе к указанным растворам добавляли в различных мольных соотношениях $\text{Ge} : \text{M} = 1:0,5; 1:1; 1:2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ($\text{pH}=5$, объем 25 мл). Из растворов с мольным соотношением $\text{Ge} : \text{H}_3\text{Mal} : \text{M} = 1:1,5:1$ при добавлении 50 мл 96%-го $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ были выделены осадки комплексов **III**, **IV**, **V**. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водно-спиртовым раствором, а затем сушили до постоянной массы при комнатной температуре. Выход – 65-75%.

Для полученных комплексов ниже приведены брутто-формулы и результаты элементного анализа:

I – $C_{20}H_{20}O_{15}N_2Ge$ вычислено/найдено %: Ge-12.10/12.00, N-4.66/4.55, C-40.00/40.01, H-3.33/3.30;

II – $C_{20}H_{22}O_{13}N_4Ge$ вычислено/найдено %: Ge-12.13/12.15, N-9.40/9.38, C-40.09/40.12, H-3.68/3.57.

III – $C_{12}H_{20}O_{22}Ge_2Mg_2$ вычислено/найдено %: Ge-20.13/20.10, Mg-6.65/6.60, C-19.96/20.05, H-2.77/2.80;

IV – $C_{12}H_{24}O_{24}Ca_2Ge_2$ вычислено/найдено %: Ge-18.68/18.70, Ca-10.29/10.26, C-18.53/18.55, H-3.09/3.10, O-48.80/49.39;

V – $C_{12}H_{22}O_{23}Ba_2Ge_2$ вычислено/найдено %: Ge-15.22/15.20, Ba-28.77/28.69, C-15.10/15.15, H-2.31/2.23.

Элементный анализ соединений выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе. Содержание германия определяли потенциометрическим титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 после предварительного разложения комплексов путем кипячения в течение 1,5 часов в 20%-ном растворе азотной кислоты. Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer, содержание азота – по Дюма, H_2O – термогравиметрически.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 150 мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°C. Дифрактограммы соединений записывали на дифрактометре типа Дрон с CuK_{α} -излучением и Ni-фильтром. ИК спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

По результатам элементного анализа в комплексах **I** и **II** реализуется молярное соотношение Ge : Mal : Nic(Nad)=1:2:2. Установлено, что термическое разложение **I** и **II** происходит ступенчато, начинается в интервале температур ~200-280°C и сопровождается одним эндо- и двумя экзо-эффектами (табл. 1).

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости комплексов **I**, **II**

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- (x L + m CO ₂)			Окислительная деструкция		GeO ₂ (остаток)	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	200-280	56.70	57.10	300-460 340↑	12.51	17.40	17.83
	240↓	x=2 m=2		470-700 580↑	13.39		
II	190-260	57.27	56.64	290-440 410↑	12.26	17.54	17.85
	220↓	x=2 m=2		452-680 530↑	12.93		

*↓↑ – эндо – (экзо) термический эффект;

**Р – рассчитанное значение.

По результатам расчета убыли массы по кривой ТГ и анализа продуктов закалки при температуре ($t_{\max}$) первого эффекта на этой стадии термолiza наблюдается удаление внешнесферных лигандов и одновременно происходит декарбоксилирование. На последующих высокотемпературных экзо-эффектах продолжается деструкция комплексов и образование в качестве конечного продукта – GeO_2 .

Отнесение характеристических частот колебаний основных функциональных групп, ответственных за образование связей в молекулах **I**, **II** проведено сравнительным анализом их ИК-спектров со спектрами яблочной и никотиновой кислот, никотинамида с использованием данных о структурно охарактеризованных ранее на кафедре общей химии и полимеров имени И.И. Мечникова комплексах германия с гидроксикарбоновыми кислотами [10].

В ИК-спектрах **I**, **II** были обнаружены полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (табл. 2), характерные для карбоксилатных ионов, при отсутствии полос валентных колебаний вакантных карбоксильных групп. Происходит депротонирование гидроксогруппы яблочной кислоты, о чем свидетельствует отсутствие $\nu(\text{OH})$ в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ и появление $\nu(\text{C-O})$ алколятного типа. Из этого следует, что все функциональные группы лиганда участвуют в связывании с германием. Последнее нашло подтверждение в появлении полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O})$.

Таблица 2

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах **I** и **II**

Комплекс	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, см^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, см^{-1}	$\nu(\text{Ge-O})$, см^{-1}	$\nu(\text{C-O})$, см^{-1}	$\nu(\text{HN}^+)_{(\text{py})}$, см^{-1}
I	1680/1622	1387/1345	641/570	1020	1590
II	1675/1610	1398/1339	640/554	1021	1575

Образование соответствующих ониевых соединений происходит за счёт протонирования азота пиридинового кольца, которое сопровождается повышением частот его колебаний на $20\text{--}22 \text{ см}^{-1}$ ($1570 - \text{Nic}$, $1555 - \text{Nad}$).

На основании данных элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии для комплексов **I**, **II** были предложены следующие формулы: $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (**I**), $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (**II**). Схемы строения их бис(малато)германатного аниона и внешнесферных катионов HNic^+ , HNad^+ приведены на рис. 1.

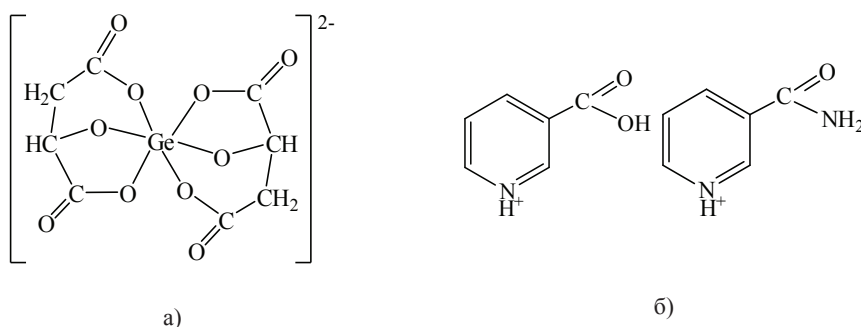


Рис. 1. Схемы строения бис(малато)германатного аниона (а) и внешнесферных катионов HNic^+ и HNad^+ (б)

Элементный анализ малатогерманатов **III-V** показал, что в них реализуется молярное соотношение $\text{Ge} : \text{Mal} : \text{M} = 1:1,5:1$ ($\text{M} = \text{Mg(III)}, \text{Ca(IV)}, \text{Ba(V)}$). Термическое разложение **III-V** протекает однотипно, ступенчато, что характерно для гетерометаллических комплексов германия с винной, ксиларовой кислотами. На термогравиграммах **III-V** (рис. 2) в интервале температур 70-180°C наблюдается эндоэффект, при котором происходит убыль массы, соответствующая удалению определенного количества молекул кристаллизационной воды. За эндоэффектом следуют три (для **IV** – четыре) экзоэффекта, в результате которых происходит непрерывный ряд следующих процессов: деакватация, декарбоксилирование, окислительная термодеструкция и образование конечных продуктов. Масса остатков рассчитанных по кривой ТГ соответствует метагерманатам указанных металлов, что нашло подтверждение в результате РФА конечных продуктов.

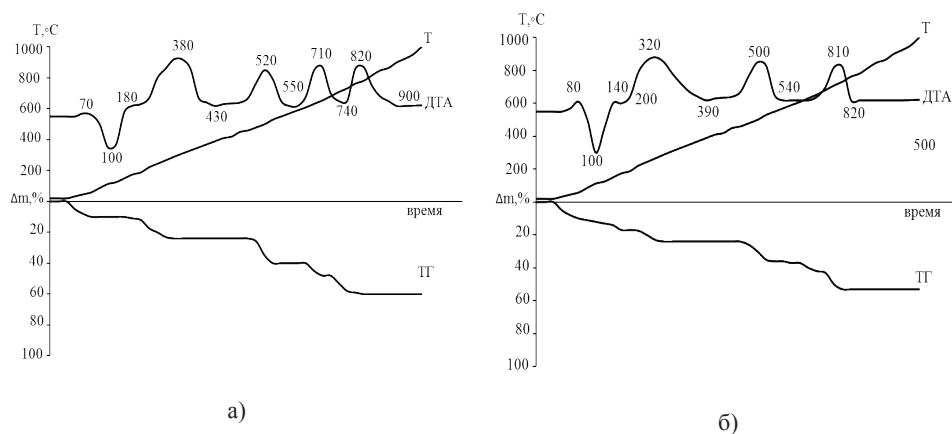


Рис. 2. Термогравиграммы комплексов **IV** (а), **V** (б)

Способ координации и форма яблочной кислоты в рассматриваемых координационных соединениях были определены методом ИК-спектроскопии. Отнесение характеристических полос поглощения основных функциональных групп в их ИК-спектрах проведено в соответствии с данными для малатных комплексов различных металлов и накопленными авторами в ходе систематического исследования гомо- и гетерометаллических координационных соединений германия (табл. 3).

В результате их сравнения сделаны следующие заключения: в спектрах **III-V** отсутствует полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ характерная для свободной карбоксильной группы и наблюдаются $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\nu(\text{OH})_{\text{гидр.}}$. Наряду с ними присутствует ряд полос ответственных за колебания связей с германием: $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, $\nu(\text{GeOGe})$, $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, $\nu(\mu-\text{OH})$, а также $\nu(\text{M}-\text{O})$. Из приведенного выше следует, что все гидроксильные и карбоксильные группы кислоты в комплексах **III-V** депротонированы и связаны с ионами металлов. В их молекулах в качестве комплексообразователя выступает гидролизованная форма германия.

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах H_3Mal и комплексов

	H_3Mal	III	IV	V
$\nu(OH)_{\text{гидр.}}, \nu(H_2O)$	3396	3514-3450	3500-3414	3500-3436
$\nu(C=O)(COOH)$	1733	-	-	-
$\nu_{\text{ас}}(COO^-)$	-	1641	1661/1563	1660/1561
$\nu_s(COO^-)$	-	1482/1421	1435/1363	1400/1356
$\delta(C-OH)$	1275	-	-	-
$\nu(C-O)_{\text{спирт.}}$	-	1052	1051	1051
$\nu(\mu-OH)$	-	980	978	973
$\nu(GeOGe)$	-	886	907	909
$\delta(Ge-OH)$	-	853	822	823
$\nu(Ge-O)$	-	592	618	643
$\nu(M-O)$		433	430	488
$\Delta\nu=\nu_{\text{ас}}(COO^-)-\nu_s(COO^-)$	-	159/220	226/200	260/205

С учётом данных элементного анализа о мольном соотношении $Ge : Mal : M=1:1,5:1$ и ИК-спектроскопии о наличии мостиковых группировок комплексы имеют полимерное строение, структурной единицей которых является одинаковый димерный малатогерманатный анион (рис. 3):

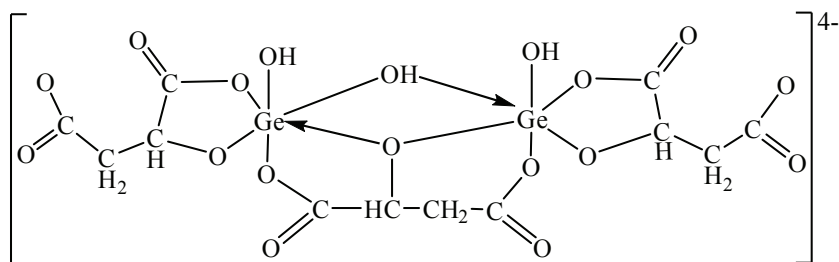


Рис. 3. Схема строения димерного малатогерманатного аниона в комплексах III-V

По всей вероятности, формирование кристаллической структуры III-V происходит в результате связывания карбоксилатных групп указанных анионов с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в зигзагообразные полимерные цепочки. Реальность их образования доказана рентгеноструктурным анализом малатных комплексов d-металлов. Обнаружено, что способ координации карбоксилатных групп зависит

от катиона. В **III**, исходя из величины $\Delta\nu$ (табл. 3), присутствуют одна карбоксилатная группа связанная монодентатно ($\Delta\nu=220\text{ см}^{-1}$) и вторая – бидентатно ($\Delta\nu=159\text{ см}^{-1}$), тогда как в **IV**, **V** обе координированы монодентатно (табл. 3).

На основании совокупности полученных данных для **III-V** были предложены следующие формулы:



Указанный состав находит подтверждение в результатах термогравиметрии: массы конечных продуктов термораспада **III-V** (соответствующие метагерманаты MGeO_3) полученные экспериментально совпадают с теоретически вычисленными для приведенных формул.

Таким образом, установлено, что в рассмотренных ониевых и гетерометаллических соединениях малатогерманатные анионы отличаются по составу и строению. Решающую роль в этом играют условия их синтеза, в особенности среда ($\text{pH}=3-4$ для **I**, **II** и $\text{pH}=5$ для **III-V**), в зависимости от которой растут степень диссоциации H_3Mal и склонность германия к реализации гидролизованной формы.

Литература

1. Gerke J., Romer W., Jungk A. The excretion of citric and malic acids by proteoid roots of *Lupinus albus* L.: effects on soil solutions concentrations of phosphate, iron, and aluminium in the proteoid rhizosphere in samples of an Oxisol and a Luvisol // *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* – 1994. – № 157. – P. 289-294.
2. Sigel H. Metal ions in biological systems: Vanadium and its role in life. – M. Dekker: New York. – 1995. – С. 5, P. 147-209.
3. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В. Комплексные соединения редкоземельных элементов // *Журнал неорганической химии.* – 1997. – Т. 44, № 10. – С. 1640-1643.
4. Biagioli M., Strinna-Erre L., Micera G. Molecular structure, characterization and reactivity of dioxo complexes formed by vanadium(V) with α -hydroxycarboxylate ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 310. – P. 1-9.
5. Xie Feng-Tong, Duan Li-Mei, Xu Ji-Qing Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 4375-4379.
6. Zhou Z.-H., Ye J.-J., Deng Y.-F. Monomeric and polymeric nickel complexes of malate: X-ray crystal structure of polymeric homochiral S-malato nickel(II), $[\Delta\text{-Ni}(\text{S-Hmal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron.* – 2002. – Vol. 21. – P. 787-790.
7. Lah N., Kralj Cigi I., Leban I. Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4'-bipyridine, $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{mal})(\text{SO}_4)(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}_n$. Unique binding mode of the malate anion // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 6. – P. 1441-1444.
8. Havlova P., Havel J., Bartusek M. Tartrate (VI) of molybdenum (VI) // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1982. – Vol. 47, № 6. – P. 1570-1579.
9. Daniele P. G., De Stefano C., Gluffre O., Prenesti E., Sammartano S. Interaction of L-malic acids with alkaline metals and open chain polyammonium cations in aqueous solution // *Talanta.* – 2001. – Vol. 54. – №1. – P. 25-36.
10. Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Миначева Л. Х. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорганической химии.* – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 2010-2017.

Стаття надійшла до редакції 23.09.14

**М. І. Громова¹, О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹, І. І. Сейфулліна¹,
О. Г. Песарогло²**

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

²Одеський державний аграрний університет, кафедра ботаніки, екології та хімії, вул. Канатна, 99, м. Одеса, 65039, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ МАЛАТОГЕРМАНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ РІЗНИХ ТИПІВ

Резюме

Визначено оптимальні умови виділення і склад малатогерманатних комплексів з s-металами (Mg, Ca, Ba) і органічними екзо-лігандами (нікотинова кислота, нікотинамід). Отримані координаційні сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження. Запропоновано схеми їх будови.

Ключові слова: діоксид германію, яблучна кислота, координаційні сполуки.

**M. I. Gromovaya¹, E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹,
A. G. Pesaroglo²**

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa State Agrarian University, Department of Botany, Ecology and Chemistry, Kanatnaya St., 99, Odessa, 65039, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES MALATOGERMANIUM COMPLEXES OF VARIOUS TYPES

Summary

The optimal conditions for the isolation and structure malatogermanium complexes with s-metals (Mg, Ca, Ba) and organic ekzooligands (nicotinic acid, nicotinamide) have been determined. The resulting coordination compounds were characterized set of physicochemical methods. The schemes of their structure have been proposed.

Keywords: germanium dioxide, malic acid, coordination compounds.

УДК 553.7: 615.327.073/.077:53:543.3:579] (477.54): 663.85

О. М. Нікіпелова

Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України»,
Лермонтовський пров., 6, м. Одеса, 65014, Україна
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

РЕЗУЛЬТАТИ ОЦІНКИ ВПЛИВУ МОРСЬКОЇ ВОДИ НА СИСТЕМУ РОПА-ПЕЛОЇДИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ ПРИ ЇЇ МОДЕЛЮВАННІ

Представлено результати фізико-хімічних досліджень системи ропа-пелоїди Куяльницького лиману (пелоїди, розчин пелоїдів, ропа : морська вода 1 : 1). Показано, що основні фізико-хімічні властивості пелоїдів після 2-х міс. зберігання відповідають вимогам (кондиціям), які висуваються до них.

Ключові слова: Куяльницький лиман, система ропа-пелоїди, морська вода, пелоїди, фізико-хімічні властивості.

Вступ

На сьогодні відбувається обміління Куяльницького лиману, що є загрозою втрати запасів унікальних природних лікувальних ресурсів регіону – лікувальних грязей (пелоїдів) та ропи. Раніше було показано [1], що за результатами 50-ти річного моніторингу відмічається погіршення основних фізико-хімічних показників пелоїдів Куяльницького лиману. Найбільш доцільним шляхом вирішення даної проблеми може стати наповнення басейну Куяльницького лиману морською водою. В роботі [2] за результатами експериментальних досліджень на білих щурах пелоїдів Куяльницького лиману за умов їх різного зберігання (під шаром ропи та ропа + морська вода 1 : 1) встановлено, що відповідна реакція організму тварин на проведені курсові аплікації пелоїдів мала однонаправлений характер і не виходила за межі фізіологічної норми.

Мета роботи — оцінити вплив морської води на показники якості пелоїдів для системи ропа-морська вода Куяльницького лиману при співвідношенні ропа : морська вода 1 : 1.

Матеріали і методи дослідження

Проведено практичне моделювання оцінки впливу морської води на якість пелоїдів Куяльницького лиману шляхом наповнення І-ої ємності пелоїдами та ропою лиману потужністю 1,0 та 0,3 м відповідно та ІІ-ої ємності — пелоїдами та ропою лиману з додаванням морської води у співвідношенні 1 : 1 аналогічної потужності.

Основні фізико-хімічні показники пелоїдів, макросклад морської води, ропи та розчинів пелоїдів визначали за [3] в умовах зберігання протягом 2-х місяців з щомісячним відбором проб від початку зберігання (15.05.2013, 15.06.2013 та 15.07.2013). Для порівняння приведено результати досліджень пелоїдів, ропи, розчину пелоїдів відбору 14.06.2007 р.

Результати дослідження

Пелоїди – це складний комплекс з постійними біохімічними процесами, які проходять, в основному, в відновному середовищі. Всілякий зовнішній вплив на сталу рівновагу викликає відповідну сильну реакцію пелоїдів і може розглядатися як їх травмування. До форм травмування можна віднести: перемішування, яке супроводжується аеруванням або без нього, підсушування, зволоження, нагрівання, попадання чужорідної мікрофлори тощо. Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів, які закладено на зберігання та через 2 місяці зберігання, представлено у табл. 1. Відклади пелоїдів Куяльницького лиману – чорні, хорошої липкості, з запахом сірководню.

Таблиця 1

**Основні фізико-хімічні властивості лікувальних грязей (пелоїдів)
Куяльницького лиману**

Ємність, термін зберігання	pH	Eh, mV	Масова частка вологи, %	Об'ємна вага	Напруга зсуву, Па	Липкість, Па	Засміченість частинками D > 250 мкм, %	Питома теплоємність, кДж/(кг · К)	Вміст H ₂ S, %	C _{орг} , % на повітряно-сухі пелоїди
Пелоїди 14.06.2007 р.	6,63	-308	55,25	1,43	459,85	833,10	0,61	2,69	0,20	2,05
Ємності I, II початок зберігання	6,30	-250	34,88	1,69	453,71	1041,40	0,70	2,01	0,16	0,83
Ємності I, II 1 міс.	6,30	-320	39,08	1,66	453,71	1041,40	0,75	2,15	0,17	0,94
Ємність I 2 міс.	6,30	-350	40,36	1,65	490,50	902,55	0,48	2,19	0,17	1,06
Ємність II 2 міс.	6,30	-330	40,67	1,65	453,71	1041,40	0,52	2,20	0,17	1,17
Кондиції		-150 -400	35-65	1,3-1,7	120 - 600		не більше 3		0,06-0,20	

pH пелоїдів – 6,30 – стабільне, характеризується слабкокислою реакцією. Від'ємні значення Eh зменшуються під час зберігання: від 250 мВ (вихідна точка) до 330 мВ (2 міс.), що свідчить про наявність відновних процесів. Значення масової частки вологи знаходяться в межах, допустимих для мулових пелоїдних систем (25 – 75 %) – 34,88 (вихідна точка) – 40,67 % (2 міс.). Значення об'ємної ваги пелоїдів, яка виражається «непорядкованістю» укладки зерен покладу, знаходяться в межах 1,65 – 1,69. Значення напруги зсуву пелоїдів коливається від 453,71 до 490,50 Па. Пластично-в'язкі властивості пелоїдів визначаються липкістю, значення якої становлять від 902,50 (2 міс.) до 1041,40 Па (інші точки відбору). За значеннями засміченості частинками діаметром більше 250 мкм (0,48 – 0,75 %) пелоїди відпо-

відають нормативним вимогам (3 %). У всіх пробах відмічається майже однаковий вміст сірководню – 0,16-0,17 %.

Загальний вміст органічної речовини у складі досліджених пелоїдів складає 0,83-1,17 %. Проби пелоїдів відбору 2007 р. відрізняються значеннями масової частки вологи, питомої теплоємності, вмісту H_2S та $C_{орг}$.

Результати визначення хімічного складу ропи та розчину пелоїдів представлено у табл. 2.

Морська вода відноситься до хлоридного натрієвого типу з мінералізацією 9,50 г/дм³, характеризується слабколужною реакцією – рН 7,50, ропа Куяльницького лиману – до хлоридного магнієво-натрієвого типу з мінералізацією 278,33 г/дм³, нейтральної реакції – рН 7,00. Розчин пелоїдів – хлоридного магнієво-натрієвого типу з мінералізацією 307,18 г/дм³ – представляє собою метаморфизовану воду лиману, яка змінила свій склад під впливом ряду біохімічних та фізико-хімічних параметрів. Звичайно, склад рідкої частини пелоїдів відповідає напряму інтенсивності процесів, які в них проходять.

У складі розчину пелоїдів (ємність І) у порівнянні з ропою відмічається підвищення вмісту гідрокарбонатів та зменшення сульфатів. Ці зміни у складі розчинів тісно з'язані з процесами сульфатредукції.

При розведенні ропи морською водою у співвідношенні 1:1 відмічається аналогічна закономірність. Розподіл гідрокарбонатів у аніонному складі розчину пелоїдів не виходить за межі 1,17 – 1,35 г/дм³, а у складі ропи + морська вода – 1,10 – 1,35 г/дм³. Умови взаємодії розчинів з твердою фазою пелоїдів в значній мірі залежать від їх дисперсності, природи сполук, які приймають участь в цих процесах. Зростання вмісту гідрокарбонатів у складі розчинів пелоїдів може частково бути зв'язаним з переходом карбонатів лиманної ропи в умовах осадження в гідрокарбонати. Сульфати, які входять до складу ропи та розчинів пелоїдів, знаходяться у рухомій рівновазі з сульфатами твердої фази. Кількість сульфатів у ропі виявилась більш високою, ніж у розчині, очевидно, за рахунок сульфатредукції. Так, у ропі + морська вода вміст сульфатів впродовж зберігання складає 6,11–6,71 г/дм³, а у розчині пелоїдів 6,20 – 6,57 г/дм³. Сульфати можуть поступати до відкладень не тільки за рахунок води лиману, із якої формується розчин пелоїдів, але й привносяться у складі завісі. Сульфати, які привносяться з завислим матеріалом, можуть бути як теригенного, так почасти і біогенного походження: перші поступають в результаті руйнування карбонатних порід берегів, а другі привносяться, головним чином, у вигляді найдрібніших черепашок.

У досліджених пробах кількість сульфатів у ропі та розчині пелоїдів виявилась приблизно однаковою, що свідчить про сповільнення процесів сульфатредукції у середовищі відкладень. Коливання вмісту хлоридів в ропі та розчині пелоїдів незначні (95 – 97 мг–екв. %). Концентрація іонів Ca^{2+} зменшується у розчині пелоїдів у порівнянні з ропою, що, можливо, пов'язано з процесами його сорбції частинками твердої фази.

Так, впродовж 2 міс. зберігання концентрація іонів Ca^{2+} у ропі + морська вода складала 1,90 – 2,40, а у розчині пелоїдів – 1,40 – 2,00 г/дм³. При сульфатредукції відбувається зменшення концентрації іонів Ca^{2+} в розчині пелоїдів внаслідок переходу частини гіпсу $CaSO_4$ у гідрокарбонатний та карбонатний кальцій.

У складі розчину пелоїдів у порівнянні з ропою спостерігається, у більшості проб, підвищення вмісту іонів Na^+ + K^+ .

Таблиця 2
Хімічний склад ропи та розчину пелюїдів Куяльницького лиману, г/дм³

Ємність, термін зберігання	дата відбору	pH	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Загальна мінералізація	Співвідношення аніонів та катіонів, мг – екв. %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Морська вода											
	15.05.2013	7,50	н.в.	0,2257	5,0349	0,8313	0,1600	0,3526	2,8974	9,5018	$M_{9,50} \frac{Cl 87 SO_4 11 HCO_3 2}{(Na + K) 77 Mg 18 Ca 5}$
Ропи											
	06.06.07		0,042	0,2013	90,5250	6,7675	2,0000	8,6640	43,2925	151,4900	$M_{152} \frac{Cl 95 SO_4 5}{(Na + K) 70 Mg 26}$
ємність I початок зберігання	15.05.2013	7,00	0,036	0,2989	170,6368	7,2836	1,7000	15,6560	82,7162	278,3275	$M_{278} \frac{Cl 97 SO_4 3}{(Na + K) 72 Mg 26 Ca 2}$
ємність I 2 міс.	15.07.2013	7,00	н.в.	0,5734	158,8625	6,0901	2,1000	15,2608	74,7515	257,6000	$M_{258} \frac{Cl 97 SO_4 3}{(Na + K) 71 Mg 27 Ca 2}$
ємність I 3 міс.	12.08.2013		н.в.	0,3782	197,2296	7,1995	1,5000	17,6320	96,4143	320,3536	$M_{320} \frac{Cl 97 SO_4 3}{(Na + K) 73 Mg 25 Ca 1}$
Ропи : морська вода 1 : 1											
ємність II 1 міс.	15.06.2013	7,20	н.в.	0,3904	105,6125	6,7075	1,9000	10,0362	50,6008	175,2534	$M_{175} \frac{Cl 95 SO_4 5}{(Na + K) 71 Mg 26 Ca 3}$
ємність II 2 міс.	15.07.2013	7,20	н.в.	0,4880	99,4000	6,1519	2,4000	10,8224	44,2870	163,5000	$M_{164} \frac{Cl 96 SO_4 4}{(Na + K) 66 Mg 30 Ca 4}$
ємність II 3 міс.	12.08.2013	7,20	н.в.	0,3782	106,3156	6,1126	1,7000	9,5325	52,0300	176,0689	$M_{176} \frac{Cl 96 SO_4 4}{(Na + K) 72 Mg 25 Ca 3}$

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Розчин пелюдів											
	14.06.2007		н.в.	0,9800	85,1000	5,9100	2,3200	7,8300	40,9100	143,0500	$M_{143} \frac{Cl\ 95\ SO_4\ 5}{(Na + K)\ 70\ Mg\ 25\ Ca\ 5}$
ємність I, II початок зберігання	15.05.2013	6,45	н.в.	1,2810	188,3653	6,3545	1,4000	16,0208	93,7631	307,1847	$M_{307} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 3}{(Na + K)\ 74\ Mg\ 24\ Ca\ 1}$
ємність I 2 міс.	15.07.2013	7,00	н.в.	1,1712	148,0330	6,0681	1,9000	13,2848	72,0327	242,4898	$M_{242} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 3}{(Na + K)\ 73\ Mg\ 25\ Ca\ 2}$
ємність I 3 міс.	12.08.2013	7,00	н.в.	1,2810	188,3653	5,8419	1,4200	16,4646	92,6557	306,0285	$M_{306} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 2}{(Na + K)\ 74\ Mg\ 25\ Ca\ 1}$
ємність II 1 міс.	15.06.2013	6,80	н.в.	1,3542	156,0108	6,2018	1,7000	14,1664	75,9010	255,3342	$M_{255} \frac{Cl\ 97\ SO_4\ 3}{(Na + K)\ 72\ Mg\ 26\ Ca\ 2}$
ємність II 2 міс.	15.07.2013	6,70	н.в.	1,0980	130,3045	6,5310	2,0000	11,7040	63,6100	215,2475	$M_{215} \frac{Cl\ 96\ SO_4\ 4}{(Na + K)\ 72\ Mg\ 25\ Ca\ 3}$
ємність II 3 міс.	12.08.2013	6,70	н.в.	1,1712	144,0441	6,5721	2,0000	13,0720	69,9751	236,8345	$M_{237} \frac{Cl\ 96\ SO_4\ 3}{(Na + K)\ 72\ Mg\ 25\ Ca\ 2}$

Висновки

1. При моделюванні екосистеми Куяльницького лиману заповненням морською водою у співвідношенні ропа : морська вода 1 : 1 мінералізація складає 164 – 176 г/дм³, що забезпечує її біологічну активність.
2. За фізико-хімічними властивостями пелоїди Куяльницького лиману після 2 міс. зберігання моделі ропа : морська вода 1 : 1 відповідають вимогам, які висуваються до пелоїдів.

Література

1. Нікіпелова О.М. Результати моніторингу колоїдно-хімічних властивостей мулових сульфідних систем Куяльницького лиману та оз. Чокрак // Труды Одесского политехнического университета. – 2009. – 1(31). – С. 169 –173.
2. Гуца С.Г. Вплив умов зберігання пелоїдів Куяльницького лиману на їх біологічну активність/ С.Г. Гуца // Медична гідрологія та реабілітація. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 72–79.
3. Нікіпелова О.М. Солодова Л.Б. Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі / Мін-во охорони здоров'я України; УкрНДІМРтаК; Ч. 1. Фізико-хімічні дослідження. – Одеса, 2008. – 100 с.

Стаття надійшла до редакції 02.10.14

Е. М. Никипелова

Государственное учреждение «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения Украины»,
Лермонтовский пер., 6, г. Одесса, 65014, Украина
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА СИСТЕМУ РОПА-ПЕЛОИДЫ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА ПРИ ЕЁ МОДЕЛИРОВАНИИ

Резюме Представлены результаты физико-химических исследований системы рапа – пелоиды Куяльницкого лимана (пелоиды, раствор пелоидов, рапа: морская вода 1 : 1). Показано, что основные физико-химические свойства пелоидов (массовая часть влаги, объемный вес, липкость, сопротивление сдвигу, засоренность частицами диаметром более 250 мкм, объемная теплоемкость, содержание H₂S и C_{орг}) после 2-х месяцев хранения отвечают требованиям, которые предъявляются к пелоидам. Добавление морской воды к рапе в соотношении 1 : 1 приводит к поддержанию минерализации последней до 180 г/дм³, что благоприятствует наличию в ней биологической активности.

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, система рапа-пелоиды, морская вода, пелоиды, физико-химические свойства.

E. M. Nikipelova

State institution «Ukrainian Scientific research Institute of Medical Rehabilitation and Resort Therapy Ministry of Health of Ukraine»
Lermontovskiy Lane, 6, Odessa, 65014, Ukraine,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

**ASSESSMENT OF THE IMPACT OF SEAWATER ON THE
SYSTEM ROPA-PELOID KUYALNIK ESTUARY IN ITS
SIMULATION**

Summary

The results of physico-chemical studies of brine – peloids Kuyal'nikskogo estuary (peloids, and the solution of peloids, Ropa: sea water 1: 1). It is shown that the basic physical and chemical properties of peloids (mass fraction of moisture, volume weight, tackiness, shear strength, clogging particles more than 250 microns, the volumetric heat capacity, the content of H₂S and sorghum) after 2 months of storage meet the requirements that apply to the peloids. Addition of brine to the sea water in the ratio 1: 1 leads to the final mineralization to maintain 180 g / dm³, which favors the presence of bioactivity therein.

Keywords: Kuyalnik Estuary, system Rapa peloids, sea water, peloids, physico-chemical properties.

References

1. Nikipelova, E. M., Rezultaty monitorynhu koloidno-khimichnykh vlastyvostei mulovykh sulfidnykh system Kuialnytskoho lymanu ta oz. Chokrak [The results of the monitoring of colloid-chemical properties of silt sulfide systems Kuyalnik estuary and lake. Chokrak] / O.M. Nikipelova // Trudyi Odesskogo politehnicheskogo universiteta [Proceedings of the Odessa Polytechnic University], 2009. – N 1 (31) .– P. 169–173.
2. Gucsha, S.G., Vplyv umov zberihannia peloidiv Kuialnytskoho lymanu na yikh biolohichnu aktyvnist [Influence of the conditions sberna peloids Kuyalnik estuary on their biological activity] / S.G. Gusha // Medychna hidrolohiia ta reabilitatsiia. [Medical hydrology and rehabilitation], 2013.– T. 11, N. 4.– P. 72–79.
3. Nikipelova, O.M. Posibnik z metodiv kontrolyu peloyidiv ta preparativ na yih osnovi. ch. 1. Fiziko-himichni doslidzhennya [Manual control methods peloids and preparations based on them. h. 1. Physical and Chemical Research] / O. M. Nikipelova, L.B. Solodova. – Ministerstvo ohoroni zdorov'ya Ukrayini; Ukr. NDI med. rehabil. ta kurort.; Ukr. derzh. tsentr standartizatsiyi i kontrolyu yakosti prirodnih i preformovanih zasobiv. [Ministry of Health of Ukraine; Eng. SRI honey. rehabil. and resort.; Eng. state. Center of Standardization and quality control of natural and preformed means] – Odesa, 2008. – 100 p.

УДК 539.192

Е. А. Беляева

Донецкий национальный технический университет,
Кафедра «Физическая и органическая химия»
пр. Богдана Хмельницкого, 106 (7 учебный корпус)
г. Донецк, 83015, Украина
+38(050)2276349, eabelyaeva@mail.ru

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ МЕЛАМИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ В РАМКАХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

В данной статье в рамках квантово-химического полуэмпирического программного комплекса Морас2012 (метод РМ3) рассчитаны термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) кластеризации димеров и тетрамеров алкилзамещенных $2C_nH_{n+1}$ -меламина ($n = 6 - 16$). Проведено сравнение соответствующих термодинамических параметров данных структур с параметрами, полученными ранее для кластеров аналогичного строения, но построенных на основе другой конформации мономера. Показано, что предложенные в данной статье структуры, по сравнению с предыдущими, обладают более низкой энергией Гиббса кластеризации, что указывает на их энергетическую предпочтительность. Поэтому, уже на данном этапе, можно предполагать, что предложенная структура мономера лежит в основемонослоев, образующихся на водной поверхности, данным классом веществ.

Ключевые слова: Монослои, термодинамические параметры, алкилзамещенные меламина, квантово-химический подход, метод РМ3.

Монослои поверхностно-активных веществ на межфазных поверхностях представляют собой хорошие модельные системы, позволяющие исследовать процессы упорядочения двумерных систем [1], закономерности образования новой фазы и, в дальнейшей перспективе, описывать процессы самоорганизации, в том числе в молекулярных мембранах [2-5]. В данной работе рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и кластеризации) алкилзамещенных $2C_nH_{n+1}$ -меламина ($n = 6 - 16$), являющихся элементами монослоя, который образуется соединениями данного класса на поверхности раздела фаз вода/воздух.

Оптимизация геометрических структур мономеров и кластеров алкилзамещенных $2C_nH_{n+1}$ -меламина проводилась с помощью программного комплекса Морас2012 [6] в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМ3. В расчетах межфазная поверхность вода/воздух учитывалась неявно, через ее ориентирующее и растягивающее действие. Известно, что межфазная поверхность ориентирует молекулы ПАВ относительно себя под некоторым углом, который для молекул данного монослоя составляет около $85^\circ - 90^\circ$ [3]). Растягивающее действие поверхности заключается в том, что в монослое молекула ПАВ принимает линейную, максимально вытянутую конформацию, в которой атомы водорода при соседних атомах углерода находятся в *транс*-положении друг относительно друга.

Корреляционный анализ результатов прямого расчета проводился в рамках программного пакета Microsoft Office Excel.

Ранее [7] нами уже были рассчитаны структурные и термодинамические параметры кластеров алкилзамещенных $2C_nH_{n+1}$ -меламина и монослоя в целом, полученных на основе мономера, представленного на рис. 1 (Мономеры 1). Было показано, что термодинамические параметры такого монослоя отвечают имеющимся экспериментальным данным [3], в частности согласно проведенным расчетам самопроизвольная кластеризация при стандартных условиях возможна для соединений с радикалом, содержащим 11 и более атомов углерода в цепи [7], тогда как эксперимент говорит о 10 и более атомах углерода [3]. В данной работе предложена альтернативная конформация мономера (см. рис. 1 (Мономеры 2) и соответствующих ему кластеров, которые, возможно, лежат в основе отличного по структуре от предыдущего монослоя данного класса соединений.

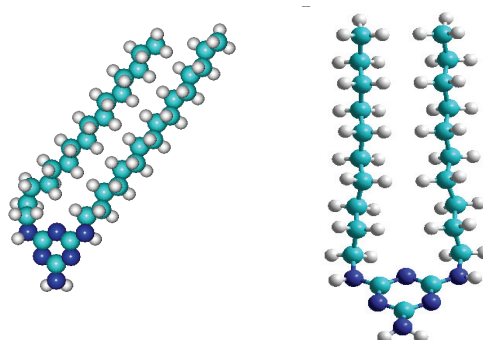


Рис.1. Геометрические структуры мономеров алкилзамещенного $2C_{10}H_{21}$ -меламина.

Для новых структур (далее Мономеры 2) были рассчитаны энтальпия и энергия образования и абсолютная энтропия, а также проведено сравнение с соответствующими параметрами мономеров 1, рассчитанных ранее [7]. Результаты расчётов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Термодинамические параметры образования мономеров алкилзамещенных $2C_nH_{n+1}$ -меламина

n	Мономеры 1			Мономеры 2		
	$\Delta H_{298}^{\circ \text{моп.}}$ кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\circ \text{моп.}}$ Дж/моль·К	$\Delta G_{298}^{\circ \text{моп.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{298}^{\circ \text{моп.}}$ кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\circ \text{моп.}}$ Дж/моль·К	$\Delta G_{298}^{\circ \text{моп.}}$ кДж/моль
6				-148,31	-1936,82	428,87
7				-195,31	-2157,54	447,63
8				-248,84	-2388,34	462,88
9	-276,74	-2553,80	484,29	-296,28	-2606,36	480,41
10	-330,56	-2773,18	495,85	-349,85	-2838,52	496,03
11	-377,80	-2998,34	515,71	-397,25	-3057,61	513,91
12	-431,71	-3202,59	522,66	-450,85	-3289,10	529,31
13	-478,96	-3433,09	544,10	-498,23	-3503,08	545,68
14	-532,84	-3646,41	553,79	-551,84	-3736,77	561,72
15	-580,12	-3865,61	571,83	-599,22	-3955,40	579,49
16	-633,96	-4074,97	580,38	-652,83	-4185,23	594,37

Из табл. 1 видно, что соответствующие параметры Мономеров 1 и Мономеров 2 достаточно близки. На основе рассчитанных параметров для Мономеров 2 были получены их корреляционные зависимости энтальпии образования и абсолютной энтропии от числа атомов углерода в цепи и числа внутримолекулярных контактов между метиленовыми группами двух углеводородных радикалов:

$$\Delta H_{298,mon}^0 = -(47,32 \pm 0,07) \cdot n - (6,31 \pm 1,14) \cdot K_a^{intra} + (148,48 \pm 0,22) \quad (1)$$

$$R = 0,99999, S = 0,12 \text{ кДж/моль}, N = 11.$$

$$\Delta S_{298,mon}^0 = (54,23 \pm 0,91) \cdot n - (12,93 \pm 1,80) \cdot K_a^{intra} + (388,15 \pm 2,75) \quad (2)$$

$$R = 0,99991, S = 1,49 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, N = 11.$$

где n – число атомов углерода в одной из углеродных цепей мономера;

K_a^{intra} – внутримолекулярных контактов между метиленовыми группами двух углеводородных радикалов;

R – коэффициент корреляции; S – стандартное отклонение; N – объем выборки.

Свободные члены данных зависимостей характеризуют вклады триазинового кольца.

Следует отметить, что полученные параметры корреляций отвечают как соответствующим параметрам, рассчитанным ранее для Мономеров 1 [7], так и вкладом от метиленовых звеньев других классов поверхностно-активных веществ (сравнивать вклады от внутримолекулярных взаимодействий между метиленовыми группами невозможно, т.к. другие рассмотренные классы соединений содержат лишь одну углеродную цепь). Так, например, вклады от метиленовых звеньев других классов для насыщенных карбоновых кислот, составили соответственно $(-22,68 \pm 0,00)$ кДж/моль и $(38,23 \pm 0,05)$ Дж/(моль·К) [8]; для цис-моноеновых карбоновых кислот они равны $(-22,68 \pm 0,003)$ кДж/моль и $(30,55 \pm 0,17)$ Дж/(моль·К) [9], а для транс-моноеновых $(-22,68 \pm 0,001)$ кДж/моль и $(30,53 \pm 0,048)$ Дж/(моль·К) [10].

На основе Мономеров 2 были получены структуры двух димеров и тетрамера, представленные на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что попарные различия между Димерами 1, Димерами 2, Тетрамерами 1 (параметры, которых рассчитаны в данной работе) и Димерами 1', Димерами 2', Тетрамерами 1' (параметры, которых рассчитаны ранее [7]) заключается в структуре исходного мономера.

Для представленных на рис. 2 структур были рассчитаны термодинамические параметры их образования (см. табл. 2).

На основе рассчитанных значений были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации, которые приведены в табл. 3. Для определения параметров кластеризации использовали следующие формулы: $\Delta H_m^{cl} = \Delta H_{298}^0 - m \cdot \Delta H_{298,mon}^0$, $\Delta S_m^{cl} = S_{298}^0 - m \cdot S_{298,mon}^0$, $\Delta G_m^{cl} = \Delta H_m^{cl} - T \cdot \Delta S_m^{cl}$, где ΔH_m^{cl} , ΔS_m^{cl} и ΔG_m^{cl} – термодинамические параметры кластеризации; ΔH_{298}^0 – энтальпия образования кластера, кДж/моль; S_{298}^0 – абсолютная энтропия кластера, Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

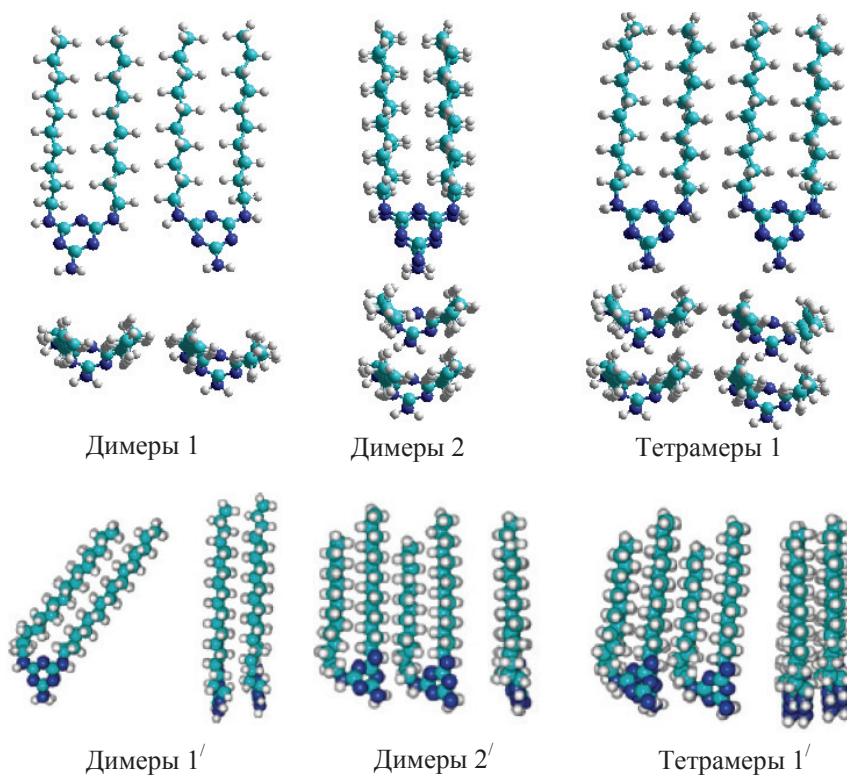
Рис. 2. Геометрические структуры димеровалкилзамещенных $2C_{10}H_{21}$ -меламина.

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики образования димеров
и тетрамеровалкилзамещенных $2C_nH_{n+1}$ -меламина

n	Димеры 1		Димеры 2		Тетрамеры	
	$\Delta H_{m, 298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль·К	$\Delta H_{m, 298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль·К	$\Delta H_{m, 298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль·К
6	-319,65	1184,39	-354,33	1132,76	-753,63	2019,23
7	-421,48	1281,81	-448,79	1253,60	-964,52	2201,25
8	-532,04	1357,69	-577,68	1298,62	-1220,50	2314,60
9	-633,89	1455,39	-672,36	1485,75	-1431,75	2704,25
10	-744,69	1533,40	-801,09	1535,50	-1688,02	2848,61
11	-846,55	1628,99	-895,84	1682,83	-1910,03	3045,45
12	-957,46	1705,79	-1024,52	1729,60	-2169,11	3149,25
13	-1059,35	1802,61	-1119,29	1870,13	-2378,14	3406,09
14	-1170,32	1877,67	-1247,96	1925,75	-2637,25	3520,48
15	-1272,21	1972,49	-1342,75	2055,01	-2846,32	3753,55
16	-1383,24	2048,18	-1471,48	2105,65	-3105,52	3893,06

Таблица 3

Стандартные термодинамические характеристики кластеризации димеров и тетрамеров алкилзамещенных 2С_nН_{n+1}-меламина

n	ΔH_m° , кДж/моль		ΔS_m° , Дж/моль·К		ΔG_m° , кДж/моль	
	Димеры 1' [7]	Димеры 1	Димеры 1' [7]	Димеры 1	Димеры 1' [7]	Димеры 1
6		-23,03		-194,73		35,00
7		-30,86		-200,91		29,01
8		-34,36		-208,47		27,77
9	-38,52	-41,33	-201,60	-219,77	21,55	24,16
10	-40,87	-44,99	-203,49	-222,48	19,76	21,31
11	-48,30	-52,05	-186,33	-233,75	7,23	17,61
12	-50,75	-55,76	-229,48	-239,01	17,62	15,46
13	-58,60	-62,89	-267,98	-259,27	21,25	14,38
14	-59,24	-66,64	-272,87	-261,87	22,07	11,40
15	-67,90	-73,77	-293,55	-274,83	19,57	8,13
16		-77,58		-284,52		7,21
n	Димеры 2' [7]		Димеры 2' [7]		Димеры 2' [7]	
	Димеры 2	Димеры 2	Димеры 2	Димеры 2	Димеры 2	Димеры 2
6		-57,71		-246,36		16,02
7		-58,17		-229,12		10,1
8		-80,00		-267,54		-0,23
9	-82,43	-79,80	-300,5	-189,41	7,12	-23,36
10	-93,44	-101,39	-332,8	-220,38	5,72	-35,72
11	-102,95	-101,35	-307,3	-179,91	-1,39	-47,73
12	-114,28	-122,82	-345,8	-215,20	-1,75	-57,51
13	-123,88	-122,83	-377,6	-191,75	-20,87	-65,69
14	-135,19	-144,28	-381	-213,79	-17,67	-80,44
15	-144,79	-144,31	-394,4	-192,31	-31,24	-87
16	-156,11	-165,82	-482,48	-227,05	-12,33	-98,62
n	Тетрамеры 1' [7]		Тетрамеры 1' [7]		Тетрамеры 1' [7]	
	Тетрамеры	Тетрамеры	Тетрамеры	Тетрамеры	Тетрамеры	Тетрамеры
6		-160,39		-739,01		59,84
7		-183,28		-764,19		44,45
8		-225,14		-817,72		18,54
9	-242,94	-246,63	-939,07	-646,07	36,90	-54,10
10	-268,60	-288,62	-980,12	-663,15	23,47	-91,00
11	-304,52	-321,03	-978,74	-680,03	-12,85	-118,38
12	-330,95	-365,71	-1095,38	-740,35	-	-145,09
13	-367,03	-385,22	1095,59	-717,67	-40,58	-171,35
14	-393,62	-429,89	-1179,64	-758,60	-42,08	-203,82
15		-449,44		-741,09		-228,60
16		-494,20		-772,34		-264,04

Из табл. 3 видно, что энергия Гиббса кластеризации для димеров и тетрамеров, полученных на основе Мономеров 2, ниже, чем у кластеров аналогичного строения, полученных ранее на основе Мономеров 1 [7]. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что формирования монослоя на основе Мономеров 2 будет энергетически более выгодным, нежели на основе Мономеров 1. Согласно имеющимся данным можно предположить, что формирование монослоя на основе Мономеров 2 будет происходить при длине углеводородного радикала 10 атомов углерода и выше, что соответствует имеющимся экспериментальным данным [3]. Полноценные выводы о структурных и термодинамических параметрах монослоя алкилзамещенных меланина на основе Мономеров 2 можно будет сделать после дополнения массива расчетных данных термодинамическими параметрами для других возможных кластеров и построения общей аддитивной схемы.

Автор выражает свою признательность проф. Высоцкому Ю.Б. за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов.

Литература

1. Kaganer V.M. Structure and phase transition in Langmuir monolayers // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V. 71, № 3. – P. 779-817.
2. Kovalchuk N.M., Vollhardt D., Fainerman V.B., Aksenenko E.V. Recognition and Dissociation Kinetics in the Interfacial Molecular Recognition of Barbituric Acid by Amphiphilic Melamine-Type Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V.111. – P. 283-8289
3. Fainerman V.B., Vollhardt D., Aksenenko E.V., Liu F. Molecular Recognition Kinetics of Nonsurface Active Pyrimidine Derivatives Dissolved in the Aqueous Subphase by an Amphiphilic Melamine Type Monolayer: A Theoretical Approach // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V.109. – P.14137-14143.
4. Fainerman V.B., Vollhardt D. Surface Pressure Isotherm for the Fluid State of Langmuir Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – P.10436-10440.
5. Vollhardt D., Liu F., Rudert R., He W. Interfacial Molecular Recognition of Dissolved Thymine by Medium Chain Dialkyl Melamine-Type Monolayers // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V.109. – P.10849-10857.
6. James J.P. Stewart. Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net)
7. Vysotsky Yu.B., Shved A.A., Belyaeva E.A., Aksenenko E.V., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V.113. – P.13235-13248.
8. Vysotsky Yu.B., Muratov D.V., Boldyreva F.L., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – P. 4717-4730.
9. Vysotsky Yu.B., Belyaeva E.A., Fainerman V.B., Vollhardt D., Aksenenko E.V., Miller R. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 4347-4359.
10. Vysotsky Yu.B., Belyaeva E.A., Fomina E.S., Vollhardt D., Fainerman V.B., Miller R. Thermodynamics of the Clusterization Process of trans-Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2173-2182.

Стаття надійшла до редакції 15.06.14

О. О. Беляева

Донецкий национальный технический университет,
Кафедра «Физична і органічна хімія»
пр. Богдана Хмельницького, 106 (7 учбовий корпус)
г. Донецьк, 83015, Україна
eabelyaeva@mail.ru

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ МЕЛАМІНАНА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ ВОДА/ПОВІТРЯ В РАМКАХ КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО ПІДХОДУ

У даній статті в рамках квантово-хімічного напівемпіричного програмного комплексу Mopac2012 (метод PM3) було розраховано термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія, енергія Гіббса) кластеризації димерів і тетрамерів алкілзаміщених $2C_nH_{n+1}$ -меламіну ($n = 6 - 16$). Проведено порівняння відповідних термодинамічних параметрів даних структур з параметрами структур, отриманих раніше для кластерів аналогічної будови, але побудованих на основі іншої конформації мономера. Показано, що запропоновані в даній статті структури, в порівнянні з попередніми, мають нижчу енергію Гіббса кластеризації, що вказує на їх енергетичну перевагу. Тому, вже на даному етапі, можна передбачати, що запропонована структура мономера лежить в основі моношарів, що утворюються на водній поверхні, даним класом речовин.

Ключові слова: Моношари, термодинамічні параметри, алкілзаміщені меламіну, квантово-хімічний підхід, метод PM3.

E. A. Belyaeva

Donetsk national technical university
Department «Physical and Organic Chemistry»
Bohdan Khmelnytsky av., 106 (7th Building)
Donetsk, 83015, Ukraine
eabelyaeva@mail.ru

CALCULATIONS OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS OF CLUSTERIZATION OF ALKYL-SUBSTITUTED MELAMINE AT WATER / AIR INTERFACE IN THE FRAMEWORKS OF QUANTUM-CHEMICAL APPROACH

Summary.

In this article, within the semi-empirical quantum chemical software package Mopac2012 (PM3) thermodynamic parameters (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of dimers and tetramers clustering of alkyl-substituted melamine $2C_nH_{n+1}$ ($n = 6 - 16$) were calculated. A comparison of the corresponding thermodynamic parameters of these structures with the parameters obtained previously for clusters of similar structure, but built on the basis of the other monomer conformation were carried out. It was shown that structures proposed in this article, in comparison with the previous ones, has a lower Gibbs energy of clustering that indicates their energetic preference. Therefore, at this stage, we can assume that the proposed monomer structure underlies the monolayers formed on the water surface by this class of substances.

Keywords: monolayers, thermodynamic parameters, alkyl-substituted melamine, quantum-chemical approach, the PM3.

УДК:546.131:54-128.4:54-145.82

О. В. Луганська, А. О. Маложон, П. А. Калінін, І. А. Сніжко

Запорізький національний університет,
біологічний факультет, кафедра хімії
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, Україна, 69600, alina.malozhon@gmail.com

ЕКСТРАКЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТІОНУ АЛКІЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАМОНІЙ ХЛОРИДУ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ ФАЗ ВОДА-МЕМБРАННИЙ РОЗЧИННИК

Визначено коефіцієнти екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-трикрезилфосфат, вода-диоктилфталат, вода-дибутилфталат потенціометричним титруванням водної фази зі срібним електродом. Правильність отриманих результатів доведена титриметричним методом з візуальною фіксацією точки еквівалентності за допомогою індикатору метиленового синього.

Ключові слова: коефіцієнт екстракції, алкілдиметилбензиламоній хлорид, екстракція, потенціометричне титрування, поверхнево-активна речовина.

Останній час бурхливо розвивається галузь фізико-хімічного дослідження – іонометрія. Основна задача останньої – вивчення та розробка різного роду іоноселективних електродів (ІСЕ), оборотних по відношенню до великої кількості катіонів та аніонів [1].

Органічні речовини, такі як поверхнево-активні речовини (ПАР), відносяться до особливої групи органічних забруднювачів, що відрізняються небезпечними біологічними властивостями: високою токсичністю та стійкістю до біорозкладання у навколишньому середовищі. ПАР відносяться до реагентів масового використання і є розповсюдженими забруднювачами навколишнього середовища. Актуальним залишається завдання поліпшення метрологічних характеристик іонометричного визначення ПАР в реальних об'єктах, зокрема, підвищення селективності при аналізі багатоконпонентних сумішей ПАР [2].

Практично всі запропоновані до теперешнього часу ІСЕ для визначення органічних іонів засновані на використанні іонообмінних систем. Серед останніх найпоширеніші солі четвертинних амонієвих основ, цетилпіридинія, барвників. Для систем цього типу характерна чітка кореляція між гідрофобністю іона (ряд Гофмейстера) і селективністю мембрани [3].

Метою даної роботи є визначення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-трикрезилфосфат (ТКФ) ($\epsilon=3,7$), вода-диоктилфталат (ДОФ) ($\epsilon=4,3$), вода-дибутилфталат (ДБФ) ($\epsilon=6,44$) титриметричним методом та потенціометричним титруванням водної фази.

Матеріали і методи дослідження

Об'єктом дослідження є катіон алкілдиметилбензиламоній хлориду (рис. 1). Алкілдиметилбензиламоній хлорид (бензалконію хлорид) являє собою ПАР, що проявляє бактерицидну активність щодо стафілококів, стрептококів, грамнегативних бактерій, анаеробних бактерій, грибів і цвілі [4].

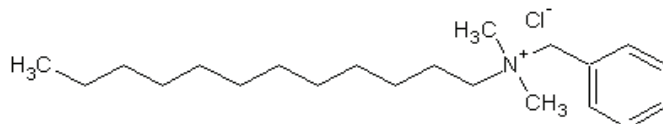


Рис. 1. Алкілдиметилбензиламоній хлорид.

Для експериментального визначення коефіцієнту екстракції проводять екстракцію катіону алкілдиметилбензіламоній хлориду, струшуючи в ділительній воронці 10 см³ 0,01 М розчину ПАР з 5 см³ органічного розчиннику.

Вміст ПАР у водній фазі до і після екстракції визначають потенціометричним титруванням, складаючи гальванічне коло зі срібного (індикаторний електрод) та хлорсрібного (електрод порівняння) електродів. В якості титранту використовують 0,0500 н розчин AgNO_3 [5].

Розрахунок концентрації ПАР у водній фазі вели за формулою (1):

$$C_6 = \frac{C_n(AgNO_3) \cdot v(AgNO_3)}{v_{\text{пробы}}}, \quad (1)$$

де C_6 – концентрація катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду у водній фазі, екв/дм³; $C_n(AgNO_3)$ – концентрація титранту, екв/дм³; $v(AgNO_3)$ – об'єм аргентум нітрату, що пішов на титрування проби, см³; $v_{проби}$ – об'єм проби водного розчину алкілдиметилбензиламоній хлориду, що дорівнює 10 см³.

Для порівняння результатів було використано титриметричний метод з візуальною фіксацією точки еквівалентності за допомогою індикатору метиленового синього [6].

Після екстракції водну фазу, що містить катіон алкілдиметилбензиламоній хлориду, було розведено дистильованою водою у 2 рази та використано в якості титранту. В якості робочого розчину застосовано водний розчин натрій додецилсульфату з нормальною концентрацією 0,0050 н. Індикатор – розчин метиленового синього. Також в колбу для титрування вносили хлороформ. Після збовтування отримано двофазну рідку систему з нижнім хлороформним шаром, забарвленим у синій колір. Пробу титрували, приливаючи титрант по 0,02 см³, кожного разу екстрагуючи йонний асоціат, що утворюється. Точку еквівалентності визначено за знебарвленням хлороформного шару [6].

Концентрацію катіону алкідиметилбензиламоній хлориду у водній фазі обчислювали за формулою (2):

$$C_6 = \frac{C_H(HDC) \cdot v(HDC)}{v_m} \cdot 2, \quad (2)$$

де C_6 – концентрація катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду у водній фазі, екв/дм³; $C_n(НДС)$ – концентрація натрій додецилсульфату, екв/дм³; $v(НДС)$ – об'єм натрій додецилсульфату, який титрували, см³; v_m – об'єм вдвічі розведеного водного розчину алкілдиметилбензиламоній хлориду, см³.

Концентрацію катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду в органічній фазі визначали за формулою (3):

$$C_o = C_o(\text{ПАР}) - C_b, \quad (3)$$

де C_o – концентрація катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду в органічній фазі, екв/дм³; $C_o(\text{ПАР})$ – вихідна концентрація катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду у водному шарі, екв/дм³.

Розрахунок коефіцієнту екстракції k^{ext} катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду між водною та органічною фазами проводили за формулою (4) [7].

$$k^{\text{ext}} = C_o / C_b \quad (4)$$

З метою перевірки відтворюваності результатів дослідження було проведено 10 паралельних дослідів та зроблена статистична обробка даних.

Результати дослідження

За результатами потенціометричного титрування побудовані інтегральна (рис. 2а) та диференційна (рис. 2б) криві.

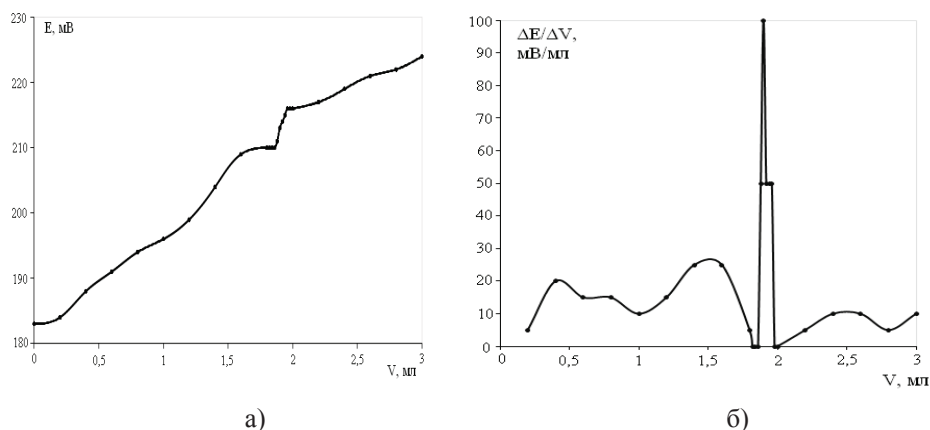


Рис. 2. Криві титрування водної фази, що містить катіон алкілдиметилбензиламоній хлорид, 0,0500 н розчином AgNO_3 після екстракції: а) інтегральна; б) диференційна.

За цими кривими визначено, який об'єм AgNO_3 пішов на титрування алкілдиметилбензиламоній хлориду в точці еквівалентності: після струшування з ТКФ – 1,90 мл, після струшування з ДОФ – 1,88 мл, після струшування з ДБФ – 1,84 мл. За отриманими даними обчислено концентрацію ПАР у водній та органічній фазі, коефіцієнт екстракції.

В таблиці наведені результати визначення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-ТКФ, вода-ДОФ, та вода-ДБФ методом потенціометричного титрування зі срібним електродом та титриметричним методом з візуальною фіксацією точки еквівалентності за допомогою індикатору метиленового синього.

Таблиця

Визначення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-ТКФ, вода-ДОФ, вода-ДБФ (n=10; P=0,95)

Система	Потенціометричний метод			Титриметричний метод		
	S	S _r	(k ^{ext}) _{ср} ±ε	S	S _r	(k ^{ext}) _{ср} ±ε
Вода-ТКФ	0,0069	0,1366	0,0506±0,0049	0,0093	0,2230	0,0461±0,0067
Вода-ДОФ	0,0064	0,1024	0,0627±0,0046	0,0092	0,1649	0,0560±0,0066
Вода-ДБФ	0,0074	0,0879	0,0847±0,0053	0,0112	0,1400	0,0800±0,0080

Аналіз результатів дослідження

Близькість значень, отриманих методами потенціометричного титрування та титриметричним, доводить правильність результатів.

За одержаними даними простежується закономірність: чим більше значення діелектричної проникності мембранного розчинника, тим вище значення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-мембранний розчинник і тим більший заважаючий вплив даного йона при розробці ІСЕ [8].

Висновки

1. Встановлено чисельне значення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-мембранний розчинник методом потенціометричного титрування зі срібним електродом, яке дорівнює (0,0506±0,0049) для ТКФ, (0,0627±0,0046) для ДОФ, (0,0847±0,0053) для ДБФ, та титриметричним методом з візуальною фіксацією точки еквівалентності за допомогою індикатору метиленового синього. Коефіцієнт екстракції, встановлений цим методом, дорівнює (0,0461±0,0067) для ТКФ, (0,0560±0,0066) для ДОФ, (0,0800±0,0080) для ДБФ.

2. Встановлена закономірність: чим більше значення діелектричної проникності мембранного розчинника, тим вище значення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-мембранний розчинник і тим більший заважаючий вплив даного йона при розробці ІСЕ.

Література

1. Никольский Б.П. Ионоселективные электроды / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л. : Химия, 1980. – 240 с.
2. Перевощикова Н.Б. Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах / Н.Б. Перевощикова, Ю.А. Азиатцев // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2010. – Вып.2. – С. 54-65.
3. Шведене Н.В. Жидкостные мембранные электроды на основе азосоединений для определения органических анионов / Н.В. Шведене, Н.Н. Бельченко, Н.В. Старушко и др. // Вестник Московского университета. – 1998. – Т.39. – №6. – С. 383-389.
4. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1998. – 200 с.
5. Инструкция № А-18/06 по применению средства «Аламинол» (ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», Россия) для дезинфекции и предстерилизационной очистки / И. М. Цвирова, Л. Г. Пантелеева, И.М. Абрамова и др. – М., 2006. – 15 с.

6. Пономаренко А.М. Методичні вказівки щодо застосування препарату «Вірофлекс» з метою дезінфекції / А. М. Пономаренко. – К., 2013. – 11 с.
7. Глубоков Ю.М. Методы разделения и концентрирования. Общие положения. Классификация методов / Ю.М. Глубоков, В.В. Травкин. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. – 28 с.
8. Луганська О.В. Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективних електродів, оборотних до біологічно активних речовин: монографія / О.В. Луганська, Л.О. Омелянчик, Д.С. Коваленко – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2011. – 226 с.

Стаття надійшла до редакції 08.02.14

О. В. Луганская, А. А. Маложон, П. А. Калинин, И. А. Снежко

Запорожский национальный университет,
биологический факультет, кафедра химии,
ул. Жуковского, 66, г. Запорожье, Украина, 69600, alina.malozhon@gmail.com

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТИОНА АЛКИЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА-МЕМБРАННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Резюме

Определены коэффициенты экстракции катиона алкилдиметилбензиламмоний хлорида на границе раздела фаз вода-трикрезилфосфат, вода-диоктилфталат, вода-дибutilфталат потенциометрическим титрованием водной фазы с серебряным электродом. Правильность полученных результатов доказана титриметрическим методом с визуальной фиксацией точки эквивалентности с помощью индикатора метиленового синего.

Ключевые слова: коэффициент экстракции, алкилдиметилбензиламмоний хлорид, экстракция, потенциометрическое титрование, поверхностно-активное вещество.

O. V. Luganska, A. A. Malozhon, P. A. Kalinin, I. A. Snizhko

Zaporizhzhya national university
Department of chemistry
Zhukovsky str., 66, Zaporizhzhya, Ukraine, 69600, alina.malozhon@gmail.com

EXTRACTION CHARACTERISTICS OF THE CATION OF ALKYLDIMETHYLBENZYLAMMONIUM CHLORIDE AT THE PHASE BOUNDARY WATER-MEMBRANE SOLVENT

Summary

The extraction coefficients of the cation of alkyl dimethylbenzylammonium chloride at the phase boundary water-tricresylphosphate, water-diethylphthalate, water-dibutylphthalate have been determined by the potentiometric titration of the aqueous phase with a silver electrode. The correctness of the obtained results has been proved by the titrimetric method with visual fixation of the equivalence point using methylene blue indicator.

Keywords: extraction coefficient, alkyl dimethylbenzylammonium chloride, extraction, potentiometric titration, surface-acting agent.

УДК 502.51 (285)

**Г. Н. Шихалеева, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев, А. Н. Кирюшкина,
И. С. Кузьмина**Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, г. Одесса, 65082, Украина,
e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОЙ
ЧАСТИ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА**

Выполнена оценка современного уровня техногенного загрязнения донных отложений южной части Куяльницкого лимана тяжелыми металлами (Al, Mn, Cu, Zn, V, Pb, Cd, Cr, Fe), отражена динамика изменений в период с 2000 г. по 2013 г. Уровни загрязнения донных отложений техногенными элементами зависят от гранулометрического состава и расположения источников загрязнения. Геохимический фон донных отложений характеризуется повышенным содержанием халькофильных элементов, главным образом, Cd, Pb, Zn. Изученные металлы по среднему их содержанию в донных отложениях КЛ образуют убывающий ряд: $Fe > Al \geq Zn \geq V > Cu \geq Pb > Mn \geq Cr > Cd$. По показателю суммарного загрязнения донные отложения характеризуются как умеренно опасные. Проанализированы особенности распределения тяжелых металлов в системе «вода-донные отложения».

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, донные отложения, тяжелые металлы, миграция, геохимический фон.

Для Куяльницкого лимана (КЛ) и, в особенности его южной акватории и территории расположения курорта «Куяльник», характерен высокий уровень металлического загрязнения [1-3]. К основным техногенным источникам поступления тяжелых металлов (ТМ) в окружающую среду этого района относятся предприятия энергетического и нефтеперевалочного комплексов г. Одесса, авто-и ЖД магистрали и предприятия по их обслуживанию (АЗС, ремонтные мастерские) [4,5]. Ощутимую роль в формировании уровня загрязнения водной экосистемы КЛ тяжелыми металлами играет также поверхностный сток из системы Корсунцовских и Лузановских прудов. На протяжении всего периода исследований в стоках из прудов регистрировалось более чем в 90 % случаев превышение санитарно-гигиенических нормативов для кадмия, свинца и ванадия и более чем в 50 % случаев – для алюминия [6].

Опасность загрязнения водоема тяжелыми металлами определяется как их токсичностью для гидробионтов, так и тем, что они не подвергаются процессам разложения в водных экосистемах и фактически только перераспределяются между отдельными компонентами: растворяются в воде, сорбируются и аккумулируются гидробионтами и донными отложениями (ДО) [7,8]. Однако их накопление в ДО можно рассматривать только как факт временного выведения из кругооборота водоема, так как при изменении условий миграции водной среды (рН, Т, Eh, солености и др.) ДО могут служить источником вторичного загрязнения экосистемы. Вследствие чего, при оценке экологического состояния водоема большое значение имеет изучение миграции тяжелых металлов в системе «вода-донные отложения»,

так как полученные сведения позволят при необходимости выбрать рациональную схему рекреации водоема.

Следует отметить, что сведения о распределении тяжелых металлов в компонентах экосистемы КЛ немногочисленны [3,9].

Цель настоящего исследования заключалась в оценке содержания и динамики многолетнего (2000-2013 гг.) распределения приоритетных для района исследований ТМ (Pb, Cd, Cu, Cr, V, Zn, Mn, Al, Fe) в донных отложениях и воде южной части КЛ – районе расположения курорта Куяльник и добычи лечебных сульфидных илов (пелоидов).

Материалы и методы исследования

В работе использованы материалы оригинальных гидрохимических и геохимических наблюдений за период 2000–2013 гг. по сети станций постоянного мониторинга в южной части акватории КЛ, расположенных вдоль прибрежной полосы лимана на расстоянии до 100-150 м (рис.1).

Отбор проб ДО и вод осуществлялся с февраля по ноябрь с периодичностью, в основном, один раз в месяц, но не реже одного раза в сезон. Пробы ДО отбирались с поверхностного горизонта (0-20см) синхронно с отбором проб воды в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.01. Масса влажной пробы составляла примерно 300 г.

Определение валовых форм Cu, Mn, Zn, Cr, Cd, Pb, V, Al проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на спектрофотометре «Сатурн-3» с графитовой приставкой «Графит-2» [10].

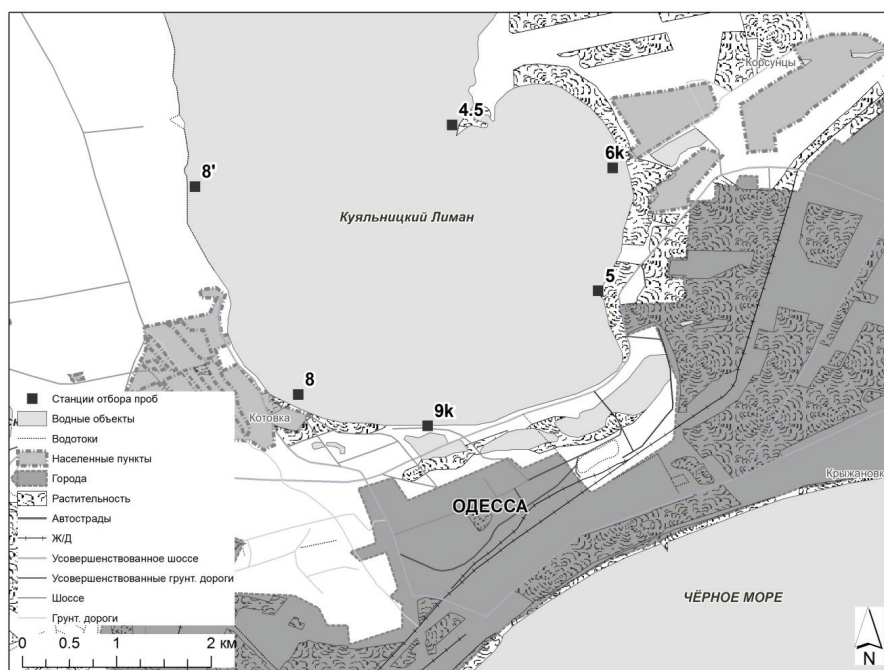


Рис. 1. Карта-схема района исследований (цифрами обозначены станции отбора проб)

Аналитическая программа включала в себя также измерения рН, окислительно-восстановительного потенциала, влажности, содержания главных ионов, биогенных веществ и органических токсикантов.

Анализ проб проводился в аттестованной в области метрологического контроля природных компонентов лаборатории «Мониторинг» ФХИЗОСИЧ (свидетельство об аттестации № РО-066/2014 от 14.04.14).

В качестве основных характеристик для оценки уровня загрязнения донных осадков использовались средние за многолетний период показатели содержания ТМ в пробах (мг/кг), сравнение полученных значений с кларком литосферы, а также кларками концентрации (KK_{cp} и $KK_{м}$), которые рассчитывались как отношения среднего и максимального за исследуемый период содержания соответствующего металла к кларку литосферы [11], так как до настоящего времени нормативы содержания металлов в ДО не разработаны.

Изменчивость показателей уровня загрязнения металлов оценивалась по коэффициенту вариации CV .

Оценка экологического состояния ДО проводилась на основе суммарного коэффициента загрязнения Z_c , рассчитываемого по следующей формуле:

$$Z_c = \sum ([Me_{cp(m)}] / C_{\phi} - 1),$$

где $[Me_{cp(m)}]$ – средняя или максимальная концентрация металла, мг/кг; C_{ϕ} – фоновая концентрация, в качестве которой принят кларк литосферы.

Для выявления связей между содержанием элементов в ДО использовался корреляционный анализ, в котором при $r < 0,30$ – связь оценивалась как слабая, $r = 0,31-0,70$ – средняя, $r > 0,70$ – сильная (по шкале Чеддока).

Математическая обработка результатов осуществлялась с применением стандартных пакетов программ для статистических вычислений (Excel) и включала вычисление статистических параметров содержания металлов в донных отложениях (среднее арифметическое, среднеквадратичное отклонения, коэффициент вариации, критерий Пирсона).

Расчет содержания металлов проводили в пересчете на сухое вещество.

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных нами комплексных исследований Кл показали, что с 2007 г. наблюдается стойкая тенденция к усыханию лимана, осолонению воды и концентрированию токсикантов [4, 12]. Характерные для Кл колебания уровня воды и солености приводят к тому, что прибрежная акватория Кл попеременно находится то в аквальных, то в аэральных условиях, что влечет за собой изменение физико-механических свойств и гранулометрического состава ДО, в особенности в приуездной полосе. Поверхностные слои донных отложений южной прибрежной части Кл представлены в основном илистыми и песчано-илистыми отложениями с включениями обломочного материала (рис. 1, ст.5 – левобережье, район дамбы, 9к – правобережье, в районе впадения водотока из системы прудов Пересыпи), илистым песком (ст.8, правобережье, район пирса санатория имени Пирогова), глинистым илом (ст. 8', район оползня) серого и черного цвета с запахом сероводорода. В механическом составе поверхностного (0-20 см) слоя ДО практически на всех станциях в приуездной части фиксируются значительные включения песчаных фракций. В целом же, распределение донных осадков по площади дна

выглядит следующим образом: от центральной оси лимана к его периферийным участкам наблюдается последовательная смена от более тонких осадков – илов к осадкам алевритовой и песчаной размерности.

Среднегодовые показатели основных физических свойств исследуемых образцов ДО изменялись в следующих пределах: плотность – $1,17 \div 1,37$ г/кг, влажность $15 \div 33$ %, активная реакция среды $7,32 \div 7,53$, окислительно-восстановительный потенциал – $-28 \div -122$ мВ.

Динамика содержания тяжелых металлов в поверхностном (0-20 см) слое ДО южной части Кл в период 2000-2013 гг. представлена в табл. 1.

Осредненные за многолетний период данные и результаты расчетов кларков концентрации и суммарного коэффициента загрязненности тяжелыми металлами наведены в табл. 2.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, размах межгодовой и внутригодовой изменчивости концентраций металлов в ДО может быть весьма значительным. Временная динамика и широкая вариабельность их концентраций связаны как с гидрологическим режимом, условиями среды, типом донных отложений, так и расположением источников загрязнения, характером и режимом их работы [4,12]. При рассмотрении данных, представленных в табл. 2, обращает на себя внимание следующая закономерность: наименьший размах колебаний концентраций наблюдался для Mn, Al и Fe, которые согласно [13] входят в состав поглощающего коллоидного комплекса пеллоидов, что позволяет отнести их к элементам естественного происхождения, остальные металлы – к элементам техногенного происхождения.

Данные корреляционного анализа свидетельствуют о наличии средней связи концентраций Fe с концентрациями Pb ($r = -0,58$); Al - с концентрациями Cu ($r = 0,59$), Pb ($r = -0,61$), V ($r = 0,67$) и Mn - с концентрациями Zn ($r = -0,65$), Cr ($r = 0,40$). Наиболее высокие коэффициенты корреляций отмечены для Fe и V ($r = 0,77$), Al и Fe ($r = 0,89$), Cd и Cr ($r = 0,79$).

Достаточно высокие значения коэффициентов корреляций с Zn, Cu, V свидетельствуют о роли редокс-циклов Mn, Fe и Al в геохимическом круговороте этих элементов.

Причем, как видно из приведенных на рис. 2 данных, система «вода-ДО» очень подвижна. Изменение окислительно-восстановительных, кислотно-основных условий, минерализации, температуры воды и др. факторов приводят к нарушению равновесных условий на границе контакта твердой и жидкой фаз. В случае снижения pH и Eh, повышения минерализации возможно увеличение миграционной подвижности металлов и перехода их в водную среду. Следует отметить, что в последние годы в результате активно протекающих в летне-осенние периоды процессов естественного осаждения солей в Кл [12], в ДО фиксируется уменьшение содержаний практически всех исследованных металлов (табл. 1, рис. 2).

Последнее, очевидно связано с их перераспределением в водной экосистеме Кл по цепи компонентов: вода – самосадочная соль – донные отложения (рис. 3).

В качестве критерия распределения металлов в компонентах экосистемы Кл использованы коэффициенты их аккумуляции (КА), которые в данном случае представляют собой отношение концентрации металлов в синхронно отобранных пробах ДО и выпавшей в осадок соли к их концентрации в воде.

Как видно из рис. 3, соль обладает высокой сорбционной емкостью и выполняет роль геохимического барьера.

Таблица 1
Межгодовая динамика концентраций исследуемых металлов в поверхностном слое ДО южной части КЛ в 2000-2013 гг.

Годы	Концентрация металлов, мг/кг									
	Cu	Pb	Cd	Cr	Fe	Zn	V	Al	Mn	
2000	10,2 – 21,1 13,7	26,3 – 30,8 26,0	0,18 – 0,50 0,36	0,4 – 2,6 1,7	541 – 779 656	10,4 – 20,3 14,9	–	–	–	
2001	12,7 – 40,0 27,7	17,3 – 73,2 30,2	0,27 – 0,47 0,34	0,3 – 1,7 1,1	1134 – 7599 2626	10,1 – 30,1 14,9	–	–	–	
2002	11,8 – 79,5 36,5	16,7 – 27,0 23,5	0,24 – 0,66 0,43	0,8 – 1,0 0,9	1215	11,7	12,1 – 71,8 36,3	–	–	
2003	12,7 – 14,7 13,9	17,5 – 25,6 21,8	0,11 – 0,21 0,16	0,5 – 0,9 0,7	2005 – 2683 2278	–	9,0 – 18,4 13,6	–	–	
2004	1,3 – 35,7 11,3	9,5 – 19,1 13,6	0,10 – 3,07 1,75	5,0 – 15,8 9,6	975 – 2683 2177	16,9 – 39,1 28,0	2,3 – 65,8 36,6	45,9 – 50,1 48,0	–	
2005	4,2 – 29,1 15,4	2,6 – 22,1 11,9	0,37 – 1,63 0,96	1,9 – 13,6 5,5	589 – 2512 1146	16,5 – 60,1 33,4	3,1 – 65,8 32,2	27,4 – 59,5 41,9	19,2	
2006	3,4 – 27,1 9,3	3,0 – 16,9 11,4	0,65 – 3,64 1,41	3,8 – 8,0 6,0	569 – 1567 1095	2,6 – 285,9 144,2	12,0 – 114,6 52,2	28,2 – 39,7 34,2	2,6 – 6,7 5,0	
2007	8,2 – 22,2 16,6	6,6 – 26,2 18,4	0,66 – 2,40 1,31	1,6 – 7,2 4,2	989 – 1317 1203	–	2,6 – 169,0 32,3	26,1 – 50,9 33,0	3,1 – 7,3 4,4	
2008	8,3 – 27,4 18,6	2,2 – 9,4 6,5	0,21 – 1,56 0,84	1,6 – 4,1 3,1	1315 – 9045 5357	–	48,0 – 169,0 125,9	51,2 – 101,0 86,7	0,4 – 6,1 4,6	
2009	11,4 – 23,0 16,8	2,9 – 3,8 3,3	0,33 – 1,70 0,97	1,2 – 4,5 3,2	22706 – 5997 4651	–	113,0	76,1 – 85,2 82,8	4,0 – 8,6 5,1	
2010	7,6 – 26,1 15,8	2,3 – 9,7 4,7	0,29 – 2,05 0,84	1,5 – 3,5 2,3	4598	–	75,3	49,8 – 91,4 71,6	4,6 – 6,4 5,8	
2011	20,1 – 29,7 26,4	2,9 – 6,6 4,5	1,10 – 2,92 1,77	3,1 – 3,7 3,4	829 – 4663 2435	48,4 – 64,9 59,3	12,9 – 20,9 18,0	64,3 – 88,6 78,4	7,7 – 9,0 8,5	
2012	3,0 – 18,5 6,8	1,3 – 5,9 2,9	0,17 – 0,38 0,27	0,5 – 1,8 1,3	903 – 4211 2533	47,6 – 98,5 66,7	1,5 – 14,3 7,4	45,7 – 60,8 52,2	3,3 – 5,5 4,4	
2013	1,21 – 15,6 9,5	1,0 – 4,4 2,3	0,14 – 2,29 0,78	2,1 – 5,6 3,6	1261 – 4986 2684	12,9 – 164,8 69,8	3,1 – 9,6 5,7	47,4 – 59,8 52,9	6,7 – 10,1 8,1	
Среднее по выборке	7,33	8,28	0,44	1,78	1272,6	33,12	32,60	16,57	1,62	

Примечание: верхняя строка – пределы содержания, нижняя – среднее значение.

Показатели геохимического фона и оценка уровня загрязненности поверхностного слоя ДЮ (по средним за 2000-2013 гг. данным)

*N	Металл	[кларк], мг/ кг	** Средняя за 2000-2013 гг. концентрация металла, мг/кг	Кол-во проб	CV	КК _{ср.}	КК _{макс}
13	Алюминий (Al)	80500	53,0 (26,1-101,0)	87	0,17	0,0007	0,0012
23	Ванадий (V)	83	38,5 (1,5-169,0)	82	0,85	0,46	2,04
24	Хром (Cr)	83	3,6 (0,3-15,8)	109	0,49	0,04	0,19
25	Марганец (Mn)	1000	5,6 (0,4-19,2)	75	0,29	0,006	0,019
26	Железо (Fe)	46500	2169,9 (541-9045)	104	0,42	0,047	0,195
29	Медь (Cu)	47	14,9 (1,2-79,5)	115	0,49	0,32	1,69
30	Цинк (Zn)	70	50,7 (2,6 -285,9)	50	0,65	0,72	4,08
48	Кадмий (Cd)	0,13	0,89 (0,10-3,64)	113	0,49	6,85	28,00
82	Свинец (Pb)	16	12,1 (1,0-73,2)	113	0,60	0,76	4,58
	*** Z _φ /Z _{нф}						3,85 / 35,58

*N – порядковый номер элемента в таблице Менделеева; ** в скобках указаны пределы концентрации; *** Коэффициент суммарного загрязнения рассчитан по среднемуголетнему и максимальному за исследуемый период содержанию 6-и наиболее токсичных металлов (Cd, Pb, V, Cr, Zn, Cu).

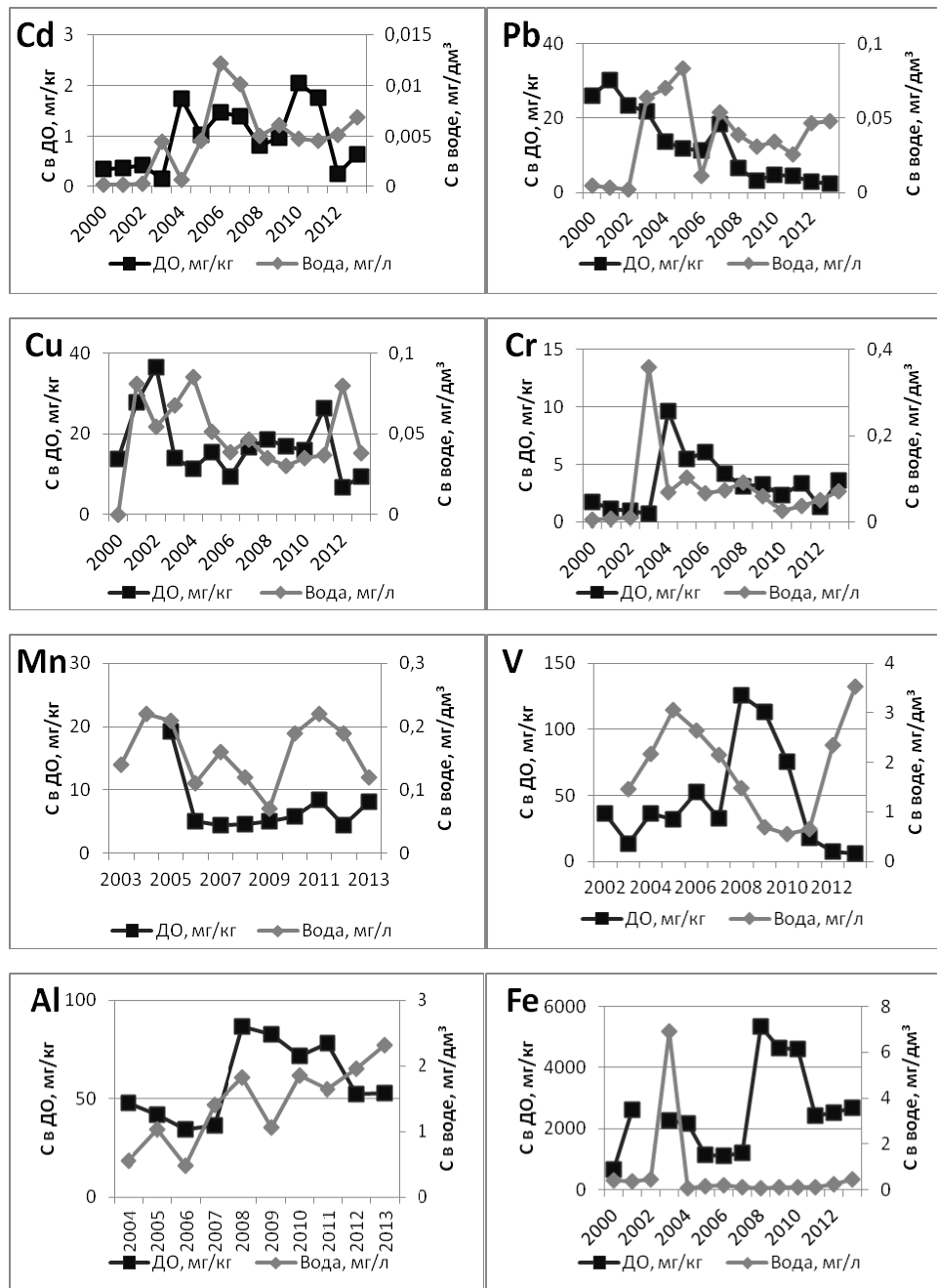


Рис. 2. Ход среднегодовых содержаний исследуемого ряда металлов в воде и донных отложениях южной части Куяльницкого лимана в период 2000-2013 гг.

По содержанию в поверхностном слое До южной части Кл металлы образуют следующий убывающий ряд (по осредненным за 2000-2013 гг. данным): $Fe > Al \geq Zn \geq V > Cu \geq Pb > Mn \geq Cr > Cd$.

Сопоставление содержания исследуемого ряда металлов с кларками литосферы (табл. 2) показало, что средние за исследуемый период концентрации кадмия в ДО южной части Кл превышают кларк литосферы по Виноградову почти в 7 раз, максимальные концентрации – в 28 раз; средние концентрации цинка и свинца находятся на уровне кларка, а максимальные превышают кларк в 4 и 4,6 раза, соответственно. Кларки концентрации характеризуют местные геохимические особенности донных отложений.

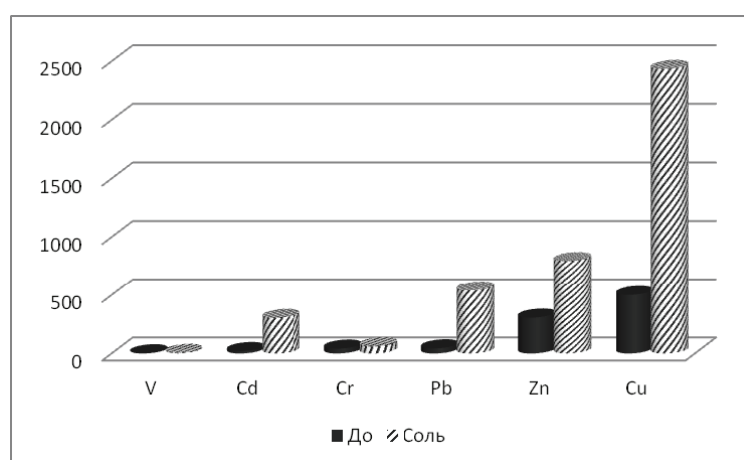


Рис. 3. Коэффициенты аккумуляции металлов в компонентах экосистемы Кл: донные отложения, солевые отложения (ст.набл.5, 10.07.2014г.).

По коэффициенту суммарного загрязнения наиболее токсичными металлами (Cd, Pb, V, Cr, Zn, Cu), ДО южной части лимана характеризуются как умеренно опасные. Причем, в наибольшей степени донные отложения южной части загрязнены кадмием и свинцом, что закономерно и свидетельствует о весомом вкладе в уровень загрязнения этого района выбросов автотранспорта и расположенных вблизи объектов энергетического комплекса.

Анализ распределения содержания исследуемого ряда металлов в донных отложениях южной части Кл (табл. 2) показывает, что накопление металлов в донных отложениях лимана подчиняется общим геохимическим законам распространения химических элементов во Вселенной [14]: в их составе преобладают элементы с четными порядковыми номерами расположения в таблице элементов Менделеева.

Содержание тяжелых металлов специфично для каждого из металлов. Пространственное распределение также неравномерное (рис.4).

Пики повышенного содержания свинца, кадмия и хрома отмечаются в районе сбросов сточных вод с прудов Пересыпи (ст.9к) и Корсунцовских прудов (ст.6к) и в районе оползня (ст. 8'), где в механическом составе ДО преобладают глинистые частицы.

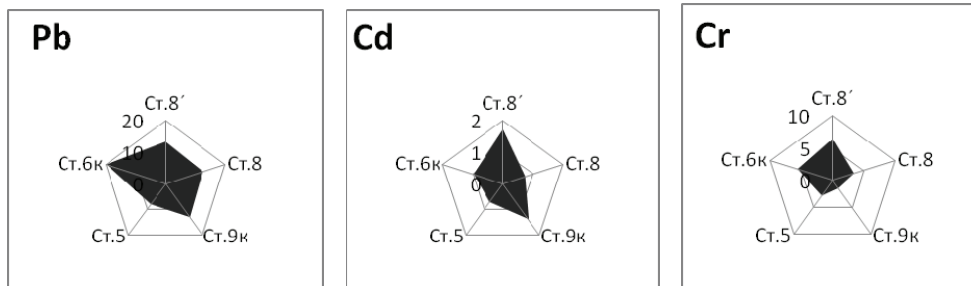


Рис. 4. Пространственное распределение содержания свинца, кадмия и хрома (в мг/кг) в ДО южной части Кл (по данным осреднения за 2000-2013 гг.).

Таким образом, результаты представленных многолетних исследований показали, что во всех пробах присутствуют тяжелые металлы. Геохимический фон донных отложений южной части Кл характеризуется повышенным содержанием Cd, Pb, V, Zn, которые являются мобильными в условиях высокоминерализованных рассолов. Причем, наиболее критическая ситуация отмечается по содержанию кадмия: ежегодно уровни содержания его в донных отложениях превышают фоновые (кларки литосферы).

Высокий уровень загрязнения донных отложений кадмием и свинцом обусловлен, главным образом, воздействием расположенных вблизи южной оконечности лимана предприятий нефтеперевалочного комплекса, ТЭЦ и автомагистрали.

Представленный материал может являться основой для эколого-экономических оценок опасности, которую представляет загрязнение тяжелыми металлами экосистемы Куяльницкого лимана, а также может быть использован при разработке природоохранных мероприятий и систем мониторинга экологического состояния курортной зоны лимана.

Литература

1. Шихалеева Г.Н., Бабинец С.К., Чурсина О.Д., Васильева Т.В. К вопросу о миграции и аккумуляции тяжелых металлов в системе «почва – растения» // Сб. науч. трудов «Экологические проблемы промышленных городов», часть 2. / Под ред. проф. Т.И. Губиной. – г. Саратов, 2009 г. – С. 274-277.
2. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Бабинец С.К., Чурсина О.Д.. Тенденции накопления тяжелых металлов в компонентах окружающей среды территории курортного комплекса «Куяльник-Лузановка» // 36. докл. та наук. статей « Екологія міст та рекреаційних зон. – Одеса: «ІНВАЦ», 2009. – С. 210-215.
3. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бабинец С.К., Чурсина О.Д.. Миграция и аккумуляция свинца в водной экосистеме Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2009. – Т.14. – Вип.11. – С. 81 -91.
4. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Адобовский В.В., Шихалеев И.И., Кириюшкина А.Н. Причины и последствия деградации экосистемы Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т.17. – Вып. 3(43). – С. 62-71.
5. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бабинец С.К., Чурсина О.Д. Влияние автотранспорта на состояние природной среды курортного комплекса «Куяльник-Лузановка» //Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції. Том 5. – Херсон:Видавництво Херсонського державного морського інституту, 2009. – С.58-59.
6. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И. Динамика гидрохимических показателей состояния поверхностных вод бассейна Куяльницкого лимана / Вестник ОНУ. Химия. – 2011. – Т. 16. – Вып.14. – С. 55-62.
7. Мур Дж.В., Рамамурти . Тяжелые металлы в природных водах. М.:Мир, 1987. –140 с.
8. Линник П.Н.,Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в природных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1987. –270 с.

9. Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Шихалеев И. И., Чурсина О. Д., Кирюшкина А. Н. Эколого-геохимическая оценка экосистемы Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2012. – Т.17. – Вып. 3 (43). – С. 62-71
10. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 543 с.
11. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С.6.
12. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н., Кузьмина И.С. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т.18, вып.3(47). – С.67-78.
13. Щукарев, С. А. Коллоидно-химическая теория соленых озер / С. А. Щукарев, Т. А. Толмачева. // Журнал Русского физико-химического общества. – 1930. – Т. 63. – В. 4. – С. 98–124.
14. Никаноров А.М. Правило Оддо–Гаркина и распространенность химических элементов в пресноводных экосистемах // ДАН. Том 426. – 2009, № 1. – С. 110–114.

Стаття надійшла до редакції 23.11.14

**Г. М. Шихалеева, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев, Г. М. Кирюшкина,
И. С. Кузьмина**

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та
НАН України, вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна,
e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ПРОСТОРОВО- ЧАСОВИЙ РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ДОННИХ ВІДКЛАДЕННЯХ ПІВДЕННОЇ ЧАСТИНИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

Наведено результати багаторічних (2000-2013 рр.) досліджень рівня забруднення поверхневого шару донних відкладень південної частини Куяльницького лиману важкими металами (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn, Fe, Al). Показано, що просторовий розподіл металів залежить як від розташування локальних джерел антропогенного забруднення, так і механічного складу і типів донних відкладень. Виконано оцінку рівня техногенного забруднення методом порівняння середньобаторічних та середньорічних концентрацій з природними кларками літосфери.

Ключові слова: Куяльницький лиман, донні відкладення, важкі метали, міграція, геохімічний фон

**G. N. Shykhalyeyeva, O. D. Chursina, I. I. Shykhalyeyev, A. N. Kiryushkina,
I. S. Kuzmina**

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

SPATIAL VARIABILITY OF HEAVY METALS IN THE SEDIMENTATIONS OF THE SAUS PART OF THE KUYALNIK ESTUARY

Summary

The Sediments of the are among the possible means of summarizing information on the status of aquatic ecosystems and transfers of pollutants in the aquatic environment.

The purpose of this study was to evaluate the content and dynamics of many years (2000-2013) the distribution of heavy metals (Pb, Cd, Cu, Cr, V, Zn, Mn, Al, Fe) in the sediments and waters of the southern part of Kuyalnik estuari-the area around the resort Kuyalnik and extracting the medicinal sulphide silts (peloid). The paper presents an approach from the perspective of geochemical assessment of the ecological state of the estuary Kuyalnik.

The elements in the samples the sediments and waters was determined by atomic absorption spectrometry with a spectrophotometer atomization "Saturn 3" using graphite furnace "Graphite-2".

The level of contamination of the sediments is assessed based on the results of the comparison of the actual content with their natural content (klarkami of the lithosphere). The assessment of ecological state was based on the total score of the metal contamination.

It is shown that the spatial distribution of metals depends on the location of local sources of anthropogenic pollution, as well as the mechanical composition and types of deposits. The geochemical background is characterized by high content in Sediments of Cd, Pb, V, Zn which are mobile in terms of highly mineralized brines.

The Study of metals according to the average over many years content in sediments estuary Kuyalnik form a decreasing series: $Fe > Al \geq Zn \geq V > Cu \geq Pb > Mn \geq CR > Cd$. In terms of the total heavy metal contamination the bottom sediments are characterized as moderately hazardous.

Keywords: sediments, heavy metals, Kuyalnik estuary, geochemical background.

УДК 681.51

С. Н. СавинОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ
СМОЛ**

Предложено решение нелинейной нестационарной задачи расчета распределения температурного поля в объеме цилиндрического образца методом конечных элементов на примере отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 полиэтиленполиамином. Выполнены расчетные исследования зависимости температуры от времени в экстремальных точках рассматриваемого образца. Показано подтверждение расчётных данных экспериментом.

Ключевые слова: метод конечных элементов, температурное поле, эпоксидные смолы.

Эпоксидные смолы (ЭС) находят широкое применение в промышленности. В отверждённом состоянии эпоксидные полимеры и композиты на их основе обладают высокими эксплуатационными характеристиками: высокой механической прочностью, химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Наиболее распространенной из ЭС, является эпоксидиановая – ЭД-20 [1, с. 247]. В качестве низкотемпературных отвердителей ЭС наиболее распространены диамины. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) обеспечивает отверждение ЭД-20 в диапазоне температур от 20 до 80°C, при этом полученный полимер обладает высокими эксплуатационными характеристиками [1]. Основной технологической проблемой, при использовании систем ЭД-20 – ПЭПА, является трудность отвода тепла, что может привести к перегреву, закипанию системы и разрушению изделия.

В настоящее время не предложено эффективных математических моделей для прогнозирования температурных процессов в заданных геометрических параметрах формируемого изделия. Сложность моделирования процессов отверждения состоит в том, что мощность тепловыделения зависит от распределения температуры по объему системы нелинейно [2].

Целью настоящей работы было решение задачи расчета распределения температуры в объеме олигомерной системы при формировании образца цилиндрической формы с учётом тепловыделения в процессе её отверждения.

Эмпирически, зависимость скорости реакции ЭД-20 с ПЭПА от температуры на начальных стадиях, до перехода процесса из кинетической области в диффузионную, описывается законом Вант-Гоффа [3, 4]:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \gamma^{0,1(T_2 - T_1)}, \quad (1)$$

где Q_1 – мощность тепловыделения при температуре T_1 ; Q_2 – мощность тепловыделения при температуре T_2 ; γ – коэффициент Вант-Гоффа [4, с. 71].

После завершения реакции между ЭС и отвердителем, процесс тепловыделения прекращается. Полная энергия, выделяющаяся в процессе реакции равна:

$$W = \int_0^t T(\tau) \cdot \rho \cdot c \cdot V \cdot d\tau, \quad (2)$$

где ρ – плотность материала; c – удельная теплоемкость материала; V – объем реагирующих веществ; t – время реакции; $T(\tau)$ – изменение температуры отверждающейся системы во времени.

При достижении температуры 110 -125°C система ЭД-20 – ПЭПА вспенивается, образец подвергается необратимой деформации. С другой стороны, достаточная глубина отверждения, а, следовательно, и прочностные характеристики, обеспечиваются при температурах формирования полимеров не ниже 50-60°C. Таким образом, наилучшим будет такой режим отверждения, при котором значения температуры по объёму образца будут находиться в пределах от 50 до 100°C. Условия, обеспечивающие такой режим отверждения, могут быть определены с использованием специальной математической модели.

Из уравнения Вант-Гоффа (1) следует зависимость удельной мощности тепловыделения от температуры:

$$q = q_0 \cdot \gamma^{0,1 \cdot (T+T_0)} \text{ [Вт/м}^3\text{]}, \quad (3)$$

где: T_0 – температура окружающей среды, °C; T – превышение температуры рассматриваемой точки объема эпоксидной смолы над температурой окружающей среды; q_0 – значение удельной мощности тепловыделения при $T_0 = 0$ °C.

Другой, существенно влияющей на характер температурных процессов, особенностью ЭС, является их низкая теплопроводность. Так, для рассматриваемой системы ЭД-20 + 16% ПЭПА, коэффициент теплопроводности изменяется в пределах от $\lambda = 0,7$ Вт/(м·°C) в жидком состоянии, до $\lambda = 0,345$ Вт/(м·°C) – в отвержденном состоянии [4].

В данной работе в качестве физической модели выбрана цилиндрическая конструкция, состоящая из наборов различных втулок, прокладок, стаканчиков и других элементов. На рис. 1 показана конструкция устройства для изготовления из эпоксидной смолы втулки на металлическом валике. Устройство состоит из стального стакана на теплоизолирующей подложке. Внутри этого стакана симметрично размещается тонкостенный алюминиевый стаканчик с металлическим валиком и системой ЭД-20 – ПЭПА. (На рис. 1 этот стаканчик не показан и при расчете температурного поля не учитывается). Пространство между стальным и алюминиевым стаканами заполняется водой. Основное предназначение алюминиевого стаканчика и воды обеспечить интенсивный отвод тепла от эпоксидной смолы к поверхности охлаждения устройства.

В основу разработки математической модели положена кусочно-однородная осесимметричная конструкция, конвективно охлаждаемая с боковой и с торцевой поверхностей. Источниками тепловыделения являются области, заполненные эпоксидной смолой. Процесс тепловыделения нелинейно зависит от температуры смолы и определяется выражением (3).

Распределение температуры в осесимметричной модели соответствует уравнению теплопроводности в цилиндрических координатах [5, с.162, 6, с. 212, 7, с. 316]:

$$\lambda_z \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dT}{dr} + \lambda_r \cdot \frac{d^2 T}{dr^2} + \lambda_z \cdot \frac{d^2 T}{dz^2} = -q(r, z) + \rho \cdot c \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (4)$$

дополненным нелинейной функцией (3) и ограничением (2).

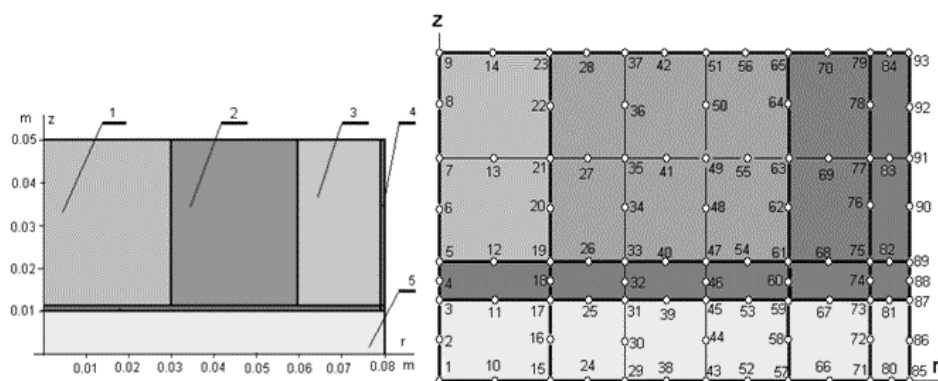


Рис. 1. Конструкция для изготовления втулки на металлическом валике и структура сетки конечных элементов с глобальной нумерацией узлов: 1 – стальной цилиндр; 2 – ЭД-20 с ПЭПА; 3 – вода; 4 – тонкостенный стальной стакан; 5 – теплоизолирующая подложка.

Начальными условиями для нестационарного процесса задаются начальные условия Коши. В момент времени $t = 0$, температура во всех точках расчетной области принимается равной температуре окружающей среды T_0 . На оси симметрии задаются нулевые краевые условия Неймана, так как тепловой поток в радиальном направлении на оси симметрии равен нулю. На цилиндрической боковой и верхней торцевой поверхностях происходит конвективное охлаждение. Эти условия реализуют заданные значения коэффициента конвекции (краевые условия III-го рода или условия Ньютона). От правильного задания коэффициента конвекции зависит точность решения всей задачи. Поэтому коэффициент конвекции α был определен экспериментально [4].

Для решения поставленной задачи был выбран метод четырехугольных конечных элементов [7-9]. Аппроксимация искомой функции была проведена квадратичными параболоидами.

Квадратичный параболоид, аппроксимирующий искомую функцию $T(r, z)$ в пределах каждого прямоугольника формируется, так называемыми, координатными функциями на восьми узлах. В относительных координатах (ξ) эти функции имеют вид:

– для узлов, расположенных в угловых точках ($i = 1; 3; 5; 7$)

$$N_i(\xi, \eta) = 0.25 \cdot (1 + \xi \cdot \xi_i) \cdot (1 + \eta_i \cdot \eta) \cdot (\xi_i \cdot \xi + \eta_i \cdot \eta - 1);$$

– для узлов, расположенных на серединах горизонтальных сторон ($i = 2; 6$)

$$N_i(\xi, \eta) = 0.5 \cdot (1 - \xi^2) \cdot (1 + \eta_i \cdot \eta);$$

– для узлов, расположенных на серединах вертикальных сторон ($i = 4; 8$)

$$N_i(\xi, \eta) = 0.5 \cdot (1 - \eta^2) \cdot (1 + \xi_i \cdot \xi).$$

Координатные функции равны единице в собственных узлах и равны нулю во всех остальных узлах. Кроме того, алгебраическая сумма координатных функций от всех узлов конечного элемента равна единице: $\sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) = 1$.

Координатные функции осуществляют отображение квадрата в относительных координатах на четырехугольник в абсолютных координатах. Отображение осуществляется по формулам:

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) \mathbf{r}_i; \quad \mathbf{z} = \sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) \mathbf{z}_i, \quad (5)$$

где $\mathbf{r}_i, \mathbf{z}_i$ – координаты узлов конечного элемента.

С помощью координатных функций уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах вида (4) относительно функции $T(\mathbf{r}, \mathbf{z})$ преобразуется в систему линейных алгебраических уравнений относительно значений этой функции в узлах аппроксимации:

$$[K + H] \cdot \{T\} = \{F\} + [C] \cdot \left\{ \frac{dT}{dt} \right\}. \quad (6)$$

Компоненты матриц в системе уравнений (6) также вычисляются через координатные функции.

- для матрицы коэффициентов:

$$k_{ij} = \lambda_r \cdot \int_r \int_z \frac{dN_i}{dr} \cdot \frac{dN_j}{dr} \cdot r \cdot dr \cdot dz + \lambda_z \cdot \int_r \int_z \frac{dN_i}{dz} \cdot \frac{dN_j}{dz} \cdot r \cdot dr \cdot dz;$$

$$h_{ij} = \int_r N_i \cdot N_j \cdot \alpha_z(r) \cdot r \cdot dr + \int_z N_i \cdot N_j \cdot \alpha_r(z) \cdot r \cdot dz;$$

- для матрицы свободных членов:
$$f_i = - \int_r \int_z N_i \cdot q_i(r, z) \cdot r \cdot dr \cdot dz;$$

- для матрицы теплоемкостей:
$$c_{ij} = \rho \cdot c \cdot \int_r \int_z N_i \cdot N_j \cdot r \cdot dr \cdot dz.$$

Производные координатных функций по абсолютным координатам выражаются через производные этих функций по относительным координатам:

$\frac{dN_i}{dr} = \frac{2}{a} \cdot \frac{dN_i}{d\xi}$ и $\frac{dN_i}{dz} = \frac{2}{b} \cdot \frac{dN_i}{d\eta}$, где a и b – радиальная и осевая стороны рассматриваемого четырехугольного конечного элемента.

Численное интегрирование компонентов матриц в системе уравнений (6) выполняется с помощью квадратурных формул Гаусса-Лагранжа. Они имеют следующий вид: $J = \int_{-1}^1 \varphi(\xi) \cdot d\xi = \sum_{m=1}^n \varphi(\xi_m) \cdot w_m$, где n – порядок квадратуры, ξ_m – узлы квадратур, w_m – веса квадратур. В данной работе использовалась квадратура третьего порядка ($n = 3$) узлы которой ($\xi_1 = -0,7746$, $\xi_2 = 0$, $\xi_3 = 0,7746$) и веса ($w_1 = 0,55556$, $w_2 = 0,88889$, $w_3 = 0,55556$) [10, с. 107].

При решении нелинейной нестационарной задачи применяется итерационная схема Кранка-Николсона. Для вывода этой схемы в уравнении (6) матрицу производных заменяем матрицей отношений приращений функции к приращению аргумента $\left[\frac{dT}{dt}\right] = \left[\frac{T_{j+1} - T_j}{\Delta t}\right]$. Значения самой функции определяем как средние на интервале интегрирования Δt , а именно $[T] = \left[\frac{T_{j+1} + T_j}{2}\right]$. После соответствующих алгебраических преобразований в матричной форме получаем:

$$\left[\frac{1}{2} \cdot [K + H] + \frac{1}{\Delta t} \cdot [C]\right] \cdot \{T_{j+1}\} = \{F_j\} - \left[\frac{1}{2} \cdot [K + H] - \frac{1}{\Delta t} \cdot [C]\right] \cdot \{T_j\}. \quad (7)$$

Здесь, на каждом шаге итерационного процесса, уточняются и компоненты матрицы свободных членов $\{F_j\}$. Этим учитывается нелинейность задачи:

$$f_i = - \int_z \int_r N_i \cdot q_i(r, z) \cdot r \cdot dr \cdot dz.$$

Выбор шага интегрирования осуществлялся с помощью компьютера. Для первого расчета, шаг задавался по опыту предыдущих расчетов для аналогичных конструкций.

Для каждого конечного элемента вычисляется также энергия тепловыделения:

$$W = \int_0^t \sum_{i=1}^8 \int_z \int_r N_i \cdot q_0 \cdot \gamma^{0,1(T+T_0)} \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot dt. \quad (8)$$

Итерационный процесс прекращается при выполнении одного из двух условий.

Первое: в самой горячей точке плотность энергии тепловыделения достигает значения $W = \Delta T_m \cdot c \cdot \rho$. При этом условии заканчивается реакция отверждения и, вследствие этого, прекращается дальнейшее выделение тепла. Контроль условия завершения реакции осуществляется по уровню запаса полной энергии в пределах каждого конечного элемента, согласно (8). Второе условие: в самой горячей точке температура достигает критического значения $T_j = 110^\circ\text{C}$. В этом случае, образец разрушается, и дальнейшие вычисления теряют смысл.

В результате итерационного решения системы нелинейных алгебраических уравнений (7) и определения значений температуры T_i в узлах сетки конечных элементов, с помощью координатных функций, определяются значения температуры в заданных точках исследуемой расчетной модели:

$$T(r, z) = \sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) \cdot T_i. \quad (9)$$

Геометрическая структура расчетной модельной задачи задается сеткой конечных элементов и “наполнением” ее теплофизическими характеристиками материалов.

После нанесения сетки конечных элементов, производится глобальная нумерация узлов. Последовательность глобальной нумерации узлов определяет структуру матриц коэффициентов $[K + H]$ и теплоемкостей $[C]$. Компоненты этих матриц k_{ij} , h_{ij} и c_{ij} вычисляются только для пар узлов, лежащих в пределах рассматриваемого конечного элемента. Для всех остальных узлов, не принадлежащих рассматриваемому конечному элементу, эти компоненты тождественно равны нулю. Поэтому матрицы $[K + H]$ и $[C]$ имеют ленточную структуру, симметрично сгруппированную вдоль главной диагонали. Эта принципиально важная положительная особенность позволяет хранить и обрабатывать в процессе математических операций над матрицами только главную диагональ и полосу ненулевых компонентов. Ширина этой полосы равна максимальной разности номеров узлов в пределах конечного элемента. Порядок матриц всегда равен максимальному номеру глобальной нумерации, независимо от последовательности присвоения этих номеров узлам.

Для регулярной прямоугольной сетки, содержащей m конечных элементов по оси x , и n конечных элементов по оси y , ширина ленточной матрицы

$$N_b = 3 \cdot n + 5, \text{ порядок системы алгебраических уравнений (6)}$$

$$L_b = 3 \cdot m \cdot n + 2 \cdot (m+n) + 1. \text{ Для сетки (рис. 2) } m = 6, n = 4, N_b = 17, L_b = 93.$$

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Представленная математическая модель реализована на компьютере в виде программного комплекса для выполнения расчетных исследований по распределению температурных полей в осесимметричных устройствах. В качестве примера, иллюстрирующего возможности предложенной математической модели, рассмотрим результаты расчетных исследований по распределению температурного поля в конструкции устройства, показанного на рис. 1.

Для подготовки исходных данных, были использованы константы, определённые экспериментально для системы 84% ЭД-20 + 16% ПЭПА в работе [4]:

$\alpha = 11,0 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}$ – коэффициент конвекции на поверхности охлаждения устройства; $q_o = 19440 \text{ Вт/м}^3$ – удельная мощность тепловыделения системы при 20°C ; $\gamma = 1,96$ – коэффициент Вант-Гоффа.

Дополнительные вычислительные характеристики:

$\Delta t = 30 \text{ с}$ – шаг интегрирования по времени;

$T_o = 22^\circ\text{C}$ – температура окружающей среды;

$\Delta T_m = 130^\circ\text{C}$ – максимально допустимая температура нагрева системы.

В табл. 1 приведены теплофизические характеристики конструктивных материалов устройства.

Таблица 1

Теплофизические характеристики материалов

Материал	Теплопроводность $\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{°C)}$	Теплоемкость $c, \text{Дж/(кг} \cdot \text{°C)}$	Плотность $\rho, \text{кг/м}^3$
Сталь	46,0	494	7650
Эпоксидный полимер	0,345	2436	1100
Пенопласт	0,1	2400	90
Вода (при конвекции)	100,0	4185	1000

В результате процесса итерационного решения задачи расчета температурного поля, после 151 итерации, расчет был завершён по ограничению (8). В точке с координатами $r = 0,045$ м и $z = 0,04$ м максимальная температура достигла значения $T_m = 104^\circ\text{C}$. Эта точка является центром прямоугольного конечного элемента, в котором она расположена. Запас энергии в объеме рассматриваемого конечного элемента был принят $W = 38000$ Дж. После достижения температуры $T_m = 104^\circ\text{C}$, в объеме этого конечного элемента, согласно расчетам, должно выделяться 39751 Дж, что превышает имеющийся запас энергии и приводит к завершению работы программы по ограничению (8). Время достижения максимальной температуры, в процессе реакции, составляет 75 мин.

Для иллюстрации качества моделирования температурного режима методом конечных элементов на рис. 3 приведены графики распределения температуры в радиальном направлении $T(r)$ при различных значениях координаты z . Плавность графиков распределения температуры, их четкие изломы на границах областей с отличающимися коэффициентами теплопроводности (сталь – эпоксид; вода – эпоксид; сталь – пенопласт), а также отсутствие изломов на границах конечных элементов в пределах однородных сред (эпоксид, пенопласт), характеризуют высокую степень сопрягаемости квадратичных парабол соседних конечных элементов.

Наличие изломов графиков функций $T(r)$ и $T(z)$ в пределах однородных сред свидетельствует о некачественном распределении сетки конечных элементов.

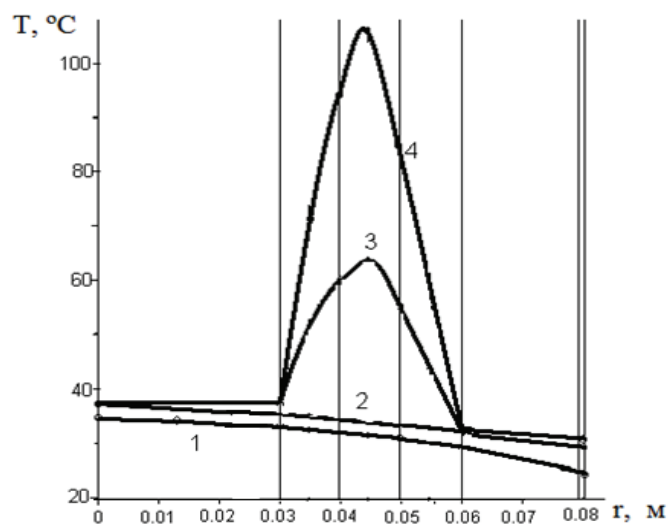


Рис. 2. Распределение температуры в радиальном направлении.
1) $z = 0,5$ см (внутри теплоизолирующей подложки); 2) $z = 1,1$ см (внутри доньшка металлического стакана),
3) $z = 2,1$ см; 4) $z = 4$ см (сердечник, эпоксид, вода).

Для устранения отмеченного явления, необходимо в зоне изломов увеличить число конечных элементов и повторить расчет. Для данной конструкции границы изломов температурных кривых (рис.1):

- 1) $r = 1.5$ см (внутри стального сердечника);
- 2) $r = 3.5$ см (эпоксид);
- 3) $r = 4.5$ см (эпоксид);
- 4) $r = 5.5$ см (эпоксид);
- 5) $r = 6.9$ см (вода).

В данном случае изломы наблюдаются только на границах раздела сред, что свидетельствует о качественном выборе структуры сетки конечных элементов (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Экспериментальные измерения выполнялись в конструкции, состоящей из трех металлических стаканов (рис. 1) и позволяющей с достаточной точностью произвести измерения температуры в контролируемых точках. В стальной стакан большего диаметра помещали два тонкостенных алюминиевых стаканчика. В область между стенками алюминиевых стаканчиков была помещена система 84% ЭД-20 + 16% ПЭПА, взвешенная с точностью до 0,1 г. Остальное пространство конструкции было заполнено водой.

В табл. 2 приведены численные значения координат, соответствующие структуре сетки конечных элементов. Всего использовалось $m = 9$ элементов в радиальном направлении и $n = 9$ элементов в осевом. При этом: $N_b = 32$, $L_b = 280$.

Таблица 2

Координаты сетки конечных элементов для конструкции

r, мм	0	5	10	14	18	22	26,3	26,55	49,5	50
z, мм	0	0,25	15,5	25	40	55	70	85	100	120

Физические константы и вычислительные характеристики: $\alpha = 11,0$ Вт/(м²·°C) – коэффициент конвекции на поверхности охлаждения устройства; $q_0 = 19440$ Вт/м³ – удельная мощности тепловыделения при 20 °C; $\gamma = 2,05$ – коэффициент Вант-Гоффа; $\Delta t = 60$ с – шаг интегрирования по времени; $T_0 = 24$ °C – температура окружающей среды; $T_m = 120$ °C – максимально допустимая температура нагрева системы.

Коэффициент Вант-Гоффа, используемый при расчётах, $\gamma = 2,05$ отличается от экспериментально определённого в работе [4] $\gamma = 1,96$. Метод расчёта крайне чувствителен к значению γ . Отклонение расчётных данных от экспериментальных становится неудовлетворительным при $2 > \gamma > 2,1$. В то же время, при $\gamma = 2,05$ во всех случаях наблюдается хорошее соответствие расчета с экспериментом. Следует отметить, что в данной работе и в работе [4] были использованы абсолютно идентичные реактивы, и единственным объяснением различия температурных коэффициентов может быть то, что в работе [4] перед определением скорости реакции, систему центрифугировали для полного удаления пузырьков воздуха.

В начальной стадии расчета, пока система находится в жидком состоянии (до глубины отверждения 30%), ее теплопроводность $\lambda = 0,7$ Вт·м⁻¹·°C⁻¹. В процессе реакции повышение вязкости системы приводит к снижению теплопроводности до $\lambda = 0,5$ Вт·м⁻²·°C⁻¹ (при глубине отверждения 30-60%). На заключительных стадиях, в гелеобразном и твёрдом состоянии $\lambda = 0,345$ Вт·м⁻²·°C⁻¹ [4].

В действительности, в процессе реакции, изменение теплопроводности смолы происходит плавно и неравномерно по всему объему, но, как показывают исследования, отклонения расчетных и экспериментальных результатов находятся в приемлемых пределах.

В табл. 3 приведены результаты измерений и расчетов температуры в центральном слое эпоксидной смолы при $r = 20$ мм.

В результате решения задачи расчета температурного поля, после 125 итераций с шагом $\Delta t = 60$ с, расчет был завершён по ограничению (8). Максимальная температура достигла значения $T_m = 53$ °C по всей высоте центрального цилиндрического слоя сетки конечных элементов. В этом слое был установлен термодатчик для

Таблица 3

Температура эпоксидного слоя в процессе отверждения							
Время t_p , мин	Температура в центре эпоксидного слоя T_p , °C		Расхож- дение результатов ΔT_p , °C	Время t_p , мин	Температура в центре эпоксидного слоя T_p , °C		Расхож- дение результатов ΔT_p , °C
	экспер.	расчет			экспер.	расчет	
0	24	24	0	65	33	32,03	0,97
5	26	25,57	0,43	70	34	32,56	1,44
10	26,5	26,3	0,2	75	34,5	34,3	0,2
15	27	26,88	0,12	80	35	35,7	- 0,7
20	27,5	27,39	0,11	85	36	37,0	- 1,0
25	28	27,87	0,13	90	38	38,29	- 0,29
30	28,5	28,34	0,16	95	39	39,63	- 0,63
35	29	28,81	0,13	100	41	41,07	- 0,07
40	29,5	29,27	0,23	105	42	42,66	- 0,66
45	30	29,74	0,26	110	44	44,46	- 0,46
50	31	30,21	0,79	115	45	46,59	- 1,59
55	31,5	30,68	0,82	120	47	49,23	- 2,23
60	32	31,16	0,84	125	48	52,75	- 4,75

измерения температуры системы в процессе ее отверждения. Время достижения максимальной температуры в процессе реакции отверждения составило 25 мин. Вода прогрелась до 35°C, температура окружающей среды не изменилась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данной работы являлось решение нелинейной нестационарной задачи расчета распределения температуры в объеме эпоксидной смолы при тепловыделении в процессе ее отверждения. Решение рассматриваемой задачи получено методом конечных элементов с использованием четырехугольных элементов с квадратичной аппроксимацией искомой функции в пределах конечного элемента. Нелинейность и нестационарность процесса тепловыделения реализованы на базе итерационной схемы Кранка-Николсона в матричной форме.

Приведенные результаты расчетных исследований с использованием комплекса компьютерных программ и экспериментальных измерений распределения температуры в осесимметричных модельных конструкциях, показывают удовлетворительные возможности применения полученного решения для моделирования температурных режимов при отверждении олигомерных систем.

Предложенный математический метод может быть использован для расчетов температурных процессов и в других видах осесимметричных конструкциях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кацнельсон Л. Ю., Балаев Г.А. Пластические массы. Свойства и применение. Справочник. Л.: Химия, 1978. – 384 с.
2. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел. М.: Наука, 1974. – 293 с.
3. Походун А.И., Шарков А.В. Экспериментальные методы исследований. Измерение теплофизических величин. СПб.: ГУ ИТМО, 2006. – 87 с.
4. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ, Хімія – 2013. – Т. 18, №1. – С. 71-81.
5. Телеснин З.В. Молекулярная физика: Учебное пособие. М.: Линь, – 2009. – 368 с.
6. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Высшая школа, – 1964. – 488 с.
7. Зенкевич О.С. Метод конечных элементов в технике. М.: Мир, -1975. – 543 с.
8. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. М.: Мир, 1979. – 392 с.
9. Савин С.Н. Моделирование процессов отверждения эпоксидных смол в сферических слоях // Вісник ОНУ, Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 38-45.
10. Бахвалов Н.С. Численные методы. М.: Наука, 1975. – Т. 1. – 440 с.

Стаття надійшла до редакції 21.09.14

С. М. Савін

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

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОВИДІЛЕННЯ ПРИ ЗАТВЕРДНЕННІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Запропоновано рішення нелінійної нестационарної задачі розрахунку розподілення температурного поля в об'ємі циліндричного зразка методом кінцевих елементів на прикладі реакції епоксидної смоли ЕД-20 з поліетіленполіаміном. Виконані розрахункові дослідження залежності температури від часу в екстремальних точках зразків у формі системи циліндрів. Розрахункові дані зіставлені з дослідними вимірами.

Ключові слова: метод кінцевих елементів, епоксидний, відтвердження.

S. Savin

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

THE MATHEMATIC MODELS OF PROCESSES OF HOT- SETTING OF EPOXY RESINS

Summary

Solution of nonlinear non-stationary task of calculation is offered distributing of the temperature field is in the volume of cylinder standard by the finite element method on the example of reaction of epoxy resin ED-20 with polyethylenpolyamines. Calculation researches of dependence are executed temperatures from time in the extreme points of standards in system cylinder form. Calculation information is confronted with experimental measuring.

Keywords: the finite element method, epoxy, hardened.

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. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури,

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

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

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

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

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

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

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

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

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



а



б

Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

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

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

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 19 Випуск 4(52)

Українською, російською та англійською мовами

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

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.12.2014 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 5,6. Тираж 100 прим. Зам. № 1117.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua