

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

До 150-річчя університету

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

Том 20, випуск 1(53) 2015

Одеса
ОНУ
2015

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; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, доцент; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (*відповідальний секретар*)

Свідцтво 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 № 7 від 31.03.2015 р.

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

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НАНЕСЕНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ.....	6
О. Е. Марцинко СИНТЕЗ ТА БУДОВА БІС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТІВ(IV) МАГНІЮ, КАЛЬЦІЮ І БАРІЮ	36
С. В. Бельтюкова, О. В. Малинка, О. О. Лівенцова, Ю. С. Сітнікова ВИЗНАЧЕННЯ ЛАУРІЛГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ПО СЕНСИБІЛІЗОВАНИЙ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА ТЬ (III) В КОМПЛЕКСІ З ЦИПРОФЛОКСАЦИНОМ	42
Т. О. Денисенко, А. Б. Вишнікін, Л. П. Циганок СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РУТИНУ ТА АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ПРИ СПІЛЬНІЙ ПРИСУТНОСТІ З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛІБДОДИФОСФОРНОГО ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСУ	49
В. А. Бачеріков СТРАТЕГІЯ ТА ОТРИМАННЯ ДЕЯКИХ СИНТЕТИЧНИХ БЛОКІВ ДЛЯ СИНТЕЗУ РОЗГАЛУЖЕНИХ ОЛІГОСАХАРИДІВ	58
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Е. І. Блашук ФЛОТАЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ ОКСАЛАТІВ СКАНДІЮ І ЛАНТАНУ	68
Дати. Події. Факти СКРИЛЬОВ Л.Д. (5.01.1935-1.02.1999).....	77
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	80

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	6
Е. Э. Марцинко СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТОВ(IV) МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ	36
С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е. О. Ливенцова, Ю. С. Ситникова ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАУРИЛГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ТЬ (III) В КОМПЛЕКСЕ С ЦИПРОФЛОКСАЦИНОМ	42
Т. А. Денисенко, А. Б. Вишник, Л. П. Цыганок СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 18-МОЛИБДОДИФОСФОРНОГО ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСА	49
В. А. Бачериков СТРАТЕГИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛОКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ	58
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Е. И. Блащук ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОКСАЛАТОВ СКАНДИЯ И ЛАНТАНА	68
Даты. События. Факты СКРЫЛЕВ Л.Д. (5.01.1935-1.02.1999).....	77
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	80

CONTENT

T. L. Rakitskaya THE THEORY OF DEVELOPMENT OF SUPPORTED METAL-COMPLEX CATALYSTS	6
E. E. Martsinko SYNTHESIS AND STRUCTURE BIS(XYLARATO)GERMANATES OF MAGNESIUM, CALCIUM AND BARIUM	36
S. V. Beltyukova, E. V. Malinka, E. O. Liventsova, Y. S. Sitnikova DETERMINATION LAURYL GLUTAMIC ACID OF SENSITIZED LUMINESCENCE OF Tb (III) IN COMPLEX WITH CIPROFLOXACIN	42
T. A. Denisenko, A. B. Vishnikin, L. P. Tsiganok SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF RUTIN AND ASCORBIC ACID CO-PRESENT WITH 18-MOLYBDODIPHOSPHATE HETEROPOLY COMPLEX	49
V. A. Bacherikov STRATEGY AND PREPARATION OF SOME BUILDING BLOCKS FOR SYNTHESIS OF BRANCHED OLIGOSACCHARIDES	58
V. F. Sazonova, M. A. Kozhemiak, E. I. Blaschuk FLOTATION SEPARATION OF SCANDIUM AND LANTHANUM OXALATE	68
Dates. Events. Facts SKRILYOV L.D. (5.01.1935-1.02.1999)	77
INFORMATION FOR AUTHORS	80

УДК 54-386:544.473:546.24.401.262.3-31

Т. Л. Ракитская

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Обобщены результаты исследований в области разработки нанесенных на различные носители металлокомплексных катализаторов. Описаны механизмы каталитических редокс-реакций с участием таких токсичных газообразных веществ, как фосфин, монооксид углерода и озон. Особое внимание уделено физико-химическому обоснованию выбора подходящего носителя.

Ключевые слова: нанесенные металлокомплексные катализаторы, редокс-реакции, фосфин, монооксид углерода, озон

1. Введение

Представляющие наибольшую опасность для окружающей среды, в том числе и человека, токсичные газообразные соединения (HF , SiF_4 , SO_2 , H_2S , P_2O_5 , P_4 , NO_x , CO , PH_3 , O_3 и др.) резко различаются по своим физико-химическим свойствам [1, 2]. Поэтому, очистка газов может быть реализована только по многоступенчатой схеме, согласно которой на первой – осуществляется очистка от аэродисперсных частиц, на второй – хемосорбционное поглощение HF , SiF_4 , P_2O_5 , SO_2 и P_4 . Эта часть общей задачи была решена благодаря применению фильтрующих материалов для улавливания аэродисперсных частиц и ионообменных волокнистых материалов, осуществляющих хемосорбционное поглощение кислых газов [3]. Наиболее сложно обстоит дело с такими соединениями как CO , PH_3 и O_3 , поскольку для их превращения в нетоксичные или мало токсичные вещества требуются катализаторы окисления (CO , PH_3) и разложения (O_3). Исследования в этой области способствовали формированию научного направления в катализе – экологического катализа.

2. Особенности разработки катализаторов респираторного назначения

Вопрос улавливания и обезвреживания таких распространенных токсичных веществ, как CO , PH_3 и O_3 связан с разработкой катализаторов, перспективы применения которых зависят от содержания в их составе благородных металлов и обусловлены требованиями надежной, эффективной работы при температуре окружающей среды, атмосферном давлении, повышенном содержании в воздухе паров воды и низкой входной концентрации токсичных веществ (15-30 ПДК), что является выгодным не только с энергетической точки зрения, но и важным при использовании катализаторов в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), установках санитарной очистки воздуха, где низкая температура – необходимое условие эксплуатации подобных устройств.

Несмотря на многочисленные патенты и авторские свидетельства по катализаторам (жидкофазные металлокомплексные, оксидные и металлические) окисления

либо восстановления токсичных газообразных веществ, к началу наших работ в этой области (1976 г.) лишь некоторые из них были реализованы в СИЗОД. Это катализатор типа гоппкалит для снаряжения противогазов от монооксида углерода и окислительная масса на основе бихроматов калия и серебра для противогазов от фосфина [4, 5].

Ассортимент катализаторов для СИЗОД и, особенно, облегченных, на сегодняшний день также остается очень ограниченным [1, 2]. Это обусловлено, главным образом, специфическими требованиями к таким катализаторам, сформулированными с учетом нашего опыта в области разработки катализаторов респираторного назначения [1-3, 6, 7]:

- обеспечение стабильной очистки воздуха от токсичных газообразных веществ до ПДК и ниже *при постоянно изменяющихся* входных характеристиках воздушного потока (качественный и количественный состав; температура; влажность);
- высокая активность катализатора при оптимальном времени контакта с очищаемым газом (в облегченном респираторе – не более 0,04 с, в установках – не более 2 с) и высокой относительной влажности ГВС;
- простая, дешевая и экологически безопасная технология приготовления катализатора;
- технологичность катализатора при конструировании средств защиты органов дыхания, т.е. его хорошая приспособляемость к разным геометрическим формам;
- небольшая масса и низкое аэродинамическое сопротивление;
- соответствие санитарно-химическим и токсикологическим нормам, предъявляемых к СИЗОД.

Обозначенный круг требований к катализаторам, применяемым в системах жизнеобеспечения (противогазы, респираторы, автономные дыхательные аппараты и др.), ставит перед исследователями, технологами, конструкторами и другими участниками сложного процесса создания нового продукта ряд задач: разработка высокоэффективных низкотемпературных катализаторов; конструирование легкозаменяемых каталитических устройств (сменные фильтры, картриджи, коробки и т.д.); осуществление комплексных технических мер для реализации того или иного решения.

С точки зрения сформулированных требований, совершенно очевидно, что катализаторы жидкофазного окисления фосфина, монооксида углерода [8, 9] и разложения озона [10, 11] не могли использоваться в СИЗОД, а многие известные металлические, оксидные и оксидно-металлические катализаторы тоже не отвечали перечисленным выше требованиям, поскольку для повышения активности указанных катализаторов в присутствии паров воды в их состав вводят благородные металлы (серебро, платину, палладий) и оксид серебра (Ag_2O) в количестве от 1 до 10 масс. %, а для поглощения контактных ядов – хемосорбенты. При этом ограничиваются возможности варьирования активности, усложняется не только состав катализатора, но и технология его получения [12, 13].

В 70-х годах внимание исследователей было обращено на изучение состояния металлокомплексов на поверхности различных носителей и были впервые предложены нанесенные (закрепленные) металлокомплексные катализаторы (НМКК или ЗМКК), предназначенные для осуществления реакций полимеризации, гидрирования, гидроксилирования, изомеризации и др. [14, 15].

Несмотря на очень низкую активность НММК (комплексы Pd(II) и Cu(II) на разных носителях – Al_2O_3 , SiO_2 , молекулярных ситах и др.) в реакциях окисления монооксида углерода, нами, как перспективные для использования в СИЗОД, были определены именно нанесенные металлокомплексные катализаторы (табл. 1), теоретическое обоснование возможности направленного регулирования активности которых основывается на представлениях о внутрисферных механизмах окислительно-восстановительных реакций в растворе с участием металлокомплексов и газообразных молекул монооксида углерода, фосфина и озона [8, 9].

Таблица 1
Нанесенные металлокомплексные катализаторы для очистки воздуха от PH_3 , CO и O_3

Реакции	Состав катализаторов	Литература
$\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$ (1)	$\text{MeL}_j^{n-j}/\text{носитель}$, где $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$; носитель – SiO_2 , трепел ТЗК-М, АУ $[\text{Me}_I\text{-Cl-Me}_{II}]/\text{носитель}$, где $\text{Me}_I = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Me}_{II} = \text{Pd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$; носитель – SiO_2 , ТЗК-М, УВМ	[2, 4, 16-28]
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ (2)	$\text{PdX}_j^{2-j}\text{-CuX}_i^{2-i}/\text{носитель}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$; носитель – SiO_2 , Al_2O_3 , ТЗК-М, природные сорбенты (цеолиты, слоистые силикаты, дисперсные кремнеземы)	[1, 5, 27, 29-48]
$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ (3)	$\text{MeL}_j^{n-j}/\text{носитель}$, где $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{N}^-, \text{N}_2\text{S-}, \text{N}_2\text{O-органические лиганды}$; носитель – SiO_2 , АУ, Al_2O_3 , природные сорбенты (цеолиты, слоистые силикаты, дисперсные кремнеземы)	[11-13, 27, 49-82]

В последующих разделах на примере реакций (1)–(3) (табл. 1) изложены теоретические аспекты разработки НММК, которые сочетают в себе лучшие свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов и, как показано нами, имеют существенные преимущества из-за возможности: 1) варьирования активности катализатора за счет изменения природы носителя и поверхностных лигандов, природы центрального атома и числа лигандов в координационной сфере; 2) формирования не только моноядерных, но и гетероядерных металлокомплексных соединений; 3) уменьшения содержания, а в некоторых случаях, например в катализаторах окисления фосфина и разложения озона, исключения из состава благородного металла Pd(II); 4) упрощения технологии производства катализаторов.

В качестве носителей металлокомплексных катализаторов наибольшее применение нашли SiO_2 , Al_2O_3 , цеолиты, слоистые силикаты и кремнеземы природного происхождения; углеродные материалы (АУ – активированный уголь; УВМ – углеродные волокнистые материалы). При определении роли носителей в формировании поверхностных комплексов учитывали их структурно-адсорбционные и физико-химические свойства.

3. Физико-химическая модель влияния носителя на состав поверхностных металлокомплексных соединений

Известно, что каталитическая активность металлокомплексных соединений в жидкофазных реакциях окисления CO, PH_3 и разложения озона зависит от природы центрального атома и его лигандного окружения, которое можно регулировать изменением активностей лигандов, ионов водорода и воды.

Первые исследования НМКК показали, что носитель не является инертной подложкой, а существенно влияет на каталитическую активность металлокомплексных соединений.

В случае оксидных носителей, инертных по отношению к молекулам PH_3 , CO и O_3 , структурно-адсорбционные характеристики не являются определяющими (активность металлокомплексных катализаторов практически не зависит от величины удельной поверхности носителя). Так, в работах [2, 17, 29] показано, что более активные металлокомплексные катализаторы могут быть получены при использовании носителей с меньшей удельной поверхностью. Кажущееся противоречие – отсутствие корреляции с классическими представлениями гетерогенного катализа объяснимо, если исходить из того, что состав поверхностных комплексов, а следовательно, и активность нанесенных металлокомплексных катализаторов зависят от физико-химических свойств носителей, среди которых определяющими являются кислотные (ионообменные) свойства его функциональных групп и способность понижать термодинамическую активность адсорбированной воды. В зависимости от природы адсорбционных центров на поверхности Al_2O_3 и SiO_2 , $(\text{TO}^-; \text{TOH}, \text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x)$, где $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$) формируются гомоядерные комплексные соединения следующих структур: TO-M (I), TO-ML_j (II), TOH-M (III), TOH-ML_j (IV), $\text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{M}$ (V), $\text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{ML}_j$ (VI) (M – металл, L – лиганд; заряды комплексов и лигандов опущены).

Оксидные носители, обладающие сильными ионообменными свойствами, образуют с ионами переходных металлов прочную связь $\text{M} \leftarrow \text{O}$, разрушение которой возможно под воздействием протонной кислоты. В случае носителей со слабыми ионообменными свойствами связь $\text{M} \leftarrow \text{O}$ разрушается при воздействии воды. Носители, высушенные при температуре $< 200^\circ\text{C}$, когда удаляется физически адсорбированная вода [1, 2], не могут обменивать протоны, и связь металлокомплекса с поверхностью осуществляется через OH -группу. При этом реализуются структуры (III) и (IV). Связь в таких поверхностных комплексах ослаблена протоном OH -группы и разрушается даже при адсорбции паров воды. Последнее приводит к образованию с помощью водородных связей поверхностных соединений (V) и (VI).

Особенностью структур (V) и (VI) является то, что связь металлокомплекса с функциональной группой носителя осуществляется через молекулу воды. Несмотря на слабое взаимодействие между функциональной группой носителя и центральным атомом, носитель существенно влияет на состав и активность металлокомплексов типа (VI). Это достаточно убедительно было показано нами на примере реакций окисления кислородом монооксида углерода [1, 5, 33-35, 45, 46], фосфина [2, 16, 19, 21], а также разложения озона [69, 82] в присутствии металлокомплексных катализаторов.

В случае углеродных носителей (АУ, УВМ) оба фактора (структура и химические свойства поверхности) существенно влияют на активность НМКК. На углеродных материалах формируются не только комплексы определенного состава

ва, но и происходит активация молекул PH_3 [18, 20, 25, 26, 83] и O_3 [51-53, 55, 61, 64, 84], доступ которых к активным центрам носителя определяется размером пор и величиной удельной поверхности.

Нами впервые разработана теоретическая модель, с помощью которой можно прогнозировать влияние природы носителя со слабыми ионообменными свойствами на состав и каталитическую активность нанесенных металлокомплексов в реакциях обезвреживания токсичных CO , PH_3 и O_3 [1, 2]. При этом необходимо было решить вопросы выбора универсального термодинамического параметра, достаточно легко определяемого и учитывающего совокупность структурных и физико-химических свойств носителей, а также идентификации состава поверхностных металлокомплексов и вклада их в суммарную активность сложных каталитических композиций.

Выбор количественного показателя, учитывающего совокупность структурно-адсорбционных и физико-химических свойств носителя, основывается на представлениях о том, что пористый носитель с нанесенными металлокомплексными соединениями и растворителем (вода) можно рассматривать как концентрированный раствор, в котором носитель, подобно протонной кислоте в растворе, изменяет термодинамическую активность нанесенных компонентов [1, 2]. Для такой гетерогенной системы наиболее простым и легко определяемым количественным термодинамическим показателем является активность воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$, которую находят с помощью изотерм сорбции водяных паров.

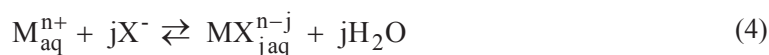
Как следует из данных, приведенных в табл. 2, оксидные носители при одной и той же величине сорбции ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) понижают активность воды в последовательности: SiO_2 (МСМ) > Al_2O_3 (III) > Al_2O_3 (V) > SiO_2 (МСКГ) > Al_2O_3 д/х > ТЗК-М.

Таблица 2

Характеристики оксидных носителей при 25 °С

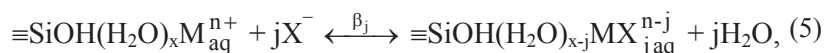
Носитель	$a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$ при $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$ г/г	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
SiO_2 (МСМ)	0,08	$4 \cdot 10^{-3}$	490,0
SiO_2 (МСКГ)	0,61	$1 \cdot 10^{-3}$	67,0
Al_2O_3 (д/х)	0,65	$1 \cdot 10^{-7}$	120,0
Al_2O_3 (V) (% F = 0, $H_o = 2,28$)	0,5	$6 \cdot 10^{-6}$	148,0
Al_2O_3 (III) (0,3 % F, $H_o = 1,8$)	0,49	$6,3 \cdot 10^{-7}$	250,0
ТЗК-М	0,77	$8 \cdot 10^{-5}$	12,0

Для силикагеля (МСМ), который более, чем другие носители, понижает активность воды, характерны наибольшая активность ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$). Известно свойство протонных кислот в растворе понижать активность воды. При этом, как показано [9], равновесие комплексобразования смещается в сторону формирования насыщенных лигандами комплексов:



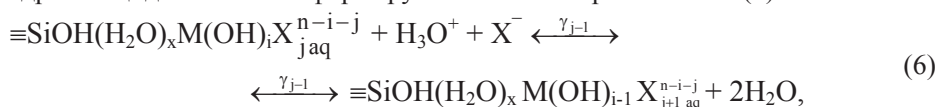
Судя по приведенным в табл. 2 данным, при прочих равных условиях силикагель (МСМ) более других носителей смещает равновесие (4) вправо, т.е. воздействие носителя и протонной кислоты на положение равновесия (4) аналогично.

В рамках предложенной модели в случае SiO_2 поверхностные комплексы образуются согласно равновесию (5):



где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; β_j – константа устойчивости поверхностного комплекса.

Гидроксоацидокомплексы формируются согласно равновесию (6)



где γ – константа протонирования поверхностного комплекса.

Для характеристики равновесия (5) используется величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, а для равновесия (6) – величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$. Подобно процессам комплексообразования в растворе, чем меньше значения указанных соотношений, тем более насыщенные по лиганду X металлокомплексы образуются (равновесия смещаются вправо).

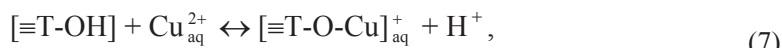
Достаточно трудной задачей является нахождение последовательных констант равновесных стадий (5) и (6), с помощью которых можно характеризовать состав поверхностных комплексов. Нами разработан кинетический метод, хорошо зарекомендовавший себя при исследовании реакций комплексообразования в растворе, с помощью которого можно определить константы устойчивости комплексов, формирующихся по реакциям (5) и (6), а также кинетические константы, характеризующие реакционную (каталитическую) активность комплексов определенного состава. С учетом аналогии процессов комплексообразования, протекающих в растворе и на поверхности оксидного носителя по реакции (5), оправдано использование известных термодинамических констант устойчивости растворенных комплексов для установления состава нанесенных координационных соединений типа VI. Поскольку сведения о константах устойчивости растворенных и нанесенных комплексов противоречивы и не всегда имеет место полный набор констант, при идентификации состава комплексов на SiO_2 сравнивали не только значения констант устойчивости, но и учитывали область варьирования концентрации (активности) X-лигандов и активности воды, т.е. принимали во внимание соотношение $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, определяющее, согласно диаграмме распределения, область нахождения той или иной комплексной формы. В каждом конкретном случае задача состоит в правильном выборе последовательных констант устойчивости растворенных комплексов для расчета и построения диаграммы распределения комплексных форм. Во многих случаях воспользоваться известными диаграммами распределения металлокомплексов не представляется возможным, так как при расчете последовательных констант устойчивости либо не учитывалось влияние физико-химических свойств концентрированных растворов на процессы комплексообразования, а именно, значительное понижение активности воды при высоких концентрациях HClO_4 и HCl [2], либо использовались малообоснованные допущения о коэффициентах активности реагирующих веществ. В этом случае по методикам [2, 9] производилась обработка литературных данных и рассчитывались

диаграммы распределения металлокомплексов. Адекватность предложенной модели, учитывающей влияние структурно-адсорбционных и физико-химических свойств оксидных носителей на механизм формирования и состав поверхностных комплексов типа VI, подтверждена нами при проведении сравнительного анализа состава и реакционной способности растворенных и нанесенных на оксидные носители комплексных соединений в реакции (1)-(3) [11, 16, 30, 82, 85, 86].

Применение в качестве носителей металлокомплексных соединений природных сорбентов – цеолиты, слоистые алюмосиликаты и дисперсные кремнеземы показало, что из-за переменного состава природных сорбентов и множества других факторов прогнозирование их влияния на активность НМКК является довольно сложной задачей.

По нашему мнению [39-48, 82, 87-93], помимо компонентного состава катализатора, к наиболее важным факторам относятся: цеолитовая структура (топология цеолитового каркаса; геометрические размеры входных окон, каналов); фазовый состав и соотношение фаз; соотношение $n\text{Si}/n\text{Al}$; условия сорбции ионов переходных металлов; форма их нахождения; топографические места локализации M^{n+} и возможность их координации с другими лигандами; кислотные свойства цеолитов, возможность доступа других реагентов, например, газообразных молекул, к местам локализации иона M^{n+} ; наличие других катионов и анионов, влияющих не только на локализацию ионов M^{n+} и их координационное окружение, но и на подвижность ионов вообще и ионов водорода, в особенности.

При этом в случае формирования биметалльных комплексных соединений существенную роль играет способность природных сорбентов избирательно адсорбировать ионы металлов [40, 47, 87]. Так, например, из смешанных растворов, содержащих K_2PdCl_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, медь(II) адсорбируется избирательно кислотномодифицированными образцами базальтового туфа (Н-БТ), клиноптилолита (Н-CLI), морденита (Н-MOR) и дисперсным кремнеземом трепелом. Это приводит к тому, что медь(II) по ионообменным реакциям (7) и (8) прочно закрепляется на активных центрах указанных носителей



а палладий(II) связывается в комплексы с медью(II) по следующим реакциям



Комплексный фрагмент PdL_j слабо связан с поверхностной медью(II) через молекулу воды, поэтому изменение состава лигандного окружения палладия(II) осуществляется так, как для носителей со слабыми ионообменными свойствами.

Таким образом, разработанные нами методологические подходы, объясняющие роль носителя в формировании поверхностных комплексов, носят общий характер, однако, с учетом особенностей носителей, механизмы реакций поверхностного комплексообразования следует конкретизировать.

4. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода

Несмотря на кажущееся многообразие катализаторов окисления монооксида углерода кислородом, они разрабатывались, главным образом, для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и только оксидные типа го-палита и нанесенные металлические (в основном Pt и Pd) катализаторы используются в противогазах и системах жизнеобеспечения, например, в подводных лодках [1]. Исследование У.Г. Ллойда [94] свидетельствовало о том, что импрегнирование некоторых носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , АУ, молекулярные сита) растворами солей Pd(II) и Cu(II) не привело к повышению активности и стабильности катализатора. Например, в случае носителя SiO_2 время контакта, необходимое для обеспечения 100 % степени очистки воздуха от CO, составляло 200 с. При этом катализатор в ходе реакции быстро дезактивировался в результате перехода Pd(II) в Pd^0 . В основу разработки НМКК окисления монооксида углерода кислородом были положены опыт в области исследования кинетики окисления CO в присутствии растворенных комплексов Pd(II) и Cu(II) – наиболее перспективной системы [95], а также теоретические представления о механизме редокс-реакций с участием металлокомплексов [8, 9].

Для оптимизации состава катализатора необходимо было изучить влияние на кинетику реакции (2) различных факторов: природы лигандов и изменения состава комплексов палладия(II) в зависимости от концентрации лигандов и физико-химических свойств оксидного носителя; соотношения Pd(II) : Cu(II) и функции ионов металлов в бифункциональном катализаторе Pd(II)-Cu(II); термодинамического соотношения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$ или $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$, отражающего влияние природы носителя со слабыми ионообменными свойствами на состав поверхностных комплексов.

Наши первые исследования показали, что в реакции (2) наибольшую активность проявляют смешанные хлоробромидные комплексы Pd(II) и Cu(II), нанесенные на пористый носитель трепел (ТЗК-М) диатомитового происхождения; природа носителя существенно влияет на активность и стабильность катализатора.

Данные по влиянию природы оксидного носителя, инертного по отношению к молекуле CO, на активность НМКК при одинаковом содержании Pd(II), Cu(II), KBr и воды в образцах представлены в табл. 3.

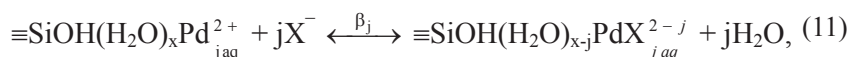
Таблица 3
Влияние природы оксидного носителя системы $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ на скорость реакции окисления CO кислородом

Носитель	$W_{\text{ст}} \times 10^2$, моль/л×мин	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, г/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$
SiO_2 (MCM)	0,2	0,025	490	4×10^{-3}	0,04	0,82
ТЗК-М	1,0	0,025	12	2×10^{-5}	0,64	4,30
Al_2O_3 (л/х)	3,0	0,025	120	1×10^{-7}	0,42	6,41
Al_2O_3 (V)*	3,5	0,025	148	6×10^{-6}	0,17	4,20
Al_2O_3 (III)**	4,5	0,025	150	$6,3 \times 10^{-7}$	0,26	5,41

* F = 0 %, $H_0 = 2,28$; ** F = 0,3 %, $H_0 = 1,8$

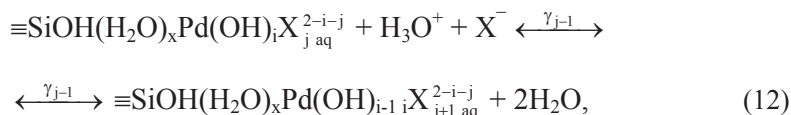
Как видно, скорость каталитической реакции окисления СО изменялась в пределах одного порядка и была наибольшей в случае применения в качестве носителя Al_2O_3 разных марок. Однако при этом катализаторы на Al_2O_3 работали нестабильно. Скорость реакции быстро падала со временем, поскольку процессы восстановления Pd(II) протекали быстрее, чем реакция реокисления, в результате чего накапливался Pd⁰ и катализатор терял активность. Катализаторы на носителях SiO_2 и ТЗК-М, напротив, демонстрировали стабильную, но невысокую активность.

Нами впервые разработаны теоретические основы регулирования каталитической активности нанесенных на оксидные носители комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления СО кислородом. Так как Pd(II) и Cu(II) адсорбируются на одних и тех же центрах носителя, то он должен влиять на состав поверхностных комплексов и Pd(II), и Cu(II). Однако, поскольку в биядерных Pd(II)-Cu(II)-катализаторах Pd(II) отвечает за координацию и активацию молекул СО, а термодинамическая устойчивость ацидокомплексов Pd(II) значительно выше, чем ацидокомплексов Cu(II), то нами сделано допущение, что в условиях эксперимента носитель в основном влияет на состав поверхностных комплексов Pd(II). В рамках предложенной модели в случае SiO_2 (МСМ) поверхностные ацидокомплексы Pd(II) образуются согласно равновесию (11):



где X – лиганд (Cl^- , Br^-); β_j – константа устойчивости поверхностного комплекса.

Для гидроксоацидокомплексов Pd(II), в основном формирующихся на ТЗК-М, реализуется равновесие (12)



где γ – константа протонирования поверхностного комплекса.

Для характеристики равновесия (11) использовали величину $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, а для равновесия (12) – величину $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$. Подобно процессам комплексообразования в растворе, чем меньше значение указанных соотношений, тем более насыщенные по лиганду X комплексы Pd(II) образуются (равновесия смещаются вправо).

Такой подход объясняет наблюдающуюся аналогию свойств нанесенных и растворенных комплексов Pd(II) в реакции окисления СО кислородом, а также оправдывает использование известных термодинамических констант устойчивости и диаграмм распределения растворенных комплексов для установления состава нанесенных координационных соединений [1].

В табл. 4 представлена только часть результатов анализа процессов комплексообразования на носителях ТЗК-М и SiO_2 (МСМ) (равновесия (13)–(15)), расчета констант равновесия (γ_3 , γ_4) и кинетических констант (K_2 , K_4), характеризующих активность комплексов установленного состава. Видно, что в зависимости от природы носителя формируются разные по составу комплексы Pd(II), при этом комплекс $\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Br}_2^{2-}$ /ТЗК-М в два раза активнее комплекса PdClBr_3^{2-} / SiO_2 (МСМ).

Представленные данные свидетельствуют о широких возможностях варьирования каталитической активности нанесенных металлокомплексных катализаторов в реакции окисления СО кислородом за счет изменения природы носителя, соотношения термодинамических активностей воды, лигандов, ионов водорода ($a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Br}^-}$), а также соотношения $C_{\text{Pd(II)}}/C_{\text{Cu(II)}}$.

По совокупности проведенных исследований получен ряд активных и стабильных НМКК.

Таблица 4
Сравнительная характеристика нанесенных на ТЗК-М и SiO_2 (МСМ) смешанных комплексов Pd(II) в реакции окисления СО

Носитель	Равновесие	$\lg \gamma_j$	Состав активного комплекса; $K_j \times 10^2, \text{e}^{-1}$
ТЗК-М	$\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Br}_{2\text{aq}}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_3} \text{Pd}(\text{OH})\text{Br}_{3\text{aq}}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (13)$ $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Br}^-} \text{ от } 5,0 \text{ до } 4,0$	$\lg \gamma_3 = 5,04$	$\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Br}_2^{2-}$ $K_2 = 1,96$
SiO_2 (МСМ)	$\text{Pd}(\text{OH})\text{ClBr}_{2\text{aq}}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_4} \text{PdClBr}_{3\text{aq}}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (14)$ $\text{PdClBr}_{3\text{aq}}^{2-} + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\delta_4} \text{PdBr}_{4\text{aq}}^{2-} + \text{Cl}^- \quad (15)$ $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Br}^-} \text{ от } 2,9 \text{ до } 3,3$	$\lg \gamma_4 = 3,00$	PdClBr_3^{2-} $K_4 = 0,98$

Среди них смешанные гидроксохлоробромидные комплексы Pd(II) совместно с хлоридными комплексами меди(II) на ТЗК-М использовали в системе очистки воздуха, подаваемого в кабину крановщика алюминиевого производства [1,5,27].

5. Катализаторы низкотемпературного окисления фосфина

Фосфин относится к чрезвычайно опасным газообразным веществам, его предельно допустимая концентрация для рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³. Обезвреживание фосфина, исходя из его физико-химических свойств, можно осуществлять каталитическим окислением до фосфорной кислоты либо адсорбцией, в основном, цеолитами и активированными углеродными материалами [2]. Наиболее эффективным при нормальных условиях является окисление фосфина кислородом воздуха с применением металлокомплексных катализаторов, как растворенных, так и нанесенных на различные носители – оксидные и углеродные материалы. Впервые установлено существенное влияние носителей на активность металлокомплексных катализаторов, отражающееся не только на механизме формирования различных по составу поверхностных комплексов, но и на способности,

в случае углеродных носителей, дополнительно активировать молекулу фосфина. Последнее обусловило тот факт, что неактивные в растворе хлоридные комплексы железа(III), нитратные и перхлоратные комплексы меди(II) энергично окисляли фосфин при нанесении указанных комплексов на активированный уголь [20, 83], а катализаторы типа MCl_2 - $CuCl_2$ /УВМ ($M = Hg, Pd$) обеспечивали очистку воздуха от фосфина до ПДК [2, 18, 25, 96].

Одним из несомненных достоинств НМКК окисления фосфина по сравнению с жидкофазными катализаторами является отсутствие либо очень низкое содержание минеральных кислот в их составе. Это обуславливает безопасные условия приготовления и эксплуатации катализаторов.

Разработке оптимального состава катализатора, как правило, предшествуют исследования кинетики и механизма реакции, установление состава комплексов, ответственных за катализ. На примере реакции окисления фосфина нами впервые показано подобие механизмов действия гомогенных и гетерогенных катализаторов (НМКК) и отработана теоретическая модель, с помощью которой можно прогнозировать влияние природы носителя на состав и каталитическую активность НМКК. Вопросы, которые при этом необходимо решать, сводятся к следующим:

1. Выбор термодинамического критерия, учитывающего структурно-адсорбционные и физико-химические свойства носителя.
2. Исследование кинетики реакции и получение данных, на основании которых можно рассчитать последовательные константы устойчивости и диаграммы распределения нанесенных на разные носители комплексов.
3. Определение влияния носителя и термодинамической активности нанесенных компонентов на механизм формирования поверхностных ацидокомплексов.
4. Идентификация состава нанесенных комплексов путем сопоставления констант устойчивости и диаграмм распределения, полученных из собственных данных и независимым путем другими методами.
5. Расчет парциальных кинетических констант, характеризующих активность в реакции комплексов определенного состава.

Продemonстрируем применение этой модели на примере реакции (1) в присутствии катализаторов $Cu(II)$ - $Pd(II)$ /носитель (носитель – SiO_2 (MCM), трепел ТЗК-М)

В опытах по исследованию кинетики реакции (1) изучены сложные системы $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O ТЗК-М (А) и $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O / SiO_2 (MCM) (В). В табл. 5 представлены данные по влиянию термодинамических параметров (a_{H_2O} , a_{Cl^-}) на редокс-потенциал (φ) систем (А) и (В) и начальную скорость (W_n) реакции.

Видно, что практически в одной и той же области концентраций с увеличением C_{Cl^-} в системах (А) и (В) W_n и $k_{эф}$ изменяются по разному. Для системы (А) (носитель ТЗК-М) начальная скорость и эффективная константа скорости реакции возрастают, а для системы В (носитель SiO_2 (MCM)) проходят через максимум.

Из анализа термодинамических параметров нанесенных компонентов систем (А) и (В) можно сделать такие выводы:

- 1) с увеличением C_{Cl^-} активность воды в обеих системах уменьшается, однако силикагель (MCM) сильнее понижает a_{H_2O} , чем трепел;
- 2) начальный редокс-потенциал (φ_n) в обеих системах изменяется идентично, а высокое значение φ_n свидетельствует о том, что в процессе приготовления нанесенных металлокомплексов степень окисления центрального атома не

изменяется и соответствует паре Cu(II)/Cu(I) в присутствии хлорид-ионов; с увеличением C_{Cl^-} значение φ_n возрастает, что аналогично поведению такой редокс-системы в водном растворе.

Таблица 5

Термодинамические параметры (a_{H_2O} , a_{Cl^-} , φ_n) нанесенных компонентов и кинетические характеристики (W_n , $k_{\text{ф}}$) реакции окисления фосфина кислородом при разных

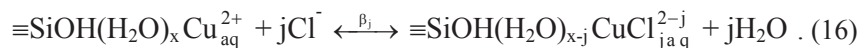
C_{Cl^-} в системах (А) и (В)

$P_{PH_3} = 120 \text{ мг/м}^3$; $P_{O_2} = 20 \text{ об. \%}$; $m_{H_2O} = 0,1 \text{ г/г}$

C_{Cl^-} , моль/л	a_{Cl^-}	a_{H_2O}	φ_n , В	$W_n \times 10^4$, моль/л × мин	$k_{\text{ф}}$, л/моль × мин
Система А: $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O /ТЗК-М $C_{Cu^{2+}} = 0,35$; $C_{Pd^{2+}} = 5,7 \times 10^{-4}$ моль/л.					
0,7	0,6	0,85	0,450	3,7	1,9
1,1	0,9	0,8	0,575	4,0	2,0
1,5	1,2	0,76	0,587	4,4	2,2
1,7	1,4	0,74	0,605	6,0	3,0
1,9	1,5	0,72	0,610	9,8	4,9
2,3	1,8	0,68	0,618	11,0	5,5
2,7	2,1	0,65	0,625	13,5	6,8
3,9	3,1	0,62	0,635	16,0	8,0
Система В: $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O /SiO ₂ МСМ $C_{Cu^{2+}} = 0,21$; $C_{Pd^{2+}} = 7,2 \times 10^{-4}$ моль/л;					
0,9	0,72	0,20	0,580	18,0	12,0
1,4	1,1	0,11	0,590	22,0	14,6
2,0	1,6	0,09	0,595	30,0	20,0
2,6	2,1	0,07	0,610	34,0	22,6
3,2	2,6	0,06	0,635	29,0	19,3
3,7	3,0	0,05	0,650	24,0	16,0
4,9	3,9	0,03	0,660	15,0	10,0

В бифункциональной Cu(II)-Pd(II)-системе хлорид-ионы оказывают влияние как на состав координационной сферы меди(II) так и палладия(II). Однако исследования кинетики реакции (1) в присутствии монофункциональных систем $CuCl_2$ - KCl /SiO₂ (ТЗК-М) [19, 21] и $PdCl_2$ - KCl /SiO₂ (ТЗК-М) [22] показали, что характер зависимостей совпадает только в случае хлоридных комплексов меди(II). В этой связи в бифункциональной системе мы рассматриваем влияние природы носителя преимущественно на состав хлоридных комплексов меди(II).

Так как силикагель (МСМ) и трепел ТЗК-М относятся к носителям, обладающим слабыми ионообменными свойствами, то хлоридные комплексы меди(II) (поверхностный комплекс типа VI) формируются следующим образом:



На положение равновесия (16) существенно влияют активности хлорид-ионов и воды. Для характеристики равновесия используем величину $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$. Подобно процессам комплексообразования в растворе, чем меньше значение соотношения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, тем более насыщенные по хлорид-иону комплексы меди(II) образуются (равновесие смещается вправо). Такой подход объясняет наблюдающуюся аналогичность свойств нанесенных и растворенных комплексов меди(II) в реакции окисления фосфина кислородом, а также оправдывает использование известных термодинамических констант устойчивости растворенных комплексов для установления состава нанесенных координационных соединений. Для сопоставления полученных кинетических данных строили зависимости в координатах $\lg k_{\text{эф}} - \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, где $k_{\text{эф}} = W_{\text{н}}/C_{\text{Cu(II)}} \times C_{\text{Pd(II)}}$ (рис. 1).

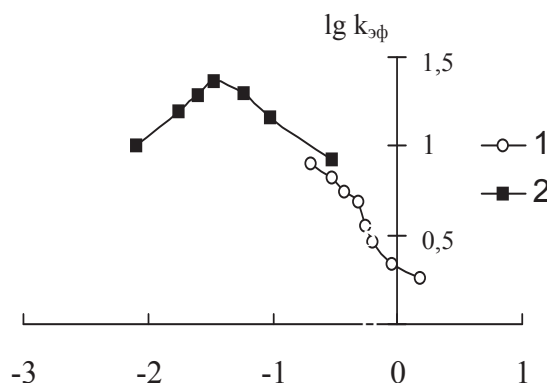


Рис. 1 Логарифмическая зависимость $k_{\text{эф}}$ окисления фосфина кислородом в присутствии хлоридных комплексов Cu(II)-Pd(II), нанесенных на ТЗК-М (1) и SiO₂ (2), от отношения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ (T=298 K, $C_{\text{PH}_3} = 120 \text{ мг/м}^3$)

Видно, что с уменьшением $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ кривая 1 для носителя ТЗК-М дополняет кривую (2) для носителя SiO₂ (МСМ). Так как величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ характеризует область нахождения разных по составу хлоридных комплексов меди(II), можно заключить, что на исследуемых носителях формируются разные по составу, а следовательно, по активности хлоридные комплексы меди(II). Данные рис. 1 использовали для расчета последовательных констант устойчивости (α_j) нанесенных хлоридных комплексов меди(II), по которым с привлечением литературных данных о термодинамических константах устойчивости и диаграмме распределения растворенных комплексов $\text{CuCl}_{\text{jaq}}^{2-j}$ [2] осуществляли идентификацию состава ответственных за катализ нанесенных на ТЗК-М и SiO₂ (МСМ) хлоридных комплексов меди(II) (табл. 6).

Значения констант устойчивости нанесенных хлоридных комплексов меди(II) согласуются между собой и найденными из независимых данных для растворенных и нанесенных на SiO₂ и ТЗК-М. Образование комплексов меди(II) с числом хлорид-ионов больше четырех подтверждается методами оптической спектроскопии – в системе $\text{CuCl}_2\text{-LiCl-SiO}_2$ (Al_2O_3) обнаружены комплексы состава CuCl_6^{4-} [21].

Таблица 6

Термодинамические (α_j) и парциальные кинетические константы (K_j)
хлоридных комплексов меди(II)

Носитель	Состав комплексов	Константы устойчивости		Кинетические константы, $K_j \times 10^{-4}$, л ² /(моль ² ×с)
		Расчет	Лит. источник	
ТЗК-М	CuCl_2	$\alpha_2 = 3,1$	$\alpha_2 = 1,95$	$K_2 = 0,33$ $K_3 = 1,6$
	CuCl_3^-	$\alpha_3 = 0,1$	$\alpha_3 = 0,72$	
SiO_2 (МСМ)	CuCl_2	$\alpha_2 = 6,8$	$\alpha_2 = 4,1$	$K_3 = 1,43$ $K_4 = 3,1$
	CuCl_3^-	$\alpha_3 = 0,2$	$\alpha_3 = 0,2$	
	CuCl_4^{2-}	$\alpha_4 = 2,4 \times 10^{-2}$	$\alpha_4 = 0,5 \times 10^{-2}$	
	CuCl_5^{3-}	$\alpha_5 = 1,2 \times 10^{-3}$	$\alpha_5 = 1,0 \times 10^{-3}$	

В соответствии со значениями парциальных кинетических констант (K_j) каталитическая активность комплексов возрастает в ряду: $\text{CuCl}_2 < \text{CuCl}_3^- < \text{CuCl}_4^{2-} < \text{CuCl}_5^{3-}$.

Аналогичные результаты получены при исследовании кинетики реакции (1) в присутствии катализатора $\text{Cu(II)-Hg(II)/SiO}_2$ (или ТЗК-М). Полученные данные можно использовать как модельные для прогнозирования каталитической активности хлоридных комплексов меди(II) и палладия(II) в реакции окисления фосфина кислородом, нанесенных на любые оксидные носители, для которых ионообменные свойства выражены слабо. Для этого необходимо определить значения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ и воспользоваться диаграммой распределения хлоридных комплексов меди(II), рассчитанной исходя из приведенных в табл. 6 термодинамических констант устойчивости.

Показано [2, 27], что наибольшую эффективность и стабильность в реакциях низкотемпературного окисления микроконцентраций фосфина кислородом проявляют бифункциональные катализаторы – хлоридные комплексы меди(II)-палладия(II) и меди(II)-ртути(II), нанесенные на углеродные волокнистые материалы, важным достоинством которых является также способность к улавливанию паров фосфора, оксида фосфора(V) и фтористого водорода, содержащихся в отходящих газах фосфорного производства.

Вопросы оптимизации состава катализатора – выбор УВМ, природа и соотношение компонентов катализатора являются чрезвычайно важными для получения катализаторов с максимальным временем защитного действия от фосфина, концентрация которого в воздухе не превышает 15 ПДК (1,5 мг/м³).

Технологические аспекты получения таких катализаторов с хорошо воспроизводимыми свойствами освещены в работе [26]. Активность катализаторов оценивали по времени защитного действия ($\tau_{\text{ПДК}}$) – времени, в течение которого обеспечивается очистка воздуха от фосфина до ПДК. Детально изучено вли-

яние физико-химических и структурно-адсорбционных свойств УВМ, природы и соотношения наносимых компонентов на $\tau_{\text{ПДК}}$. Так катализатор состава $\text{CuCl}_2/\text{УВМ}$ только в течение 20 часов обеспечивал очистку воздуха от фосфина до ПДК. Для повышения его активности и стабильности в состав дополнительно вводят сокатализаторы Me(II)-Pd(II) , Hg(II) или иодид-ион. В табл. 7 представлены результаты испытания катализатора состава $\text{CuCl}_2\text{-HgCl}_2$, нанесенного на УВМ, отличающихся параметрами пористой структуры и содержанием основных групп поверхности.

Таблица 7

Влияние структурно-адсорбционных и физико-химических характеристик УВМ, полученных на основе одного исходного материала, на время защитного действия катализатора $\text{CuCl}_2\text{-HgCl}_2/\text{УВМ}$

$C_{\text{CuCl}_2} = 16,0$, $C_{\text{HgCl}_2} = 0,4$ г/м², $C_{\text{PH}_3} = 1,5$ мг/м³, $U = 4,4$ см/с, $\varphi_{\text{ГВС}} = 60$ %; $t = 25$ °С

Образец УВМ	Параметры пористой структуры, см ³ /г			$A_{\text{осп}}$ (ммоль/г)	$\tau_{\text{ПДК}}$ ч
	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	V_{Σ}		
УВМ-1	0,192	0,06	0,564	0,40	5,0
УВМ-2	0,278	0,10	0,708	0,35	8,0
УВМ-3	0,288	0,15	0,768	0,45	40,0
УВМ-4	0,297	0,15	0,787	0,40	76,0
УВМ-5	0,352	0,18	0,872	0,50	90,0

По мере активирования УВМ развивается микро- и мезопористость, а также растет суммарный объем пор при практически постоянном объеме макропор; изменение содержания основных поверхностных групп не носит регулярный характер, а содержание кислотных групп составляет всего лишь 0,05-0,1 ммоль/г. Как видно, с возрастанием $V_{\text{ми}}$ от 0,192 до 0,352 см³/г $\tau_{\text{ПДК}}$ катализаторов увеличивается. Однако дальнейшее активирование УВМ нежелательно, так как это сопровождается ухудшением их физико-механических свойств. Природа функциональных групп УВМ существенно влияет на активность катализатора.

Установлено, что на УВМ с преобладанием основных групп формируются более активные Cu(II)-Hg(II) -катализаторы. Защитные свойства катализатора определяются не только структурно-адсорбционными параметрами и химическими свойствами поверхности УВМ, но и природой, а также соотношением компонентов катализатора.

Показано, что в области C_{CuCl_2} от 12,0 до 16,0 и $C_{\text{HgCl}_2} \sim 0,25$ г/м² катализатор состава $\text{HgCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{УВМ}$ обеспечивает защитное действие от фосфина в течение 80-90 часов. Катализатор указанного состава прошел санитарно-химические и токсикологические испытания и был признан пригодным для применения в СИЗОД.

6. Катализаторы низкотемпературного разложения озона

Озон (O_3) – бесцветный, резко пахнущий газ; чрезвычайно токсичное вещество, 1 класса опасности, предельно-допустимая концентрация которого в воздухе рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$), среднесуточная ($\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$) для воздуха населенных мест составляет соответственно 0,1; 0,003 мг/м³. Токсичность определяется сильными

окислительными свойствами озона и генерируемых в ходе реакций радикалов. Особенно уязвимыми являются легкие, в которых под действием озона изменяется активность ряда ферментов, нарушается соотношение нуклеиновых кислот, развивается фиброз и хроническая пневмония [12].

Многообразие источников выделения озона, различное содержание его в загрязненном воздухе, наличие других примесей, существенно влияющих на процесс разложения озона, требуют в каждом отдельном случае конкретного решения при выборе методов его обезвреживания. Ведущее место занимают каталитические.

Судя по результатам анализа [12,13,49] в состав низкотемпературных катализаторов разложения озона, кроме тех, которые содержат металлы платиновой группы, наиболее часто входят соединения марганца (MnO_2 , Mn^{2+}), меди (CuO , Cu^{2+}) и кобальта (CoO). В ряде случаев – это катализаторы гопкалитового типа, которые успешно применяются не только для разложения озона, но и низкотемпературного окисления CO [1]. В наших работах показана возможность варьирования активности комплексов MeL_j^{n-j} ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+} ; L – лиганды: H_2O , NO_3^- , Cl^- ; основания Шиффа; N -, S -, N,O - и N,S – органические лиганды) в реакции с озоном путем изменения природы носителя и способа закрепления металлокомплексов на носителях (SiO_2 , аэросил, АУ, УВМ) – адсорбция, импрегнирование, прививка поверхностного лиганда; варьирования соотношения Me:L , а также природы Me и L .

С учетом практической направленности исследований и экономической целесообразности прокомментировав данные по разработке адсорбционных и импрегнированных Cu(II) -, Co(II) -, Mn(II) -катализаторов с ацидолигандами ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, Cl^-) во внутренней координационной сфере.

Для обоснования состава металлокомплексного катализатора, предназначенного для противогазового фильтра в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека (малогабаритные установки санитарной очистки воздуха, встраиваемые фильтры-кассеты, СИЗОД, например, респираторы) необходимо было: определить природу (состав и строение) активного центра адсорбционных и пропиточных Me^{2+} -катализаторов ($\text{Me}^{2+} = \text{Cu}$, Co , Mn); изучить кинетику и механизм разложения озона, нанесенными на инертный (SiO_2) и активный (АУ) по отношению к озону носитель.

Адсорбционным методом исследования равновесий на границе раздела фаз: оксидный носитель – водный раствор соответствующих солей MeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- ; $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}$, Co , Mn), методами ЭПР и спектроскопии диффузного отражения определены условия формирования мооядерных поверхностных комплексов [56,57,60,90], которые по результатам кинетических исследований обнаружили более высокую каталитическую активность.

В реакции разложения озона адсорбционные ($\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$) и пропиточные $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторы ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} ; $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^-) проявляют общие свойства: 1) на кинетику разложения озона существенно влияет соотношение $[\text{Me}^{2+}]/[\text{O}_3]$, варьирование которого приводит к изменению не только кинетических, но и стехиометрических параметров реакции; 2) на начальном этапе кинетика реакции описывается уравнением первого порядка по озону, а ко времени 50%-ного превращения озона порядок реакции изменяется, что свидетельствует о развитии радикально-цепных реакций; наличие OH^\bullet -радикала обнаружено во всех случаях с помощью тестовой реакции с изобутанолом; 3) число каталитических циклов

уменьшается с возрастанием степени заполнения поверхности носителя Me^{2+} -ионами; активными центрами являются мооядерные ацидокомплексы кобальта(II), меди(II), марганца(II), наличие которых подтверждается адсорбционными измерениями, электронными спектрами диффузного отражения и ЭПР; 4) активность катализаторов зависит от природы центрального атома и ацидолигандов, а также способ получения катализатора – адсорбционный или метод импрегнирования, что в конечном итоге влияет на механизм формирования поверхностных комплексов.

На основании данных табл. 8 установлены ряды активности катализаторов при условии постоянного лиганда:

адсорбционные $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 < \text{пропиточные } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;

адсорбционные $\text{CoCl}_2 < \text{пропиточные } \text{CoCl}_2 < \text{CuCl}_2 < \text{MnCl}_2$;

и постоянного центрального атома: $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 < \text{MeCl}_2$.

Таблица 8
Сравнительные данные по активности (K_p) адсорбционных и пропиточных $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторов разложения озона на начальном этапе реакции

Катализаторы $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$	C_{MeX_2} , моль/г	k_1 , с ⁻¹	K_p , г/моль×с
Адсорбционные			
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$5,5 \times 10^{-5}$	$0,7 \times 10^{-3}$	12,0
CoCl_2	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	23,0
Пропиточные			
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	16,0
CoCl_2	$1,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-3}$	70,0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-4}$	55,0
CuCl_2	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^2$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^3$
MnCl_2	$1,0 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^3$

Наряду с общими свойствами для $\text{MnX}_2/\text{SiO}_2$ -катализатора отмечены особенности: 1) с увеличением соотношения $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{O}_3]$ изменяется стехиометрия реакции окисления Mn(II); 2) в результате озонирования при $C_{\text{Mn(II)}} \geq 4,0 \times 10^{-5}$ моль/г на поверхности SiO_2 формируется оксид Mn(IV), обеспечивающий вторичный каталитический эффект и стационарное разложение озона; 3) хлорид-ионы практически не влияют на процесс разложения озона при условии образования MnO_2 , что указывает на изменение механизма реакции.

На основании данных по кинетике разложения озона в присутствии $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторов ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) показаны способы регулирования их активности за счет изменения соотношения $[\text{Me}^{2+}]/[\text{O}_3]$ и введения ацидолигандов, повышающих число каталитических циклов, отнесенных к иону металла.

Оценка возможности использования таких катализаторов для очистки воздуха от микроконцентраций озона в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека показала их не перспективность из-за большого расхода ($16,7$ кг $\text{MnCl}_2/\text{SiO}_2$ -катализатора для снаряжения фильтровентиляционной установки

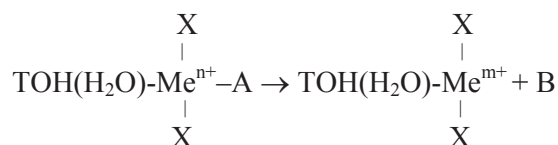
ФВУ-СА-100) и непродолжительного времени защитного действия (~24 часа). С учетом предложенного механизма (участие OH^\bullet -радикалов в процессе), улучшение свойств нанесенных металлокомплексных катализаторов разложения озона достигнуто путем подбора носителя, стабилизирующего OH^\bullet -радикалы, которые непосредственно участвуют в разложении озона. К таким относятся углеродные материалы – активированные угли [53] и углеродные волокнистые материалы [25, 51, 52, 54, 55, 59, 61, 64].

7. Общие представления о механизме каталитического действия НМКК

Несмотря на особенности протекания реакций (1)-(3) в присутствии разных НМКК, механизмы которых подробно описаны нами в оригинальных статьях, обзорах и монографиях, можно выделить общие основополагающие стадии: 1) формирование поверхностного металлокомплекса; 2) образование промежуточного комплекса и внутрисферные превращения в нем реагирующих молекул; 3) регенерация катализатора.

Возможные реакции на стадии 1 (стадия формирования поверхностных металлокомплексных соединений) описаны выше.

2. *Стадия внутрисферного превращения.* При координации молекул А (CO , PH_3 , O_3) происходят внутрисферные редокс-превращения по схеме



где В – продукты одноэлектронного превращения токсичных веществ. В зависимости от природы А центральный атом Ме изменяет степень окисления (для А = CO и PH_3 $n > m$, для O_3 $n < m$). В переносе электрона между центральным атомом и координированной молекулой А участвует лиганд X, поэтому, изменяя его природу, можно существенно изменять активность НМКК.

3. *Стадия регенерации катализатора.* Регенерация металлокомплекса в случае реакций (1), (2) осуществляется кислородом воздуха, а в случае реакции (3) – промежуточными продуктами разложения озона, которые обладают восстановительными свойствами, например HO_2^\bullet , H_2O_2 , а для пар $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}$ с высоким потенциалом – и молекулами воды.

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
3. Эннан А.А., Ракитская Т.Л. Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат. сварка. – 2000. – № 1. – С. 48-52.
4. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Абрамова Н.Н., Ракитский А.С. Каталитическое окисление фосфина // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2002. – С. 200-217.

5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературное каталитическое окисление монооксида углерода кислородом // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса., 2002. – С.180-199.
6. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Литвинская В.В., Федорова Г.Ф., Воложин Л.М. Респиратор для работников фосфорной промышленности // Безопасность труда в пром-сти. – 1989. – № 3. – С. 40-41.
7. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Литвинская В.В. Низкотемпературное разложение озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2141-2144.
8. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
9. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А., Ракитская Т.Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). – Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. – 245 с.
10. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Васильева Е.К., Гранатюк И.В. Механизмы окисления озона ионов переходных металлов в водных растворах. Одесса: Деп. УкрИНТЭИ № 1254-Ук, 1994.
11. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металло-комплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 4. – С. 3-18.
12. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Низкотемпературное каталитическое разложение озона // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. пр-ве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 237-254.
13. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, вип. 7-8. Хімія. – С.13-22.
14. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука СО, 1980. – 191 с.
15. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
16. Ракитская Т.Л., Кошелева Н.Н., Школьников О.Л. Каталитическая активность растворенных и нанесенных бромидных комплексов меди(II) // Координац. химия. – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 355-358.
17. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н. Окисление фосфина кислородом в присутствии иодид-ионов, катализируемое нанесенными хлоридными комплексами меди(II) // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1983. – Т. 26, № 11. – С. 1334-1338.
18. Ракитская Т.Л., Литвинская В.В., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Попова Н.А. Влияние адсорбционно-структурных характеристик углеродного волокнистого материала на активность катализатора окисления фосфина // Журн. приклад. химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1415-1417.
19. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Поклад Н.С., Редько Т.Д. Окисление фосфина кислородом, катализируемое нанесенными на силикагель хлоридными комплексами Cu(II) // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 4. – С. 872-875.
20. Ракитская Т.Л., Костюкова И.С., Редько Т.Д. Окисление фосфина хлоридными комплексами Fe(III), нанесенными на активированный уголь // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 6. – С.1501-1503.
21. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu(II) в реакции окисления фосфина кислородом // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 5. – С.1084-1088.
22. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Паина В.Я. Взаимодействие фосфина с нанесенными на трепел хлоридными комплексами Pd(II) // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1990. – Т. 33, № 3. – С. 19-22.
23. Ракитская Т.Л., Новицок Е.Д. Низкотемпературное окисление фосфина нанесенными на силикагель комплексами железа(III) // Журн. приклад. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 652-655.
24. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н. Взаимодействие фосфина с нанесенными на трепел хлоридными комплексами ртути(II) // Журн. приклад. химии. – 1991. – Т. 64, № 10. – С. 2166-2169.
25. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Редько Т.Д., Абрамова Н.Н., Литвинская В.В. Низкотемпературные катализаторы для очистки воздуха от микроконцентраций фосфина // Журн. приклад. химии. – 1997. – Т. 70, № 3. – С. 466-470.
26. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Редько Т.Д., Абрамова Н.Н. Технологические особенности производства катализаторов низкотемпературного окисления фосфина // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 6. – С. 16-19.

27. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А.* Экологический катализ: теория и практика // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – Т. 8, вип. 3-4. – С.26-40.
28. *Ракитская Т.Л., Редько Т.Д., Волкова В.Я.* Кинетика и механизм окисления фосфина нанесенными на активированный уголь комплексами меди(II) с нитратными лигандами // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т.9, № 2-3. – С. 98-107.
29. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Я.* О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металлокомплексных катализаторов // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 7. – С. 1007-1010.
30. *Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А.* Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т. 13, № 10. – С. 1393-1397.
31. *Ракитская Т.Л., Паина В.Я.* Состав нанесенных на силикагель комплексов Pd(II) и их каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 7. – С. 49-52.
32. *Ракитская Т.Л., Паина В.Я.* Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 2. – С. 371-375.
33. *Ракитская Т.Л., Паина В.Я.* Состав и каталитическая активность нанесенных на силикагель хлоридных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода кислородом // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1991. – Т. 34, № 12. – С. 63-66.
34. *Ракитская Т.Л., Паина В.Я.* Низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом, катализируемое нанесенными хлоридными комплексами палладия(II) и меди(II) // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 5-6. – С. 1121-1123.
35. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А.* Очистка отходящих газов сварочного производства от токсичных газообразных веществ: I. Катализаторы окисления монооксида углерода. Одесса, Деп. УкрНИИНТИ № 702-Ук, 1992.
36. *Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Паина В.Я.* Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода для очистки сварочных аэрозолей //Автомат. сварка. – 1997. – № 2. – С. 42-44, 47.
37. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я.* Окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-каталізатора, нанесеного на діатомітовий носій // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7-8. – С. 153-158.
38. *Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я.* Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 6-7. – С. 33-45.
39. *Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я.* Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 184-191.
40. *Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я.* Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3-4. – С. 80-85.
41. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л.* Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, № 11. – С. 5-14.
42. *Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И.* Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204-208.
43. *Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А.* Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
44. *Ракитська Т.Л., Патріляк Л.К., Кіосе Т.О., Волкова В.Я.* Кислотні та каталітичні властивості системи P(II)-Cu(II)-базальтовий туф // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – № 51. – С. 128-134.
45. *Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Олексенко Л.П., Вербецкая Т.Г., Зрютина А.М., Каменева А.В.* Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотномодифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, № 4. – С. 5-11.

46. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Длубовский Р.М., Волкова В.Я. Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотно-модифицированном базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1422-1428.
47. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218
48. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И. Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом / Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215-222.
49. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. Очистка отходящих газов сварочного производства от токсичных газообразных веществ: II. Катализаторы разложения озона. Одесса: Деп. УкрНИИНТИ № 701-Ук, 1992.
50. Rakitskaya T.L., Granatyuk I.V., Balavoine G.G.A., Geletii Y.V., Golub A.A., Raskola L.A. Features of transition metal sorption on silica gel and activity of catalysts formed thereby in ozone decomposition reaction // «Silica-98»: Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Ext. Abstr. – Mulhouse, 1998. – P.653-656.
51. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Литвинская В.В. Разработка материалов и катализаторов для средств защиты органов дыхания от озона // Безопасность труда в пром-сти. – 1993. – № 6. – С. 19-20.
52. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Эннан А.А., Литвинская В.В. Кинетика низкотемпературного разложения озона углеродными волокнистыми материалами // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 763-765.
53. Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. Кинетика разложения озона активированными углями // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 1. – С. 103-105.
54. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С. 62-64.
55. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Богинская О.В. Низкотемпературное разложение микроконцентраций озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1996. – Т. 69, № 1. – С. 167-169.
56. Ракитская Т.Л., Гранатюк И.В. Адсорбционные Co(II)-катализаторы низкотемпературного разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1997. – Т. 40, № 1. – С. 14-18.
57. Ракитская Т.Л., Гранатюк И.В., Раскола Л.А. Адсорбционные Me^{III}-катализаторы разложения озона // Вісн. Одеськ. держ. ун-ту. – 1998. – № 2. – С. 7-11.
58. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизированный Cu(II)-SiO₂-катализатор разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 46-49.
59. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 53, N. 4. – P. 703-713.
60. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Y., Balavoine G.G.A., Geletii Y.V., Paina V.Y. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 53, N. 4. – P. 715-723.
61. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Advances Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N. 4. – P. 472-487.
62. Rakitskaya T.L., Golub A.A., Ennan A.A., Raskola L.A., Paina V.Y., Bandurko A.Y., Ped' L.L. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition // Stud. Surf. Sci. Catal. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – Vol. 130D. – P.3879-3884.
63. Ракитська Т.Л., Голуб О.А., Раскола Л.А., Бандурко О.Ю., Підмазко А.С., Зуєва І.В., Педь Л.Л., Кудренко В.А. Комплекси ванаділу з іммобілізованим на аеросилі саліцилальміном у реакції низькотемпературного розкладу озону // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 10. – С. 79-82.
64. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, No 2. – P. 153-160.
65. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С. Низкотемпературное разложение озона нанесенным на SiO₂ гексаметилентетра-мином // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. пр-ве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2002. – С. 401-404.
66. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Паскалова С.І. Низькотемпературний розклад мікроконцентрацій озону нанесеним на силікагель гексаметилентетраміном // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, № 5-6. – С. 90-97.

67. Ракитська Т.Л., Раскола Л.А., Бандурко О.Ю. Окиснения озоном нанесенного на силикагель марганца(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, № 5-6. – С. 3-13.
68. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Лобанов В.В. Взаимодействие нанесенного на силикагель гексаметиленetetрамина с озоном // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 135-138.
69. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Сироветник О.В., Янюк И.Л., Ракитский А.С. Исследование защитных свойств от микроконцентраций озона комплексов 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7-8. – С. 14-23.
70. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С. Низкотемпературный реагентный метод очистки воздуха от озона // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 1. – С. 171-174.
71. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Голуб О.А., Бандурко О.Ю., Педь Л.Л., Кудренко В.А., Радченко С.О. Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на кремнеземі основами Шиффа в реакції розкладу озону // Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70, № 1-2. – С. 16-19.
72. Ракитская Т.Л., Хитрич В.Ф., Раскола Л.А., Макордей Ф.В., Сироветник О.В. Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 6-7. – С.117-124.
73. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С. Кинетика разложения озона комплексами меди(II) с иммобилизованными на аэросиле 2-гидроксо-3-метоксибензальдегид // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 170-179.
74. Ракитская Т.Л., Хитрич В.Ф., Раскола Л.А., Черноволова З.В. Кинетика разложения озона мелкодисперсным диоксидом марганца // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 1. – С. 42-47.
75. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхность SiO_2 комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55-60.
76. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С., Раскола Л.А., Голуб А.А. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидроксо-3-метоксибензальдиминпропилом и 4-гидроксо-3-метоксибензальдиминпропилом в реакции разложения озона // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1320-1325.
77. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Бандурко А.Ю. Новые методы синтеза иммобилизованных на различных носителях комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) с основаниями Шиффа // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1. Хімія. – С. 14-25.
78. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Низкотемпературные Cu-содержащие катализаторы разложения озона // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, № 2. – С. 73-92.
79. Ракитська Т., Эннан А., Раскола Л., Труба А., Кітайська В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – № 51. – С. 135-140.
80. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Радченко Е.А. Разложение озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 15-22.
81. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Кюсе Т.А., Радченко Е.А. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксиальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.
82. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Кюсе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С.118-123.
83. Ракитська Т.Л., Редько Т.Д. Окиснення фосфіну перхлоратними комплексами міді(II), нанесеними на активоване вугілля // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, № 7-8. – С. 138-145.
84. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.. Ecological catalysis: theoretical and practical aspects // EERO USAID Symp. Ecolog. Chem.: Abstr. – Chişinău, 1995. – P.7.
85. Ракитская Т.Л., Пшеница М.П., Корозникова Л.И. Реакционная способность нанесенных и растворенных комплексов селена(IV) при восстановлении фосфином // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1986. – Т. 29, № 8. – С. 21-26.
86. Ракитская Т.Л., Костюкова И.С., Редько Т.Д. Некоторые особенности окисления фосфина хлоридными комплексами железа(III) // «Каталитические реакции в жидкой фазе»: тез. докл. VII Всесоюз. конф. Ч.3. – Алма-Ата, 1988. – С. 71.
87. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотномодифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183-186.

88. Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф. Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т. 12, № 2. – С. 99-110.
89. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А., Грищук Г.В., Волкова В.Я. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
90. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотнo-модифицированным клиноптилолитом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 85-91.
91. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 1-2. – С.10-16.
92. Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Каменска О.В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 14. – С. 91-94.
93. Ракитская Т.Л., Длубовский Р.М., Киосе Т.А., Труба А.С., Олексенко Л.П., Волкова В.Я. Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 76-80.
94. Заявка 1438557 Великобритания, МКИ B01 J 27/08//B01 D 53/34. Palladium compositions suitable as oxidation catalysts / W.G. Lloyd, D.R. Rowe; Larox Research Corp. (USA). – № 34339/73; Заявл.19.07.73; Опубл.09.06.76.
95. Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ (орбитальное моделирование). – Алма-та: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
96. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н. Обоснование выбора СИЗОД для работников фосфорной промышленности // «Средства индивидуальной защиты работающих»: Матер. науч.-техн. конф. – СПб., 1991. – С.45-46.

Стаття надійшла до редакції 09.01.15

Т. Л. Ракитська

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НАНЕСЕНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Узагальнено результати досліджень в галузі розробки нанесених на різні носії металокомплексних каталізаторів. Описано можливі механізми каталітичних редокс-реакцій за участю таких токсичних газоподібних речовин, як фосфін, монооксид вуглецю та озон. Особливу увагу приділено фізико-хімічному обґрунтуванню вибору найбільш придатних носіїв.

Ключові слова: нанесені металокомплексні каталізатори, редокс-реакції, фосфін, монооксид вуглецю, озон

T. L. Rakitskaya

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

THE THEORY OF DEVELOPMENT OF SUPPORTED METAL-COMPLEX CATALYSTS

Some results of the investigations for the purpose of development of supported metal-complex catalysts for phosphine and carbon monoxide oxidation as well as for ozone decomposition are summarized. The activity of such catalysts has been found to depend not only on a nature of a central atom and ligands but also on a nature of supports. The theoretical model explaining mechanisms of surface complex formation taking into account the influence of physicochemical and structural-adsorption properties of the supports (SiO_2 , Al_2O_3 , carbon materials, zeolites, dispersed silicas, lamellar aluminosilicates, etc.) has been proposed. For quantitative description of the support effect, such a thermodynamic parameter as the adsorbed water activity assignable with the help of water vapor adsorption isotherms has been introduced. Successive stability constants of the surface metal complexes have been calculated by the kinetic method and, hence, compositions and partial catalytic activity of the latter have been determined. Taking into account the competitive adsorption of metal ions on the supports, some schemes of formation of surface bimetallic complexes have been suggested. The compositions of the supported metal-complex catalysts have been optimized to meet requirements of their use in respirators and plants for air purification from foregoing gaseous toxicants.

Keywords: supported metal-complex catalysts, redox reactions, phosphine, carbon monoxide, ozone

References

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monookside ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., *Fosfin. Fiziko-himicheskie svojstva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
3. Ennan A.A., Rakitskaya T.L. Ulavlivanje i neitralizacija toksichnyh gazoobraznyh veshhestv v svarochnom proizvodstve [Recovery and neutralization of gaseous toxicants in welding]. *Avtomat. svarka*, 2000, no. 1, pp. 48-52 (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Abramova N.N., Rakitskij A.S., Kataliticheskoe okislenie fosfina [Catalytic phosphine oxidation]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferenci «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 200-217 (in Russian).
5. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. Nizkotemperaturnoe kataliticheskoe okislenie monookside ugleroda kislorodom [Low-temperature catalytic oxidation of carbon monoxide with oxygen]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferenci «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 180-199 (in Russian).
6. Ennan A.A., Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Red'ko T.D., Litvinskaja V.V., Fedorova G.F., Volozhin L.M. Respirator dlja rabotnikov fosfornj promyshlennosti [A respirator for phosphorous industry workers]. *Bezopasnost' truda v prom-sti*, 1989, no. 3, pp. 40-41 (in Russian).
7. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Litvinskaja V.V. Nizkotemperaturnoe razlozhenie ozona uglerodnymi voloknistymi materialami [Low-temperature ozone decomposition by carbon fibrous materials]. *Zhurn. priklad. himii*, 1993, vol. 66, no. 9, pp. 2141-2144 (in Russian).

8. Sokol'skij D.V., Dorfman Ja.A. *Kataliz ligandami okislitel'no-vosstanovitel'nyh reakcij v vodnyh rastvorah* [Catalysis of Redox Reactions by Ligands in Aqueous Solutions]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1972. 336 p. (in Russian).
9. Sokol'skij D.V., Dorfman Ja.A., Rakitskaya T.L. *Protonno-aprotonnyj kataliz (v rastvorah)* [Protonic-Aprotonic Catalysis (in solutions)]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1975. 245 p. (in Russian).
10. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Vasil'eva E.K., Granatyuk I.V. *Mehanizmy okislenija ozonom ionov perehodnyh metallov v vodnyh rastvorah* [Mechanisms of the oxidation of ions of transition metals with ozone]. Odessa, Deposit manuscript UkrINTEI No, 1254-Ук 94, 1994, 18 p. (in Russian).
11. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Bandurko A.Ju. *Kataliticheskoe razlozhenie ozona metallokompleksnymi soedinenijami* [Catalytic ozone decomposition with metal-complex compounds]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1999, vol. 42, no. 4, pp. 3-18 (in Russian).
12. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Raskola L.A. *Nizkotemperaturnoe kataliticheskoe razlozhenie ozona* [Low-temperature catalytic ozone decomposition]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferenci «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 237-254 (in Russian).
13. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona: sostojanie i perspektivy razrabotki* [Catalysts for the low-temperature ozone decomposition: the state and prospects of their development]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu*, 2002, vol. 7, no. 7-8, pp. 13-22 (in Russian).
14. Ermakov Ju.I., Zaharov V.A., Kuznecov B.N. *Zakreplennye komplekсы na oksisnyh nositeljah v katalize* [Oxide Supports Anchored Complexes in Catalysis]. Nauka SO AN SSSR, Novosibirsk, 1980. 243 p. (in Russian).
15. Hartli F. *Zakreplennye metallokomplekсы. Novoe pokolenie katalizatorov* [Anchored Metal-Complexes, A New Generation of Catalysts]. Mir, Moskva, 1989. 360 p. (in Russian).
16. Rakitskaya T.L., Kosheleva N.N., Shkol'nikova O.L. *Kataliticheskaja aktivnost' rastvorenyh i nanesennyh bromidnyh komplekсов medi(II)* [The catalytic activity of dissolved and supported bromide complexes of copper(II)]. *Koordinac. himija*, 1981, vol. 7, no. 3, pp. 355-358 (in Russian).
17. Rakitskaya T.L., Abramova N.N. *Okislenie fosfina kislorodom v prisutstvii iodid-ionov, kataliziruemoje nanesennymi hloridnymi kompleksami medi(II)* [Phosphine oxidation with oxygen in the presence of iodide ions catalyzed by supported bromide complexes of copper(II)]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1983, vol. 26, no. 11, pp. 1334-1338 (in Russian).
18. Rakitskaya T.L., Litvinskaja V.V., Abramova N.N., Red'ko T.D., Popova N.A. *Vlijanie adsorbicijno-strukturnykh harakteristik uglerodnogo voloknistogo materiala na aktivnost' katalizatora okislenija fosfina* [The influence of adsorption-structural parameters of a carbon fibrous material on the activity of catalysts for phosphine oxidation]. *Zhurn. priklad. himii*, 1987, vol. 60, no. 6, pp. 1415-1417 (in Russian).
19. Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Poklad N.S., Red'ko T.D. *Okislenie fosfina kislorodom, kataliziruemoje nanesennymi na silikagel' hloridnymi kompleksami Cu(II)* [The phosphine oxidation with oxygen catalyzed by silica gel supported Cu(II) chloride complexes]. *Kinetika i kataliz*, 1987, vol. 28, no. 4, pp. 872-875 (in Russian).
20. Rakitskaya T.L., Kostjukova I.S., Red'ko T.D. *Okislenie fosfina hloridnymi kompleksami Fe(III), nanesennymi na aktivirovannyj ugol'* [Phosphine oxidation with activated carbon supported Fe(III) chloride complexes]. *Kinetika i kataliz*, 1987, vol. 28, no. 6, pp. 1501-1503 (in Russian).
21. Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Red'ko T.D. *Vlijanie prirody oksidnogo nositelja na sostav i kataliticheskiju aktivnost' hloridnyh komplekсов Cu(II) v reakcii okislenija fosfina kislorodom* [The influence of the oxide support nature on the composition and catalytic activity of Cu(II) chloride complexes in the reaction of phosphine oxidation with oxygen]. *Kinetika i kataliz*, 1989, vol. 30, no. 5, pp. 1084-1088 (in Russian).
22. Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Paina V.Ja. *Vzaimodejstvie fosfina s nanesennymi na trepel hloridnymi kompleksami Pd(II)* [The interaction of phosphine with tripoli supported Pd(II) chloride complexes]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1990, vol. 33, no. 3, pp. 19-22 (in Russian).
23. Rakitskaya T.L., Novicjuk E.D. *Nizkotemperaturnoe okislenie fosfina nanesennymi na silikagel' kompleksami zheleza(III)* [The low-temperature phosphine oxidation by silica gel supported iron(III) complexes]. *Zhurn. priklad. himii*, 1990, vol. 63, no. 3, pp. 652-655 (in Russian).
24. Rakitskaya T.L., Abramova N.N. *Vzaimodejstvie fosfina s nanesennymi na trepel hloridnymi kompleksami rtuti(II)* [The interaction of phosphine with tripoli supported mercury(II) chloride complexes]. *Zhurn. priklad. himii*, 1991, vol. 64, no. 10, pp. 2166-2169 (in Russian).
25. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Red'ko T.D., Abramova N.N., Litvinskaja V.V. *Nizkotemperaturnye katalizatory dlja ochistki vozduha ot mikrokoncentracij fosfina* [Low-temperature catalysts for air purification from phosphine microconcentrations]. *Zhurn. priklad. himii*, 1997, vol. 70, no. 3, pp. 466-470 (in Russian).

26. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Red'ko T.D., Abramova N.N. Tehnologicheskie osobennosti proizvodstva katalizatorov nizkotermpurnogo okislenija fosfina [Technological features of the manufacture of catalysts for the low-temperature phosphine oxidation]. *Jenergoteh. resursosber.*, 1998, no. 6, pp. 16-19 (in Russian).
27. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. Jekologicheskij kataliz: teorija i praktika [Environmental catalysis: theory and practice]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija.*, 2003, vol. 8, no. 3-4, pp. 26-40 (in Russian).
28. Rakitskaya T.L., Red'ko T.D., Volkova V.Ja. Kinetika i mehanizm okislenija fosfina nanesennymi na aktivirovannyj ugol' kompleksami medi(II) s nitratnymi ligandami [The kinetics and mechanism of phosphine oxidation by activated carbon supported copper(II) complexes with nitrate ligands]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2004, vol. 9, no.2.-3, pp. 98-107 (in Russian).
29. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Paina V.Ja. O nizkotermpurnom okislenii okisi ugleroda v prisutstvii nanesennyh metallokompleksnyh katalizatorov [On the low-temperature carbon oxide oxidation over supported metal-complex catalysts]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1978, vol. 21, no. 3, pp. 1007-1010 (in Russian).
30. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja., Ennan A.A. Sostav i kataliticheskaja aktivnost' gidroksobromidnyh kompleksov palladija(II) v reakcijah okislenija monooksida ugleroda [The composition and catalytic activity of hydroxobromide palladium(II) complexes in reactions of carbon monoxide oxidation]. *Koordinac. himija*, 1987, vol. 13, no. 10, pp. 1393-1397 (in Russian).
31. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Sostav nanesennyh na silikagel' kompleksov Pd(II) i ih kataliticheskaja aktivnost' v reakcii okislenija monooksida ugleroda [The composition of silica gel supported Pd(II) complexes and their catalytic activity in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1988, vol. 31, no. 7, pp. 49-52 (in Russian).
32. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Vlijanie soderzhaniya vody na kataliticheskiju aktivnost' nanesennyh kompleksov Pd(II) i Cu(II) v reakcii okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The influence of the water content on the catalytic activity of supported Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Kinetika i kataliz*, 1990, vol. 31, no. 2, pp. 371-375 (in Russian).
33. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Sostav i kataliticheskaja aktivnost' nanesennyh na silikagel' hloridnyh kompleksov palladija(II) v reakcijah okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The composition and catalytic activity of silica gel supported Pd(II) chloride complexes in reactions of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1991, vol. 34, no. 12, pp. 63-66 (in Russian).
34. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Nizkotermpurnoe okislenie monooksida ugleroda kislorodom, kataliziruemoje nanesennymi hloridnymi kompleksami palladija(II) i medi(II) [The low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen catalyzed by supported chloride complexes of palladium(II) and copper(II)]. *Kinetika i kataliz*, 1992, vol. 33, no. 5-6, pp. 1121-1123 (in Russian).
35. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. Ochistka othodjashchih gazov svarochnogo proizvodstva ot toksichnyh gazoobraznyh veshhestv: I. Katalizatory okislenija monooksida ugleroda [The cleaning of welding off gases from gaseous toxicants. I. Catalysts for carbon monoxide oxidation]. Odessa, Deposit manuscript UkrNIINTI No, 702-Ukr94, 1992, 18 p. (in Russian).
36. Ennan A.A., Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Katalizatory nizkotermpurnogo okislenija monooksida ugleroda dlja ochistki svarochnykh ajerozolej [Catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation in the cleaning of welding aerosols]. *Avtomat. svarka*, 1997, no. 2, pp. 42-44,47 (in Russian).
37. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Volkova V.Ja. Okysnennja monooksydu vuglecju kysnem v prysutnosti Pd(II)-Cu(II)-katalizatora, nanesenogo na diatomitovyj nosij [The carbon monoxide oxidation with oxygen over the diatomite supported Pd(II)-Cu(II) catalyst]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2003, vol. 8, no. 7-8, pp. 153-158 (in Ukrainian).
38. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. Metallicheskie, oksidnye i metallokompleksnye katalizatory nizkotermpurnogo okislenija monooksida ugleroda kislorodom [Metal, oxide and metal-complex catalysts in the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2004, vol. 9, no. 6-7, pp. 33-45 (in Russian).
39. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. Vlijanie dealjuminirovanija prirodnoho ceolita na aktivnost' Pd(II)-Cu(II)-katalizatora okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The influence of the natural zeolite dealumination on the activity of a Pd(II)-Cu(II) catalyst for the carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2005, vol. 10, no. 2, pp. 184-191 (in Russian).
40. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. Adsorbcionnye svojstva bazal'tovogo tufa i kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na nem acidokompleksov v reakcii okislenija monooksida ugleroda [Adsorption properties of basalt tuff and the catalytic activity of acid complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Ukr. him. zhurn.*, 2008, vol. 72, no. 3-4, pp. 80-85 (in Russian).

41. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Volkova V.Ja., Barbul O.L. Obg'runtuvannja sposobu oderzhannja katalizatora na osnovi Pd(II), Cu(II) i bazal'tovogo tufu dlja nyz'kotemperaturnogo okysnennja monoooksydu vuglecju kysnem [The foundation of a method for obtaining a catalyst based on Pd(II), Cu(II), and basalt tuff for the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 11, pp. 5-14 (in Ukrainian).
42. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloshchuk L.P., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja., Reznik L.I. Vlijanie kislотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных кислотных комплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха [The influence of acid modification of basalt tuff on the catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acid complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2009, vol. 82, no. 2, pp. 204-208 (in Russian).
43. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Ennan A.A. Ispol'zovanie prirodnyh aljumnosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novyh metallokompleksnyh katalizatorov ochistki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxicants]. *Jenergoteh. resursosber.*, 2009, no. 6, pp. 18-23 (in Russian).
44. Rakyts'ka T.L., Patryljak L.K., Kiose T.O., Volkova V.Ja. Kyslotni ta katalitychni vlastyvyosti systemy Pd(II)-Cu(II)-bazal'tovyj tuf [Acidic and catalytic properties of a Pd(II)-Cu(II)-basalt tuff system]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51, pp. 128-134 (in Ukrainian).
45. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Verbeckaja T.G., Zrjutina A.M., Kameneva A.V. Vlijanie vlagosoderzhannja na aktivnost' zakreplennogo na kislотно-модифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-кatalizatora v reakcii nizkotemperaturnogo okislenija monoooksida ugleroda [The water content influence on the activity of the acid-modified clinoptilolite anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 4, pp. 5-11 (in Russian).
46. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Lucenko L.V., Dlubovskij R.M., Volkova V.Ja. Vlijanie soderzhannja vody na aktivnost' zakreplennogo na kislотно-модифицированном базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-кatalizatora okislenija monoooksida ugleroda kislородом [The water content influence on the activity of the acid-modified basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst for the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2012, vol. 85, no. 9, pp. 1422-1428 (in Russian).
47. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chem. Metals Alloys*, 2011, vol. 4, no. 3-4, pp. 213-218.
48. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I. Prirodnye i himicheski модифициrovannye базальтовые туфы. Fazovyj sostav i katalitическая aktivnost' poverhnostnyh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reakcii okislenija monoooksida ugleroda kislородом [Natural and chemically modified basalt tuffs. The phase composition and Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2012, vol. 3, no. 2, pp. 215-222 (in Russian).
49. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Paina V.Ja. Ochistka othodjashhih gazov svarochnogo proizvodstva ot toksichnyh gazoobraznyh veshhestv: II. Katalizatory razlozhenija ozona [The cleaning of welding off gases from gaseous toxicants. I. Catalysts for ozone decomposition]. Odessa, Deposit manuscript UkrNIINTI No. 701-Yk92, 1992, 24 p. (in Russian).
50. Rakitskaya T.L., Granatyuk I.V., Balavoine G.G.A., Geletii Yu.V., Golub A.A., Raskola L.A. Features of transition metal sorption on silica gel and activity of catalysts formed thereby in ozone decomposition reaction. "Silica-98": *Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Ext. Abstr.*, France, Mulhouse, 1998, pp. 653-656.
51. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Litvinskaja V.V. Razrabotka materialov i katalizatorov dlja sredstv zashhity organov dyhanija ot ozona [The development of materials and catalysts for devices protecting a respiratory apparatus from ozone]. *Bezopasnost' truda v prom-sti*, 1993, no. 6, pp. 19-20 (in Russian).
52. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Ennan A.A., Litvinskaja V.V. Kinetika nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona uglerodnymi voloknistymi materialami [The kinetics of low-temperature ozone decomposition by carbon fibrous materials]. *Kinetika i kataliz*, 1994, vol. 35, no. 5, pp. 763-765 (in Russian).
53. Rakitskaya T.L., Vasil'eva E.K., Bandurko A.Ju., Paina V.Ja. Kinetika razlozhenija ozona aktivirovannymi ugljami [The kinetics of ozone decomposition by activated carbons]. *Kinetika i kataliz*, 1994, vol. 35, no. 1, pp. 103-105 (in Russian).
54. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju. Uglerodnye voloknistye materialy dlja respiratora «Snezhok GP-Ozon» [Carbon fibrous materials for a "Snezhok GP-Ozon" respirator]. *Avtomat. svarka*, 1995, no. 7, pp. 62-64 (in Russian).

55. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Boginskaja O.V. Nizkotemperaturnoe razlozhenie mikrokoncentracij ozona uglernodnymi voloknistymi materialami [The low-temperature ozone decomposition by carbon fibrous materials]. *Zhurn. priklad. himii*, 1996, vol. 69, no. 1, pp. 167-169 (in Russian).
56. Rakitskaya T.L., Granatjuk I.V. Adsorbcionnye Co(II)-katalizatory nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona [Adsorption Co(II) catalysts for low-temperature ozone decomposition]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1997, vol. 40, no. 1, pp. 14-18 (in Russian).
57. Rakitskaya T.L., Granatjuk I.V., Raskola L.A. Adsorbcionnye Meⁿ⁺-katalizatory razlozhenija ozona [Adsorption Meⁿ⁺ catalysts for low-temperature ozone decomposition]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu*, 1998, no. 2, pp. 7-11 (in Russian).
58. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Paina V.Ja., Bandurko A.Ju. Geterogenezirovannyj Cu(II)-SiO₂-katalizator razlozhenija ozona [A heterogenized Cu(II)-SiO₂ catalyst for ozone decomposition]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1999, vol. 42, no. 1, pp. 46-49 (in Russian).
59. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone. *Catalysis Today*, 1999, vol. 53, no. 4, pp. 703-713.
60. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Yu., Balavoine G.G.A., Geletii Yu.V., Paina V.Ya. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica. *Catalysis Today*, 1999, vol. 53, no. 4, pp. 715-723.
61. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials. *Advances Environ. Research*, 2000, vol. 3, no. 4, pp. 472-487.
62. Rakitskaya T.L., Golub A.A., Ennan A.A., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu., Ped' L.L. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, vol. 130D, pp. 3879-3884.
63. Rakyts'ka T.L., Golub O.A., Raskola L.A., Bandurko O.Ju., Pidmazko A.S., Zujeva I.V., Ped' L.L., Kudrenko V.A. Kompleksy vanadyly z immobilizovanim na aerosily salicylal'iminom u reakcii' nyz'kotemperaturnogo rozkladu ozonu [Vanadyl complexes with aerosil immobilized salicylal'dimine in the reaction of low-temperature ozone decomposition]. *Ukr. him. zhurn.*, 2001, vol. 67, no. 10, pp. 79-82 (in Ukrainian).
64. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, vol. 43, no. 2, pp. 153-160.
65. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S. Nizkotemperaturnoe razlozhenie ozona nanesennym na SiO₂ geksametylenetetraminom [The low-temperature ozone decomposition with SiO₂ supported hexamethylenetetramine]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 401-404 (in Russian).
66. Rakitskaya T.L., Pidmazko A.S., Paskalova S.I. Nyz'kotemperaturnyj rozklad mikrokoncentracij ozonu nanesenym na sylikagel' geksametylenetetraminom [The low-temperature decomposition of ozone microconcentrations with silica gel supported hexamethylenetetramine]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2002, vol. 7, no. 5-6, pp. 90-97 (in Ukrainian).
67. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Bandurko A.Yu. Okysnennja ozonom nanesenogo na sylikagel' manganu(II) [The oxidation of silica gel supported manganese(II) with ozone]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2002, vol. 7, no. 5-6, pp. 3-13 (in Ukrainian).
68. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S., Shihaleeva G.N., Ennan A.A., Bandurko A.Yu., Lobanov V.V. Vzaimodistvie nanesennogo na silikagel' geksametylenetetramina s ozonom / [The interaction of silica gel supported hexamethylenetetramine with ozone]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 2003, vol. 46, no. 2, pp. 135-138 (in Russian).
69. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Sirovetnik O.V., Janjuk I.L. Issledovanie zashhitnyh svojstv ot mikrokoncentracij ozona kompleksov 3d-metallov s immobilizovannymi na ajerosile osnovanijami Shiffa [The study of protective properties of complexes of 3d metals with aerosil immobilized Schiff bases against ozone microconcentrations]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2003, vol. 8, no. 7-8, pp. 14-23 (in Russian).
70. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S. Nizkotemperaturnyj reagentnyj metod ochistki vozduha ot ozona [A low-temperature reagent method for air purification from ozone]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2003, no. 1, pp. 171-174 (in Russian).
71. Rakyts'ka T.L., Pidmazko A.S., Golub O.A., Bandurko O.Ju., Ped' L.L., Kudrenko V.A., Radchenko Je.O. Kompleksy kuprumu(II) z immobilizovannymi na kremnezemi osnovamy Shyffa v reakcii' rozkladu ozonu [Complexes of copper(II) with silica immobilized Schiff bases in the reaction of ozone decomposition]. *Ukr. him. zhurn.*, 2004, vol. 70, no. 1-2, pp. 16-19 (in Ukrainian).

88. Rakitskaya T.L., Reznik L.I., Kiose T.A., Ennan A.A., Hitrich V.F. Rentgenofazovoe issledovanie zakreplennogo na bazal'tovom tufe Pd(II)-Cu(II)-katalizatora [The X-ray phase investigation of a basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2007, vol. 12, no. 2, pp. 99-110 (in Russian).
89. Rakitskaya T.L., Vasilechko V.O., Kiose T.A., Grishhuk G.V., Volkova V.Ja. Adsorbcionno-desorbcionnye svojstva bazal'tovyh tufov i kataliticheskaja aktivnost' acidokompleksov palladija(II) i medi(II) v reakcii okislennija oksida ugleroda(II) kislorodom [Adsorption-desorption properties of basalt tuffs and catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acid complexes in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2010, vol. 83, no. 7, pp. 1079-1084 (in Russian).
90. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zaharija A.N., Kitajskaja V.V. Adsorbicija ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modificirovannym klinoptilolitom [Adsorption of ions of 3d metals by natural and acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 85-91 (in Russian).
91. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtjan A.S., Berezina L.V. Kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na bazal'tovom tufe hlorokompleksov Cu(II), Co(II) i Mn(II) [The catalytic activity of basalt tuff anchored chloride complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II)]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 1-2, pp. 10-16 (in Russian).
92. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Kamenjeva O.V., Myhajlova O.V. Adsorbicijni vlastyvoli pryrodnyh sorbentiv vidnosno dioksydu sirky [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 14, pp. 91-94 (in Ukrainian).
93. Rakitskaya T.L., Dlubovskij R.M., Kiose T.A., Truba A.S., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja. Adsorbicija parov vody prirodnym i himicheski modificirovannym bazal'tovym tufom [Water vapor adsorption by natural and chemically modified basalt tuff]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 76-80 (in Russian).
94. Lloyd W.G., Rowe D.R. *Palladium compositions suitable as oxidation catalysts*. Patent UK, no. 1438557, 1976.
95. Dorfman Ja.A. *Zhidkofaznyj kataliz (orbital'noe modelirovanie)* [Liquid-Phase Catalysis (Orbital Modeling)]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1981. 364 p. (in Russian).
96. Ennan A.A., Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Obosnovanie vybora SIZOD dlja rabotnikov fosfornoj promyshlennosti [The foundation of a choice of the proper individual respiratory protective equipment for phosphorous industry workers]. «*Sredstva individual'noj zashhity rabotajushhijh*»: Mater. nauch.-tehn. konf. ["Individual protective equipment for workers": Mater. acad. research conf.]. Rossiya, Sankt Peterburg, 1991, pp. 45-46 (in Russian).

УДК 541.49+546.814

Е. Э. МарцинкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТОВ(IV)
МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ**

Впервые синтезированы и охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК спектроскопии разнометалльные комплексы германия(IV) и s-металлов (Mg, Ca, Ba) с ксиларовой кислотой (H_5Xylar). По результатам исследования физическими и химическими методами установлено, что полученные бис(ксиларато)германаты представляют собой гетероядерные комплексы $[Ge(\mu-HXylar)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg$ (I), Ca (II)), $[Ge(\mu-HXylar)_2\{Ba(H_2O)_4\}_2] \cdot 4H_2O$ (III). Предложена схема их строения.

Ключевые слова: диоксид германия, ксиларовая кислота, гетероядерные комплексы, координационные соединения.

Исследованиями в водных растворах доказано, что при взаимодействии GeO_2 с ксиларовой кислотой происходит конденсация молекул воды и образуются достаточно устойчивые в водном растворе комплексы двух составов $Ge : \text{лиганд} = 1:1$ и $1:2$ [1]. В твердую фазу их удалось выделить в виде гетерометаллических комплексов щелочных и d-металлов [2-4]. При этом обнаружено, что структура комплексного ксиларатогерманатного аниона меняется в зависимости от природы второго металла.

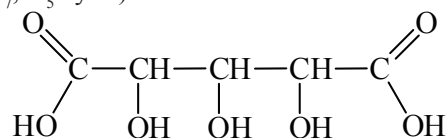
Так, синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Xylar)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot nH_2O$ ($M = Co, n=4; Ni, n=2; Cu, n=4; Zn, n=2$), $[Mn(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Xylar)_2\{Mn(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot CH_3CN$. В трехъядерном комплексном анионе этих соединений центральный атом Ge связан с двумя атомами d-металла двумя мостиковыми полностью депротонированными пентадентатными *тетра*(хелатно)- μ_3 -мостиковыми лигандами $Xylar^{5-}$, тридентатными *трис*(хелатными) относительно атома германия(IV), бидентатными *моно*(хелатными) относительно каждого атома второго металла. Для Ge(IV) реализуется октаэдрический полиэдр.

В отличие от вышерассмотренных комплексов, ксиларатогерманаты щелочных металлов (K, Na) построены из катионов калия, димерных анионов $[Ge_2(\mu-Xylar)_2(OH)_2]^{4-}$ и кристаллизационных молекул воды. В centrosymmetric биядерном комплексном анионе два атома германия связаны двумя полностью депротонированными *бис*(хелатно)- μ_2 -мостиковыми лигандами $Xylar^{5-}$. Координационный полиэдр атома Ge(IV) – искаженная тригональная бипирамида.

Цель настоящей работы – разработка методик синтеза, выделение в твердом виде, определение состава и всесторонняя физико-химическая характеристика новых ксиларатогерманатов некоторых металлов ПА группы Периодической системы элементов (Mg, Ca, Ba), а также сравнение их строения с изученными комплексами германия с ксиларовой кислотой.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для получения координационных соединений использованы GeO_2 «ос.ч.», соли металлов марки «х.ч.» MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , ксиларовая кислота ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$, H_5Xylar):



Поскольку GeO_2 в водном растворе образует с ксиларовой кислотой комплексные кислоты двух составов [1], на первом этапе синтеза комплексов **I-III** получены насыщенные растворы с разным соотношением реагентов: навески 2.092 г (0.02 моль) GeO_2 и 3.6 г (0.02 моль) (рабочий раствор **A**) либо 7.2 г (0.04 моль) (раствор **B**) ксиларовой кислоты вносили в 500 мл горячей воды, полученные прозрачные растворы (pH 1,5-2) упаривали на водяной бане до объема 100 мл (~ 4,5 часа) и охлаждали.

Бис(ксиларато)германаты магния, кальция и бария синтезированы при постепенном добавлении к рабочим растворам **A** и **B** навесок сухих MgCO_3 (**Ia, Ib**), CaCO_3 (**IIa, IIb**), BaCO_3 (**IIIa, IIIb**) до pH=5. Реакционные смеси нагревали (~ 80°C) при перемешивании, охлаждали и дважды фильтровали через бумажные фильтры. Через 1-2 суток из растворов **Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb** выпадали белые кристаллические осадки с элементным составом (табл. 1), соответствующим мольному соотношению Ge : лиганд : M = 1:2:2. Выход продуктов от теоретически возможного из раствора **A** – 20-30%, из раствора **B** – 75-80%. Следовательно, оптимальной методикой синтеза указанных координационных соединений является синтез из рабочего раствора **B**.

Таблица 1

Брутто-формулы и элементный анализ комплексов I-III

№	Брутто-формула комплекса	Найдено, %				Вычислено, %			
		Ge	M	C	H	Ge	M	C	H
Ia,б	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{GeMg}_2$	11.58	7.29	18.84	4.20	11.77	7.78	19.46	3.89
IIa,б	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{GeCa}_2$	10.79	11.13	17.92	3.86	11.19	12.33	18.50	3.70
IIIa,б	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{O}_{26}\text{GeBa}_2$	7.69	29.44	12.77	3.51	7.94	29.96	13.12	3.50

Элементный анализ соединений выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе [5]. Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer.

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 20-800°C. РФА сое-

динений выполнен на дифрактометре типа Дрон с CuK_α -излучением и Ni-фильтром, ИК спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) лиганда и комплексов записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

Данные элементного анализа продуктов взаимодействия диоксида германия, карбонатов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} с ксиларовой кислотой, показали, что независимо от состава исходного раствора $\text{GeO}_2 : \text{H}_5\text{Xylar}$ (1:1 или 1:2) образуются разнометалльные комплексы, которым отвечают брутто-формулы с мольным соотношением Mg (Ca , Ba) : Ge : лиганд 2:1:2 (**I-III**). РФА комплексов показал, что они являются рентгеноаморфными.

Термогравиметрически (табл. 2) определено, что в широком интервале температур в газовую фазу удаляются 4 молекулы кристаллизационной (первый низкотемпературный эффект), а также 4 или 8 координированной воды (второй – высокотемпературный эффект) для **I** и **III** соответственно. Общее число молекул воды в **II** на основании убыли массы составило 8.

Таблица 2
Результаты исследования термической устойчивости комплексов **I-III**

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- nH_2O			Термодеструкция		Остаток	
	t_{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t_{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	70-120 (100↓) 130-370 (270↓)	11.75, n=4 11.70, n=4	11.68 11.68	380-490 (400↑) 490-620 (500↑)	46.55	30.00	29.94 $\text{GeO}_2 + 2\text{MgO}$
II	70-260 (110↓)	22.25, n=8	22.20	260-350 (340↑) 350-780 (510↑)	44.30	33.50	33.40 $\text{GeO}_2 + 2\text{CaO}$
III	60-120 (100↓) 130-380 (300↓)	7.90, n=4 16.00, n=8	7.87 15.74	380-640 (520↑) 650-860 (740↑)	21.60	54.50	54.51 $\text{GeO}_2 + 2\text{BaCO}_3$

*Р – рассчитанное значение

По данным рентгенофазового анализа остатков, а также расчета их массы по разности между исходной навеской образцов и наблюдаемой убылью, было установлено, что они представляют собой смесь диоксида германия и оксида магния и кальция (**I, II**) и карбоната бария (**III**). Это различие обусловлено устойчивостью BaCO_3 до высоких температур, в то время карбонаты Mg и Ca разлагаются на соответствующие оксиды.

В результате сравнения ИК-спектров **I-III** обнаружена их аналогия в числе и значениях частот колебаний функциональных группировок (ОН и СООН) [6, 7], ответственных за образование связей в комплексах (табл. 3). Отсутствие узкой полосы $\nu(\text{OH})$ в области 3600 см^{-1} и появление полосы $\nu(\text{Ge-O})$, подобно обнаруженному в ИК-спектрах бис(ксиларато)германатов d-металлов [2-4] позволяет заключить, что в них реализуется одинаковый координационный узел германия, сформированный за счет связей с атомами кислорода гидроксогрупп без участия карбоксильных.

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах I-III

Отнесение ν , см^{-1}	Комплекс		
	I	II	III
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3413-3120	3443-3276	3438-3210
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1684	1682	1678
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1616	1593	1601
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1413	1356	1367
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1091, 1047, 1000	1139, 1066, 1000	1100, 1072, 1000
$\nu(\text{Ge}-\text{O})$	630	636	642

Исходя из состава I-III и отсутствия в их ИК-спектрах валентных колебаний, характерных для димеризованных карбоксильных групп, последние связываются со вторым комплексообразователем (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}). Это находит подтверждение в появлении $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ трех неравноценных групп координированных карбоксильных и карбоксилатных, а также $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкоголят-ного типу.

Из этого следует, что координационные узлы s-металлов формируются за счет двух валентных и двух координационных связей с лигандом (рис. 1), а дополняются до КЧ 6 (для Mg^{2+} , Ca^{2+}) и 8 (для Ba^{2+}) молекулами координированной воды, что согласуется с результатами термогравиметрии. Бис(ксиларато)германатам s-металлов соответствуют молекулярные формулы: $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$ (I), Ca (II)), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III).

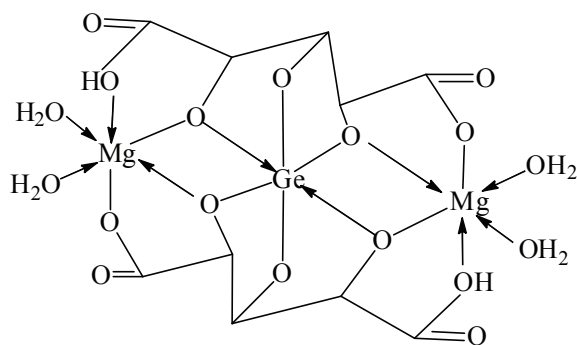
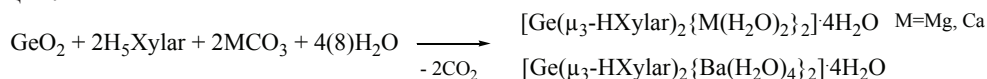


Рис. 1. Схема строения комплекса I

Таким образом, установлено, что с s-элементами (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) образуются трехядерные незаряженные внутрикомплексные соединения в соответствии реакции:



ЛИТЕРАТУРА

1. Пожарицкий А.Ф. Исследование комплексных соединений германия с некоторыми оксикислотами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1974. – 129 с.
2. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато- μ_3 -тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
3. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. Гетероядерные бис(μ -тригидроксиглутарато) дигидроксодигерманаты(IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393–400.
4. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А. и др. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \times 4\text{H}_2\text{O} \times n\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 0$; $\text{M} = \text{Mn}$, $n = 1$) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187–194.
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 221 с.
6. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Стаття надійшла до редакції 13.01.15

О. Е. Марцинко

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра общей химии та полимеров, вул. Дворянская, 2,
м. Одеса, 65082, Украина

СИНТЕЗ ТА БУДОВА БІС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТІВ(IV) МАГНІЮ, КАЛЬЦІЮ І БАРІЮ

Вперше синтезовано та охарактеризовано методами елементного і рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії різнометалічні комплекси германію(IV) і s-металів (Mg, Ca, Ba) з ксиларовою кислотою (H_3Xylar). За результатами дослідження фізичними та хімічними методами встановлено, що отримані біс(ксиларато)германати являють собою гетероядерні комплекси $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$ (I), Ca (II)), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III). Запропоновано схему їх будови.

Ключові слова: діоксид германію, ксиларова кислота, гетероядерні комплекси, координаційні сполуки.

E. E. Martsinko

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

SYNTHESIS AND STRUCTURE BIS(XYLARATO)GERMANATES OF MAGNESIUM, CALCIUM AND BARIUM

A procedure for the synthesis of the heterometallic germanium(IV) and magnesium, calcium and barium complexes with xylaric acid (H_3Xylar) $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) were developed and the complexes isolated for the first time in the solid state. The first stage of synthesis

of complexes included the preparation of a solution of bis(xylarato)germanic acid. Weighed portions of GeO_2 (2.092 g, 0.02 mol) and xylaric acid $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ (7.2 g, 0.04 mol) were inserted in hot water (500 ml), heated (pH 1,5-2) and concentrated on a water bath to 150 ml (~4.5 h). Then the resulting solution was cooled to room temperature and MgCO_3 (I), CaCO_3 (II) or BaCO_3 (III) added to pH=5. The heteronuclear coordination compounds were characterized by elemental analysis, powder X-ray diffraction, thermogravimetry, IR spectroscopy. Complexes I-III are X-ray amorphous compound with the molar ratio $\text{Mg}(\text{Ca}, \text{Ba}) : \text{Ge} : \text{ligand} = 2 : 1 : 2$. A study of the thermal stability of complexes has shown that its thermolysis is stepwise. Analysis of the IR spectra of complexes I-III showed that spectrums does not contain bands at $3590\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ and $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1720\text{ cm}^{-1}$ typical of stretching vibrations of free OH and COOH. Bands detected at $\nu(\text{C}-\text{O})\sim 1000\text{--}1139\text{ cm}^{-1}$ typical of alkoxides, and $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)\sim 1678\text{--}1684$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)\sim 1356\text{--}1413\text{ cm}^{-1}$ of carboxylate ions. The scheme of structure of compounds I-III was offered.

Keywords: germanium dioxide, xylaric acid, heteronuclear complexes, coordination compounds.

REFERENCES

1. Pozharickij A.F. Issledovanie kompleksnyh soedinenij germanija s nekotorymi oksikislottami: dis. ... kand. him. nauk: 02.00.01. – Odessa, 1974. – 129 s.
2. Martsinko E. E., Pesaroglo A. G., Minacheva L. Kh., Seifullina I. I. et al. Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaaquacopper(IV) Bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]2\text{H}_2\text{O}$ // Rus. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 56, № 2. – P. 190-196.
3. Martsinko E. E., Minacheva L. Kh., Seifullina I. I. et al. Heteronuclear Alkali Metal bis(μ -Trihydroxyglutarato) dihydroxidogermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2]4\text{H}_2\text{O}$ // Rus. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57, № 3. – P. 343-349.
4. Martsinko E. E., Pesaroglo A. G., Minacheva L. Kh., Seifullina I. I. et al. Synthesis and Characterization of Cobalt(II) and Manganese(II) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures of the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\times 4\text{H}_2\text{O}\times n\text{CH}_3\text{CN}$ Complexes ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 0$; $\text{M} = \text{Mn}$, $n = 1$) // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58, № 2. – P. 152-159.
5. Klimova V.A. Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenij. – M.: Himija, 1975. – 221 s.
6. Grigor'ev A.I. Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij. – M.: Nauka, 1977. – 85s.
7. Bellami L. Infekrasnye spektry slozhnyh molekul: Per. s angl. – M.: IL, 1963. – 590 s.

УДК 535.37:546.65:541.183

С. В. Бельтюкова, Е. В. Малинка, Е. О. Ливенцова, Ю. С. СитниковаОдесская национальная академия пищевых технологий,
Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина
e-mail: onahtan@yandex.ru**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАУРИЛГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА
Tb(III) В КОМПЛЕКСЕ С ЦИПРОФЛОКСАЦИНОМ**

Изучены люминесцентные свойства комплекса Tb (III) с ципрофлоксацином в мицеллярном растворе лаурилглутаминовой кислоты. Исследована зависимость интенсивности люминесценции комплекса от концентрации ципрофлоксацина, лаурилглутаминовой кислоты и кислотности среды. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последних. Показана возможность прямого люминесцентного определения лаурилглутаминовой кислоты с пределом обнаружения 1,6 мкг/мл в моющих средствах по сенсibilизированной люминесценции иона Tb (III).

Ключевые слова: люминесценция, ион тербия (III), лаурилглутаминовая кислота

Лаурилглутаминовая кислота и её соли относятся к анионным поверхностно-активным веществам (ПАВ) нового поколения, их получают ацилированием аминокислоты [1]. Ацилированные по аминогруппе α -аминокислоты, молекулы которых включают амидную и карбоксильную группы, проявляют свойства не только ПАВ, но и биологическую активность. Они обладают широким спектром терапевтического действия, их вводят в состав косметических средств по уходу за кожей и волосами, что способствует повышению уровня качества выпускаемой продукции. Показаны преимущества применения их в косметической промышленности в качестве моющих средств: мягкость, хорошие экотоксикологическая совместимость и смачивающие способности, высокий коэффициент пенообразования, вязкость, стабильность при хранении, способность к биологическому разложению [2].

Для определения анионных ПАВ (АПАВ), в частности, додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия) используют титриметрические методы анализа с применением токсичных органических растворителей [3]. Для фотометрического определения анионных ПАВ предложены их ассоциаты стехиометрического состава с катионами основных красителей [4-6]. Методики люминесцентного определения анионных ПАВ предусматривают применение флуоресцентных органических реагентов (родамина 6Ж, акридинового оранжевого) [7, 8].

Всё возрастающее в последние годы использование поверхностно-активных веществ различной природы, а также аналитический контроль качества различных моющих средств, определяющего функциональные свойства соответствующей продукции, ставит перед аналитиками задачи по созданию новых методик определения ПАВ.

Цель данной работы состояла в создании методики люминесцентного определения лаурилглутаминовой кислоты (ЛГК) в косметической продукции (шампунях) с использованием сенсibilизированной люминесценции иона Tb (III).

Аппаратура и техника эксперимента

Раствор лаурилглутаминовой кислоты (0,01 моль/л) готовили растворением точной навески препарата в дистиллированной воде, раствор ципрофлоксацина (0,01 моль/л) – растворением точной навески препарата в этаноле. Хлорид тербия готовили растворением высокочистого оксида (99,99%) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением её избытка упариванием. Концентрацию Tb(III) контролировали комплексонометрическим титрованием раствором комплексона III (0,01 моль/л) с индикатором арсеназо I в присутствии уротропина.

Спектры люминесценции иона Tb(III) регистрировали в области 530-630 нм с помощью спектрометра Cary Eclipse “Varian” (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошного спектра и импульсная лампа). Для изучения кинетики затухания люминесценции применяли осциллографическую регистрацию. Люминесценцию возбуждали при этом импульсным азотным лазером с длиной волны излучения 337 нм. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer). Значения pH растворов измеряли pH-метром ОР-211/1 (Radelkis). Измерения проводили при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Значения энергии триплетных уровней органических реагентов определяли регистрацией спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при 77 К.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано [9], что ионы Tb (III) образуют с антибиотиками, производными хинолонкарбоновой кислоты, ненасыщенные комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Интенсивность люминесценции таких комплексов значительно возрастает в присутствии анионных ПАВ от 180 до 290 раз, что обусловлено вхождением молекулы анионного ПАВ во внутреннюю сферу комплекса и образованием разнолигандного комплекса с соотношением компонентов $\text{Ln} : \text{Lig} : \text{АПАВ} = 1:2:1$. В связи с этим можно было предположить, что и лаурилглутаминовая кислота будет вступать во взаимодействие с комплексами Ln – оксохинолон и увеличивать интенсивность люминесценции лантанида. В качестве люминесцентного сенсора была выбрана система Tb (III) – ципрофлоксацин (ЦФ). Нами установлено, что интенсивность люминесценции тербия ($I_{\text{люм}}$) в комплексе с ципрофлоксацином в присутствии лаурилглутаминовой кислоты значительно возрастает (рис. 1а). В спектре люминесценции иона Tb (III) при этом наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (487,5 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544,25 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (585 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (620 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, соответствующая переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ с максимумом люминесценции при $\lambda = 545\text{ нм}$. В присутствии ЛГК $I_{\text{люм}}$ этой полосы возрастает в 5 раз. В спектре возбуждения комплекса Tb(III) с ципрофлоксацином имеются 2 полосы с максимумами при 289 и 337 нм. В присутствии ЛГК характер спектра не изменяется, но интенсивность полос возрастает (рис. 1б), что свидетельствует о более эффективном переносе энергии возбуждения на ион лантанида.

Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ спектров возбуждения и люминесценции можно объяснить тем, что ЛГК, также, как и лаурилсульфат, вытесняет молекулы воды из внутренней сферы комплекса Tb – ципрофлоксацин и образует разнолигандный комплекс.

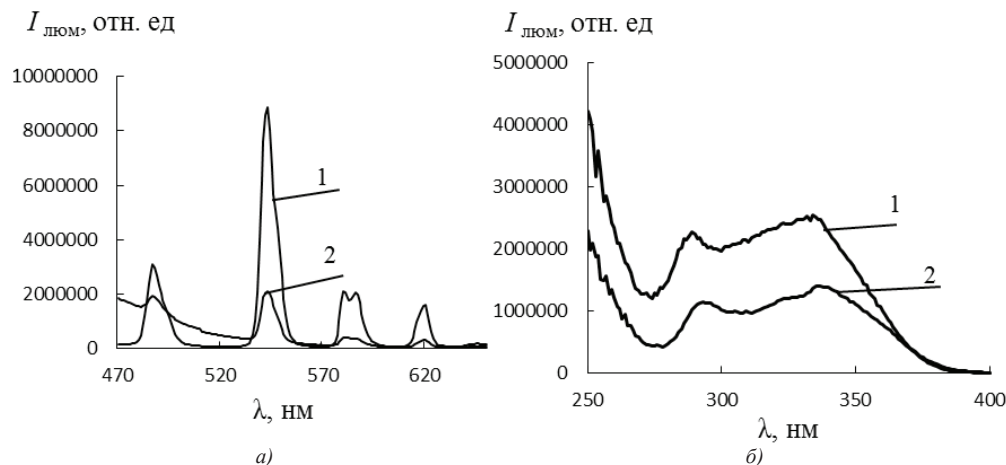


Рис. 1. Спектр люминесценции (а) и спектр возбуждения (б) комплекса Tb(III) – ЦФ в присутствии (1) и в отсутствие ЛГК (2).

Подтверждением этого являются времена жизни, рассчитанные нами для двойного комплекса Tb (III) – ципрофлоксацин и разнолигандного с ЛГК, которые составили 520 мкс и 900мкс, соответственно. Кривые затухания люминесценции приведены на рис. 2. Присоединение второго лиганда приводит к возрастанию времени жизни люминесценции, что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

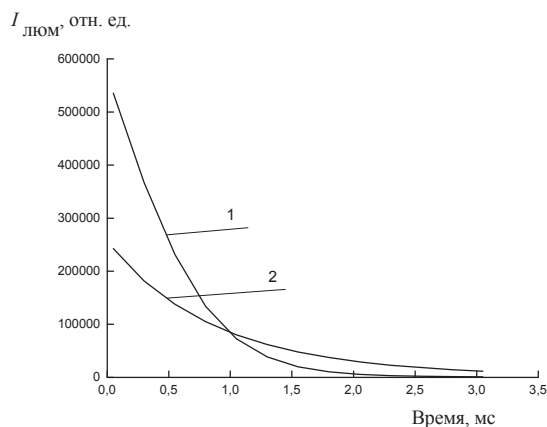


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции комплекса Tb(III) – ЦФ в присутствии (1) и в отсутствие ЛГК (2)

Комплексообразование ионов Tb (III) с ципрофлоксацином в присутствии ЛГК наблюдается в интервале значений pH 4,0-11,0 с максимумом люминесценции при pH 6,9-7,2 (рис. 3), которое создавали с помощью 40% раствора уротропина. Возможно, в щелочной среде наблюдается разрушение комплекса с образованием гидроксида тербия, а в кислой среде степень образования комплекса мала.

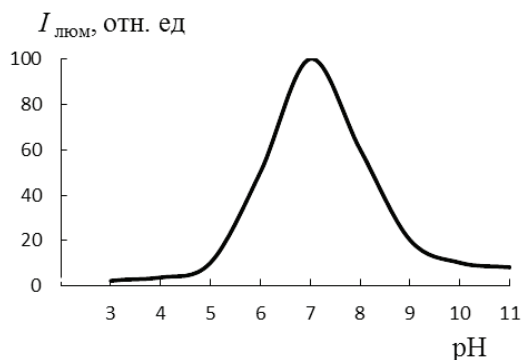


Рис.3. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – ЦФ – ЛГК от pH раствора.

Максимальная $I_{\text{люм}}$ Tb в разнолигандном комплексе наблюдается при концентрации ципрофлоксацина $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 4а) и содержании ЛГК – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 4б). Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе Tb : ЦФ : ЛГК = 1:1:1, как и в случае описанных ранее в литературе комплексов Tb (III) с ципрофлоксацином и АПАВ [9, 10].

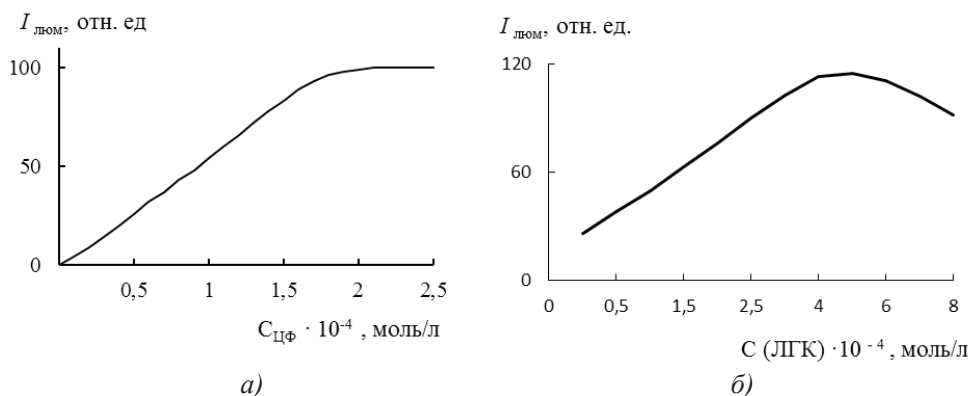


Рис. 4. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb(III) – ЦФ – ЛГК от концентрации ЦФ (а) и от концентрации ЛГК (б) ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

При оптимальных условиях комплексообразования $I_{\text{люм}}$ достигает максимума через 2-3 минуты после сливания растворов и остаётся постоянной в течение 3-х часов.

Интенсивность люминесценции Tb (III) в комплексе с ципрофлоксацином и лаурилглутаминовой кислотой пропорциональна содержанию ЛГК в растворе в интервале концентраций $0,25 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Предел обнаружения ЛГК составляет $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1,6 мкг/мл).

Достаточно широкий интервал линейной зависимости $I_{\text{люм}}$ от концентрации ЛГК позволяет использовать метод добавок для элиминирования влияния компонентов анализируемых объектов на аналитический сигнал.

Определение лаурилглутаминовой кислоты проводили в косметических средствах-шампунях «Giovanni» и «Баланс».

Методика выполнения анализа

Аликвотную часть анализируемой пробы шампуня разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. В три пробирки добавляли по 0,3 мл разбавленного анализируемого раствора, в две из них добавляли стандартный раствор ЛГК в таком количестве, чтобы $I_{\text{люм}}$ пробы выросла в 2 и 3-4 раза соответственно. Потом во все три пробирки добавляли по 0,1 мл раствора хлорида тербия $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,2 мл ЦФ $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,2 мл раствора уротропина 40 %-ного и дистиллированную воду до 10 мл. Интенсивность люминесценции Tb (III) измеряли при $\lambda = 545\text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 337\text{ нм}$). Параллельно готовили раствор контрольной пробы, которая содержала все компоненты, кроме ЛГК. Содержание ЛГК рассчитывали методом добавок по формуле :

$$C_x = \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x} \cdot C_1, \text{ мг/мл}$$

где C_x – концентрация ЛГК в пробе шампуня, мг/мл;

C_1 – концентрация стандартного раствора ЛГК (добавка), мг/мл;

I_x – интенсивность люминесценции анализируемой пробы;

$I_{x+\text{доб}}$ – интенсивность люминесценции пробы с добавкой стандартного раствора ЛГК.

Результаты определения лаурилглутаминовой кислоты в моющих средствах и проверка правильности полученных результатов методом «введено-найдено» приведены в табл. 1.

При $n = 5$, $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения S_r составляет (2,2 – 7,1) %.

Таблица 1

Результаты определения лаурилглутаминовой кислоты
в моющих средствах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Объект анализа (шампунь)	Введено мг/мл	Найдено в пробе с добавкой (мг/мл)	Найдено в пробе (мг/мл)	S_r , %
«Баланс»	0,20	0,77	$0,57 \pm 0,029$	5,1
	0,40	1,00	$0,60 \pm 0,043$	7,1
«Giovanni»	0,20	0,79	$0,59 \pm 0,013$	2,2
	0,40	0,95	$0,55 \pm 0,019$	3,5

Литература

1. Терней А. Современная органическая химия. М., «Мир», 1981.- 659 с.
2. Ariotto A., Guala F., Merlo E., Villa G. Household and Personal Care Today, Supplement to Chemistry Today, 2004. – С. 59-61.
3. ТУ 10-04-16-161-89. Шампуни на основе синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ).
4. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение Л.: Химия, 1988.- 200 с.
5. Chen Ying, Wang Shuing, Wu Rui-fen, Qi Da-yong, Zhou Tian-ze. Spectrophotometric determination of trace anionic surfactants such as SDS and SDBS in water iter preconcentration on organic solvent-soluble membrane filter // Anal. Lett. – 1998. – Vol. 31, №4. – P. 691-701.
6. Москвин Л.Н., Михайлова Н.В., Москвин А.Л. Проточно-инжекционное определение анионных ПАВ в природных водах в присутствии гуминовых кислот // Ж. аналит. химии. – 2001. – Т.56. – №8. – С. 856-859.
7. Дрозд А.В., Климов В.Г. Добавки бутилацетата к экстрактам ионных ассоциатов как модификатор аналитического сигнала в многокомпонентном анализе анионных ПАВ // Вестн. Харьк. ун-та. – 1997. – № 395. – С. 65-71.
8. Pal Anjali, Bandyopadhyay Manas. Solvent extraction-spectrofluorometric determination of anionic surfactants using acridine orange // Indian J. Chem. Technol. – 2000. – №3. – P.105-108.
9. Бельтюкова С.В., Егорова А.В., Теслюк О.И. Использование f-f люминесценции ионов Eu(III), Tb(III) в анализе лекарственных препаратов // Укр. хим. журнал.- 2000.- Т. 66, №10.- С.115-121.
10. Витюкова Е.О., Егорова А.В., Бельтюкова С.В. Определение лаурилсульфата натрия в шампунях и гелях по сенсibilизированной люминесценции европия в комплексе Eu(III)-метациклин // Вестник ОНУ. Химия. – 2003. – Вып. 7-8. – С. 102-108.

Стаття надійшла до редакції 17.01.15

С. В. Бельтюкова, О. В. Малинка, О. О. Лівенцова, Ю. С. Сітнікова
Одеська національна академія харчових технологій,
Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ЛАУРІЛГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ПО СЕНСИБІЛІЗОВАНІЙ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА ТЬ (III) В КОМПЛЕКСІ З ЦИПРОФЛОКСАЦИНОМ

Резюме

Вивчено люмінесцентні властивості комплексу Tb (III) з ципрофлоксацином в мицелярному розчині лаурилглутаминової кислоти. Досліджено залежність інтенсивності люмінесценції комплексу від концентрації ципрофлоксацину, лаурилглутаминової кислоти і кислотності середовища. Встановлено, що в комплексі здійснюється ефективне перенесення енергії збудження від ліганда до іону лантаніду, що обумовлює інтенсивну люмінесценцію останніх.

Показана можливість прямого люмінесцентного визначення лаурилглутаминової кислоти в миючих засобах по сенсibilізованій люмінесценції іона Tb (III). Межа виявлення лаурилглутаминової кислоти в миючих засобах становить 1,6 мкг / мл.

Ключові слова: люмінесценція, іон тербія (III), лаурилглутаминова кислота

S. V. Belyukova, E. V. Malinka, E. O. Liventsova, Y. S. Sitnikova

Odessa National Academy of Food Technologies,
112 Kanatnaya Str., 65039, Odessa, Ukraine

DETERMINATION LAURYL GLUTAMIC ACID OF SENSITIZED LUMINESCENCE OF Tb (III) IN COMPLEX WITH CIPROFLOXACIN

Summary

Luminescent properties of the complex Tb (III) with ciprofloxacin in micellar solution lauryl glutamic acid was studied. Optimal conditions for formation of a complex set. The dependence of the luminescence intensity on the concentration of terbium complex, ciprofloxacin, lauryl glutamic acid and acidity. It was established that the complex is effective excitation energy transfer from the ligand to the lanthanide ion, resulting luminescence intensity.

The possibility of direct luminescence determination lauryl glutamic acid in detergents sensitized luminescence of Tb (III). The limit of detection lauryl glutamic acid in detergents is 1,6 µ/ ml

Keywords: luminescence, ion terbium (III), lauryl glutamic acid

REFERENCES

1. Terney A. (1981) *Sovremennaya organicheskaya himiya*. Moskva. Rossiia: Mir, 659.
2. A. Ariotto, F. Guala, E. Merlo, G. Villa. (2004) Household and Personal Care Today. *Supplement to Chemistry Today*, 59-61.
3. Standard 10-04-16-161-89. *Shampuni na osnove sinteticheskikh poverhnostno-aktivnykh veschestv (PAV)*.
4. Abramzon A.A. (1988) *Poverhnostno-aktivnye veschestva: svoystva i primeneniye*. Leningrad : Himiya, 200.
5. Chen Ying, Wang Shuing, Wu Rui-fen, Qi Da-yong, Zhou Tian-ze. (1998) Spectrophotometric determination of trace anionic surfactants such as SDS and SDBS in water iter preconcentration on organic solvent-soluble membrane filter. *Analytical Letters*, 31(4), 691-701.
6. Moskvina L.N., Mihaylova N.V., Moskvina A.L. (2001) Protochno- inzhetsionnoye opredeleniye anionnykh PAV v prirodnykh vodakh v prisutstviy guminovykh kislot. *Zhurnal analiticheskoy himii*, 56(8), 856-859.
7. Drozd A.V., Klimov V.G. (1997) Dobavki butilatsetata k ekstraktam ionnykh assotsiatov kak modifikator analiticheskogo signala v mnogokomponentnom analize anionnykh PAV. *Vestnik Harkovskogo Universiteta*, 65-71.
8. Pal Anjali, Bandyopadhyay Manas. (2000) Solvent extraction-spectrofluorometric determination of anionic surfactants using acridine orange. *Indian J. Chem. Technol.*, 3, 105-108.
9. Belyukova S.V., Egorova A.V., Teslyuk O.I. (2000) Ispolzovanie f-f lyuminesstentsii ionov Eu(III), Tb(III) v analize lekarstvennykh preparatov. *Ukr. him. Zhurnal*, 66(10), 115-121.
10. Vityukova Ye.O., Egorova A.V., Belyukova S.V. (2003) Opredeleniye laurilsulfata natriya v shampunyah i geliyah po sensibilizirovannoy lyuminesstentsii yevropiya v komplekse Eu(III)-metacyclin. *Vestnik ONU. Himiya*, 7-8, 102-108.

УДК 543.422.3

Т. А. Денисенко, А. Б. Вишникін, Л. П. ЦыганокДнепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, 49010
г. Днепропетровск, пр. Гагарина 72; danil_denisenko@mail.ru**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
РУТИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ
СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
18-МОЛИБДОДИФОСФОРНОГО ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСА**

Разработана методика одновременного спектрофотометрического определения рутина и аскорбиновой кислоты, которая основывается на зависимости скорости их реакции с 18-молибдодифосфорным гетерополикомплексом (18-МФК) от pH. При pH 4,5 18-МФК избирательно реагирует только с аскорбиновой кислотой (АК), в то время как при pH 7,4 оба вещества количественно окисляются 18-МФК. Обнаружено, что линейность градуировочной функции можно существенно улучшить, если измерять не в максимуме поглощения гетерополисини (ГПС), а при длине волны 900 нм, соответствующей изобестической точке в спектрах одно- и двухэлектронной ГПС. Интервал линейности при определении рутина составил $1 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-5}$ моль/л; предел обнаружения $- 3 \times 10^{-7}$ моль/л ($l = 1$ см), а для АК $2 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5}$ моль/л и 6×10^{-7} моль/л ($l = 1$ см), соответственно. Определение рутина возможно в присутствии 20-кратного избытка АК. Методика была успешно апробирована для определения рутина и АК в искусственных смесях и таблетках «Аскорутин».

Ключевые слова: 18-молибдодифосфорный гетерополикомплекс, аскорбиновая кислота, рутин, спектрофотометрия.

Полифенолы представляют собой группу соединений, широко распространенных в природе. Они являются важнейшей составной частью овощей, фруктов и других растений. Среди природных полифенольных соединений в составе растений часто преобладают флавоноиды. Типичным представителем флавоноидов является рутин, который входит в состав мультивитаминов, биологически активных добавок и некоторых лекарственных препаратов [1]. Рутин принадлежит к группе биофлавоноидов и вместе с аскорбиновой кислотой (АК) принимает участие в окислительно-восстановительных процессах и проявляет антиоксидантные свойства.

Рутин количественно определяют с использованием различных аналитических методов, таких как титриметрия, вольтамперометрия, люминесценция, высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез, спектрофотометрия. Спектрофотометрические методики не требуют сложного и дорогостоящего оборудования, они просты в исполнении и при этом дают достаточно точные, хорошо воспроизводимые результаты. На практике используют методики, основанные на собственном поглощении рутина в ближней ультрафиолетовой области, образовании комплексов рутина с ионами металлов (Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.), реакциях диазотирования с p-аминобензойной, сульфаниловой кислотой, p-нитро-2-нитроанилином и др.

Наиболее широко используемой является методика, основанная на реакции окисления полифенолов в щелочной среде (pH 11,4) гетерополикомплексом структуры Доусона – реактивом Фолина-Чокальтеу [2]. Одним из недостатков этого

реагента является его неизбирательное действие по отношению к большому числу восстановителей, обладающих более сильными, чем фенолы, восстановительными свойствами, такими как АК.

В настоящей работе для определения фенольных соединений предложен 18-молибдодифосфатный гетерополикомплекс структуры Доусона (18-МФК). Этот комплекс широко используют в катализе, например при синтезе органических веществ [3]. Окислительно-восстановительный потенциал 18-МФК является одним из наиболее высоких среди известных молибденовых ГПК. В работах [4–9] предложены простые, экспрессные, высокочувствительные методики с 18-МФК для определения аскорбиновой кислоты, п-аминофенола, эпинефрина, анальгина, цистеина и др.

Основная цель работы заключалась в изучении особенностей протекания реакции восстановления 18-МФК с аскорбиновой кислотой и рутином, и разработке простой и высокочувствительной спектрофотометрической методики определения АК и рутина при совместном присутствии с использованием одного реагента.

Материалы и методы исследований

Использовали следующие реактивы: NaOH «ч.д.а.», H_2SO_4 «ос.ч.», Na_2CO_3 «ч.д.а.», NaHCO_3 «ч.д.а.», ледяную уксусную кислоту «х.ч.», CH_3COONa «ч.д.а.», AlCl_3 «ч.д.а.», рутин «ч.д.а.», аскорбиновую кислоту «х.ч.», 96% этиловый спирт, 2,6-дихлорфенолиндифенолят натрия «х.ч.», метафосфорную кислоту. Использовали фосфатный буферный раствор с pH 7,4 и 1 моль/л ацетатный буферный раствор с pH 4,5.

Аммонийную соль 18-МФК $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [4]. Водный раствор $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л 18-МФК готовили растворением 390 мг соли в 25 мл дистиллированной воды, подкисленной до pH 2–3. Исходные растворы рутина готовили растворением навески 70 мг в 10 мл 96% этилового спирта при нагревании на водяной бане (40–50 °C). АК готовили растворением навески в дистиллированной прокипяченной подкисленной воде (для замедления процесса окисления АК кислородом). Готовый раствор хранили не более суток.

В качестве объектов анализа использовали лекарственные препараты «Аскорутин» (Борщаговский ХФЗ) и «Ascorutin tablet» (Slovak republic).

Спектры поглощения в УФ и видимой областях измеряли при помощи спектрофотометра СФ–26. pH измеряли на иономере ЭВ-74 с использованием индикаторного стеклянного электрода и хлорид-серебряного электрода сравнения.

Определение рутина с использованием 18-МФК. В мерную колбу объемом 25 мл вносили аликвоту исследуемого раствора, которая содержит от 15 до 600 мкг рутина, 0,8 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л 18-МФК, 5 мл фосфатного буферного раствора (pH 7,4), доводили объем дистиллированной водой до метки. Измеряли оптическую плотность через 10 мин при $\lambda = 900$ нм. Оптическая плотность при определении содержания АК и рутина в смеси, измеренная при pH 7,4, соответствует вкладу обоих веществ.

Определение АК с использованием 18-МФК проводили так же, при этом аликвота исследуемого раствора может содержать от 8 до 320 мкг АК, а для создания необходимой кислотности раствора использовали 1 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,5.

Результаты исследований и их обсуждение

Реакция 18-МФК с рутином, как и с другими полифенолами, в области оптимальных значений pH сопровождается появлением интенсивно-синей окраски раствора, свойственной гетерополисиням (ГПС). В избытке реагента продуктом реакции является двухэлектронная ГПС формулы $P_2Mo_{16}^{VI}Mo_2^{VO}_6O_{62}^{8-}$ (18-МФС-2). При $pH > 5$ в растворе образуется депротонированная форма ГПС, в спектре поглощения которой преобладает полоса поглощения с максимумом при 820 нм [6].

Скорость окисления рутина 18-МФК зависит от кислотности раствора и концентрации реагента. При концентрации 18-МФК $1,6 \times 10^{-4}$ моль/л окраска раствора развивается в течение 10 минут, а затем остаётся постоянной длительное время. Воспроизводимость результатов определения в этих условиях – 2-3%, что вполне достаточно для обычных аналитических приложений.

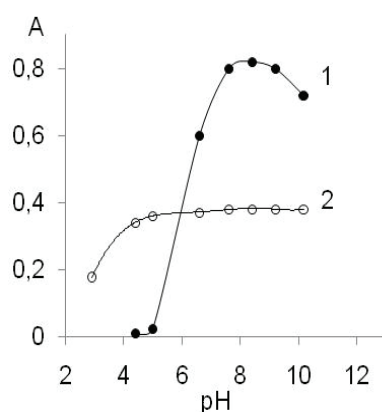


Рис. 1 Влияние pH раствора на оптическую плотность раствора при восстановлении 18-МФК ($C_{18-МФК} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) рутином (1) и АК (2), $\lambda = 820$ нм, $l = 2$ см, $\tau = 15$ мин.
(1) – $C_{рутин} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, (2) – $C_{АК} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Основным фактором, определяющим характер взаимодействия 18-МФК и рутина, является кислотность раствора. Образование окрашенных продуктов становится заметным при pH выше 5,5 (рис. 1). Оптимальный интервал pH количественного образования ГПС 7-9. В более щелочной среде синь и исходный желтый ГПА частично разрушаются. В качестве рабочего нами было выбрано pH 7,4, при котором гарантируется полнота окисления рутина и других флавоноидов, а также реакция является более селективной.

Точка перегиба на кривой молярных отношений при насыщении 18-МФК рутином соответствует соотношению рутина: 18-МФК = 1:2. Молярный коэффициент поглощения, рассчитанный из оптической плотности ГПС, в пересчете на рутин составил $2,4 \times 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$. Отношение молярных коэффициентов поглощения рутина и 18-МФС-2 ($1,18 \times 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$) свидетельствует об участии примерно 2 моль 18-МФК в окислении 1 моля рутина. Формально указанное соотношение соответствует окислению четырёх ОН групп в структуре рутина, на самом деле механизм окисления может быть намного более сложным.

В этой работе нами впервые замечено, что градуировочные зависимости, получаемые для рутина, АК (рис. 2) или других восстановителей при использовании в качестве аналитической длины волны, соответствующей максимуму поглощения ГПС, являются нелинейными с отрицательной кривизной. Это приводит к тому, что градуировочный график пересекает ось ординат в области отрицательных значений, а условный молярный коэффициент поглощения, рассчитанный для каждой точки, растет с увеличением концентрации аналита. Как пример, градуировочная кривая для определения АК при аппроксимации уравнением прямой линии описывается следующим уравнением $A = (-0,09 \pm 0,03) + (1,02 \pm 0,04) \times 10^4 \times C_{\text{АК}}$, коэффициент корреляции $R^2 = 0,9884$.

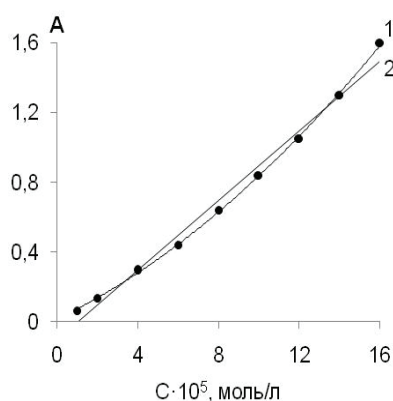


Рис. 2. Градуировочный график для определения АК с использованием 18-МФК (1) и его аппроксимация прямолинейной зависимостью (2). рН = 7,4; $\lambda = 820$ нм; $l = 1$ см; $C_{18\text{-МФК}} = 1,6 \times 10^{-4}$ моль/л

Тем самым в определяемую концентрацию вносится каждый раз систематическая погрешность. Особенно сильно это явление сказывается на точности результатов при анализе смеси двух восстановителей. При вычислении концентрации рутина в смеси с АК необходимо проводить вычитание двух близких оптических плотностей, что значительно увеличивает погрешность определения даже при соотношении АК : рутин = 2:1.

Для наглядности изменений в спектрах и обнаружения изобестической точки, спектры были приведены к одной концентрации ГПС ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Анализ спектров поглощения ГПС, полученных при разных соотношениях рутина (рис. 3а) или АК (рис. 3б) к 18-МФК, показал, что при высоких соотношениях 18-МФК к аналиту в спектре ГПС уменьшается интенсивность поглощения при 820 нм и появляется новая полоса в длинноволновой области, проявляющаяся в виде плеча, а при 900 нм наблюдается изобестическая точка.

Таким образом, можно предположить, что при увеличении соотношения окисленной формы 18-МФК и продукта взаимодействия 18-МФК с восстановителем — двухэлектронной ГПС — равновесие смещается в сторону одноэлектронной ГПС, согласно схеме



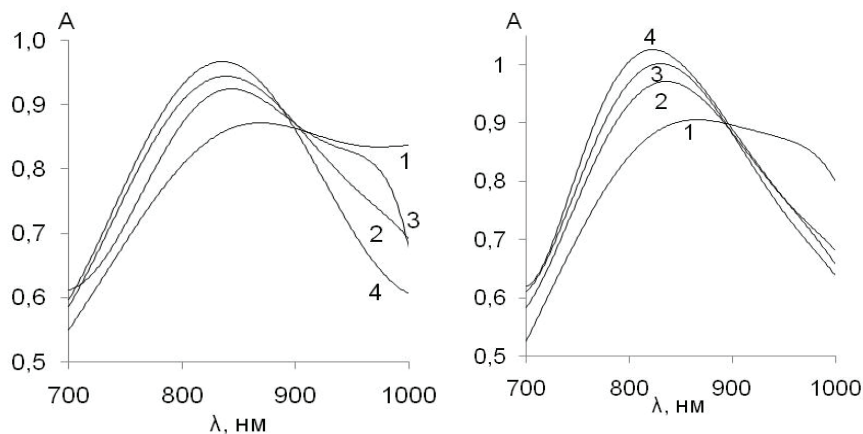


Рис. 3. Спектры поглощения гетерополисиней, полученных при восстановлении 18-МФК рутином (а) или АК (б), приведенные к одной концентрации ГПС ($C_{18-МФК} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pH = 7,4$; $l = 1$ см). (а) – $C_{рутина}$, мкмоль/л: 2 (1); 8 (2); 12 (3); 20 (4); (б) – $C_{АК}$, мкмоль/л: 8 (1); 24 (2); 40 (3); 80 (4).

В последующих экспериментах градуировочные графики для определения АК и рутина были построены для длины волны 900 нм, соответствующей изобестической точке (рис. 4). Градуировочный график для определения рутина линейен в интервале концентраций $1 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-5}$ моль/л и описывается уравнением $A = (0,006 \pm 0,018) + (2,13 \pm 0,08) \times 10^4 \times C_{рутина}$ ($R^2 = 0,9984$), при этом предел обнаружения составляет 3×10^{-7} моль/л ($l = 1$ см). Для АК при $pH 7,4$ градуировочная функция линейна в интервале концентраций $2 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5}$ моль/л, а её уравнение $A = (0,003 \pm 0,013) + (9,94 \pm 0,3) \times 10^3 \times C_{АК}$ ($R^2 = 0,9989$), предел обнаружения составляет 6×10^{-7} моль/л ($l = 1$ см). При $pH 4,5$ уравнение градуировочного графика имеет вид $A = (0,003 \pm 0,017) + (1,05 \pm 0,09) \times 10^4 \times C_{АК}$ ($R^2 = 0,9961$).

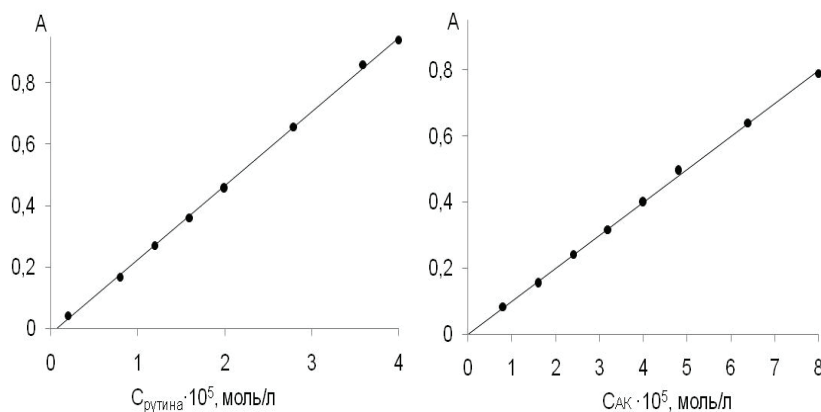


Рис. 4 Градуировочные графики для определения рутина (а) и АК (б) с использованием 18-МФК. $C_{18-МФК} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 900$ нм; $pH = 7,4$

Рутин в лекарственных препаратах часто находится вместе с АК, что обуславливает необходимость разработки методики их определения при совместном присутствии. Предлагаемая нами методика была апробирована при одновременном определении содержания рутина и АК в искусственных смесях и реальных объектах.

АК определяли в среде ацетатного буферного раствора с pH 4,5. В этих условиях АК взаимодействует с 18-МФК избирательно. Измеренная оптическая плотность при pH 7,4 отвечает сумме АК и рутина. Оба вещества реагируют при этом с 18-МФК количественно. Градуировочные графики, построенные для АК при pH 4,5 и 7,4, отличаются лишь немного, но для получения более точных результатов пересчитывали оптическую плотность АК, полученную при pH 4,5 на pH 7,4 и вычитали ее из суммарной оптической плотности. Таким образом, рутин определяли по разнице светопоглощения растворов двух опытов.

Поскольку содержание АК в таблетках аскорутина может быть существенно выше, чем рутин, было оценено влияние соотношения АК и рутина в искусственных смесях на точность определения рутина (табл. 1). Вплоть до 8-кратного избытка АК воспроизводимость результатов высока и относительное стандартное отклонение не превышает 3%. Далее величина случайной погрешности заметно растет и выше 20-кратного молярного избытка АК по отношению к рутину определение становится невозможным.

Таблица 1.
Результаты оценки правильности и воспроизводимости определения АК
и рутина в искусственных смесях. $P = 0,95$, $n = 6$.

Введено рутин, мкмоль/л	Введено АК, мкмоль/л	Найдено рутин, мкмоль/л (S_r)	Найдено АК, мкмоль/л (S_r)
20	20	20,22±0,32 (0,015)	19,5±0,6 (0,027)
10	20	9,89±0,36 (0,035)	20,36±0,21 (0,010)
10	40	9,58±0,20 (0,020)	40,4±0,6 (0,014)
7,5	60	7,33±0,20 (0,026)	61,4±0,9 (0,014)
10	80	9,8±0,5 (0,048)	81,7±1,6 (0,019)
3,5	60	3,62±0,34 (0,09)	60,9±1,5 (0,024)

При анализе реальных образцов аскорутина предлагаемой методикой было показано отсутствие систематической погрешности в результатах определения. Во-первых, содержание рутина и АК значимо не отличалось от результатов анализа, полученных стандартными методиками, а, во-вторых, содержание рутина и АК, указанное производителями, во всех случаях попадало в доверительный интервал найденных содержаний. Все методики характеризуются высокой воспроизводимостью (1-3 %).

Таблица 2

Результаты определения АК и рутина в таблетках «Аскорутин» предложенной и стандартными методиками (мг/таблетка $\pm \Delta$, n = 5, P = 95%).

Определяемое вещество	Значение, указанное производителем, мг / табл.	Найдено предлагаемой методикой, мг / табл.	Найдено стандартной методикой, мг / табл.
Zentiva, Чехия, 0,23 г			
Аскорбиновая кислота	100	101,1 \pm 2,2	101,4 \pm 1,5 ^a
Рутин	20	21,4 \pm 1,2	20,7 \pm 0,4 ^b
Борщаговский ХФЗ, Украина, 0,33 г			
Аскорбиновая кислота	50	48,9 \pm 1,2	50,3 \pm 0,7 ^a
Рутин	50	49,5 \pm 1,5	49,4 \pm 1,2 ^b

^aОпределение с 2,6-дихлорфенолиндофенолом [10].

^bОпределение с AlCl₃[11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция 18-МФК с рутином и аскорбиновой кислотой может быть использована для их экспрессного, точного и высокочувствительного определения отдельно или в смесях. По сравнению с реактивом Фолина-Чокальтеу предложенная методика использует на 2 порядка меньшую концентрацию реактива, что делает ее отвечающей принципам «зеленой химии». Реакция проходит в мягких условиях, образование малорастворимых продуктов при использовании 18-МФК не отмечено. Использование 18-МФК позволяет дифференцировать группы веществ и отдельно определять при pH 4,5 более сильные восстановители, такие как аскорбиновая кислота или меркаптаны. Использование в качестве аналитической длины волны 900 нм, соответствующей изобестической точке в спектрах одно- и двухэлектронных ГПС, позволяет получать линейные градуировочные зависимости, расширить интервал определяемых концентраций и повысить воспроизводимость и правильность определения веществ, особенно при их совместном присутствии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комов В.П., Шведова В.Н. Биохимия. М.: Дрофа, 2008. – 638 с.
2. Blainski A., Lopes G.C., Palazzo de Mello J.C.P. Application and Analysis of the Folin Ciocalteu Method for the Determination of the Total Phenolic Content from Limonium Brasiliense L // Molecules. – 2013. – Vol.18. – P. 6852-6865.
3. Alman M., Easton E.B. Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-btyl-3-methylimidazolium tetrfluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ immobilized on glassy carbon // *Electrochim. Acta*. – 2011. – Vol.56, №7. – P. 2847-2855].
4. Bulatov A.V., Petrova A.V., Vishnikin A.B., Moskvina A.L., Moskvina L.N. Stepwise injection spectrophotometric determination of epinephrine // *Talanta*. 2012. – Vol.96. – P. 62-67.
5. Vishnikin A.B., Al-Shwaiyat M.K.E.A., Petrushina G.A., Tsiganok L.P., Andruch V., Bazel Ya.R., Sklenářova H., Solich P. Highly sensitive sequential injection determination of paminophenol in paracetamol formulations

- with 18-molybdodiphosphate heteropolyanion based on elimination of Schlieren effect. *Talanta*. – 2012. – Vol.96. – P. 230-235.
6. Vishnikin A.B., Sklenářová H., Solich P., Petrushina G.A., Tsiganok L.P. Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system // *Anal. Lett.* – 2011. – Vol. 44, №1–3. – P. 514-527.
 7. Bulatov A.V., Petrova A.V., Vishnikin A.B., Moskvina L.N. Stepwise injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and fodders // *Microchem. J.* – 2013. – Vol.108. – P. 213-217.
 8. Al-Shwaiyat M.K.E.A., Vishnikin A.B., Tsiganok L.P., Kabashnaya E.V., Khmelovskaya S.A., Andruch V., Bazel Ya. R., Sklenářová H., Solich P. Sequential injection spectrophotometric determination of analgin in pharmaceutical formulations using 18-molybdo-2-phosphate heteropolyanion as chromogenic reagent // *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim.* – 2013. – Vol.21, №19. – P. 7-19.
 9. Al-Shwaiyat M.K.E.A., Denisenko T.A., Zaruba S.V., Vishnikin A.B., Tsiganok L.P., Andruch V., Bazel Ya.R. Simultaneous determination of two active components of pharmaceutical preparations by sequential injection method using heteropoly complexes // *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim.* – 2014. – Vol.22, №1. – P. 23-29.
 10. Левашова О.Л., Коваленко С.Н. Особенности определения аскорбиновой кислоты в витаминно-минеральном комплексе *Gesticare* // *Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики*. – 2011. – Т. XXIV, №2. – С. 26-29.
 11. Jurd L. Aluminium complexes of phenolic flavones. Spectral and structural correlation // *Phytochemistry*. – 1969. – Vol.8. – P. 445-462.

Стаття надійшла до редакції 13.01.15

Т. О. Денисенко, А. Б. Вишнікін, Л. П. Циганок

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, 49010
м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 72; danil_denisenko@mail.ru

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РУТИНУ ТА АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ПРИ СПІЛЬНІЙ ПРИСУТНОСТІ З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛІБДОДИФОСФОРНОГО ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСУ

Розроблена методика одночасного спектрофотометричного визначення рутину та аскорбінової кислоти, яка базується на залежності швидкості реакції з 18-молібдодифосфорним гетерополікомплексом (18-МФК) від рН. При рН 4,5 18-МФК вибірково реагує тільки з аскорбіновою кислотою (АК), у той же час при рН 7,4 ці дві речовини кількісно окислюють 18-МФК. Виявлено, що лінійність градувальної функції можливо суттєво покращити, якщо вимірювати не в максимумі поглинання гетерополісині (ГПС), а при довжині хвилі 900 нм, яка відповідає ізобестичній точці у спектрах одно- та двухелектронних ГПС. Інтервал лінійності при визначенні рутину склав $1 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-5}$ М; межа визначення – 6×10^{-7} М ($l = 1$ см), а для АК $1 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5}$ М і 3×10^{-7} М ($l = 1$ см), відповідно. Визначення рутину можливо у присутності 20-кратного надлишку АК. Методика була успішно апробована для визначення рутину і АК у штучних сумішах і таблетках «Аскорутин».

Ключові слова: 18-молібдодифосфорний гетерополікомплекс, аскорбінова кислота, рутин, спектрофотометрія.

T. A. Denisenko, A. B. Vishnikin, L. P. Tsiganok

Chemical Faculty, Oles Gonchar Dnipropetrovsk National University, UKRAINE,
Dnipropetrovsk, Gagarina av. 72, E-mail: danil_denisenko@mail.ru

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF RUTIN AND ASCORBIC ACID CO-PRESENT WITH 18-MOLYBDODIPHOSPHATE HETEROPOLY COMPLEX

Method for the simultaneous spectrophotometric determination of rutin and ascorbic acid (Asc) was developed based on the dependence of their reaction rate with 18-molybdodiphosphate heteropoly complex (18-MPC) on solution pH. At pH 4.5, 18-MPC selectively reacts only with Asc while at pH 7.4 both substances are quantitatively reduced with 18-MPC. It was found that linearity of the calibration graph could be significantly improved on condition that measurements are conducted not at absorption maximum of heteropoly blue (HPB) but at the wavelength corresponding to the isobestic point in the spectra of one- and two-electron HPBs. Range of linearity at the rutin determination was from 1×10^{-6} to 4×10^{-5} M and detection limit was of 6×10^{-7} M ($l = 1$ cm) while these values were for Asc from 1×10^{-6} to 8×10^{-5} M and 3×10^{-7} M ($l = 1$ cm), respectively. Method was successively applied to the determination of rutin and Asc in standard solutions and tablets of «Ascorutin».

Keywords: 18-molybdodiphosphate heteropoly complex, rutin, ascorbic acid, spectrophotometric determination.

REFERENCES

1. Komov V.P., Shvedova V.N. Biochemistry. M: Bustard, 2008. – 638 c.
2. Blainski A., Lopes G.C., Palazzo de Mello J.C.P. Application and Analysis of the Folin Ciocalteu Method for the Determination of the Total Phenolic Content from Limonium Brasiliense L // *Molecules*. – 2013. – Vol.18. – P. 6852-6865.
3. Alman M., Easton E.B. Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon // *Electrochim. Acta*. – 2011. – Vol.56, №7. – P. 2847-2855].
4. Bulatov A. V., Petrova A. V., Vishnikin A. B., Moskvina A. L., Moskvina L. N. Stepwise injection spectrophotometric determination of epinephrine // *Talanta*. 2012. – Vol.96. – P. 62-67.
5. Vishnikin A. B., Al-Shwaiyat M. K. E. A., Petrushina G. A., Tsiganok L. P., Andruch V., Bazel Ya. R., Sklenářová H., Solich P. Highly sensitive sequential injection determination of paminophenol in paracetamol formulations with 18-molybdodiphosphate heteropolyanion based one limination of Schlieren effect. *Talanta*. – 2012. – Vol.96. – P. 230-235.
6. Vishnikin A. B., Sklenářová H., Solich P., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P. Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system // *Anal. Lett.* – 2011. – Vol. 44, №1-3. – P. 514-527.
7. Bulatov A. V., Petrova A. V., Vishnikin A. B., Moskvina L. N. Stepwise injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and fodders // *Microchem. J.* – 2013. – Vol.108. – P. 213-217.
8. Al-Shwaiyat M. K. E. A., Vishnikin A. B., Tsiganok L.P., Kabashnaya E.V., Khmelovskaya S.A., Andruch V., Bazel Ya. R., Sklenářová H., Solich P. Sequential injection spectrophotometric determination of analgin in pharmaceutical formulations using 18-molybdo-2-phosphate heteropolyanion as chromogenic reagent // *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim.* – 2013. – Vol.21, №19. – P. 7-19.
9. Al-Shwaiyat M. K. E. A., Denisenko T.A., Zaruba S.V., Vishnikin A. B., Tsiganok L.P., Andruch V., Bazel Ya. R. Simultaneous determination of two active components of pharmaceutical preparations by sequential injection method using heteropoly complexes // *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim.* – 2014. – Vol.22, №1. – P. 23-29.
10. Levashova O.L., Kovalenko S.N. Especially the determination of ascorbic acid in vitamin-mineral complexes *Gesticare* // *Current issues of pharmaceutical and medical science and practice*. – 2011. – T. XXIV, № 2. – C. 26-29.
11. Jurd L. Aluminium complexes of phenolic flavones. Spectral and structural correlation // *Phytochemistry*. – 1969. – Vol.8. – P. 445-462.

УДК: 547-3:542.06:547.455.623

V. A. Bacherikov

Department of General and Clinical Pharmacology,
OMI International Humanitarian University
Fontans'ka road, 23A, Odessa, 65009, Ukraine.
E-mail: valeriy_bacherikov@yahoo.com

STRATEGY AND PREPARATION OF SOME BUILDING BLOCKS FOR SYNTHESIS OF BRANCHED OLIGOSACCHARIDES

The importance of the role of oligosaccharides in biological processes relating to immunology, virology, cancer, antibiotic action has heightened the interest in accessibility and study of methods of their synthesis, including one-pot glycosidation, solid-phase synthesis, remote glycosilation and armed/disarmed glycosidation. Article discuss modern strategy of a glycoside bond formations based on the knowledge that a large disparity between the reactivities of the different glycosyl donors can be achieved by varying the protecting group and electron-donating or withdrawing character of the leaving group within the given classes of glycosyl donor. The synthetic approach designed in such pathway that the particular combination of protecting groups and anomeric substituents on sugar components would be selected. Several modern pathways for the design and the synthesis of branched oligosaccharides using various reactivity protective groups were discussed. A synthetic plan in which chosen protecting groups – acetyl (*Ac*), benzyl (*Bn*), 2-naphtyl (*2-Naph*), *p*-methoxybenzyl (*PMB*) and *p*-chlorobenzyl (*p-ClBn*) can be further selectively removed in high yields was represent in the article. Among the commonly used leaving groups in donor molecules thioglycosides were chosen as universal building block because they are stable under most reaction conditions often using for the construction building blocks of β -(1,3)-*D*-glucans. The methods of synthesis of some promising synthetic blocks for production of the corresponding branched oligo-derivatives were also outlined.

Key words: building blocks, protected monosaccharides, β -(1,3)-*D*-Glucans, synthesis.

Carbohydrates besides they supply the largest part of the energy needed by the living cell, have been recognized in their involvement in various important biological functions [1, 2]. The study of carbohydrates has the fundamental scientific and medical importance [3 – 5].

Monosaccharides are fundamental biomolecules in that they are the building blocks of polysaccharides and they are the constitutional part of glycolipids, glycoproteins and nucleotides. While the biological importance of proteins and nucleic acids has been appreciated for a long time, oligosaccharides in form glycoconjugates are less understood and had only recently more generated interests [3 – 7]. Specific carbohydrate structures such as linear and branched oligosaccharides have been identified as markers for certain types of tumors [8], while others are binding sites for bacterial and viral pathogens [9].

Oligosaccharides are known to mediate cell-cell recognition, moderate the behavior of enzymes and other proteins, and fulfil various functions in the immune response. The recognition of saccharides is also important for carbohydrate metabolism and for the transport of these highly polar molecules across cell membranes [10]. These processes are intensively studied [11 – 14].

Homopolysaccharides, consisting of one sugar are described by use the suffix “an”. Thus a polyglucose (polyglucopyranose) is termed “glucan”. Others are heteropolysaccharides that may contain several various residues.

β -(1,3)-D-Glucans are the most commonly used terms for homopolysaccharides that have β -(1,3)-D-linkages in the backbone and may possess β -D-glucosidic linkages at position 6 in different, repeating or branched units (Fig. 1). Glucans are wide spread in the nature and they are found in plants, bacteria, micro-algae, lichens, yeast and mushrooms [1, 2, 10].

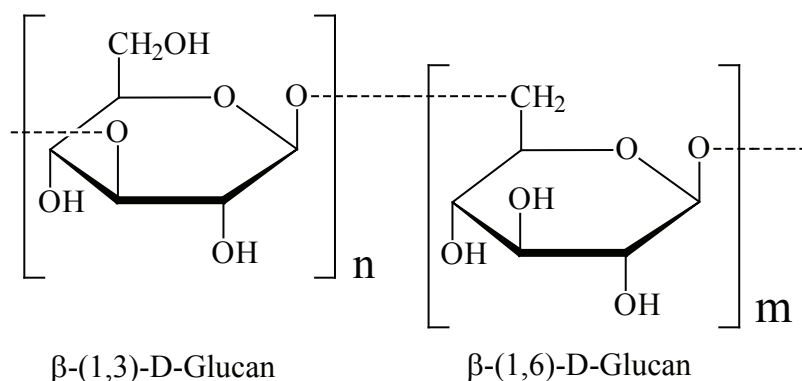


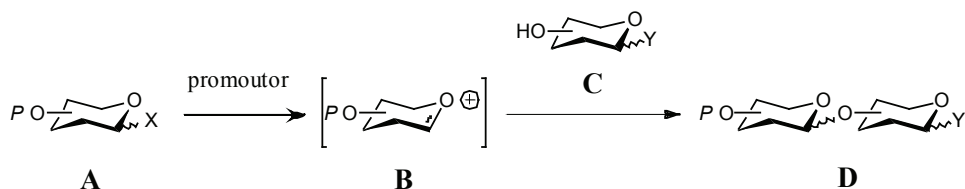
Fig. 1. General structure of β -(1,3)- and β -(1,6)-D-Glucans

The importance of the role of oligosaccharides in biological processes relating to immunology, virology, cancer, antibiotic action has heightened the interest in accessibility and study of methods of their synthesis [15 – 17], such as one-pot glycosidation [18 – 25], solid-phase synthesis [26 – 28], remote glycosylation [29] and armed/disarmed glycosidation [30, 31].

To date, the several methods directed toward the synthesis of branched β -(1,3)-D-glucans have been developed [15, 17, 25]. In order to avoid the laborious and time consuming multiple protection-deprotection and purification steps in the frames of the traditional procedure, methods based on programmable reactivity based one-pot strategy [22 – 25], and solid-phase synthesis [28] have been intensively studied.

For formation of a glycoside bond a living group X, (Scheme 1) which attached to the anomeric center of glycosyl donor A (where P are protecting groups), must be activated with a suitable Lewis acid (promoter) to leave the molecule giving rise to the oxonium ion B. This intermediate is then attacked by hydroxyl group of the glucose acceptor C. For an extension of the carbohydrate chain in both direction the formed disaccharide D must fulfil two demands: (1) it must be deprotectable selectively at single OH group and (2) it must carry a leaving group Y that can be activated in further glycosidation reaction without affecting the already formed glycoside bond.

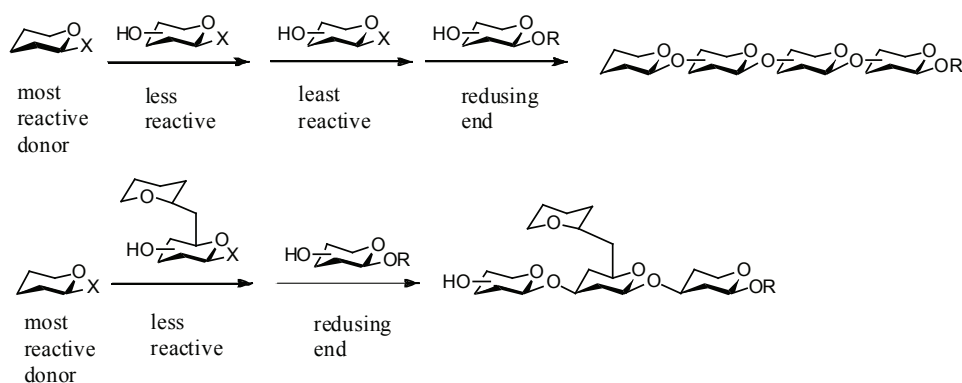
Scheme 1. The formation of a glycoside bond.



One-pot sequential glycosidation is based on the knowledge that a large disparity between the reactivities of the different glycosyl donors can be achieved by varying the protecting group and electron-donating or withdrawing character of the leaving group within the given classes of glycosyl donor [29]. The synthetic approach is designed in such pathway that the combination of protecting groups and anomeric substituents on sugar components would be selected [15, 30 – 37].

However, this methodology is not generally applicable because of the lack of knowledge about reactivity of useful glycosyl donors and acceptors. The relative reactivity value of glycosides can be measured in competition reactions between two donors to determine the relative rates of reactivity between them [22, 32, 38, 39]. The knowledge about quantitative relative reactivity value of glycosyl donors now is used in programmable one-pot oligosaccharide strategy (Scheme 2) [32, 40].

Scheme 2. Strategy for One-Pot Synthesis of Linear and Branched Oligosaccharides.¹⁶



For synthesis of branched oligosaccharides having β -(1,3)-*D*-glycosidic linkages, used building block must have free hydroxyl group at C-3 atom of β -glycopyranoside for linear glycosidation reactions and free hydroxyl group at C-6 for branching, which should be selectively deprotected in proper stages (Scheme 2).

Disaccharide building blocks obtained after glycosidation reaction can be used for following formation of tri-, tetra- and longer β -(1,3)-*D*-glucan building blocks.

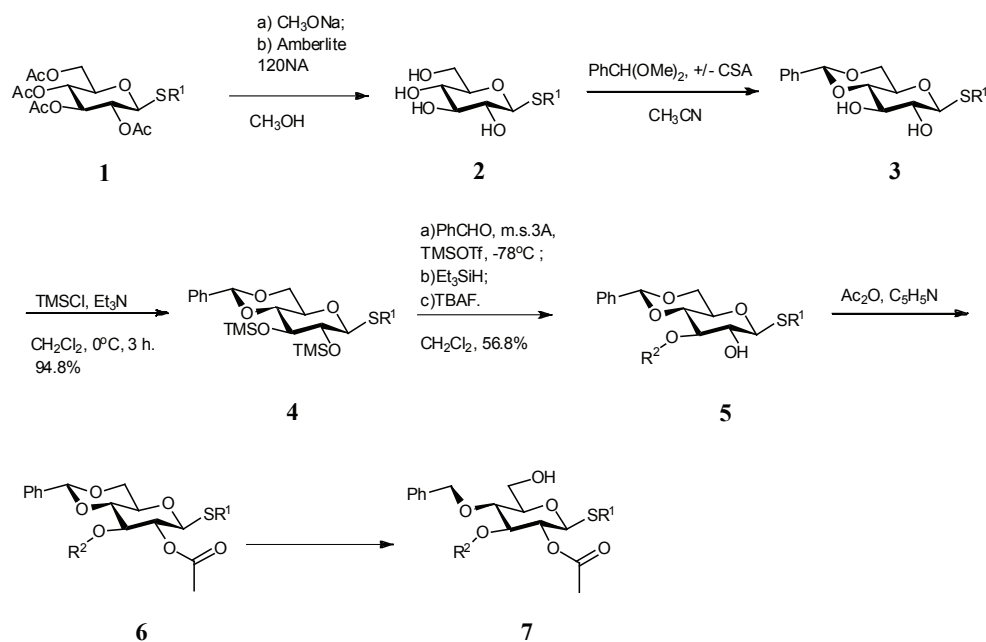
Results and Discussion

We have designed a synthetic plan in which chosen protecting groups – acetyl (*Ac*), benzyl (*Bn*), 2-naphtyl (2-*Naph*), *p*-methoxybenzyl (*PMB*) and *p*-chlorobenzyl (*p-ClBn*) can be selectively removed in high yields.

Among the commonly used leaving groups in donor molecules we chosen thioglycosides [41, 42] as universal building block because they are stable under most reaction conditions often using for the construction building blocks of β -(1,3)-*D*-glucans [19, 26]. Starting from Ethyl *p*-Methylphenyl-2,3,4,6-O-tetraacetyl-1-thio- β -*D*-glycopyranoside and after a row of transformation (Scheme 3): Zemplen deacetylation, the formation of benzyliden acetal protecting group for 4,6-hydroxy groups and

trimethylsilation of both C2, C3-hydroxy groups we designed Ethyl and *p*-Methylphenyl Thioglycosides (**4**). These compounds were used in synthesis of monosaccharides (**5**), in which from two free hydroxy groups only one at C-3 carbon atom was selectively protected by distinct substituted benzyl protecting groups. Next stages, the protection of last free hydroxy-group in the derivative (**5**) with formation acetate compound (**6**) and selective opening of 4,6-O-benzylidene acetal protecting groups should lead to target building blocks (**7**).

Scheme 3. Preparation of building blocks.



1, 2, 3, 4 a) $\text{R}^1 = \text{Et}$; b) $\text{R}^1 = p\text{-MePh}$;

5 a) $\text{R}^1 = \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{Bn}$; b) $\text{R}^1 = \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{PMB}$; c) $\text{R}^1 = p\text{-MePh}$; $\text{R}^2 = \text{Bn}$;

d) $\text{R}^1 = p\text{-MePh}$; $\text{R}^2 = \text{PMB}$; **e)** $\text{R}^1 = p\text{-MePh}$; $\text{R}^2 = p\text{-ClPh}$;

6a) $\text{R}^1 = \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{Bn}$; **b)** $\text{R}^1 = \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{PMB}$.

Experimental Section

General Methods: THF, ether, and DME were distilled from sodium–benzophenone; acetonitrile and CH_2Cl_2 were distilled from P_2O_5 immediately prior use. The reactions were conducted under argon atmosphere. Melting points were determined on a Fargo melting point apparatus and are uncorrected. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were determined on Bruker 400, 500 and 600 MHz spectrometers in CDCl_3 or $\text{DMSO}-d_6$ solution at 25°C . Chemical shifts are expressed in ppm downfield from internal standard TMS. MS spectra were carried out on HP 5973 GC-MS instrument. Flash column chromatography was carried out over silica gel G60 (70-230 mesh, ASTM; Merck). Thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel G60 F_{254} (Merck) plates

with short wave length UV light for visualization. Elemental analyses were done on the Heraeus CHN-O Rapid instrument.

Ethyl 1-thio- β -D-glucopyranoside (2a). A solution of sodium methylate (65.6 mg, 1.2 mmol) in anhydrous CH_3OH (0.5 mL) was added to a stirring solution of **1a** (1.9605 g, 5.0 mmol) in anhydrous CH_3OH (10 mL) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 2 h, the solution was neutralized with Amberlite IR-129 (H^+) resin, filtered, and concentrated. The residue was dried in high vacuum to give practically pure **2a** (1.2051 g, quantitatively) as amorphous mass, which was used without further purification.

Ethyl 4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (3a). To a solution of compound **2a** (1.1204 g, 5.0 mmol) and +/-CSA (1.9 mg, 0.008 mmol) in CH_3CN was added benzaldehyde dimethyl acetal (1.125 mL, 7.49 mmol). The mixture was stirred 2 h, until TLC showed that the reaction had been completed. Triethylamine (20 μL) was added to neutralize the acid and then concentrated. The residue was crystallized from EtOAc/Hexane and mother liquor was concentrated and chromatographed gave **3a** (1.2813 g, 81.7 %).

Ethyl 2,3-bis-O-trimethylsilyl-4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (4a). To stirred and cooled to 0°C solution of **3a** (0.3124 g, 1 mmol) and Et_3N (1.054 mL, 7.5 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (4 mL) was added TMSCl (380 μL , 3 mmol). After stirring at 0°C for 3 h TLC analysis (SiO_2 , hexane/ CHCl_3) was shown the absence of starting material. Solvent and abundance of reagents was removed *in vacuo*, and then residue was mixed with hexane (5 mL) and filtered. Solid was washed twice with hexane (3 mL) then hexane was removed under diminished pressure. The residue was dried *in vacuo* for overnight afforded **4a** (0.4223 g, 92.6 %) as oil. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.31-7.43 (m, 5H, ArH), 5.44 (s, 1H, Ph-CH), 4.42 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-1), 4.29 (m, 1H, H-4), 3.66-3.73 (m, 2H, H-3, H-6), 3.47 (dd, $J = 4.4$, 10.4 Hz, 1H, H-2), 3.42-3.40 (m, 2H, H-6, H-5), 2.70 (m, 2H, SCH_2CH_3), 1.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, SCH_2CH_3), 0.188 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.043 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 137.34 (C), 129.31 (CH), 128.54 (CH), 126.64 (CH), 102.26 (CH), 87.34 (CH), 81.50 (CH), 76.38 (CH), 74.06 (CH), 70.55 (CH), 68.99 (CH), 25.31 (CH_2), 15.19 (CH_3), 1.35 (CH_3), 1.11 (CH_3) ppm; HRMS (FAB, M^+) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{SSi}_2$ 456.1822, found 456.1836.

Ethyl 3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (5a). To a mixture of freshly dried molecular sieves 3A (205 mg), compound **4a** (113.4 mg, 0.25 mmol), benzaldehyde (30.3 μL , 0.30 mmol) and anhydrous CH_2Cl_2 (2 mL) at -78°C was added TMSOTf (4 μL). After stirring at -78°C for 1 h triethylsilane (48 μL , 0.30 mmol) was added. The reaction was monitored by TLC for 5 h until a spot of starting material was disappeared and 1 M solution of TBAF in THF (597 μL , 0.60 mmol) was added. Then dry ice/acetone bath was removed and the reaction mixture was stirred for 1.5 h, quenched by adding aq. saturated solution of NH_4Cl (5 mL). The water layer was extracted with EtOAc (5 mL \times 3). Organic layers were combined, dried over MgSO_4 , filtered and concentrated. Flash column chromatography on silica gel (EtOAc/Hex = 1/10) gave **5a** (83 mg, 82.9 %) as a white solid. Analytically pure sample was crystallized from CHCl_3/Hex , mp 138 - 139°C , ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.28-7.48 (m, 10H, ArH), 5.56 (s, 1H, Ph-CH), 4.96 (d, $J = 11.7$ Hz, PhCH_2), 4.79 (d, $J = 11.7$ Hz, PhCH_2), 4.45 (d, 1H, $J = 9.7$ Hz, H-1), 4.34 (dd 1H, H_{6e} , $^2J_{ae} = 10$ Hz, $^3J_{5,6e} = 4.0$ Hz), 3.76 (t, 1H, H-6a, $^2J_{ae} = 10$ Hz, $^3J_{5,6e} = 10$ Hz), 3.68 (m, 2H, H-3, H-4), 3.56 (m, 1H, H-2), 3.48 (m, 1H, H-5), 2.74 (m, 2H, SCH_2CH_3), 1.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, SCH_2CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 138.60 (C), 137.50 (C), 129.23 (CH), 128.68 (CH), 128.48 (CH),

128.28 (CH), 128.06 (CH), 126.22 (CH), 101.48 (CH), 86.80 (CH), 81.77 (CH), 81.45 (CH), 74.94 (CH), 73.20 (CH), 70.98 (CH), 68.86 (CH), 24.80 (CH₂), 15.45 (CH₃) ppm.

Ethyl 3-O-*p*-methoxybenzyl-4,6-O-benzyliden-1-thio-β-D-glucopyranoside (5b).

To a mixture of freshly dried molecular sieves 3A (205 mg), compound **4a** (123 mg, 0.27 mmol), *p*-methoxybenzaldehyde (39 μL, 0.32 mmol) and anhydrous CH₂Cl₂ (2 mL) at -78°C was added TMSOTf (4 μL). After stirring at -78°C for 1 h triethylsilane (52 μL, 0.32 mmol) was added. The reaction was monitored by TLC for 5 h until a spot of starting material was disappeared and 1 M solution of TBAF in THF (539 μL, 0.539 mmol) was added. Then dry ice/acetone bath was removed and the mixture was stirred for 1.5 h, quenched by adding aq. saturated solution of NH₄Cl (5 mL). The water layer was extracted with EtOAc (5 mL × 3). Organic layers were combined, dried over MgSO₄, filtered and concentrated. Flash column chromatography on silica gel (EtOAc/Hex = 1/5) gave **5** (83 mg, 72.2 %) as a white solid. Analytically pure sample was crystallized from CHCl₃/Hex, mp 128-129°C, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.36-7.49 (m, 5H, ArH), 7.29, 6.84 (dd, 4H, *p*-MeOArH), 5.56 (s, 1H, Ph-CH), 4.90 (d, *J* = 11.2 Hz, PhCH₂), 4.72 (d, *J* = 11.2 Hz, PhCH₂), 4.44 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H, H-1), 4.33 (m, 1H, H-4), 3.77 (s, 3H, CH₃O), 3.44 – 3.79 (m, 5H, H-2, H-3, H-5, 2H-6), 2.72 (m, 2H, SCH₂CH₃), 1.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, SCH₂CH₃) ppm.

Ethyl 2-O-acetyl-3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-1-thio-β-D-glucopyranoside (6a).

To stirred and cooled to 0°C solution of **5a** (112.1 mg, 0.28 mmol) in anhydrous pyridine (0.5 mL) was added acetic anhydride (535 μL, 5.25 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 h, when starting material was not found by TLC analysis. The mixture was co-evaporated with toluene (2 mL), EtOH (4 mL) and CH₂Cl₂ (2 mL) (each 3 times). The residue was purified by silica gel flash column chromatography (EtOAc/Hex = 1/10, then 1/5, 1/2) to give **6a** (109.8 mg, 88.7 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.25-7.47 (m, 10H, ArH), 5.57 (s, 1H, Ph-CH), 5.04 (m, 1H, H-2), 4.86 (d, *J* = 12.0 Hz, PhCH₂), 4.66 (d, *J* = 12.0 Hz, PhCH₂), 4.44 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, H-1), 4.36 (m, 1H, H-4), 3.72 – 3.79 (m, 3H, H-3, 2H-6), 3.48 (m, 1H, H-5), 2.68 (m, 2H, SCH₂CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃CO), 1.23 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, SCH₂CH₃) ppm.

Ethyl 2-O-acetyl-3-O-*p*-methoxybenzyl-4,6-O-benzyliden-1-thio-β-D-glucopyranoside (6b). To stirred and cooled to 0°C solution of **5b** (72.2 mg, 0.17 mmol) in anhydrous pyridine (0.5 mL) was added acetic anhydride (320 μL, 3.39 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 16 h, when starting material was not detected by TLC analysis. The mixture was co-evaporated with toluene (2 mL), EtOH (4 mL) and CH₂Cl₂ (2 mL) (each 3 times). The residue was purified by silica gel flash column chromatography (EtOAc/Hex = 1/5) to give **6b** (74 mg, 93.4 %). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.36-7.49 (m, 5H, ArH), 7.18, 6.82 (dd, 4H, *p*-MeOArH), 5.56 (s, 1H, Ph-CH), 5.05 (m, 1H, H-2), 4.77 (d, *J* = 11.6 Hz, PhCH₂), 4.60 (d, *J* = 11.6 Hz, PhCH₂), 4.43 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H, H-1), 4.35 (m, 1H, H-4), 3.77 (s, 3H, CH₃O), 3.70 – 3.79 (m, 3H, H-3, 2H-6), 3.45 (m, 1H, H-5), 2.72 (m, 2H, SCH₂CH₃), 2.01 (s, 1H, CH₃CO), 1.23 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, SCH₂CH₃) ppm.

***p*-Methylphenyl 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranoside (1b).** To a mixture of D-glucose pentaacetate **13** (1.9206 g, 4.92 mmol, dried in high vacuum for 24 h before the synthesis) and *p*-thiocresol (0.7453 g, 6 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (20 mL) at 0°C was added boron trifluoride diethyl etherate. The mixture was stirred at room temperature 20 h. Reaction was quenched by adding sat. NaHCO₃ solution (20 mL) at 0°C. The mixture was diluted with CH₂Cl₂ (20 mL), organic layer was washed with NaHCO₃ solution (2 × 20 mL), water (20 mL) and brine (20 mL). The organic layer was

dried over MgSO_4 , filtered and evaporated. The residue was crystallized from EtOAc/Hexane and a mother liquor was concentrated and chromatographed gave **1b** (1.8492 g, 82.7 %).

***p*-Methylphenyl 1-thio- β -D-glucopyranoside (2b).** A solution of sodium methylate (54.8 mg, 0.77 mmol) in anhydrous CH_3OH (2 mL) was added to a stirring solution of **1b** (1.4456 g, 3.18 mmol) in anhydrous CH_3OH (6 mL) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 2 h, the solution was neutralized with Amberlite IR-129 (H^+) resin, filtered, and concentrated. The residue was dried over high vacuum to give practically pure **2b** (0.9253 g, quantitatively) as amorphous mass, which was used without further purification.

***p*-Methylphenyl 4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (3b).** To a solution of compound **2b** (0.9034 g, 3.15 mmol) and +/-CSA (1.2 mg, 0.005 mmol) in CH_3CN (15 mL) was added benzaldehyde dimethyl acetal (0.713 mL, 4.73 mmol). The mixture was stirred 4 h, until TLC showed that the reaction had been completed. Triethylamine (12 μL) was added to neutralize the acid and then concentrated. The residue was crystallized from EtOH and mother liquor was concentrated and purified by silica gel flash column chromatography (EtOAc/Hex = 1/2) gave **3b** (1.001 g, 84.7 %).

***p*-Methylphenyl 2,3-bis-O-trimethylsilyl-4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (4b).** To stirred and cooled to 0°C solution of **3b** (0.4886 g, 1.30 mmol) and Et_3N (1.375 mL, 9.79 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (8 mL) was added TMSCl (496 μL , 3.91 mmol). After stirring at 0°C for 6 h TLC analysis (SiO_2 , Hex/Tol/EtOAc = 1/1/3) was shown the absence of starting material. Solvent and abundance of reagents was removed *in vacuo*, and then residue was mixed with hexane (5 mL) and filtered. Solid was washed with hexane (5 mL \times 3) then hexane was removed under diminished pressure. The residue was dried *in vacuo* overnight afforded **4b** (0.6772 g, 99.6 %) as yellowish crystals. Analytically pure example was recrystallized from EtOH. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.32-7.34 (m, 7H, ArH), 7.10 (d, 2H, ArH), 5.45 (s, 1H, Ph-CH), 4.59 (d, J = 9.6 Hz, 1H, H-1), 4.30 (m, 1H, H-6), 3.70 (m, 2H, H-3, H-4), 3.54 (m, 1H, H-2), 3.37-3.47 (m, 2H, H-5, H-6) 1.54 (s, 3H, CH_3) ppm.

***p*-Methylphenyl 3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (5c).** To a mixture of freshly dried molecular sieves 3A (205 mg), compound **4b** (113.4 mg, 0.25 mmol), benzaldehyde (30.3 μL , 0.30 mmol) and anhydrous CH_2Cl_2 (2 mL) at -78°C was added TMSOTf (4 μL). After stirring at -78°C for 1 h triethylsilane (48 μL , 0.30 mmol) was added. The reaction was monitored by TLC for 5 h until a spot of starting material was disappeared and 1 M solution of TBAF in THF (597 μL , 0.60 mmol) was added. Then dry ice/acetone bath was removed and the mixture was stirred for 1.5 h, quenched by adding aq. saturated solution of NH_4Cl (5 mL). The water layer was extracted with EtOAc (5 mL \times 3). Organic layers were combined, dried over MgSO_4 , filtered and concentrated. Flash column chromatography on silica gel (EtOAc/Hex = 1/10) gave **5c** (83 mg, 82.9 %) as a white solid.

***p*-Methylphenyl 3-O-*p*-methoxybenzyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranoside (5d).** To a mixture of freshly dried molecular sieves 3A (210 mg), compound **4b** (105.4 mg, 0.20 mmol), *p*-methoxybenzaldehyde (30 μL , 0.38 mmol) and anhydrous CH_2Cl_2 (2.2 mL) at -78°C was added TMSOTf (4 μL). After stirring at -78°C for 1 h triethylsilane (39 μL , 0.24 mmol) was added. The reaction was monitored by TLC for 6 h until a spot of starting material was disappeared and 1 M solution of TBAF in THF (406 μL , 0.406 mmol) was added. Then dry ice/acetone bath was removed and the mixture was stirred for 1.5 h, quenched by adding aq. saturated solution of NH_4Cl (5 mL). The water

layer was extracted with EtOAc (5 mL \times 3). Organic layers were combined, dried over MgSO_4 , filtered and concentrated. Flash column chromatography on silica gel (EtOAc/Hex = 1/10, then 1/5, 1/2) gave **5d** (70.6 mg, 70.0 %) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.36 – 6.81 (m, 13H, ArH), 5.54 (s, 1H, Ph-CH), 4.80 (d, J = 12.0 Hz, 1H, PhCH₂), 4.69 (d, J = 12.0 Hz, 1H, PhCH₂), 4.53 (d, J = 9.7 Hz, 1H, H-1), 4.36 (m, 1H, H-6), 3.73 – 3.80 (m, 4H, H-6 and CH₃O), 3.57 – 3.66 (m, 2H, H-3, H-4), 3.41 – 3.50 (m, 2H, H-2, H-5), 2.51 (br. s, 1H, OH), 2.33 (s, 3H, CH₃) ppm

***p*-Methylphenyl 3-O-*p*-chlorobenzyl-4,6-O-benzyliden-1-thio- β -D-glucopyranoside (5e).** To a mixture of freshly dried molecular sieves 3A (200 mg), compound **4b** (100.2 mg, 0.19 mmol), *p*-chlorobenzaldehyde (32.6 mg, 0.23 mmol) and anhydrous CH_2Cl_2 (2 mL) at -84°C was added TMSOTf (6 μL). After stirring at -84°C for 1 h triethylsilane (32 μL , 0.20 mmol) was added. The reaction was monitored by TLC for 6 h until a spot of starting material was disappeared and 1 M solution of TBAF in THF (386 μL , 0.39 mmol) was added. Then dry ice/acetone bath was removed and the mixture was stirred for 1.5 h, quenched by adding saturated aq. solution of NH_4Cl (5 mL). The water layer was extracted with EtOAc (5 mL \times 3). Organic layers were combined, dried over MgSO_4 , filtered and concentrated. Flash column chromatography on silica gel (EtOAc/Hex = 1/10) gave **5c** (57.5 mg, 59.7 %) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.81 – 7.36 (m, 13H, ArH), 5.54 (s, 1H, Ph-CH), 4.80 (d, J = 12.0 Hz, 1H, PhCH₂), 4.69 (d, J = 12.0 Hz, 1H, PhCH₂), 4.53 (d, J = 9.7 Hz, 1H, H-1), 4.37 (m, 1H, H-6), 3.74 – 3.82 (m, 4H, H-6), 3.57 – 3.66 (m, 2H, H-3, H-4), 3.40 – 3.50 (m, 2H, H-2, H-5), 2.50 (br. s, 1H, OH), 2.32 (s, 3H, CH₃) ppm.

Acknowledgements. The author thanks Dr. Shang-Cheng Hung and the Institute of Chemistry of Academia Sinica, for the opportunity to conduct this research.

REFERENCES

1. Varki A. Biological roles of oligosaccharides: all of the theories are correct // *Glycobiology*. – 1993. – T. 3, № 2. – C. 97-130.
2. Lehninger A.L.N., D.L.; Cox, M.M. . Principles of Biochemistry. 2nd Ed. — N.Y. : Worth Publishers Inc., 2000.
3. Phillips M.L., Nudelman E., Gaeta F.C., Perez M., Singhal A.K., Hakomori S., Paulson J.C. ELAM-1 mediates cell adhesion by recognition of a carbohydrate ligand, sialyl-Lex // *Science* (New York, N.Y.). – 1990. – T. 250, № 4984. – C. 1130-1132.
4. Lasky L.A. Selectins: interpreters of cell-specific carbohydrate information during inflammation // *Science* (New York, N.Y.). – 1992. – T. 258, № 5084. – C. 964-969.
5. Wong C.H. Carbohydrate-based Drug Discovery. : Wiley, 2006.
6. Hurtley S., Service R., Szuromi P. Cinderella's Coach Is Ready // *Science* (New York, N.Y.). – 2001. – T. 291, № 5512. – C. 2337.
7. Spohr U., Lemieux R.U. Synthetic, conformational, and immunochemical studies of modified Lewis b and Y human blood-group determinants to serve as probes for the combining site of the lectin IV of *Griffonia simplicifolia* // *Carbohydrate Res.* – 1988. – T. 174, – C. 211-237.
8. Cipolla L., Peri F., Airolidi C. Glycoconjugates in cancer therapy // *Anticancer Agents Med. Chem.* – 2008. – T. 8, № 1. – C. 92-121.
9. Levy D.E., Tang P.C., Musser J.H. Chapter 22. Cell Adhesion and Carbohydrates // *Annual Reports in Medicinal Chemistry T. Volume 29*. James A.B. : Academic Press, 1994. — C. 215-224.
10. Bioactive Carbohydrate Polymers. T. Series Volume 44. / Ed.: Paulsen B.S. — Dordrecht. Boston. London. : Klumer Academic Publishers, 2000. — 157.
11. Davis A.P., Wareham R.S. Carbohydrate Recognition through Noncovalent Interactions: A Challenge for Biomimetic and Supramolecular Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1999. – T. 38, № 20. – C. 2978-2996.

12. Mazik M. Molecular recognition of carbohydrates by acyclic receptors employing noncovalent interactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – T. 38, № 4. – C. 935-956.
13. Audette G.F., Delbaere L.T., Xiang J. Mapping protein: carbohydrate interactions // *Curr. Protein Pept. Sci.* – 2003. – T. 4, № 1. – C. 11-20.
14. G. Davis B. Recent developments in glycoconjugates // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1999. – № 22. – C. 3215-3237.
15. Randolph J.T., Danishefsky S.J. Application of the glycal assembly strategy to the synthesis of a branched oligosaccharide: the first synthesis of a complex saponin // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – T. 115, № 18. – C. 8473-8474.
16. Danishefsky S.J., Bilodeau M.T. Glycals in Organic Synthesis: The Evolution of Comprehensive Strategies for the Assembly of Oligosaccharides and Glycoconjugates of Biological Consequence // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – T. 35, № 13-14. – C. 1380-1419.
17. Hsu C.-H., Hung S.-C., Wu C.-Y., Wong C.-H. Toward Automated Oligosaccharide Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2011. – T. 50, № 50. – C. 11872-11923.
18. Yamada H., Harada T., Takahashi T. Synthesis of An Elicitor-Active Hexaglucoide Analog by a One-Pot, Two-Step Glycosidation Procedure // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – T. 116, № 17. – C. 7919-7920.
19. Raghavan S., Kahne D. A one step synthesis of the ciclamycin trisaccharide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – T. 115, № 4. – C. 1580-1581.
20. Ley S.V., Priepke H.W.M. A Facile One-Pot Synthesis of a Trisaccharide Unit from the Common Polysaccharide Antigen of Group B Streptococci Using Cyclohexane-1, 2-diacetal (CDA) Protected Rhamnosides // *Angewandte Chemie International Edition in English.* – 1994. – T. 33, № 22. – C. 2292-2294.
21. L. Douglas N., V. Ley S., Lucking U., L. Warriner S. Tuning glycoside reactivity: New tool for efficient oligosaccharide synthesis // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1998. – № 1. – C. 51-66.
22. Zhang Z., Ollmann I.R., Ye X.-S., Wischnat R., Baasov T., Wong C.-H. Programmable One-Pot Oligosaccharide Synthesis // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1999. – T. 121, № 4. – C. 734-753.
23. Burkhart F., Zhang Z., Wacowich-Sgarbi S., Wong C.-H. Synthesis of the Globo H Hexasaccharide Using the Programmable Reactivity-Based One-Pot Strategy // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2001. – T. 40, № 7. – C. 1274-1277.
24. Sears P., Wong C.H. Toward automated synthesis of oligosaccharides and glycoproteins // *Science (New York, N.Y.)*. – 2001. – T. 291, № 5512. – C. 2344-2350.
25. Wang C.-C., Lee J.-C., Luo S.-Y., Kulkarni S.S., Huang Y.-W., Lee C.-C., Chang K.-L., Hung S.-C. Regioselective one-pot protection of carbohydrates // *Nature.* – 2007. – T. 446, № 7138. – C. 896-899.
26. Danishefsky S.J., McClure K.F., Randolph J.T., Ruggeri R.B. A strategy for the solid-phase synthesis of oligosaccharides // *Science (New York, N.Y.)*. – 1993. – T. 260, № 5112. – C. 1307-1309.
27. Halcomb R.L., Huang H., Wong C.-H. Solution- and Solid-Phase Synthesis of Inhibitors of H. pylori Attachment and E-Selectin-Mediated Leukocyte Adhesion // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – T. 116, № 25. – C. 11315-11322.
28. Seeberger P.H., Haase W.C. Solid-phase oligosaccharide synthesis and combinatorial carbohydrate libraries // *Chem. Rev.* – 2000. – T. 100, № 12. – C. 4349-4394.
29. Yamada H., Imamura K., Takahashi T. Synthesis of a branched oligosaccharide by remote glycosidation // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – T. 38, № 3. – C. 391-394.
30. Fraser-Reid B., Udodong U.E., Wu Z., Ottosson H., Merritt J.R., Rao C.S., Roberts C., Madsen R. n-Pentenyl Glycosides in Organic Chemistry: A Contemporary Example of Serendipity // *Synlett.* – 1992. – T. 1992, № 12. – C. 927-942.
31. Boons G.-J., Grice P., Leslie R., Ley S.V., Yeung L.L. Dispiroketal in synthesis (Part 5): A new opportunity for oligosaccharide synthesis using differentially activated glycosyl donors and acceptors // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – T. 34, № 52. – C. 8523-8526.
32. Koeller K.M., Wong C.H. Synthesis of complex carbohydrates and glycoconjugates: enzyme-based and programmable one-pot strategies // *Chem. Rev.* – 2000. – T. 100, № 12. – C. 4465-4494.
33. Wong C.-H., Ye X.-S., Zhang Z. Assembly of Oligosaccharide Libraries with a Designed Building Block and an Efficient Orthogonal Protection-Deprotection Strategy // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1998. – T. 120, № 28. – C. 7137-7138.
34. Misra A.K., Roy N. Synthesis of the Tetrasaccharide Repeating Unit of the Antigen from Escherichia coli O126 as Its Methyl Glycoside // *J. Carbohydr. Chem.* – 1998. – T. 17, № 7. – C. 1047-1056.
35. Yamada H., Kato T., Takahashi T. One-pot sequential glycosylation: A new method for the synthesis of branched oligosaccharides // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – T. 40, № 24. – C. 4581-4584.
36. Takahashi T., Adachi M., Matsuda A., Doi T. Combinatorial synthesis of trisaccharides via solution-phase one-pot glycosylation // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – T. 41, № 15. – C. 2599-2603.

37. Geurtsen R., Holmes D.S., Boons G.J. Chemoselective Glycosylations. 2. Differences in Size of Anomeric Leaving Groups Can Be Exploited in Chemoselective Glycosylations // J. Org. Chem. – 1997. – Т. 62, № 23. – С. 8145-8154.
38. Holemann A., Seeberger P.H. Carbohydrate diversity: synthesis of glycoconjugates and complex carbohydrates // Curr. Opin. Biotechnol. – 2004. – Т. 15, № 6. – С. 615-622.
39. Daines A.M., Maltman B.A., Flitsch S.L. Synthesis and modifications of carbohydrates, using biotransformations // Curr. Opin. Chem. Biol. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 106-113.
40. Wu C.Y., Wong C.H. Programmable one-pot glycosylation // Top. Curr. Chem. – 2011. – Т. 301, – С. 223-252.
41. Grice P., Ley S.V., Pietruszka J., Osborn H.M.I., Priepke H.W.M., Warriner S.L. A New Strategy for Oligosaccharide Assembly Exploiting Cyclohexane-1,2-diacetal Methodology: An Efficient Synthesis of a High Mannose Type Nonasaccharide // Chem. Eur. J. – 1997. – Т. 3, № 3. – С. 431-440.
42. Garegg P.J. Thioglycosides as glycosyl donors in oligosaccharide synthesis // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. – 1997. – Т. 52, – С. 179-205.

Стаття надійшла до редакції 04.01.15

В. А. Бачеріков

Кафедра загальної та клінічної фармакології,
ОМІ Міжнародного гуманітарного університету,
Фонтанський шлях, 23А, м. Одеса, 65049, Україна.
E-mail: valeriy_bacherikov@yahoo.com

**СТРАТЕГІЯ ТА ОТРИМАННЯ ДЕЯКИХ СИНТЕТИЧНИХ
БЛОКІВ ДЛЯ СИНТЕЗУ РОЗГАЛУЖЕНИХ ОЛІГОСАХАРИДІВ.**

У статті обговорюються декілька сучасних дизайнерських рішень для планування синтезу розгалужених олігосахаридів із застосуванням захисних функціональних груп різної реакційної здатності. Був представлений синтетичний план у якому застосовані такі захисні групи як ацетіл (*Ac*), бензил (*Bn*), 2-нафтил (*2-Naph*), *n*-метоксibenзил (*PMB*) і *n*-хлорбензил (*p-ClBn*) та які у подальшому можуть бути селективно видалені з високим виходом. Описано методи синтезу деяких перспективних синтетичних блоків призначених для отримання відповідних розгалужених оліго-похідних.

Ключові слова: синтетичні блоки, захищені моносахариди, β -(1,3)-*D*-глюкани, синтез.

В. А. Бачеріков

Кафедра общей и клинической фармакологии,
ОМИ Международного гуманитарного университета,
Фонтанская дорога, 23А, г. Одесса, 65049, Украина.
E-mail: valeriy_bacherikov@yahoo.com

**СТРАТЕГИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛОКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ**

В статье обсуждены несколько современных дизайнерских решений для планирования синтеза разветвленных олигосахаридов с применением защитных групп различной реакционной способности. Представлен синтетический план в котором используются такие защитные группы как ацетил (*Ac*), бензил (*Bn*), 2-нафтил (*2-Naph*), *n*-метоксибензил (*PMB*) и *n*-хлорбензил (*p-ClBn*) и которые в дальнейшем могут быть удалены с высоким выходом. Описаны методы синтеза некоторых перспективных синтетических блоков предназначенных для получения соответствующих разветвленных олиго-производных.

Ключевые слова: синтетические блоки, защищенные моносахариды, β -(1,3)-*D*-глюканы, синтез.

УДК 661.865:541.18.043

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Е. И. Блащук

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

ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОКСАЛАТОВ СКАНДИЯ И ЛАНТАНА

Изучен процесс разделения скандия и лантана путем перевода их в щавелевокислые комплексы и последующей флотации с помощью катионного собирателя – додециламина. Кинетика флотации имеет двухступенчатый характер и описывается уравнением первого порядка. Условия оптимального разделения ($K_{sc,La} = 12,1$): образование трехзарядных комплексов $M(C_2O_4)_3^{3-}$; слабощелочная среда ($pH = 6$), расход собирателя 150 % от стехиометрически необходимого для связывания скандия (более легкого РЗЭ) в соединение состава $(RNH_3)_3^+[M(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Ключевые слова: скандий, лантан, щавелевокислые комплексы, катионный собиратель, флотация

Редкоземельные металлы (РЗМ) являются ценными компонентами сточных вод промышленных предприятий, перерабатывающих содержащее их минеральное сырье. В последние годы рынок РЗМ быстро растет [1] в связи с их широким использованием во многих современных технологиях – в волоконной оптике, при разработке лазеров, кислородных сенсоров, люминофоров, сверхпроводников. Наибольшим спросом пользуются индивидуальные РЗМ, в том числе скандий (производство высокопрочных Al-Sc-сплавов для аэрокосмической промышленности, электронно-лучевых трубок) и лантан (получение стекол, керамики, люминофоров, пигментов). Получение индивидуальных РЗМ связано с трудностями отделения одного элемента от другого или от их суммы. Поэтому создание технологии селективного извлечения ионов РЗМ из водных сред является актуальной задачей.

Наиболее технологичным и рациональным методом селективного извлечения ионов РЗМ из больших объемов разбавленных водных растворов является флотация, которая позволяет получать концентрат с содержанием РЗМ 60 – 70 %. Опыт показывает [2], что эффективного флотационного разделения ионов РЗМ можно достичь путем перевода их в комплексные соединения.

Целью данной работы явилось выяснение возможности и эффективности разделения ионов скандия и лантана путем перевода их в щавелевокислые комплексы и последующей флотации с помощью катионного собирателя – додециламина.

Объекты исследования и методики эксперимента

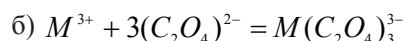
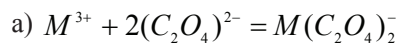
Объектами исследования служили бинарные растворы хлоридов скандия и лантана ($pH = 3,5$), содержащие по 50 мг металлов в 1 дм³ раствора. Раствор хлорида лантана готовили из соли $LaCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации «х.ч.». Раствор хлорида скандия готовили путем растворения при нагревании в фарфоровой чашке свежепрокаленного оксида скандия Sc_2O_3 («х.ч.») в 5М соляной кислоте HCl (1:1). Избыток

кислоты удаляли выпариванием, добавляли дистиллированную воду и разбавляли раствор до необходимого объема. Стандартизацию растворов осуществляли комплексонометрически по стандартной методике [3].

Бинарные растворы получали путем смешивания равных объемов растворов хлорида скандия и хлорида лантана, содержащих по 100 мг металла в литре, непосредственно перед флотацией. Необходимые значения pH растворов устанавливали с помощью pH-метра типа 150М со стеклянным электродом с использованием 0,1М растворов HNO_3 и NaOH . Раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) готовили из соответствующего реактива квалификации «х.ч.».

Оксалаты скандия и лантана получали медленным прибавлением заданного количества раствора щавелевой кислоты к бинарным растворам хлоридов скандия и лантана в условиях непрерывного перемешивания на магнитной мешалке ММ-5.

В данной работе получали комплексы с соотношением ион РЗМ: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, равными 1: 2 и 1: 3



В качестве флотационного собирателя оксалатов скандия и лантана использовали 0,4 % спиртовой раствор додециламина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$. Собиратель вводили в бинарные растворы оксалатов скандия и лантана при тщательном их перемешивании за 1 мин до начала флотации в количестве, стехиометрически необходимом для связывания оксалата скандия (как более легкого РЗМ) в трудно растворимое соединение – сублат [4] состава $(\text{RNH}_3)_3\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или $(\text{RNH}_3)\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Флотацию осуществляли на установке пневматического типа. Основной частью установки являлась стеклянная колонка, дном которой и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шотта №4). Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся 0,05 дм^3 , расход воздуха – 0,04 $\text{дм}^3/\text{мин}$, время флотации (за исключением специально оговоренных случаев) – 15 мин. Опыты проводили при $t = 18 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Растворы в процессе флотации периодически анализировали на содержание в них скандия и лантана. Анализ осуществляли комплексонометрически по методике, приведенной в работе [5].

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения (α) скандия и лантана из их бинарных растворов:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% , \quad (1)$$

(C_0 и C – концентрация скандия и лантана в растворе, соответственно, до и после флотации), по значениям коэффициентов распределения [6]:

$$K_p^{\text{Sc}} = \frac{C_{\text{Sc}}^{\text{в}}}{C_{\text{Sc}}^{\text{н}}}, \quad K_p^{\text{La}} = \frac{C_{\text{La}}^{\text{в}}}{C_{\text{La}}^{\text{н}}}, \quad (2)$$

(C_{Sc}^6, C_{La}^6 и C_{Sc}^n, C_{La}^n - концентрации скандия и лантана, соответственно, в верхнем (пенном) слое и в равновесной с ним нижней жидкой фазе) и коэффициента разделения $K_{Sc, La}$:

$$K_{Sc, La} = \frac{C_{Sc}^6}{C_{Sc}^n} \div \frac{C_{La}^6}{C_{La}^n}. \quad (3)$$

ИК спектры сублатов, высушенных при комнатной температуре до постоянной массы, снимали в виде таблеток с KBr в области характеристических частот 4000 – 400 см^{-1} на спектрометре Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer FRONTIER.

Результаты экспериментов и их анализ

Одним из перспективных направлений развития теории ионной флотации является изучение ее кинетики. Это обусловлено возможностью на основании кинетических закономерностей процесса флотации устанавливать его механизм.

Проведенные исследования показали (рис.1), что при заданных условиях эксперимента время, необходимое для максимально полного извлечения скандия и лантана, составляет 20 и 5 мин, соответственно. Наибольшее различие в значениях степени флотационного извлечения α скандия и лантана ($\Delta\alpha = 39\%$) наблюдается при pH=6 через 20 мин от начала флотации (рис.1 б)

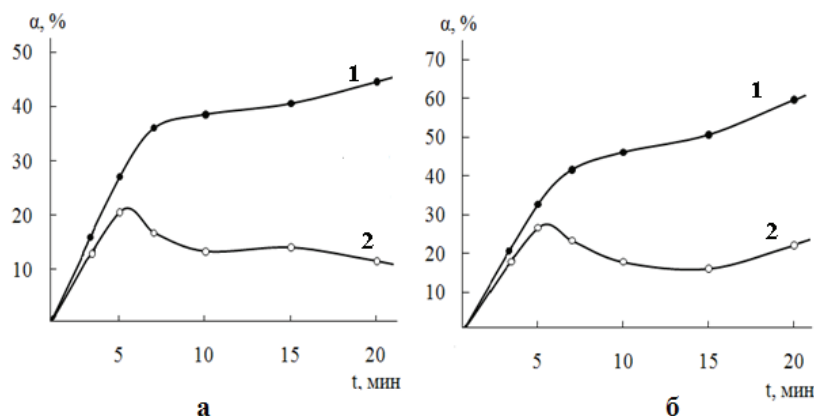


Рис. 1. Влияние времени флотации (t) на степень извлечения (α) скандия (1) и лантана (2) из бинарных растворов их оксалатов $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Значения pH среды: 3 (а), 6 (б).

Из рис. 1 видно, что при увеличении времени флотации степень извлечения скандия непрерывно возрастает, а лантана – сначала возрастает, а через 5 мин от начала флотации уменьшается. Это, по-видимому, объясняется большей устойчивостью оксалата скандия ($\lg\beta_1=8,03$) по сравнению с оксалатом лантана ($\lg\beta_1=5,55$) [7] и более полным его связыванием с додециламином. Поэтому образующийся скандий содержащий сублат оказывается более гидрофобным и, следовательно, более флотационно активным, чем лантан содержащий. В результате в процессе флотации лантан содержащий сублат вытесняется из верхнего пенного слоя в объем раствора.

Установлено, что кинетика флотации (рис. 2) описывается уравнением первого порядка

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt. \quad (4)$$

(C_0 и C – концентрация скандия в исходном растворе и в растворе после флотации, соответственно, K – константа скорости перехода скандия в пену), что согласуется с результатами многочисленных исследований в области флотационного выделения ионов металлов из водных сред [8].

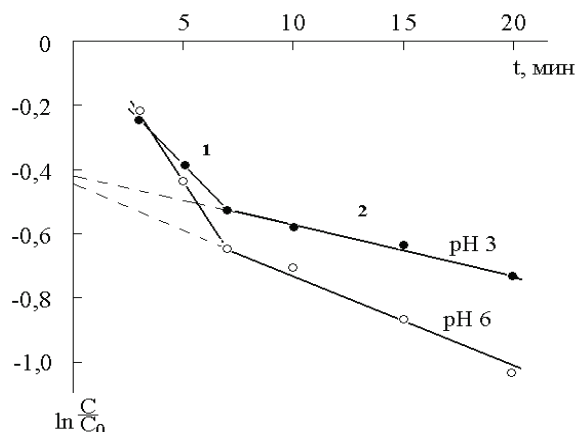


Рис. 2. Кинетика флотационного выделения скандия из бинарного раствора оксалатов скандия и лантана.

Двухступенчатая зависимость $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$ указывает на то, что в растворе находится полидисперсная смесь частиц, имеющих разную флотационную активность. Причем, каждая группа частиц различной флотационной активности флотируется со своей константой скорости (табл. 1).

Таблица 1

Значения константы скорости (мин⁻¹) флотационного выделения скандия (K₁ – участок 1, K₂ – участок 2)

рН	K ₁	K ₂
6	0,108	0,029
3	0,073	0,015

Из приведенных данных видно, что при уменьшении рН раствора от 6 до 3 скорость флотации уменьшается. Это можно объяснить появлением при рН=3 растворимых комплексов ScC_2O_4^+ или $\text{ScHC}_2\text{O}_4^{2+}$ [7], не взаимодействующих с собирателем.

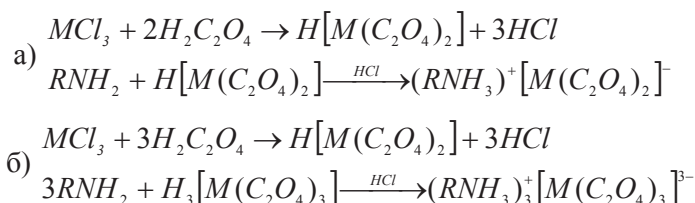
Флотация протекает таким образом, что раствор постепенно обедняется быстро флотирующимися частицами и общая скорость флотации начинает уменьшаться,

а затем переходит в режим постоянной скорости (участок 2), который может быть описан уравнением [10]

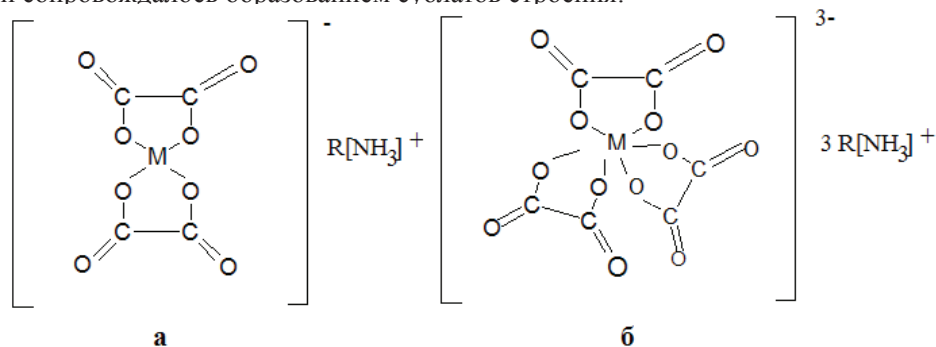
$$\ln \frac{C}{C_0} = -\ln a_n - Kt. \quad (5)$$

Отрезок, отсекаемый прямой постоянного режима флотации (рис.2, участок 2) на оси ординат, дает возможность оценить количество более трудно флотируемых частиц. Еще одной причиной появления ступенчатой кинетической зависимости может служить формирование агрегатов частиц в процессе пропускания через раствор пузырьков воздуха, для чего необходим определенный промежуток времени. Первый порядок указывает на то, что лимитирующей стадией процесса флотации является диффузия частиц скандий содержащих сублатов к поверхности пузырьков воздуха.

Взаимодействие хлоридов скандия и лантана с щавелевой кислотой и последующее взаимодействие полученных оксалатов с собирателем протекало по схемам:



и сопровождалось образованием сублатов строения:



При добавлении к бинарным растворам оксалатов скандия и лантана ($M(C_2O_4)_2^-$ или $M(C_2O_4)_3^{3-}$) все возрастающих количеств собирателя (100, 120, 150, 170 и 200 %) от стехиометрически необходимых для связывания скандия в соединения состава $(C_{12}H_{25}NH_3) \cdot [Sc(C_2O_4)_2]$ или $(C_{12}H_{25}NH_3)_3 [Sc(C_2O_4)_3]$, степень флотационного выделения (α) и коэффициент распределения (K_p^{Sc}) скандия непрерывно увеличивается (рис. 3, кривые 1). В то же время, при расходе собирателя 150 % степень флотационного выделения и коэффициент распределения лантана (K_p^{La}) в составе его однозарядного комплекса проходит через максимум, а в составе трехзарядного комплекса – через минимум (рис. 3, кривые 2).

Увеличению коэффициента распределения скандия и степени его флотационного выделения при избытке собирателя 20 – 100 % способствует, очевидно, образование на поверхности пузырьков воздуха прочной мономолекулярной пленки собирателя [10], благодаря которой происходит прочное прилипание гидрофобных частиц сублата к поверхности пузырьков воздуха.

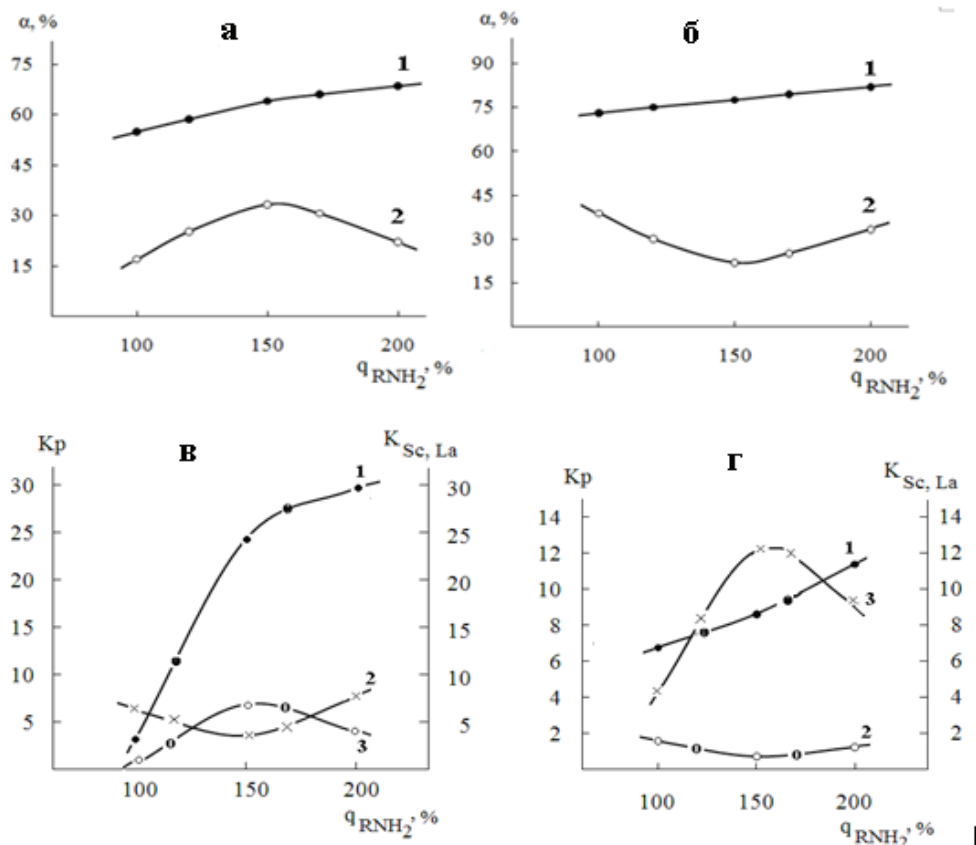


Рис. 3. Влияние расхода амина (q_{RNH_2}) на степень извлечения (α), коэффициент распределения (K_p) скандия (1) и лантана (2) и коэффициент ($K_{\text{Sc,La}}$) их разделения (3). Значение $\text{pH}=6$.

Комплексы: $(\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^-$ (а, в); $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (б, г).

Максимальные значения коэффициента разделения скандия и лантана ($K_{\text{Sc,La}}$) наблюдаются (табл. 2): в случае их однозарядных комплексов – при расходе собирателя 200% ($K_{\text{Sc,La}}=8,62$), а в случае трехзарядных – 150% ($K_{\text{Sc,La}}=12,14$).

ИК спектроскопическое исследование сублатов (табл.3) показало присутствие на спектрах полос при $797\text{--}810\text{ см}^{-1}$ ($\text{pH}=6$) могут быть отнесены к колебаниям связи M-OH [11] в гидроксокомплексах ScOH^{2+} , $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ и гидроксиде $\text{Sc}(\text{OH})_3$ скандия [12]. А полоса при 810 см^{-1} ($\text{pH}=3$) ответственна, очевидно, за деформационные (δ) и валентные (ν) колебания связей δ ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) и ν ($\text{M}-\text{O}$) в оксалатах Sc и La . На образование сублатов указывают присутствующие во всех образцах полосы по-

глошения при 1318-1467 см⁻¹ и при 2920- 2923 см⁻¹, ответственные за валентные колебания группы N–H додециламина и групп C – H в углеводородном радикале додециламина [13].

Таблица 2

Влияние заряда комплекса $M(C_2O_4)_2^-$ и расхода собирателя (q_{RNH_2}) на значения коэффициентов распределения (Кр) и разделения ($K_{Sc,La}$) скандия и лантана (pH=6)

Комплекс	$M(C_2O_4)_2^-$	$M(C_2O_4)_3^{3-}$
$q_{RNH_2}=100\%$		
Кр (Sc)	3,10	6,76
Кр (La)	0,50	1,59
$K_{Sc,La}$	6,20	4,25
$q_{RNH_2}=150\%$		
Кр (Sc)	24,30	8,62
Кр (La)	6,82	0,71
$K_{Sc,La}$	3,56	12,14
$q_{RNH_2}=200\%$		
Кр (Sc)	29,72	11,40
Кр (La)	3,90	1,25
$K_{Sc,La}$	7,62	9,12

Таблица 3

Характеристические частоты (ν , см⁻¹) поглощения сублатов, выделенных из бинарных растворов оксалатов скандия и лантана с помощью додециламина

Заряд комплексного иона	$M(C_2O_4)_2^-$		$M(C_2O_4)_3^{3-}$		
pH среды	3	6	6	6	6
q (RNH ₃ Cl), %	200	200	100	150	200
ν (OH) H ₂ O	3450	3450	3450	3450	3450
ν C–H	2921	2923	2920	2922	2923
ν_{as} (- COO ⁻)	1641	1633	1641	1631	1632
ν N–H	1402	1318	1402	1318	1467
ν (M – OH); δ (O – C=O)+ ν (M – O)	810	798	810	800	800

Все сублаты представляют собой кристаллогидраты, о чем свидетельствует наличие в их ИК спектрах широких полос поглощения в области 3430 см^{-1} , ответственных за валентные колебания молекул H_2O , связанных в димеры.

Таким образом, установлена возможность разделения скандия и лантана с помощью щавелевой кислоты и додециламина. Изучена кинетика процесса флотации и установлены основные факторы, влияющие на эффективность разделения скандия и лантана. Рассчитаны значения коэффициента разделения в различных условиях протекания флотационного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2008. – №1. – С.22 – 31.
2. Charewicz W. Selective flotation of inorganic ions // Separ. Sci. – 1972. – V.6., № 6. – P.173 – 177.
3. Кузнецов В.И. Цветная реакция на редкоземельные элементы // Журн. аналит. химии. – 1952. – Т.7, №4. – С. 226 – 232.
4. Себба Ф. Ионная флотация. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
5. Сазонова В. Ф. Физико-химические основы флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов: дис... докт. хим. наук: 02.00.23 ОГУ. – Одесса, 1995. – 459 с.
6. Кузькин С.Ф., Гольман А.М. Флотация ионов и молекул. – М.: Недра, 1971. – 133 с.
7. Яцимирский К.Б., Космтромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под ред. И.А. Шека. – К.: Наукова думка, 1966. – 493 с.
8. Каковский И.А. К вопросу о скорости флотации // Цветные металлы. – 1956. – №12. – С.7 – 20.
9. Березюк В.Г., Евтюхова О.В., Дубровина О.Б., Касимов А.М. Кинетика флотации анионов ванадия, хрома и марганца // Химия и технология воды. – 1981. – Т.3, №6. – С. 483 – 486.
10. Скрылев Л.Д., Скрылева Т.Л., Вовкодав Г.Н. Адсорбционно-мицеллярная модель процесса флотационного выделения ионов тяжелых металлов в форме трудно растворимых осадков первого рода // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1998. – №3. – С. 3 – 7.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений – М.: Мир, 1966. – 352 с.
12. Назаренко В.Ф., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192с.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Стаття надійшла до редакції 16.02.15

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Е. І. Блащук

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська ,2, Одесса, 65026, Україна
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

ФЛОТАЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ ОКСАЛАТІВ СКАНДІЮ І ЛАНТАНУ

Наведено результати досліджень флотацийного розділення скандію і лантану шляхом переведу їх у щавлевокислі комплекси (оксалати) і наступної флотатії за допомогою катіонного збирача – хлориду додециламіну. Кінетика флотацийного вилучення скандію і лантану з їх бінарних розчинів має двохступінчатий характер і надається рівнянням першого порядку. Константи швидкості лежать у межах $0,073\text{--}0,015\text{ хв}^{-1}$ ($\text{pH}=3$) і $0,108\text{--}0,029\text{ хв}^{-1}$ ($\text{pH}=6$). Суттєву роль при флотацийному розділенні скандію і лантану грають стійкість їх щавлевокислих комплексів і спорідненість комплексів до збирача. Максимальне значення коефіцієнту розділення ($K_{\text{Sc,La}}=12,1$) спостерігається у випадку: трьохзаряджених комплексів $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ скандію та лантану, слабо лужного середови-

ща (pH = 6) і витрати збирача 150 % від стехіометрично необхідного для зв'язування скандію (як більш легкого РЗЕ) у сполуку складу $(\text{RNH}_3)_3^+[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Ключові слова: скандій, лантан, щавлевокислі комплекси, катіонний збирач, флотація.

V. F. Sazonova, M. A. Kozhemiak, E. I. Blaschuk

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Chemistry, Department of Physical and Colloid Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa 65026, Ukraine
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

FLOTATION SEPARATION OF SCANDIUM AND LANTHANUM OXALATE

The article provides the results of studies of flotation separation of scandium and lanthanum by transforming them into oxalate complexes (oxalate) followed by flotation using cationic collector – dodecylamine chloride. The kinetics of flotation isolation of scandium and lanthanum from their binary solutions has two stages and it is described by the equation of the first order. The rate constants are in the range 0,073-0,015 min⁻¹ (pH = 3) and 0,108-0,029 min⁻¹ (pH = 6). The essential role in the process of flotation separation of scandium and lanthanum oxalate are playing the stability of their complexes and complexes affinity to the collector. The maximum value of the separation ($K_{\text{Sc, La}}=12,1$) is observed in the case of: triply complexes $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ of scandium and lanthanum, slightly alkaline medium (pH = 6) and flow collector in the quantity 150% of the stoichiometrically required for binding of scandium (as more lighter REE) as a compound of $(\text{RNH}_3)_3^+[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Keywords: scandium, lanthanum oxalate complexes, cationic collector, flotation.

REFERENCES

1. Naumov A.V. Obzor mirovogo rynka redkozemel'nyh metallov. Izv. vuzov. Cvetnaja metallurgija – Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, no. 1, pp. 22 – 31. (in Russian).
2. Charewicz W. Selective flotation of inorganic ions. Separ. Sci., 1972, vol. 6, no. 6, pp.173 – 177.
3. Kuznecov V.I. Cvetnaja reakcija na redkozemel'nye jelementy. Zhurnal analiticheskoy himii – Journal of Analytical Chemistry, 1952, vol. 7, no. 4, pp. 226 – 232. (in Russian).
4. Sebba F. Ionnaja flotacija [Ion Flotation]. Moscow, Metallurgija Publ., 1965. 170 p.
5. Sazonova V. F. Fiziko-himicheskie osnovy flotacionnogo vydelenija i raz-delenija ionov tjazhelyh metallov. Diss. dokt. him. Nauk [Physico-chemical basis of flotation isolation and separation of heavy metal ions] Odessa, OGU, 1995. 459 p.
6. Kuz'kin S.F., Gol'man A.M. Flotacija ionov i molekul [Flotation ions and molecules]. Moscow, Nedra Publ., 1971. 133 p.
7. Jacimirskij K. B., Kosmtromina N.A., Sheka Z.A., eds. Himija kompleksnyh soedinenij redkozemel'nyh jelementov [Chemistry of complex compounds of rare-earth elements]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1966. 493 p.
8. Kakovskij I.A. K voprosu o skorosti flotacii. Tsvetnye Metally – Non-ferrous metals, 1956, no. 12, pp.7 – 20. (in Russian).
9. Berezjuk V.G., Evtjuhova O.V., Dubrovina O.B., Kasimov A.M. Kinetika flotacii anionov vanadija, hroma i manganca. Himija i tehnologija vody – Journal of Water Chemistry and Technology, 1981, vol. 3, no. 6, pp. 483 – 486. (in Russian).
10. Skrylev L.D., Skryleva T.L., Vovkodav G.N. Adsorbcionno-micelljarnaja mo-del' processa flotacionnogo vydelenija ionov tjazhelyh metallov v forme trudno rastvorimyh osadkov pervogo roda. Izv. vuzov. Cvetnaja metallurgija – Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 1998, no. 3, pp. 3 – 7. (in Russian).
11. Nakamoto K. Infrazrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir Publ., 1966. 352 p.
12. Nazarenko V.F., Antonovich V.P. Nevskaja E.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlenykh rastvorah [The hydrolysis of metal ions in a dilute solution] Moscow, Atomizdat Publ., 1979. 192 p.
13. Bellami L. Infrazrasnye spektry slozhnyh molekul [Infrared spectra of complex molecules] Moscow, IL Publ., 1963. 590 p.

**СКРЫЛЕВ Л.Д.
(5.01.1935-1.02.1999)**



Пятого января 2015 года исполнилось 80 лет со дня рождения Скрылева Льва Дмитриевича – доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники Украины, заведующего кафедрой физической и коллоидной химии ОГУ им. И.И. Мечникова в 1972-1999 гг.

Лев Дмитриевич родился на Урале, в г. Свердловске (ныне Екатеринбург) в семье инженера-механика и преподавателя русского языка и литературы. В 1958 г. окончил физико-технический факультет Уральского политехнического института по специальности «Технология редких металлов» и в том же году поступил в аспирантуру. По окончании аспирантуры, в 1961 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Пенное фракционирование коллоидно-растворенных смешанных ферроцианидов тяжелых металлов», по-

священную поиску путей решения важнейшей экологической проблемы – обезвреживанию жидких радиоактивных отходов. Над диссертацией работал под руководством профессора С.Г. Мокрушина – сподвижника академика П.А. Ребиндера и профессора С.А. Вознесенского – ученика выдающегося немецкого физико-химика Г. Фрейндлиха.

В 1961-1963 гг. Скрылев Л.Д. работал ассистентом Уральского политехнического института, в 1963-1966 – старшим научным сотрудником Уральского НИХИ, в 1966-1968 гг. – доцентом кафедры физической химии Уральского лесотехнического института, а в 1968-1971 гг. – зав. кафедрой общей и неорганической химии этого же института.

В 1968 г. Л.Д. Скрылев защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химические основы адсорбционных методов выделения коллоидов». Итогом работы над диссертацией явилась разработка физико-химических основ флотационного, эмульсионного и суспензионного методов выделения коллоидно-растворенных веществ. Диссертация внесла заметный вклад в решение проблемы защиты окружающей среды. В 1969 г. Л.Д. Скрылев получил ученое звание профессора.

С 1971 г. научная, педагогическая и общественная деятельность Льва Дмитриевича была связана с Одесским государственным университетом им. И.И. Мечникова. Читал общие курсы лекций по неорганической, физической и коллоидной химии, спецкурс «Основы научных исследований». Написал для студентов учебные пособия: «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика и катализ», «Физические процессы в водных растворах», «Электрохимические процессы в водных растворах электролитов».

Л.Д. Скрылева отличала широта научных взглядов. Хорошо владея аппаратом физической химии, он успешно работал в различных областях химии и химической технологии. Однако в основном научная деятельность профессора Л.Д. Скрылева была связана с физико-химией поверхностных явлений, проблемами экологии и рационального использования природных ресурсов.

Л.Д. Скрылев – известный у нас в стране и за рубежом специалист в области коллоидной химии и флотационной очистки сточных вод промышленных предприятий, автор более шестидесяти изобретений и более четырехсот статей, опубликованных в ведущих журналах стран СНГ. Л.Д. Скрылевым с соавторами была впервые в мире (Alch. Chem. Eng. Research and Development, 1972, v.18, № 5, p.1024) предложена идея концентрирования разбавленных водных растворов методами флотации с носителем и осадительной флотации.

Талантливый ученый, внимательный и строгий педагог, профессор Л.Д. Скрылев много внимания уделял подготовке научных кадров. Под его руководством подготовлено 4 доктора и 25 кандидатов наук. Он был членом трех Специализированных Советов по защите кандидатских и докторских диссертаций. В течение 5 лет был председателем одного из таких Советов. Высокий научный авторитет профессора Л.Д. Скрылева позволил ему на протяжении многих лет быть референтом РЖХим, членом оргкомитетов и председателем секций многих Всесоюзных и Украинских научных конференций и симпозиумов, редактором научных сборников, председателем Одесского областного правления ВХО им. Д.И. Менделеева.

Л.Д. Скрылевым и его учениками выполнен большой объем фундаментальных исследований, направленных на изучение количественных закономерностей ионной флотации. В ходе этих исследований, которые с полным основанием можно считать классическими, были отработаны типовые технологии флотационной очистки сточных вод, загрязненных наиболее экологически опасными веществами. Под его руководством кафедра физической и коллоидной химии ОГУ им. И.И. Мечникова превратилась в активно функционирующий научно-исследовательский центр. Наиболее крупным достижением кафедры явилась разработка технической документации и создание ряда участков флотационной очистки сточных вод гальванических производств (ПО «Черновцылгемаш», Одесский завод «Эпсилон», Хмельницкий НПО «Катион» и др.). Технологические схемы и их аппаратное оформление были отмечены золотой медалью ВДНХ СССР и тремя серебряными медалями ВДНХ СССР.

Одним из важнейших результатов научной и организационной деятельности Л.Д. Скрылева стали создание научного коллектива, становление научной школы «Теоретические основы флотационной очистки техногенных вод». Не каждому учёному суждено оставить после себя школу. Не формальную школу учеников, защитивших диссертации под покровительством мэтра, а школу учёных, продолжающих начатое Учителем дело. В настоящее время деятельность научной школы направлена на развитие нового научного направления в теории и практике ионной флотации – разработке коллоидно-химических основ эффективных способов выделения ценных и токсичных компонентов растворов, объединяющих элементы флотации (основной процесс), экстракции, сорбции, коагуляции, флокуляции.

Высочайший профессионализм, полная самоотдача в работе, требовательность и доброжелательность, широта кругозора – эти и многие другие профессиональные и человеческие качества привлекали к Льву Дмитриевичу учеников, коллег и друзей. Для нас Лев Дмитриевич остался прежде всего человеком, открывшим нам

путь в науку. Только теперь, по прошествии многих лет после его ухода, мы понимаем, как много дало нам общение с этим неординарным человеком. Ученики помнят своего учителя. Учитель жив в своих учениках, продолжающих его дела и идеи. «Талантливый человек талантлив во всем» — эта истина подтверждается примером жизни Л.Д. Скрылева.

Светлая память об Ученом и Учителе навсегда сохранится в наших сердцах.

Тот, кто жил для вещей,
всё теряет с последним дыханьем,
Тот, кто жил для людей, —
после смерти живёт среди живых.

Коллектив кафедры
физической и коллоидной химии
Одесского национального университета имени И.И. Мечникова

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

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

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунок та підписи до них, таблиці 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. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

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

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

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

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



a



b

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-сульфоокислотой 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 нафталинсульфоокислот // 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 20 Випуск 1(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 15.06.2015 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 5,6. Тираж 100 прим. Зам. № 1168.

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