

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

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

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

Том 20, випуск 4(56) 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, акад. 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 № 2 від 27 жовтня 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

І. І. Сейфуліна, О. Е. Марцинко, Е. В. Афанасенко МОДЕЛЮВАННЯ ТА СИНТЕЗ НОВИХ ГОМО- ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ГЕРМАНІЮ(IV) ДЛЯ СТВОРЕННЯ НИЗЬКОТОКСИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ШИРОКОЇ ТЕРАПЕВТИЧНОЇ ДІЇ	6
С. В. Бельтюкова, Є. В. Чередниченко, О. І. Теслюк ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ПІРКИХ РЕЧОВИН У ХМЕЛІ.....	18
В. П. Антонович, І. І. Желтвай, К. К. Цимбалюк, Д. В. Большой, О. Г. Пихтєєва, Н. О. Чивірьова, І. В. Стоянова, О. І. Желтвай РЕЗУЛЬТАТИ ГІДРОХІМІЧНОГО МОНІТОРИНГУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ В ПЕРІОД ЙОГО ЗАПОВНЕННЯ ВОДОЮ ОДЕСЬКОЇ ЗАТОКИ (ГРУДЕНЬ 2014 Р.- БЕРЕЗЕНЬ 2015 Р.)	28
Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведуга ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ НАФТАЛІМІДУ	42
В. В. Костік, В. Ф. Сазонова, Вл. В. Костік, В. В. Менчук КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ХРОМУ(VI) ФЛОТАЦІЄЮ З НОСІЄМ	48
М. В. Нестеркіна, І. А. Кравченко ТИМОЛОВИЙ ЕСТЕР ГАММА-АМІНОМАСЛЯНОЇ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ ПРОТИСУДОМНОЇ АКТИВНОСТІ.....	60
О. Ю. Купчик ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ, КАДМІЮ, СВИНЦЮ ТА МІДІ В ЗРАЗКАХ КАВИ	68
О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ВИЛУЧЕННЯ Al, Ga, In З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ.....	75
Г. М. Шихалєєва, А. А. Еннан, Г. М. Кірюшкіна, О. В. Карєбін БАГАТОРІЧНА ДИНАМІКА ВМІСТУ ФТОРУ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ БАСЕЙНУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ	84
Л. Г. Кладько, С. В. Водзінський, Ю. В. Ішков СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ХІНОЛІН-3-КАРБАЛЬДЕГІДІВ	98
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	105

СОДЕРЖАНИЕ

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Э. В. Афанасенко МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ НОВЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ(IV) ДЛЯ СОЗДАНИЯ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ ШИРОКОГО ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ.....	6
С. В. Бельтюкова, Е. В. Чередниченко, О. И. Теслюк ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ГОРЬКИХ ВЕЩЕСТВ В ХМЕЛЕ	18
В. П. Антонович, И. И. Желтвай, К. К. Цымбалюк, Д. В. Большой, Е. Г. Пыхтеева, Н. А. Чивирева, И. В. Стоянова, О. И. Желтвай РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА В ПЕРИОД ЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ ВОДОЙ ОДЕССКОГО ЗАЛИВА (ДЕКАБРЬ 2014 Г.- МАРТ 2015 Г.).....	28
Н. Ф. Федько, В. Ф. Аникин, В. В. Ведута ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ НАФТАЛИМИДА	42
В. В. Костик, В. Ф. Сазонова, Вл. В. Костик, В. В. Менчук КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ХРОМА(VI) ФЛОТАЦИЕЙ С НОСИТЕЛЕМ	48
М. В. Нестеркина, И. А. Кравченко ТИМОЛОВЫЙ ЭФИР ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОСУДОРОЖНОЙ АКТИВНОСТИ.....	60
Е. Ю. Купчик ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ В ОБРАЗЦАХ КОФЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	68
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ Al, Ga, In ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОМ	75
Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, А. Н. Кирюшкина, А. В. Карбин МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА	84
Л. Г. Кладько, С. В. Водзинский, Ю. В. Ишков СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ ХИНОЛИН-3-КАРБАЛЬДЕГИДОВ.....	98
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	105

CONTENT

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. V. Afanasenko DESIGN AND SYNTHESIS OF NEW HOMO- AND HETEROMETAL COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM(IV) FOR PREPARATION OF LOW TOXIC DRUGS WITH A WIDE THERAPEUTIC ACTION	6
S. V. Belyukova, Ie. V. Cherednychenko, O. I. Teslyuk LUMINESCENT DETERMINATION OF TOTAL BITTER SUBSTANCES CONTENT IN HOPS	18
V. P. Antonovich, I. I. Zsel'tvay, K. K. Tsymbalyuk, D. V. Bolshoy, E. G. Pykhteeva, N. A. Chivireva, I. V. Stoyanova, O. I. Zsel'tvay THE RESULTS OF KUYALNIC ESTUARY HYDROCHEMICAL MONITORING DURING ITS FILLING WITH ODESSA GALF WATER (DECEMBER 2014 — MARCH 2015)	28
N. F. Fed'ko, V. F. Anikin, V. V. Veduta THERMAL STABILITY OF 1,8-NAPHTHALIMIDE TETRAALKYLAMMONIUM SALTS..	42
V. V. Kostik, V. F. Sazonova, Vl. V. Kostik, V. V. Menchuk COLLOIDAL-AND-CHEMICAL CONSISTENCIES OF FLOTATION-WITH-CARRIER WATER CLEANING FROM CHROME VI IONS	48
M. V. Nesterkina, I. A. Kravchenko THYMOL ESTER OF GAMMA-AMINO BUTYRIC ACID: SYNTHESIS AND ANTICONVULSANT ACTIVITY	60
E. Yu. Kupchik DETERMINATION OF ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER IN SAMPLES OF COFFEE	68
A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya ORGANIC SOLVENTS EFFECT ON THE Al, Ga, In EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ORGANOSILICAS	75
G. N. Shykhalyeyeva, A. A. Ennan, A. N. Kiryushkina, A. V. Karebin LONG-TERM DYNAMICS FLUORINE CONTENT IN THE SURFACE WATERS OF THE BASIN KUYALNIK ESTUARY	84
L. G. Kladko, S. V. Vodzinskii, Yu. V. Ishkov SYNTHESIS OF SUBSTITUTED QUINOLINE-3-CARBALDEHYDE	98
 INFORMATION FOR AUTHORS	105

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. V. Afanasenko

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

DESIGN AND SYNTHESIS OF NEW HOMO- AND HETEROMETAL COORDINATION COMPOUNDS OF GERMANIUM(IV) FOR PREPARATION OF LOW TOXIC DRUGS WITH A WIDE THERAPEUTIC ACTION

Coordination compounds of essential microelement germanium(IV) with metals (Mg, Na, K, Ca, Cu, etc.) and organic ligands – biocatalysts, antidotes at intoxications and regulators of mineral metabolism in living organism (nicotinic, citric, tartaric, 1-hydroxyethylidendiphosphonic acids, nicotinamide) are synthesized for the first time on the Department of General Chemistry and Polymers of Odessa Mechnikov National University. The favorable activity of the synthesized compounds on cardiovascular and chronic respiratory diseases, senile pneumonia, neuropsychiatric and metabolic disorders, ischemic heart diseases, etc. is described. Thus, the influence of 1-hydroxyethylidendiphosphonatogermanate (medgerm) on CNS, its anxiolytic activity and absence of both hypnotic and myorelaxant effects has been shown. Cardioprotector properties of magnesium hydroxyethylidendiphosphonatogermanate as a potential effective and safe drug with the high antihypertensive and antiarrhythmic activity have been found out. The interferoninductive and immunostimulatory activity of germanium(IV) compounds with 1-hydroxyethylidendiphosphonic, nicotinic acids, nicotinamide, pyracetam has been studied. Injection of these drugs (concentration 100-125 µg/ml) causes the 100 % delay of cytopathic action of vesicular stomatitis virus in the cell cultures that demonstrates the ability of compounds to increase essentially cells stability.

The perspectives of germanium coordination compounds as interferon inducers and as immune pharmaceuticals for prevention the disbalance of the immune system are reviewed.

Key words: germanium, coordination compounds, bioligands, biological activity, therapeutic action

1. INTRODUCTION

The progress in coordination chemistry opens wide prospects for the directed synthesis of biologically active compounds and for the creation of new effective drugs based on coordination compounds of biogenic elements with biologically active ligands. The reason is high biological activity of metal-ion and ligand, which is shown mostly in conditions, maximally close to their state in biological systems of the body. It is known, that combination of biological effects of biogenic elements and physiologically active ligands as part of coordination compounds usually leads to decreasing of toxicity and increasing of metal-ion biological activity comparatively to metal inorganic salts.

According to their functional role in the organism, metallic biocomplexes can be classified as transport agents, accumulators, inert molecule activators and biocatalysts.

Introduction of exogenous complexes can lead to destruction of endogenous functions, to their complexation with the formation of polynuclear compounds and complexes with different ligands, and also leads to independent functioning of biocomplexes with natural origin. The efficiency of the exogenous complexes' activity in this case is determined by the existence of their drug form, synergy of the initial components' effect and by possibility of demonstration of new biological activity.

The mechanism of coordination compounds' interaction with multicomponent biological systems is highly complicated, but despite the complexity of equilibrium in biological systems, it has been found that introduction of complexes allows to regulate concentration of metal cations in different parts of the organism, to bring them back to needed organic form, to transport drugs into disease focus areas, to remote the toxic influence of cations and several other compounds.

Bioindicators of coordination compounds depend on their chemical and physical properties: the nature of metal complexing agent (valence state, electronic configuration etc.); the nature of ligand and the nature of its donor functional groups, which take part in the chelation; type of the complex, its geometrical cis-trans-configuration; kinetic and thermodynamic stability; the own biological activity of metal-ions and ligands, which are used in synthesis, and factors of their synergy and antagonist effect.

It is known that introduction of biometals into the organism as coordination compounds (exogenous complexes) in a form most close to naturally occurred in the biological systems can result in implementation of these compounds functions inherent to biocoordination compounds of natural origin (endogenous complexes). Such exogenous complexes of metals are always less toxic than their inorganic and organic compounds. It is found that introduction of coordination compounds of biometals effectively allows to regulate their concentration in organs in necessary form for organism, to transport medication to the disease sites, to remove the toxic action of cations of metals and other materials.

Originally germanium attracted the interest of researchers due to its presence in herbs, ginseng, garlic, aloes which are widely used in Tibet medicine. In 1950-th doctor K. Asai (Japan) found out germanium in living organisms and then set that the organic compounds of germanium containing germanium-carbon bond positively influence on the human organism, provide the transfer of oxygen in tissues of organism, promote immunity, show antitumor activity. On his theory compounds of germanium in human blood behave like hemoglobin, participate in the process of transfer of oxygen in tissues of organism, warning the development of oxygen insufficiency (hypoxias) at tissue level.

As a result of experiments it has been shown that germanium not only prevents the development of bloody hypoxia (caused by diminishing of amount of hemoglobin and developing at loss of blood, poisoning with carbon oxide, at radiation damages) but also promotes induction of gamma-interferon (which has anti-virus and antitumor activity), immune modulating and radioprotective functions of the lymphatic system [1].

In last few decades, it has been found that various germanium compounds have so wide range of beneficent influence on living organisms together with low toxicity, that it is now possible to characterize Germanium as biomicroelement. Several germanium behavior observations in wildlife can be interpreted as a result of "germanium insufficiency".

Biological researches of germaniumorganic compounds are being done in Institute of Germanium Studies and Germanium Clinic (Japan), Latvian Institute of Organic Synthesis, State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (Russia). A number of compounds, which have antitumor activity and beneficial effect on cardiovascular and chronic respiratory diseases, senile pneumonia, neuropsychiatric and metabolic disorders, some forms of allergy, kidney's, liver's, digestive disorders, hypertension and cataracts have been synthesized.

It is suggested, that the variety of biological properties of the compounds is caused either by their specific features, or by the germanium interferon-inductive and immune-stimulating activity.

Expected mechanism of biological activity of given compounds is associated with atomic electronic structure of germanium. There are 32 electrons in germanium atom, four of which are on the outermost electron shell. When the positively charged ion (or polar molecule) approaches to a such atom, one of the outer electrons tears off. As a result, positively charged ion is formed. Then any free electron around is seeking to fill this loss and at the same time germanium is seeking to regain it's shell. The similar process takes place in living organisms. Germanium atom reacts with charged ions and lowers their electric potential. Perhaps, antitumor activity of germanium compounds is based on this fact: decrease of electric potential in the walls of cancer tumor leads to loss of their activity. Demonstration of analgesic effect is associated with ability of activated germanium atom to bind free electrons. The painful feeling is transmitted from a sick organ to the brain by nerve cells along the special electronic circuit while germanium compounds interrupt movement of electrons. The mechanism of germanium radioprotective action is also associated with it's unique ability to trap electrons and other negatively charged particles. It has been established, that germaniumorganic compounds glue to blood cells and effectively neutralize approaching negatively charged particles and electrons, protecting thereby blood cells from injury.

However as far as more comprehensive researches of bioactive additives containing an organic germanium were carried out, it has been discovered that they show nefro-, neyro- and pulmonary toxicity. FDA drew conclusion, that it is related to the insufficient purity of samples due to trace amounts of initial reagents [2].

Concerning to this, there was an idea to use coordination compounds of germanium with bioactive organic ligands – natural metabolites of human organism for preparation of medicines. Such compounds have substantial advantages comparing to an organic germanium: they have low toxicity, they are water-soluble and form, they can be selected from water solutions, that provides absence of toxic admixtures in a product for a special purpose. It is possible to use one or two bioligands as starting materials, to introduce the second biometal and to get mixed ligand or homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV).

2. PRINCIPLES OF SYNTHESIS OF LOW-TOXICITY GERMANIUM (IV) COMPOUNDS

The most perspective way of preparation of medicines containing a biometal is a synthesis of its coordination compounds with bioactive ligands. It is expected that in most cases high pharmacological activity of both metal and ligand is shown up exactly in complex compounds because living organism obviously interacts polymetal and polyligand system in which metals are presented mainly as coordination compounds.

On opinion of many scientists a germanium is a vitally necessary (essential) microelement. The norm of its consumption in an organic form is no less than a 0,5 mg per a day, meantime human gets hundreds times less with food products. The deficit of germanium in organism results as the state of hypoxia (insufficiency to oxygen) and functioning of all organs and systems is violated because of this state. The results of germanium deficit are the following: syndrome of chronic fatigue, decline of physical and mental capacity, hypovitaminosis, chronic and frequent morbidity, significant risk of development of ischemic heart strokes, osteoporosis, viral diseases and proliferative processes. Unique method to fill germanium deficit in an organism is its additional reception as bioadditive or medication.

The successful synthesis of germanium coordination compounds having physiological activity is a part of systematical researches of Department of General Chemistry and Polymers of Odessa Mechnikov National University on complexation of germanium with O, P, N-containing polyhydric organic acids and other organic ligands, which are drugs themselves (table).

Table

The list of organic ligands

Citric acid (H ₄ Citr)	
Tartaric acid (H ₄ Tart)	
Xylaric acid (H ₅ Xylar)	
1-Hydroxyethylidenediphosphonic acid (H ₄ Hedph)	
Nicotinic acid (Nic)	
Nicotinamide (Nad)	
Piracetam (Pam)	

The selection of ligands is based on their specific properties (the ability to act as a biocatalyst, to permeate through the cell membranes, to undergo metabolism, to dissolve in lipids, etc.), there why these compounds are widely used in medicine as antidotes at intoxications with radioactive metals, as regulators of mineral metabolism, as bactericidal and antiviral drugs, etc.

For example, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid (H₄Hedph), which is considered as an analogue of inorganic pyrophosphates – products of transformations in living organisms, has the highest biological activity in the group of phosphonic chelating agents. But, unlike the inorganic pyrophosphates, H₄Hedph forms strong bonds P-C-P in

the molecule and doesn't undergo notable enzymatic and acidic hydrolysis, that causes high efficiency of H_4Hedph as a drug. Therefore this chelating agent relates to a class of moderately toxic substances and doesn't have sensitizing and cumulative properties.

Citric acid is the direct participant of a cycle of threecarbonic acids – process which consists of successive reactions with participation of specific enzymes providing oxidation of basic intermediate products of breaking up of nutritives in a living organism. Chosen as secondary ligands, nicotinic acid and nicotinamide are natural metabolites, vitamins and the second metals in mixed metal complexes (Na, Mg, Ca and other) are also biometals. They normalize the flow of the broken metabolic processes by participating in biochemical processes like enzymes and coferments. Nicotinamide is an effective therapeutic agent widely used in clinical practice for the treatment of saccharine diabetes, heart, nervous and psychical diseases and also illnesses of organs of digestion, different sorts of poisonings and radial defeats.

Because of complexing properties of mentioned polybasic acids, hydrolysis of germanium has been suppressed, conversion germanium from the molecular to ionized form – stable complex anions, has been done.

The strategy of different variants of the directed synthesis of certain types of high-pure coordination compounds of germanium(IV) has been defined taking into consideration economic advantage and ecological safety. The set of conditions of their synthesis: solvent, pH, temperature and concentration, molar ratio of reactive components has been investigated.

The methods of preparation of essentially new homo- and heterometal-containing mixedligand, supramolecular coordination compounds of germanium with the above mentioned accessible, cheap, widely applied in medicine organic molecules and biometals have been developed. These methods are described in detail in papers [3-14].

Complexes have been characterized with the set of physical and chemical methods: element analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetry, X-ray powder diffraction, X-ray crystal structure analysis, etc. [3-14].

The composition and structure of coordination sphere of compounds (molecular level of organization) and intramolecular structure of supramolecular associates (nano- or mezolevel of organization) has been defined, and also the relation between composition, chemical structure of complex and its biological activity has been found out.

3. THE BIOLOGICAL ACTIVITY

The tests on biological activity (antihypoxic, anti-virus, immune stimulating, cardiotropic, antioxidant, neyrotropic, antialcohol, anticaries, antiinflamating) and toxicity, applied on animals for a number of new coordination compounds of germanium(IV) in many cases have shown hypotoxicity and higher efficiency, compared to analogues used in medical practice.

The screening of a wide range of synthesized germanium coordination compounds has revealed the different types of biological activity and has been made together with specialists from the department of common and clinical pharmacology in Odessa national medical university (Doctor of Medical Science V. I. Kresyun, Doctor of Medical Science V. V. Godowan, Candidates of Medical Science E.F. Shemonayeva, Candidates of Medical Science. Vidavskaya G.G., Candidates of Medical Science. O. L. Tymchishin), the department of pharmacology in Lugansk state medical university (Doctor of Medical Science V.D. Lukyanchuk, N. V. Rysukhina, O. D. Nemyatykh), Institute of a microbi-

ology and virology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev (Doctor of Biological Science L.D. Varbanets, Doctor of Biological Science L.Ya. Spivak, N. M. Zholobak). Results of the studies of biological activity in details are described in papers [15-27]. Some of them are presented:

1. Acute and chronic experiments have proved the safety of 1-hydroxyethylidendiphosphonategermanate derivatives with nicotinic acid, nicotinamide and Mg: $(\text{NicH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**1**), $(\text{NadH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**2**), $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{H}_2[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**3**). Main hepatic and cardiovasotropic effects of these compounds have been studied *in vivo* and *in vitro* at different models of pathological conditions. Well as the peculiarities of their distribution and elimination from an animal organism have been established with the help of first elaborated methods of the pharmacokinetic parameters extra-camera analysis. The obtained results substantiate an expediency of practical usage of these biologically active substances (BAS) as safe and potentially high-effective membrane-protecting agents, in complex treatment of the heart and the liver. Magnesium-hydroxyethylidendiphosphonategermanate is recommended for clinical tests as a cardioprotector with high antihypertensive and antiarrhythmic activities, and nicogerm – as a potential effective and safe hepatoprotector [15, 16].

2. The properties of new biologically active germanium compounds on the basis of germanium 1-hydroxyethylidendiphosphonate with nicotinic acid, nicotinamide and magnesium **1-3**, their influence on intact animals behaviour and electrophysiological processes as well as on neuropathological syndromes have been tested. All three biologically active compounds have been shown to reduce motor activity, decrease muscular tone and possess anticonvulsive activity. Isobolographic analysis of germanium 1-hydroxyethylidendiphosphonate with nicotinamide has revealed its selective potential of valproic acid, carbamazepine, dyphenylhydantoin, topiramate, gabapentin, lamotrigine and levitiracetam to anticonvulsive effect. The conclusion is that new compounds have neuropharmacological activity, that has been shown in both behavioral and electrophysiological animal reactions, change conditions of epileptic and parkinsonian experimental models as change of cortex neurons reactivity in hippocampal slices. It causes expediency of their further thorough-studying as perspective anticonvulsive agents [17, 18].

3. Coordination compound $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{H}_2[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**3**) have been proved EPR-spectrometrically to have a protective effect on the components of microsomal oxidation (cytochrome R-450 and Mo^{5+} -containing paramagnetic centers) and components of mitochondrial electron transport chain (iron-sulfur proteins and long-living semiquinone radicals) in hepatocytes of rats in crush-syndrome model [19, 20].

4. Influence of coordination compound of germanium with nicotinic acid $[\text{GeCl}_2(\text{Nic})_4]\text{Cl}_2$ (**4**) on the activity of enzymes in energetic metabolism of blood serum of rats with closed space hypoxia has been investigated. It has been shown that in conditions of modelled pathology the activity of lactate dehydrogenase, glutamate dehydrogenase, glucose-6-phosphate dehydrogenase decreases and activity of creatine kinase increases. It has been proved that preventive injection of germanium complex with nicotinic acid stabilizes the activity of creatine kinase, glucose-6-phosphate dehydrogenase and also increases the activity of lactate dehydrogenase and glutamate dehydrogenase [21].

5. Hepatoprotective properties of a new-synthesized class of biologically active substances – coordination compounds of germanium and such bioligands as nicotinic acid and nicotinamide $[\text{GeCl}_2(\text{Nic})_4]\text{Cl}_2$ (**4**), $[\text{GeCl}_2(\text{Nad})_4]\text{Cl}_2$ (**5**) have been studied. All the above-mentioned compounds have small toxicity. The hepatoprotective effect on

toxic hepatitis has been realized by means of decrease of the lipid peroxidation, activity of antiradical protection and normalization of the main structural components of biomembranes. Obtained results have allowed recommending these complexes as membrane protectors in clinical investigations.

6. Coordination compounds of germanium with nicotinamide **5** have been studied in conditions of toxic hepatitis caused by antituberculous drugs. The protective activity of the investigated compounds is due to its ability to prevent the formation of spread membrane pathology by means of significant decrease of free radical generation intensity and accumulation and effective regulation of oxidant-antioxidant homeostasis in the organism of rats with drug-induced hepatitis [22].

7. Series of experiments have allowed comparing estimated hepatoprotective activity of a new complex **1-3** and other BAS of this class such as 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, germanium and magnesium, nicotinic acid, nicotinamide. The researches carried out on a model of galactosamine hepatitis of rat have shown that $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{H}_2[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**3**) has the sufficient hepatoprotective action [23].

8. Interferonogenic activity of the coordination compounds of germanium with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, nicotinic acid, nicotinamide, pyracetam $(\text{NiH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**1**), $(\text{NadH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**2**), $(\text{PamH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Hedph})]_6$ (**6**) has been studied. During the study of the interferonogenic activity synthesized compounds have been shown to cause the production of interferon by cells of sucking-pigs interweaved testicles and to be effective interferon inducers. During the introduction of these preparations (concentrations 100-25 $\mu\text{g/ml}$), the 100 % delay of cytopathic action of vesicular stomatitis virus in the cell cultures has been observed, that proves the ability of the synthesized compounds to increase essentially cell resistance towards virus action [24].

9. The new biologically active compound – copper- hydroxyethylidenediphosphonatogermanate (medgerm) $\text{Cu}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (**7**) its toxicity and pharmacological activity as well as the main mechanisms of action is studied in [25]. For the first time the medgerm's safety has been established. For the first time it has been found that medgerm has dose-dependent influence on CNS, anxiolytic activity, absence of both hypnotic and myorelaxant effects together with analgesic and anti-inflammatory effects, and increasing of hepatic detoxicative function. Its antagonism to amphetamine and synergic activity with 5-oxytryptophan has been revealed firstly that certify the compound influence on monoaminergic central neurotransmission. Its hepatoprotective effect has been revealed firstly in case of prophylactic administration (i.p., 0.4 mg/kg) and it is 1.5-2.0 times higher than reference compound essentielle in conditions of acute galactoseamine-induced hepatitis. The mentioned effect has been realized in activation of antioxidant system, inhibition of lipids peroxidation, and decreasing of serum and hepatic cholesterol level. The obtained data has proved reasonability of medgerm application as the potential highly effective and safe medical hepatoprotective agent [25].

10. It has been established that the maximum effect of cerebral protectors in the conditions of a traumatic brain injury is shown by germanium complex with tartaric and nicotinic acid $(\text{HNic})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**8**) [26].

11. Introduction of potassium bis(citrato)germanate $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**) with medical purposes in the sharp total brain ischemia models has been characterized with maximum antiischemic activity, which has been shown up in a high survival of animals, an inhibition of the process of free-radical oxidation, a normalization of an imbalance

in the adenylic nucleotides system and the mostly favorable flow of the cerebrovascular insufficiency symptoms, that has been confirmed with the patent of Ukraine [27].

Accordingly to the results of the preliminary researches, a number of coordination compounds of germanium with bioligands show the high biological activity, that has been explained by synergism of pharmacological action of germanium, ligands and other metals. Their use is associated with their activity as inductors of interferon – perspective immune pharmacologic medicines for treatment of the immune system disorders.

In accordance with the foregoing, coordination compounds of germanium with bioligands are perspective for design of new effective medications with a wide therapeutic action.

That is the reason why continuation of complementary chemical, physical and biological researches in the area of germanium coordination compounds, which can help to find new perspective bioactive complexes, to reveal regularities and to identify factors, that affect the pharmacological properties, is so actual.

It is particularly important to pay attention to the following issues:

- studying the mechanisms of action of complexes on various processes in the organism, their modeling and forecasting;
- detection of biochemical rates and biochemical reactions, which are responsible for therapeutic effect of medicines based on studied coordination compounds;
- continuation the pharmacokinetic studies.

To solve these tasks successfully, common efforts of chemists, biochemists, pharmacologists, biologists and mathematicians are needed.

Authors express the great gratitude to all colleagues, who took part in carrying out joint chemical and microbiological researches of the considered germanium coordination compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marczynski B.* Carcinogenesis as the result of the deficiency of some essential trace elements // *Medical Hypotheses*. – 1988. – Vol. 4, № 4. – P. 239-249. [http://dx.doi.org/10.1016/0306-9877\(88\)90127-2](http://dx.doi.org/10.1016/0306-9877(88)90127-2)
2. <http://www.germaniumsesequioxide.com>
3. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G. Sergienko V.S.* Synthesis, Properties, and Structure of Polynuclear Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonatogermanates; Crystal and Molecular Structure of Two Complexes on the Basis of These Compounds // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 49, № 6. – P. 844-852.
4. *Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S.* Bis(citrato)germanate Complexes with Organic Cations: Crystal Structure of $(\text{HNic})_3[\text{Ge}(\text{HCit})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 51, № 12. – P. 1892-1899. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023606120096>
5. *Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A.* Products of Reaction between Bis(citrato)hydroxogermanic Acid and Organic Molecules. Molecular and Crystal Structure of $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 60, № 1. – P. 33-37. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023615010143>
6. *Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S.* Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantiprylmethanium Bis(μ -Tarttrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 53, № 11. – P. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
7. *Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S.* The Coordination Polymer Triaquabarium- μ -bis(citrato)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 55, № 9. – P. 1366-1372. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023610090068>
8. *Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S.* Bis(citrato)germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 56, № 8. – P. 1243-1249. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611080171>

9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. The Conditions of Formation of Heterometallic Complexes in the GeCl_4 (SnCl_4)–Citric Acid– $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – H_2O Systems. The Crystal and Molecular Structures of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58, № 5. – 515–522. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>
10. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I., Sergienko V.S. Ammonium and Potassium Citratogermanates(IV): Synthesis, Chemical Compositions, and Structures. The Crystal Structures of $(\text{NH}_4)[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4[\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{Cit})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2013. – V. 39, № 9. – 629–635. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413090054>
11. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V. Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\text{H-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\text{H-Tart})(\text{H-Tart})_n] \cdot n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2013. – V. 39, № 11. – 751–757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
12. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaquaacopper(IV) Bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 56, № 2. – P. 190–196. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
13. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. Heteronuclear Alkali Metal bis(μ -Trihydroxyglutarato) dihydroxodigermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 57, № 3. – P. 343–349. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
14. 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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{G}_2(\mu\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ Complexes ($\text{M} = \text{Co}, n = 0$; $\text{M} = \text{Mn}, n = 1$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58, № 2. – P. 152–159. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>
15. *Pat.* 19965 Ukraine, (51) МПК (2006), А61К 31/19 (2006.01), А61К 33/12 (2006.01), А61К 33/24. Magnesium-oxyethylidenediphosphonate germanate which is characterized by vasotropic action / V.V. Godovan, V.Y. Kresyun, I.I. Seifullina. – *Bull.* №1. 15.01.2007.
16. *Pat.* 20658 Ukraine, (51) МПК (2007), А61К 31/19 (2007.01), А61К 33/00. Biologically active anti-arrhythmical substance „germacord” / V.V. Godovan, V.Y. Kresyun, I.I. Seifullina. – *Bull.* №2. 15.02.2007.
17. Kresyun V.Y., Seifullina I.Y., Vidavska G.G., Shemonayeva K.F. Perspectives of new Oxyethylidenediphosphonate acid-based pharmaceutical preparations // *Medical Chemistry.* – 2004. – Vol.6, No 3. – P.133–138.
18. Voloshenkov D.B. Neurotropic effects of coordination compounds on the base of germanium oxyethylidenediphosphonate with nicotinic acid, nicotinamide and magnesium. – A manuscript. Thesis for a scientific degree of candidate of medical sciences in speciality 14.03.05 – pharmacology. – Odessa State Medical University Ministry of Health Care of Ukraine. – Odessa, 2008. – P.157.
19. *Pat.* 36684 Ukraine, (51) МПК (2008), А61К31/045, А61К33/00. Method of detoxication of organism at endotoxycosis of posttraumatic origin by means of coordination compound on the base of germanium, magnesium and oxyethylidenediphosphonic acid / V.D. Lukjanchuk, I.I. Seifullina, N. V. Risukhina, E.E. Martsinko. – *Bull.* №21. 10.11.2008.
20. Lukjanchuk V.D., Seifullina I.I., Risukhina N.V. EPR-spectrometric analysis of protective action of coordination compound of germanium with magnesium and oxyethylidenediphosphonic acid in conditions of crush-syndrome // *J. Academy of Medical Sciences of Ukraine.* – 2008. – Vol.14, No 3 – P. 593–601.
21. *Pat.* 613475A Ukraine, (19)UA, (51) МПК (2003), А61К31/455, А61К33/00. Coordination compounds of germanium with nicotinic acid having antihypoxant activity / I.I. Seifullina, V.D. Lukjanchuk, O.D. Nemyalyk. – *Bull.* №17.11.2003.
22. *Pat.* 22954 Ukraine, (19)UA, (51) МПК (2006), G01N 33/576, А61К 39/29. Method of pharmaceutical correction of toxic medicinal hepatitis / V.D. Lukjanchuk, M.A. Vnukova, I.I. Seifullina, O.O. Shpulina, V.N. Tkachenko. – *Bull.* №5. 25.04.2007.
23. Godovan V.V., Kresyun V.Y., Seifullina I.Y. Comparative Pharmacological Activity of New Biologically Active Substances — Derivatives of Diphosphonate Acids // *Integrative Anthropology. International Medical and Philosophical Magazine.* – 2007. – No. 2(10). – P. 13–17.
24. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Spivak N. Ya., Zholobak N.M. The polymolecular aggregates of nicotinic acid, nicotinamide, pyracetam with oxyethylidenediphosphonatoxyhydroxygermanium acid and their interferonogenic activities // *Abstr. Rep. XX Ukr. Conf. Organic Chemistry.* – Odessa, 2004. P. 443.
25. *Pat.* 66392 Ukraine, (51) МПК (2011.01), А61P 1/16 (2006.01), А61К 31/30 (2006.01), А61К 9/14 (2006.01). Medgerm as biologically active hepatoprotective agent / O.L. Tymchishin, V.V. Godovan, V.Y. Kresyun, I.I. Seifullina, E.E. Martsinko. – *Bull.* №24. 26.11.2011.

26. *Pat.* 20555 Ukraine, (19)UA, (51) МПК (2006), А61К 35/30. The method of pharmacological correction of a craniocerebral trauma / Lukyanchuk V.D., Seyfullina I.I., Vysotsky A.A., Martsinko E.E., Pesaroglo O.G. – Bull. №1. 15.01.2007.
27. *Pat.* 71812 Ukraine, МПК (2012.01) А61Р 9/00 А61К 33/00. Potassium bis(citrato)germanate (IV) that shows the antiischemic activity / V.D. Lukyanchuk, I.O. Zhitina, I.I. Seifullina, E.E. Martsinko. – Bull. № 14.

Стаття надійшла до редакції 15.07.15

І. І. Сейфуліна, О. Е. Марцинко, Е. В. Афанасенко

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

МОДЕЛЮВАННЯ ТА СИНТЕЗ НОВИХ ГОМО- ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ГЕРМАНІЮ(IV) ДЛЯ СТВОРЕННЯ НИЗЬКОТОКСИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ШИРОКОЇ ТЕРАПЕВТИЧНОЇ ДІЇ

В оглядовій статті розглянуті вперше синтезовані на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ ім. І.І. Мечникова гомо- і гетерометалічні координаційні сполуки германію(IV) з біолігандами (нікотина, лимонна, винна, 1-гідроксіетилідендифосфонові кислоти, нікотинамід) – природними метаболітами організму людини, широко застосовуваними у медицині. Охарактеризовано вплив сполук германію(IV) на процеси життєдіяльності тварин і людини, встановлена їх антигіпоксична, імуностимулююча, кардіотропна, антиоксидантна, нейротропна, протизапальна та ін. активність. Показані перспективи подальшого синтезу та вивчення координаційних сполук германію(IV) з біологічно активними лігандами.

Ключові слова: германій, координаційні сполуки, біоліганди, біологічна активність, терапевтична дія

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Э. В. Афанасенко

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ НОВЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ(IV) ДЛЯ СОЗДАНИЯ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ ШИРОКОГО ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

В обзорной статье рассмотрены впервые синтезированные на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова гомо- и гетерометаллические координационные соединения германия(IV) с биолигандами (никотиновая, лимонная, винная, 1-гидроксиэтилдифосфоновая кислоты, никотинамид) – естественными метаболитами организма человека, широко применяемыми в медицине. Охарактеризовано влияние соединений германия(IV) на процессы жизнедеятельности животных и человека, установлена их антигипоксическая, иммуностимулирующая, кардиотропная, антиоксидантная, нейротропная, противовоспалительная и др. активность. Показаны перспективы дальнейшего синтеза и изучения координационных соединений германия(IV) с биологически активными лигандами.

Ключевые слова: германий, координационные соединения, биолиганды, биологическая активность, терапевтическое действие

REFERENCES

1. Marczynski B. *Carcinogenesis as the result of the deficiency of some essential trace elements*. Medical Hypotheses, 1988, vol. 4, no 4, pp. 239-249. [http://dx.doi.org/10.1016/0306-9877\(88\)90127-2](http://dx.doi.org/10.1016/0306-9877(88)90127-2)
2. <http://www.germaniumsesquioxide.com>
3. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G. Sergienko V.S. *Synthesis, Properties, and Structure of Polynuclear Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonatogermanates; Crystal and Molecular Structure of Two Complexes on the Basis of These Compounds*. Rus. J. Inorg. Chem, 2004, vol. 49, no 6, pp. 844-852.
4. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. *Bis(citrate)germanate Complexes with Organic Cations: Crystal Structure of (HNic)₂[Ge(HCit)₂]-3H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem, 2006, vol. 51, no 12, pp. 1892-1899. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023606120096>
5. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A. *Products of Reaction between Bis(citrate)hydroxogermanic Acid and Organic Molecules. Molecular and Crystal Structure of (HNad)₂[Ge(HCit)₂]-4H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem., 2015, vol. 60, no 1, pp. 33-37. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023615010143>
6. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrylmethanium Bis(μ-Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate (HDam)₂[Ge₂(μ-L)₂(OH)₂]-4H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem, 2008, vol. 53, no 11, pp. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
7. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *The Coordination Polymer Triaquabarium-μ-bis(citrate)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of {[Ge(μ-HCit)Ba(H₂O)₃]-3H₂O}_n*. Rus. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 55, no 9, pp. 1366-1372. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023610090068>
8. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. *Bis(citrate) germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of [Fe(H₂O)₆][Ge(HCit)₂]-4H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 8, pp. 1243-1249. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611080171>
9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *The Conditions of Formation of Heterometallic Complexes in the GeCl₄(SnCl₄)-Citric Acid-M(CH₃COO)₂-H₂O Systems. The Crystal and Molecular Structures of [M(H₂O)₆][Ge(HCit)₂]-4H₂O (M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn) and [M(H₂O)₆][Sn(HCit)₂]-4H₂O (M = Mg, Co, Ni)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 5, pp. 515-522. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>
10. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *Ammonium and Potassium Citratogermanates(IV): Synthesis, Chemical Compositions, and Structures. The Crystal Structures of (NH₄)₂[Ge(OH)(H₂Cit)₂]-H₂O and K₄[Ge(HCit)₂(H₂Cit)]-3H₂O*. Rus. J. Coord. Chem., 2013, vol. 39, no 9, pp. 629-635. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413090054>
11. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V. *Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of K₂[Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]-4.5H₂O and (NH₄)₂[Ge₂(μ-O)(μ-Tart)₂]-nMeCN-nH₂O*. Rus. J. Coord. Chem., 2013, vol. 39, no 11, pp. 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
12. 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-μ₂-trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate [Cu(H₂O)₆][Ge(μ₂-Thgl)₂{Cu(H₂O)₂}]₂-2H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
13. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. *Heteronuclear Alkali Metal bis(μ₂-Trihydroxyglutarato) dihydroxydigermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of K₄[Ge₂(μ₂-Thgl)₂(OH)₂]-4H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 3, pp. 343-349. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
14. 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 [M(H₂O)₆][Ge₂(μ₂-L)₂{M(H₂O)₂}]₂-4H₂O·nCH₃CN Complexes (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>
15. Pat. 19965 Ukraine, (51) МПК (2006), А61К 31/19 (2006.01), А61К 33/12 (2006.01), А61К 33/24. Magnesium-oxyethylidenediphosphonate germanate which is characterized by vasotropic action / V.V. Godovan, V.Y. Kresyun, I.I. Seifullina. – Bull. №1. 15.01.2007.
16. Pat. 20658 Ukraine, (51) МПК (2007), А61К 31/19 (2007.01), А61К 33/00. Biologically active antiunrhythimical substance „germacord” / V.V. Godovan, V.Y. Kresyun, I.I. Seifullina. – Bull. №2. 15.02.2007.

17. Kresyun V.Y., Seifullina I.Y., Vidavska G.G., Shemonayeva K.F. *Perspectives of new Oxyethylidenediphosphonate acid-based pharmaceuticals creation*. Medical Chemistry, 2004, vol. 6, no 3, pp.133-138.
18. Voloshenkov D.B. *Neurotropic effects of coordination compounds on the base of germanium oxyethylidenediphosphonate with nicotinic acid, nicotinamide and magnesium*. – A manuscript. Thesis for a scientific degree of candidate of medical sciences in speciality 14.03.05 – pharmacology. – Odessa State Medical University Ministry of Health Care of Ukraine. Odessa, 2008. pp 157.
19. Pat. 36684 Ukraine, (51) MIIK (2008), A61K31/045, A61K33/00. Method of detoxication of organism at endotoxicosis of posttraumatic origin by means of coordination compound on the base of germanium, magnesium and oxyethylidenediphosphonate acid / V.D. Lukjanchuk, I.I. Seifullina, N.V. Risukhina, E.E. Martsinko. – Bull. №21. 10.11.2008.
20. Lukyanchuk V.D., Seifullina I.I., Risukhina N.V. *EPR-spectrometric analysis of protective action of coordination compound of germanium with magnesium and oxyethylidenediphosphonic acid in conditions of crush-syndrome*. J. Academy of Medical Sciences of Ukraine, 2008, vol. 14, no 3, pp. 593-601.
21. Pat. 613475A Ukraine, (19)UA, (51) MIIK (2003), A61K31/455, A61K33/00. Coordination compounds of germanium with nicotinic acid having antihypoxant activity / I.I. Seifullina, V.D. Lukjanchuk, O.D. Nemyalyk. – Bull. №17.11.2003.
22. Pat. 22954 Ukraine, (19)UA, (51) MIIK (2006), G01N 33/576, A61K 39/29. Method of pharmaceutical correction of toxic medicinal hepatitis / V.D. Lukjanchuk, M.A. Vnukova, I.I. Seifullina, O.O. Shpulina, V.N. Tkachenko. – Bull. №5. 25.04.2007.
23. Godovan V.V., Kresyun V.Y., Seifullina I.Y. *Comparative Pharmacological Activity of New Biologically Active Substances — Derivatives of Diphosphonate Acids*. Integrative Anthropology. International Medical and Philosophical Magazine, 2007, no 2(10), pp.13-17.
24. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Spivak N. Ya., Zholobak N.M. *The polymolecular aggregates of nicotinic acid, nicotinamide, pyracetam with oxyethylidenediphosphonatehydroxygermanium acid and their interferonogenic activities*. Abstr. Rep. XX Ukr. Conf. Organic Chemistry. Odessa, 2004, pp. 443.
25. Pat. 66392 Ukraine, (51) MIIK (2011.01), A61P 1/16 (2006.01), A61K 31/30 (2006.01), A61K 9/14 (2006.01). Medgerm is biologically active hepatoprotective agent / O.L. Tymchishin, V.V. Godovan, V.Y. Kresyun, I.I. Seifullina, E.E. Martsinko. – Bull. №24. 26.11.2011.
26. Pat. 20555 Ukraine, (19)UA, (51) MIIK (2006), A61K 35/30. The method of Pharmacological correction of a craniocerebral trauma / Lukyanchuk V.D., Seyfullina I.I., Vysotsky A.A., Martsinko E.E., Pesaroglo O.G. – Bull. №1. 15.01.2007.
27. Pat. 71812 Ukraine, MIIK (2012.01) A61P 9/00 A61K 33/00. Potassium bis(citrato)germanate (IV), that shows the antiischemic activity / V.D. Lukyanchuk, I.O. Zhitina, I.I. Seifullina, E.E. Martsinko. – Bull. № 14.

С. В. Бельтюкова¹, Е. В. Чередниченко¹, О. И. Теслюк²

¹Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра пищевой химии
ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина; e-mail: okochoco@gmail.com

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

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ГОРЬКИХ ВЕЩЕСТВ В ХМЕЛЕ

Изучены люминесцентные свойства комплексов Tb(III) с горькими веществами хмеля. Исследована зависимость интенсивности люминесценции комплексов от концентрации тербия, кислотности среды. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Изучено влияние растворителей на интенсивность люминесценции комплексов. Показана возможность прямого люминесцентного определения общего содержания горьких веществ хмеля в его экстрактах по сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III).

Ключевые слова: горькие вещества хмеля, сенсibilизированная люминесценция иона Tb(III)

Хмель – богатый источник соединений полифенольной природы, относящихся к таким классам, как флавоногликозиды, пренилованные флавоноиды и производные дигидроксикоричной кислоты. Благодаря чему он является основным и незаменимым сырьем при производстве пива, находит применение в пекарном производстве, в фармацевтической промышленности, в народной и научной медицине, и при производстве биологически активных добавок [1].

Горечи хмеля относятся к полипептидам ацилфлороглюцинового типа, являющиеся смесью кислых и смолистых веществ. Согласно международной номенклатуре их называют «общими смолами», а также общими горькими веществами. В соответствии с классификацией [5] горькие вещества хмеля объединяют хмелевые смолы и горькие хмелевые кислоты. Это α - и β -кислоты; α - и β -мягкие смолы – продукты окисления α - и β -кислот; γ - и δ -твердые смолы, которые являются продуктами окисления мягких смол. Твердые смолы – фракции общих смол, не растворимых в парафиновых углеводородах, гексане, петролейном эфире с низкой температурой кипения. Мягкие смолы – фракции общих смол, растворимых в парафиновых углеводородах, гексане, петролейном эфире с низкой температурой кипения [2].

Горькие вещества являются наиболее ценными и характерными компонентами хмеля в пивоваренном производстве. Они придают пиву горьковатый вкус, улучшают его стабильность и повышают (благодаря своим антисептическим свойствам) биологическую стойкость пива [3]. Их содержание зависит от условий, места выращивания и является сортовой особенностью хмеля. В зависимости от селекционного сорта содержание α -горьких кислот может колебаться от 30 – 42 %, β -горьких кислот – 46 – 58 % и около 12 % твердых смол (от общего содержания горьких веществ). Количественное содержание суммы горьких кислот определяют неводным титрованием экстракта хмеля 0.01 М раствором гидроксида калия

в присутствии фенолфталеина [4]. Общее содержание горьких веществ в хмеле определяют кондуктометрическим методом [5]. Способ основан на измерении электропроводности экстракта горьких веществ в процессе его кондуктометрического титрования раствором свинца уксуснокислого в глицерине. К недостаткам метода следует отнести сложность проведения пробоподготовки, необходимость использования многих растворителей – метанола, диэтилового эфира, метилена-хлорида, этанола и диметилсульфоксида, – в том числе и токсичных, а также необходимость проведения неводного титрования.

Методика определения α -горьких кислот в хмеле описана нами ранее [6].

В настоящей работе представлены результаты исследования по разработке методики люминесцентного определения горьких веществ (ГВ) в хмеле с использованием сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

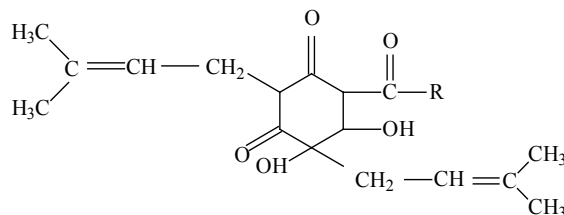
Хлориды Eu(III) и Tb(III) готовили растворением их высокочистых оксидов (99.998%) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию устанавливали комплексонометрическим титрованием. Точные навески растворяли в бидистиллированной воде. Раствор 1,10-фенантролина готовили растворением точной навески (до четвертого знака после запятой) вещества в бидистиллированной воде с подкислением соляной кислотой до pH 5. Растворы других донорно-активных веществ готовили растворением их точных навесок в этаноле (2,2'-дипиридила, трифенилфосфиноксида (ТФФО), триоктилфосфиноксида (ТОФО), β -циклодекстрина). Горькие вещества экстрагировали из молотого французского хмеля (1 г) согласно методике [5] этиловым эфиром (30 мл) в цилиндре объемом 100 см³. Цилиндр закрывали пробкой, эфирный экстракт настаивали 1 час, взбалтывая 3-4 раза и оставляли на 2 часа до полного осветления эфирной вытяжки. Для анализа отбирали осветленную эфирную вытяжку. Перед анализом экстракт разбавляли в 20 раз этанолом.

В качестве стандарта использовали сумму горьких веществ, полученную из хмеля согласно методике [5]. Для получения раствора ГВ с точно известной концентрацией отбирали 20 мл эфирного экстракта, удаляли этиловый эфир при комнатной температуре, осадок высушивали вакуумной сушкой до постоянной массы, взвешивали осадок, количественно переносили выделенную сумму ГВ в мерную колбу на 25 мл.

Спектры люминесценции ионов Eu(III) и Tb(III) регистрировали в области 560-650 и 450-650 нм с помощью спектрометра Cary Eclipse Varian (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W **сплошного спектра и импульсная лампа**). Значения энергии триплетных уровней горьких веществ определяли регистрацией спектров фосфоресценции их комплексов с иттрием при 77 К. Для изучения кинетики затухания люминесценции применяли осциллографическую регистрацию. Люминесценцию возбуждали при этом импульсным азотным лазером с длиной волны излучения 337 нм. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC Shimadzu (Япония). Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра OP-211/1 Radelkis (Венгрия) со стеклянным электродом. Необходимые значения pH создавали в растворе с помощью уротропина.

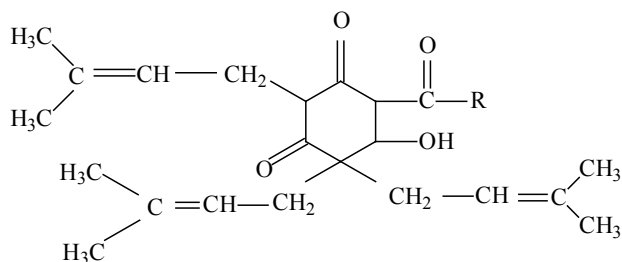
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно литературным данным [2] горькие вещества хмеля обусловлены наличием в основном α - и β -горьких кислот. α -Горькие кислоты представляют собой смесь производных, главной составной частью которых является гумулон ($R = -CH_2 - CH(CH_3)_2$):



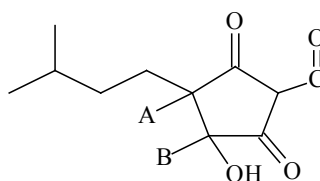
Остальные аналоги (когумулон, адгумулон, постгумулон) имеют в боковой цепи различные заместители (R) [7].

β -Горькие кислоты – смесь производных, главной составной частью которых является лупулон ($R = -CH_2 - CH(CH_3)_2$):



Остальные аналоги (колупулон, адлупулон, постлупулон) имеют в боковой цепи различные заместители (R) [7].

α - и β -Мягкие смолы отличаются различными заместителями в положении 4 и 5 (А и В) в циклопентантрионовом ядре и имеют общее название резупоны [7]:



α - и β -горькие кислоты содержат дикарбонильный фрагмент и подобно β -дикетонам, очевидно, проявляют в растворах кето-енольную таутомерию и могут образовывать с ионами двух- и трехзарядных катионов прочные комплексные соединения. Эта группа лигандов вызывает определенный интерес благодаря наличию в их структуре подвижной π -электронной системы, сопряженной с хелатным циклом, что может благоприятствовать появлению сенсibilизированной люминесценции лантанидов. Возможность координации иона Eu^{+3} с β -дикарбонильной группировкой циклопентантрионового ядра показана ранее в [8].

Горькие вещества (ГВ) имеют в ультрафиолетовой области спектра полосы поглощения с максимумами 244,2 нм и 270 нм, что обуславливает эффективное поглощение световой энергии лигандами (рис. 1). Энергия триплетного уровня лигандов (20500 см^{-1}), найденная из спектра фосфоресценции, равна или выше энергии возбужденных уровней ионов Eu(III) (17300 см^{-1}) и Tb(III) (20500 см^{-1}), что делает возможным эффективное поглощение и последующий перенос энергии возбуждения от лигандов на резонансные уровни этих ионов. В присутствии ГВ указанные ионы проявляют интенсивную люминесценцию.

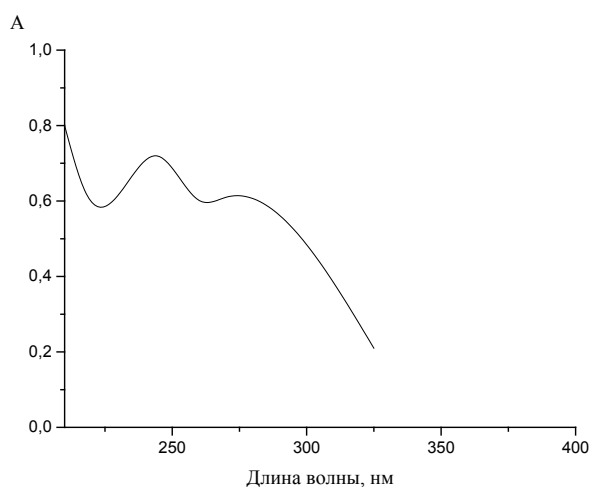


Рис. 1. Спектр поглощения суммы горьких веществ ($l = 1\text{ см}$)

Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается для иона Tb(III) . Резонансный уровень иона Tb(III) **расположен ближе к триплетному уровню лигандов**, поэтому в процессе передачи энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида снижается степень безызлучательных потерь. В случае Eu(III) **интенсивность люминесценции значительно слабее**. Вероятно, в этом случае происходит передача энергии возбуждения на энергетический уровень Eu(III) $^5\text{D}_1$ (19000 см^{-1}) с последующей безызлучательной дезактивацией до первого возбужденного состояния $^5\text{D}_0$ (17300 см^{-1}), что приводит к значительным потерям энергии возбуждения.

Спектр возбуждения люминесценции (рис. 2) раствора комплексов характеризуется наличием широкой полосы в области 250-300 нм с максимумом 275 нм.

В спектре люминесценции водно-этанольных растворов комплексов иона Tb(III) наиболее интенсивной является полоса, соответствующая его сверхчувствительному переходу (СЧП) – $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_5$ ($\lambda = 545\text{ нм}$), значительно слабее по интенсивности полосы с максимумами при 490, 586 и 620 нм (переходы с уровня $^5\text{D}_4$ на подуровни $^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_4$ и $^7\text{F}_3$ соответственно) (рис. 3).

Увеличение $I_{\text{люм.}}$ Tb(III) в присутствии горьких веществ на несколько порядков величины является косвенным подтверждением образования комплексных соединений. Подтверждением комплексообразования является и тот факт, что в присутствии горьких веществ время жизни возбужденного состояния иона Tb(III) значительно возрастает ($\tau_{\text{компл.}} = 880\text{ мкс}$) по сравнению со временем жизни аква-иона тербия ($\tau = 420\text{ мкс}$).

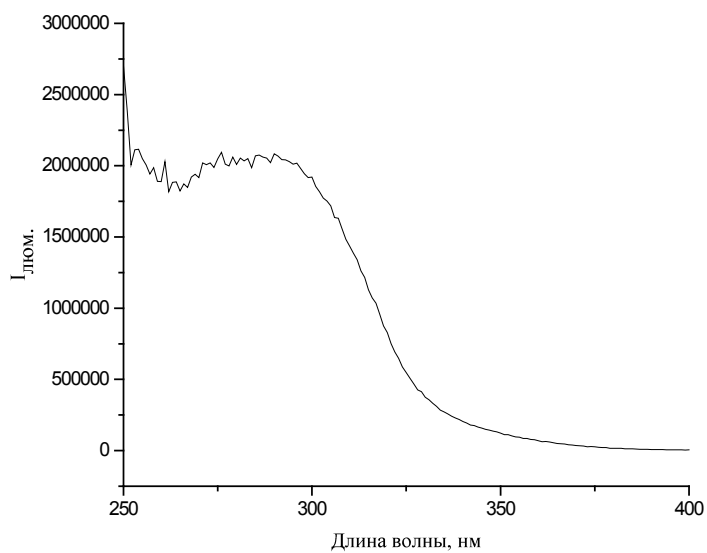


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции ионов Tb(III) в комплексах с горькими веществами

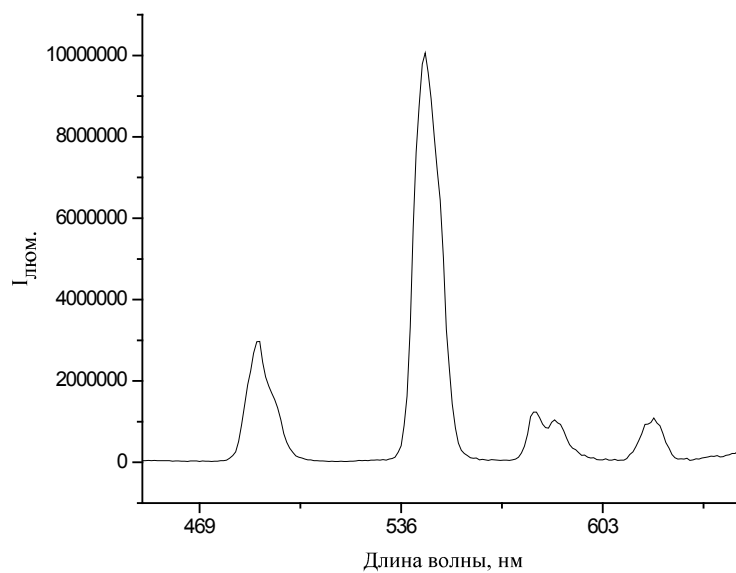


Рис. 3. Спектр люминесценции ионов Tb(III) в комплексах с горькими веществами

Образование комплексов подтверждено также с использованием спектра поглощения иона Nd(III), его сверхчувствительного перехода (СЧП) $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2, 5/2}$ ($\lambda = 575$ нм). В присутствии горьких веществ интенсивность СЧП возрастает, что может служить подтверждением комплексообразования в системе ГВ-Nd(III).

Комплексообразование иона Tb(III) с ГВ наблюдается в широком интервале значений pH 3.0 – 9.0, с максимумом люминесценции при pH 5.8 – 6.1, которое устанавливали с помощью уротропина. При pH < 3.0 степень образования комплекса, очевидно, резко снижается, а при pH > 9.0, вероятно, происходит разрушение комплексов с образованием гидроксидов лантанида.

Интенсивность люминесценции комплексов зависит от природы растворителей (рис. 4). Механизм влияния растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики комплекса очень сложен. Растворитель влияет на химизм реакции, устойчивость комплекса, кислотно-основное равновесие лигандов, пересольватацию иона металла и его комплексных форм в растворе [9]. Можно предположить, что в данном случае увеличение $I_{\text{люм.}}$ иона лантанида в присутствии растворителей связано с вытеснением молекул воды из внешней, а затем и из внутренней координационной сферы комплекса, что уменьшает процессы дезактивации энергии возбуждения [10].

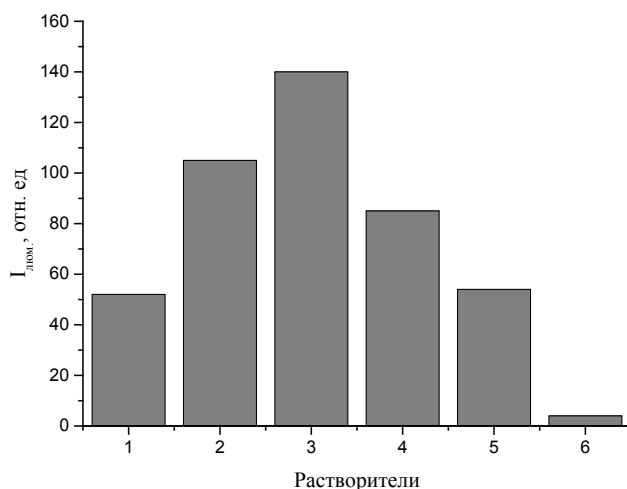


Рис. 4. Влияние растворителей на $I_{\text{люм.}}$ иона Tb(III) в комплексе с горькими веществами:

1 – метанол; 2 – этанол; 3 – изопропанол; 4 – ацетонитрил; 5 – ДМСО; 6 – вода
($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Как видно из рис. 4, наибольшая $I_{\text{люм.}}$ Tb наблюдается в изопропанол, однако для разработки методики определения был выбран более доступный и дешевый растворитель этанол, в котором $I_{\text{люм.}}$ несколько ниже. $I_{\text{люм.}}$ Tb(III) зависит от количества этанола в растворе (рис. 5). Оптимальное количество этанола составляет 60%. $I_{\text{люм.}}$ Tb(III) в растворе оптимальна при содержании ионов Tb(III) – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл. 1).

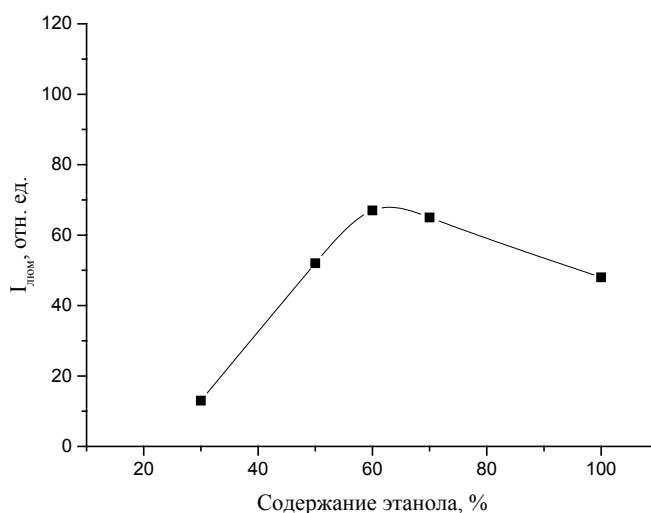


Рис. 5. Зависимость $I_{\text{люм}}$ иона Tb(III) в комплексе с горькими веществами от содержания этанола ($C_{\text{Tb}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Установлено, что поверхностно-активные вещества (цетилтриметиламмоний хлорид, цетилпиридиний хлорид, додецилсульфат натрия, тритон X-100, твин-80), а также донорно-активные вещества (1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, ТОФО, ТФФО, β -циклодекстрин) в концентрациях $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л не влияют на интенсивность люминесценции комплексов, либо уменьшают её.

Таблица 1

Зависимость $I_{\text{люм}}$ иона Tb(III) в комплексе с горькими веществами от концентрации Tb(III)

$C_{\text{Tb(III)}}$, моль/л	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.
$1 \cdot 10^{-5}$	20
$3 \cdot 10^{-5}$	77
$5 \cdot 10^{-5}$	100
$1 \cdot 10^{-4}$	112
$3 \cdot 10^{-4}$	80
$5 \cdot 10^{-4}$	62

При оптимальных условиях комплексообразования $I_{\text{люм.}}$ Tb(III) достигает максимума через 2-3 минуты после сливания растворов и остается постоянной в течение 3-х часов. Интенсивность люминесценции Tb(III) в комплексе с горькими кислотами пропорциональна содержанию горьких веществ в растворе в интервале концентраций 0,1-50 мкг/мл. Предел обнаружения горьких веществ составляет 0,03 мкг/мл.

Достаточно широкий интервал линейной зависимости $I_{\text{люм.}}$ от концентрации горьких веществ позволяет использовать метод добавок.

Определение общего содержания горьких веществ проводили в образцах хмеля гранулированного. В три пробирки помещают по 0.2 мл разбавленного анализируемого экстракта хмеля, в две из них добавляют стандартный раствор горьких веществ в таком количестве, чтобы $I_{\text{люм.}}$ пробы выросла в 2 и 3-4 раза соответственно. Затем во все три пробирки добавляют по 0.1 мл раствора хлорида тербия $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0.2 мл раствора уротропина 40%-го, 3 мл этанола и дистиллированную воду до 5 мл. Интенсивность люминесценции иона Tb (III) измеряют при $\lambda = 545$ нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм). Параллельно готовят раствор контрольной пробы, которая содержит все компоненты, кроме горьких веществ.

Содержание горьких веществ рассчитывают по формуле:

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

где C_x – концентрация горьких веществ в хмеле; C_1 – концентрация стандартного раствора горьких веществ, мг/мл; I_x – интенсивность люминесценции анализируемого экстракта хмеля; $I_{x+\text{доб.}}$ – интенсивность люминесценции экстракта хмеля с добавкой стандартного раствора горьких веществ.

Содержание горьких веществ в хмеле в процентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 10^{-3} \cdot V_1 \cdot V_0 \cdot 100}{V \cdot a}, \%$$

где C – концентрация горьких веществ в пробе, найденная методом добавок, мг/мл; V_1 – конечный объем пробы, в котором проводили определение, мл; V_0 – объем мерной колбы, в которой растворяли экстракт горьких веществ, мл; V – объем пробы, взятой для определения, мл; a – масса навески хмеля, из которого экстрагировали горькие вещества, г; 10^{-3} – коэффициент перерасчета мг в г.

Результаты определения горьких веществ в хмеле методом добавок приведены в таблице. Проверку правильности проводили путем сравнения результатов, полученных предложенным нами люминесцентным методом и уже известным стандартным кондуктометрическим методом, который применяется для оценки качества хмеля. Воспроизводимость определения проверена путем статистической обработки результатов определения.

Таблица 2

Результаты определения общего содержания горьких веществ в хмеле ($n = 5$, $P = 0,95$)

№ образца	Образец хмеля	Найдено, % предлагаемым методом	S_x , %	Найдено, % кондуктометрическим методом	S_x , %
1	Хмель гранулированный (Франция)	$15,87 \pm 0,80$	5,0	$15,2 \pm 0,68$	4,5
2	Хмель гранулированный (Германия)	$7,9 \pm 0,49$	6,1	$8,1 \pm 0,47$	5,8

ВЫВОДЫ

Изучены люминесцентные свойства комплексов ионов Tb(III) с горькими веществами хмеля. Показана возможность прямого люминесцентного определения общего содержания горьких веществ в хмеле по сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III)

ЛИТЕРАТУРА

1. Годованный А.А., Лещенко Н.И., Райтман И.Г., Ежов И.С. Хмель и его использование / Под редакцией Ежова И.С. – Киев: Урожай, 1990. – 335 с.
2. Латыпова Г.М., Аюпова Г.В., Бубенчикова В.Н., Галимова Д.Ф., Батырова Е.Д., Шафикова С.Ф. Исследования по содержанию горьких кислот сырья хмеля обыкновенного // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. – 2012. – №10-2 (129). – С.65-69.
3. Кунце В. Технология солода и пива. – СПб.: «Профессия», 2001. – 912 с.
4. Шмидт Л. Г. Горькие вещества хмеля и методы их анализа. Центр. ин-т науч.-техн. информации пищевой пром-сти Гос. ком. по пищевой пром-сти. при Госплане СССР. Москва: [б.и.], 1964 – 64 с.
5. Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия – Санкт-Петербург.: Профессия, 2004. – 536 с.
6. Бельтюкова С.В., Чередниченко Е.В., Теслюк О.И. Люминесцентное определение α -горьких кислот в хмеле // Методы и объекты химического анализа. – 2015. – №3 (10). – С. 108-112.
7. Ляшенко Н.И. Биохимия хмеля и хмелепродуктов. – Житомир: Полисса, 2002. – 388 с.
8. Tomlinson J.B., Ormrod I.H.L., Sharpe F.R. A novel method for Bitterness determination in beer using a delayed fluorescence technique // J. Inst. Brew. – 1995. – Vol. 101. – P.113-118.
9. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 254 с.
10. Tanaka F., Kawasaki Y. Preferential solvation of the europium (III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures. A luminescence lifetimes study // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1988. – Vol. 84, No 4. – P. 1083-1090. <http://dx.doi.org/10.1039/f19888401083>

Стаття надійшла до редакції 04.08.15

С. В. Бельтюкова¹, Є. В. Чередниченко¹, О. І. Теслюк²

¹Одеська національна академія харчових технологій, кафедра харчової хімії
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна; e-mail: okorochoco@gmail.com

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога,
86, Одеса, Україна, 65080

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ГІРКИХ РЕЧОВИН У ХМЕЛІ

Вивчені люмінесцентні властивості комплексів Tb(III) з гіркими речовинами хмелю. Досліджено залежність інтенсивності люмінесценції комплексів від концентрації тербію, кислотності середовища. Встановлено, що в комплексі здійснюється ефективний перенос енергії збудження від лігандів до іону лантаніду, що обумовлює інтенсивну люмінесценцію останнього. Вивчено вплив розчинників на інтенсивність люмінесценції комплексів. Показана можливість прямого люмінесцентного визначення загального вмісту гірких речовин хмелю в його екстрактах по сенсibilізованій люмінесценції іона Tb (III).

Ключові слова: гіркі речовини хмелю, сенсibilізована люмінесценція іона Tb (III)

S. V. Beltyukova¹, Ie. V. Cherednychenko¹, O. I. Teslyuk²

¹Odessa National Academy of Food Technologies, Kanatnaya st., 112, Odessa, Ukraine, 65039; e-mail: okorochocho@gmail.com

²Bogatskii Physicochemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Lyust-dorfskaya dor. 86, Odessa, Ukraine, 65080

LUMINESCENT DETERMINATION OF TOTAL BITTER SUBSTANCES CONTENT IN HOPS

The possibility of determination of total bitter substances content in hops by sensitized Tb(III) ions luminescence is studied. The ligands under study contain a dicarbonyl fragment and, obviously, similar to β -diketones form complexes with ions of lanthanides. The spectroscopic characteristics of hop bitter substances are studied. The study shows that aqueous-ethanol solutions of these ligands have an intensive absorption band in UV region of spectrum, energy of their triplet level is close to energy of the excited level of Tb(III) ion that makes transmission of excitation energy to the Tb(III) ion possible. It is established, that in the presence of hop bitter substances lifetime of the excited state of an ion of Tb (III) considerably increases in comparison with lifetime of terbium aqua ion that can confirm formation of complexes. The dependence of luminescence intensity of complexes on concentration of terbium, acidity, type of solvent is investigated. Optimal luminescence intensity of Tb(III) ion is found in neutral mediums at pH 5.8-6.1 and considerably increases in the presence of alcohols – ethanol and isopropanol. The surface-active substances (cetyltrimethylammonium chloride, cetylpyridinium chloride, sodium dodecyl sulfate, triton X-100, tween-80), and donor-active agents (1,10-phenanthroline, 2,2'-dipyridyl, triphenylphosphine oxide, trioctylphosphine oxide, β -cyclodextrin) don't influence intensity of the luminescence of complexes or reduce it. The detection limit of bitter substances in extracts of hop makes 0,01 mkg/ml.

Keywords: hop bitter substances, sensitized luminescence of Tb(III) ion.

REFERENCES

1. Godovannyiy A.A., Leschenko N.I., Raytman I.G., Ezhov I.S. *Hmel i ego ispolzovanie* [Hop and its usage] Kiev: Urozhay, 1990, 335 p.
2. Latiypova G.M., Ayupova G.V., Bubenchikova V.N., Galimova D.F., Batyrova E.D., Shafikova S.F. *Issledovaniya po sodержaniyu gorkih kislot syrya hmelya obyknovennogo*. Nauchnyie vedomosti BelGU. Seriya: Meditsina. Farmatsiya, 2012, vol. 129, no. 10-2, pp. 65-69.
3. Kuntse V. *Tehnologiya soloda i piva* [Technology of malt and beer] SPb.: «Professiya», 2001, 912 p.
4. Shmidt L.G. *Gorkie veschestva hmelya i metody ih analiza*. Tsentr. in-t nauch.-tehn. informatsii pischevoy prom-sti Gos. kom. po pischevoy prom-sti. pri Gosplane SSSR. Moskva: [b.i.], 1964, 64 p.
5. Ermolaeva G.A. *Spravochnik rabotnika laboratorii pivovarennogo predpriyatiya*. Sankt-Peterb.: Professiya, 2004, 536 p.
6. Beltyukova S.V., Cherednychenko Ie.V., Teslyuk O.I. *Luminescent Determination of α -Bitter Acids in Hops*. Methods and objects of chemical analysis, 2015, vol. 10, no. 3, pp. 108–112
7. Lyashenko N.I. *Biohimiya hmelya i hmeleproduktov* [Biochemistry of hops and hop products] Zhitomir: Polissya, 2002, 388 p.
8. Tomlinson J.B., Ormrod I.H.L., Sharpe F.R. *A novel method for Bitterness determination in beer using a delayed fluorescence technique*. J.Inst.Brew., 1995, vol.101, pp.113-118.
9. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efyushina N.P., Beltyukova S.V. *Spektrofotometricheskie i lyuminescentnyie metody opredeleniya lantanoidov*. Kiev: Naukova dumka, 1989, 254 p.
10. Tanaka F., Kawasaki Y. *Preferential solvation of the europium (III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures. A luminescence lifetimes study*. J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1988, vol. 84, no. 4, pp. 1083-1090. <http://dx.doi.org/10.1039/f19888401083>.

УДК 504.455:549.766.2:543.31

**В. П. Антонович¹, И. И. Желтвай¹, К. К. Цымбалюк², Д. В. Большой³,
Е. Г. Пыхтеева³, Н. А. Чивирева¹, И. В. Стоянова¹, О. И. Желтвай¹**

¹Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина

²Украинский научный центр экологии моря

³Укр.НИИ медицины транспорта
e-mail: antonovichvp@ukr.net

РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА В ПЕРИОД ЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ ВОДОЙ ОДЕССКОГО ЗАЛИВА (ДЕКАБРЬ 2014 Г.- МАРТ 2015 Г.)

Magna et veritas, et praevalebit.

Нет ничего превыше истины, и она восторжествует.

В рамках гидрохимического мониторинга Куяльницкого лимана в начальный период его заполнения водой Одесского залива (декабрь 2014 г.- май 2015 г.) проведен химический анализ проб морской воды, рапы и пелоидов лимана на содержания ряда приоритетных экотоксикантов: ионов токсичных элементов, полициклических ароматических углеводородов, некоторых пестицидов. Показано, что содержания практически всех неорганических и органических загрязнителей в рапе Куяльницкого лимана выше, чем в морской воде, поэтому ее поступление в лиман не приводит к увеличению в нем концентраций основных экотоксикантов. Установлено, что с наполнением морской водой Куяльницкого лимана вероятность образования в рапе труднорастворимого сульфата кальция (гипса) резко уменьшается. Результаты проведенных исследований подтверждают предварительный вывод, сделанный на основании модельных экспериментов в 2013 году, об экологической безопасности (в химическом плане) наполнения лимана морской водой.

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, вода Черного моря, рапа, пелоиды, неорганические и органические токсиканты, гипс.

Неконтролируемое использование питающих Куяльник рек для ирригации, добыча песка на его склонах, а также неблагоприятные климатические условия в последние годы привели к катастрофическому высыханию лимана, грозящему превратить уникальный лечебный водоем в соляную пустыню. Проблема спасения Куяльницкого лимана широко обсуждалась в научных кругах и интенсивно дискутировалась в Интернет-сообществе. Как один из самых быстрых, дешевых и экологически безопасных методов спасения был выбран вариант, предусматривающий наполнение Куяльника водами Черного моря. Противники этого проекта приводят недостаточно аргументированные доводы и полностью игнорируют тот факт, что в прошлом веке для восстановления уровня и солености воды Куяльницкий лиман дважды (в 1906 и 1926 гг.) наполнялся морской водой по специально прорытому каналу без каких-либо негативных последствий [1]. Высказывались опасения, что в результате поступления в лиман морской воды произойдет повышение концентраций неорганических и органических токсикантов в рапе и пелоидах (грязях) лимана, а также реализуется возможность образо-

вания малорастворимого сульфата кальция (гипса). Это были доводы из разряда «*Argumentum ad ignorantium*» (доводы, рассчитанные на неосведомленность собеседника), которые приводили к нелепым выводам (*ad absurdum*). Поводом для таких опасений служило предположение о том, что Черное море существенно более антропогенно нагруженный водоем по сравнению с Куяльницким лиманом, поскольку в научно-технической литературе практически отсутствовали данные о содержаниях в рапе и пелоидах лимана ксенобиотиков органической природы [2]. Справедливости ради надо отметить систематические исследования сотрудников Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины, направленные на определение некоторых «тяжелых металлов» в объектах Куяльницкого лимана [3-7].

Второе опасение химического характера (о гипсовании лимана при поступлении в него морской воды) просто противоречит азам теории ионных равновесий и образования труднорастворимых соединений.

В 2013 году сотрудники УкрНИИ медицинской реабилитации и курортологии, Института морской биологии НАН Украины и Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины выполнили исследования по, соответственно, бальнеологическому, гидробиологическому и химическому обоснованию безопасности наполнения обмелевшего Куяльницкого лимана морской водой. В результате проведенных модельных экспериментов впервые была установлена большая загрязненность приоритетными токсикантами рапы лимана по сравнению с морской водой. Кроме того, расчетными и модельными экспериментами было однозначно показано, что при смешивании рапы лимана с морской водой вероятность образования гипса резко уменьшается [2]. Примерно такие же прогнозные оценки были получены и другими специалистами [8-9]. Существенно, что предварительные заключения гидробиологов и бальнеологов констатировали отсутствие отрицательного влияния морской воды на гидробионты лимана и лечебные свойства его грязей. На основании полученных результатов был сделан комплексный вывод об экологической безопасности наполнения Куяльницкого лимана водой Черного моря.

В декабре 2014 г. был введен в строй трубопровод, по которому морская вода начала поступать в лиман. Планируется в течение трех лет (в холодные периоды года при температуре морской воды менее 8°C, когда биологические процессы в море сведены к минимуму) закачать в лиман до 45 млн. м³ морской воды и поднять уровень Куяльника на 1,2 м. Гидрологи подсчитали, что к началу апреля 2015 г в Куяльник закачали примерно 6 млн. м³ морской воды со средней минерализацией 13 г/л. Дожди, снег, подземные пресноводные источники в этом году привнесли в лиман порядка 4 млн. м³ воды. В итоге уровень воды в Куяльницком лимане поднялся в среднем на 30 см, а общий запас воды ориентировочно составляет на сегодня 25 млн.м³.

План работ по мониторингу Куяльницкого лимана в период его наполнения морской водой (начиная с декабря 2014 г.), составленный Одесским государственным экологическим университетом, предусматривал выполнение в 2015 году гидрофизических, гидрологических и гидрохимических измерений, гидробиологических, микробиологических и бальнеологических исследований. В рамках этого плана сотрудниками ФХИ им. А.В.Богатского НАН Украины с привлечением современной измерительной аппаратуры и специалистов УкрНЦЭМ и УкрНИИ медицины транспорта, проведены определения приоритетных экотоксикантов (ионов токсичных

элементов, полиаренов нефтяного происхождения, наиболее распространенных пестицидов) в пробах морской воды, рапы и пелоидов Куяльницкого лимана.

Цель данной статьи состояла в обобщении и систематизации полученных экспериментальных данных, подтверждении (или опровержении) предварительных заключений о химической безопасности наполнения Куяльницкого лимана водой Одесского залива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы объектов мониторинга отобраны 22.12.2014г (№1), 28.01.2015г (№2), 27.02.2015г (№3), 23.03.2015г (№4) и 26.05.2015г (№5) сотрудниками Института биологии моря НАН Украины (А1 – вблизи трубы, по которой морская вода поступала в лиман, А2 – далее от трубы, А3 – в точке, наиболее удаленной от трубы).

На основании установленных содержаний некоторых «тяжелых металлов», полиаренов, хлорированных пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде и донных отложениях Одесского залива, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана констатируется большая загрязненность приоритетными токсикантами рапы лимана по сравнению с морской водой [2]. Здесь явно проявляется общая тенденция, согласно которой, чем более мелководным и закрытым является водоем, тем больше в нем накапливается вредных веществ. Например, суммарные концентрации полициклических ароматических углеводородов (полиаренов) в воде Азовского моря существенно выше, чем Черного, и периодически превышают критический уровень, при котором проявляются негативные эффекты – от нарушения поведенческих и физиолого-биохимических функций до появления злокачественных новообразований у взрослых рыб и особенно личинок [10].

Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) определяемых компонентов в различных объектах окружающей среды взяты из нормативной документации, обзоров и справочников последних лет [11-15]. Подробности методик анализа морской воды, рапы и пелоидов лимана представлены в нашей ранней статье [2].

«Тяжелые металлы» в морской воде и рапе лимана

Определение ионов металлов-токсикантов (Hg, Pb, Cr, Fe, Zn, As, Cu, Cd) проводили методом атомной абсорбции (прибор AAS-800 “Varian”) с электротермической атомизацией в графитовой печи GTA-100. Поскольку прямое определение элементного состава атомно-абсорбционным методом в указанных объектах невозможно (из-за низких концентраций определяемых элементов, а также из-за высокого солевого фона, мешающего анализу), измерения содержаний элементов осуществляли в соответствии с [16].

Методика предусматривает стадию экстракции четырёххлористым углеродом определяемых элементов в форме диэтилдитиокарбаматных комплексов с последующей реэкстракцией в водную фазу, что устраняет влияние солевой матрицы, обеспечивает стократное концентрирование аналитов и позволяет проводить определение методом градуировочного графика, а не методом добавок. Кроме того, концентрирование определяемых элементов повышает чувствительность и надёжность измерений.

Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты определения токсичных элементов в морской воде
и рапе лимана в I-ом квартале 2015 г.

Элемент	ПДК в морской воде, мкг/л	Найдено в морской воде, мкг/л					Найдено в рапе лимана, мкг/л								
		22.12. 2014	28.01.2015		27.02. 2015	23. 03 2015	22.12. 2014	28.01.2015		27.02.2015			23.03.2015		
			№ 1	№ 2				A1	A2	A1	A2	A3	A1	A2	A3
Hg	0,1	0,045	0,037	0,071	0,042	0,045	0,091	0,049	0,054	0,088	0,044	0,039	0,052	0,045	0,044
Cd	1,0	0,016	0,003	0,005	0,001	0,016	0,116	0,013	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
Pb	10,0	1,29	0,04	0,56	0,035	1,29	1,78	0,16	0,14	0,05	0,05	0,03	1,16	0,83	0,83
Cr	5,0	0,25	0,42	0,44	0,28	0,25	0,29	0,43	0,40	0,39	0,34	0,30	0,17	0,17	0,15
As	10	0,01	0,02	2,02	0,01	0,01	0,55	0,04	0,03	0,25	0,08	0,01	0,04	0,77	0,62
Fe	50	4,9	3,4	9,8	9,5	4,9	23,9	1,7	13,9	19,1	8,7	4,4	9,5	25,9	18,9
Cu	5	1,7	0,9	1,3	1,1	1,7	2,7	1,1	2,1	0,6	0,7	1,3	3,4	3,8	4,8
Zn	50	0,67	1,62	4,89	3,60	0,67	3,36	1,94	3,34	4,20	0,60	-	0,70	1,14	0,53

Таблица 2

Результаты определения полиаренов в морской воде и рапе Куяльницкого лимана в I-ом квартале 2015 г.

Полиарен	ПДК, нг/л	Найдено в морской воде, нг/л					Найдено в рапе Куяльница, нг/л										
		22.12. 2014	28.01.2015		27.02. 2015	23.03. 2015	22.12. 2014	28.01.2015		27.02.2015		23.03.2015					
			№ 1	№ 2				A1	A2	A1	A2	A1	A2	A3			
Нафталин	100	10,1	7,9	27,9	7,9	11,2	27,9	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	22,8	16,8	25,5	11,2	15,6	18,5
Аценафтилен		1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	2,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0
Аценафтен		1,9	1,3	1,4	1,5	1,2	2,1	1,6	1,5	1,8	1,3	1,7	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7
Флуорен		12,7	10,2	14,3	15,9	12,2	15,3	13,2	10,9	17,2	23,2	25,7	12,2	15,5	19,1	19,1	19,1
Фенантрен	20	10,1	12,1	15,1	10,2	9,1	26,1	16,2	13,9	12,3	14,3	27,5	9,1	11,1	9,2	9,2	9,2
Антрацен	20	0,9	3,9	7,9	3,1	2,5	21,2	6,9	7,5	7,2	2,8	8,1	2,5	5,6	5,9	5,9	5,9
Флуорантен	6	5,1	4,3	12,4	3,9	3,1	32,4	22,5	16,8	11,9	19,7	22,1	3,1	6,7	11,5	11,5	11,5
Пирен		4,7	4,9	10,9	3,1	4,2	20,9	12,5	10,9	11,5	17,8	15,2	4,2	5,2	15,5	15,5	15,5
Бенза(а)антрацен	3	14,2	10,3	19,9	6,9	6,1	20,5	18,6	17,8	22,3	21,8	13,1	6,1	7,5	8,2	8,2	8,2
Хризен	3	14,4	11,5	14,6	10,7	8,5	45,2	15,8	15,2	22,5	15,1	15,9	8,5	9,1	10,1	10,1	10,1
Бенз(в)флуорантен		<1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	<1,0	<1,0	1,1	1,2	1,2	1,4	1,1	≤1,0	1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0
Бенз(к)флуорантен	3	<1,0	≤1,0	1,1	≤1,0	<1,0	5,4	1,4	1,1	<1,0	1,5	<1,0	≤1,0	≤1,0	1,4	1,4	1,4
Бенз(а)пирен	3	<1,0	≤1,0	1,2	≤1,0	1,2	1,4	≤1,0	1,1	3,1	1,9	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,4
Индено(1,2,3-св)пирен		<1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	1,8	3,4	1,3	1,2	1,1	1,4	1,1	1,8	1,2	2,1	2,1	2,1
Дибенз(а,в)антрацен		1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	1,2	1,2	1,4	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0
Бензо(г,в,и)перилен		<1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	<1,0	<1,0	1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0

Из этих данных следует, что в морской воде и рапе лимана содержания ионов токсичных элементов не превышают значения их ПДК (для морской воды). Полученные результаты указывают на более высокие концентрации практически всех «тяжелых» металлов в рапе лимана по сравнению с водой Одесского залива, а также на уменьшение их содержаний в рапе по мере ее разбавления морской водой.

Полиарены в морской воде и рапе лимана

Полициклические ароматические углеводороды (полиарены, ПАУ) определяли хромато-масс-спектрометрически на приборе Agilent7890A/5975C [17].

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более двухсот ПАУ. Из них Техническим комитетом Международной организации по стандартизации (ИСО ТК/147) в качестве приоритетных определены 16 (табл. 2).

За исключением «тяжелых» полиаренов (фенантрена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена) нефтяного происхождения содержания ПАУ (суперэкоотоксикантов) в воде Черного моря и рапе Куяльницкого лимана не превышают их ПДК. Эта констатация относится и к бенз(а)пирену (в России сегодня это единственный нормируемый полиарен). Как и в случае «тяжелых металлов», содержания практически всех суперэкоотоксикантов выше в рапе, чем в морской воде. В положительном плане необходимо отметить уменьшение концентраций полиаренов в рапе по мере ее разбавления запускаемой морской водой.

Необходимо учитывать, что содержание углеводородов в поверхностном слое (пограничной зоне вода – атмосфера), толщиной 200-300 мкм, значительно превышает их концентрации в поверхностных водах. Это обусловлено как структурными особенностями молекул воды, так и малой растворимостью в воде гидрофобных углеводородов.

Нельзя сбрасывать со счетов и релаксационные процессы, которые проходят в этом слое быстрее, чем в поверхностных водах. Скорость разложения органических соединений здесь выше, чем в толще воды. Свободный доступ кислорода, ультрафиолетового облучения, постоянный приток биогенных элементов, взвешенных и растворенных веществ, большая численность и разнообразие бактерий создает экологический фон, наиболее благоприятный для окисления органических соединений. Углеводороды антропогенного происхождения в морской воде разрушаются микроорганизмами с максимальной скоростью именно в поверхностном микрослое. Здесь же наиболее интенсивно происходит и их испарение.

Другой геохимический барьер, где происходит резкое изменение концентрации и состава углеводородов, – область смешения вод различной плотности. Согласно представлениям Лисицына [18] эта область (маргинальный фильтр) состоит из трех основных частей: гравитационного, физико-химического и биологического. В гравитационной зоне из-за подпружинивания морской воды концентрированной рапой происходит осаждение песчано-олевритовых фракций. Она характеризуется высокой мутностью вод и нарушенным фотосинтезом. В физико-химической зоне происходит захват коллоидов и растворенных соединений (флокуляция и коагуляция). После осаждения различных соединений вода просветляется, развивается фитопланктон и возникает следующая – биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ). По некоторым данным, в области маргинального фильтра может осаждаться более 80 % алифатических углеводородов.

Пестициды в морской воде и рапе лимана

Хлорированные пестициды определяли методом газожидкостной хроматографии (прибор Mega-2 HRGC 8560 «Fisons Inst.») с электронно-захватным детектором. Результаты приведены в табл. 3.

Из представленных данных необходимо отметить превышение ПДК только для линдана, концентрация которого в рапе снижается с разбавлением морской водой. Повышенные содержания в рапе лимана некоторых полиаренов, линдана (наиболее широко применяемого в сельском хозяйстве пестицида) можно объяснить значительной антропогенной нагрузкой на акваторию Куяльницкого лимана.

В ходе подготовки статьи к печати были получены дополнительные результаты по определению перечисленных выше токсикантов в пробах рапы, отобранных 26.05.2015 года после окончания процедуры наполнения лимана морской водой в 2015 г. и установления диффузного равновесия (табл. 4).

Таблица 3

**Результаты определения пестицидов в морской воде и рапе
Куяльницкого лимана в I-ом квартале 2015 г.**

Пестицид	ПДК, нг/л	Найдено в морской воде, нг/л					Найдено в рапе лимана, нг/л								
		22.12. 2014	28.01. 2015		27.02. 2015	23.03. 2015	22.12. 2014	28.01.2015		27.02.2015			23.03.2015		
			№ 1	№ 2				A1	A2	A1	A2	A3	A1	A2	A3
α-ГХЦГ		0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,2	0,1	≤0,1	0,12	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,9	0,5	0,4
ГХБ	100	0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,5	0,1	0,12	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,7	0,4	0,6
β-ГХЦГ		≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,3	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,8	0,2	0,3
Линдан	0,2	0,4	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,1	0,5	0,2	0,5	≤0,1	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2
Гептах- лор		0,9	0,2	0,2	0,2	≤0,1	2,1	0,4	0,8	0,6	0,2	≤0,1	1,3	1,5	0,1
Альдрин	10	0,1	0,2	0,1	≤0,1	≤0,1	0,9	0,3	0,3	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1
ДДЕ		0,1	0,1	0,2	0,9	0,2	0,4	0,9	1,2	1,2	2,5	1,1	0,8	1,1	0,5
ДДД		0,1	0,3	0,1	1,9	0,3	0,1	0,2	0,3	0,9	4,9	0,9	0,9	1,3	0,2
ДДТ	25	0,1	≤0,1	≤0,1	1,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,6	3,5	1,2	0,7	1,7	0,3

Таблица 4
Результаты определения токсичных веществ в рапе Куяльницкого лимана (проба от 26 мая 2015 г.)

Токсиканты		ПДК,мкг/л	A1	A2	A3	Токсиканты		ПДК,мг/л	A1	A2	A3
Тяжелые металлы	Hg	0,1	0,034	0,039	0,044	Полиарены	Нафталин	100	22,3	19,3	24,5
	Cd	1,0	0,003	0,058	0,003		Аценафтилен		≤1,0	≤1,0	≤1,0
	Pb	10,0	0,052	0,024	0,066		Аценафтен		1,5	1,1	1,5
	Cr	5,0	0,21	0,22	0,20		Флуорен		10,2	11,2	15,2
	As	10	0,043	0,018	0,10		Фенантрен	20	15,2	12,3	15,2
	Fe	50	20,3	2,9	2,0		Антрацен	20	2,1	5,1	3,1
	Cu	5	1,64	1,44	0,98		Флуорантен	6	3,9	4,5	15,5
	Zn	50	0,3	0,3	1,0		Пирен		4,9	3,2	22,2
	α-ГХЦГ		0,3	0,4	0,5		Хризен	3	6,1	2,6	15,5
	ГХБ	100	0,9	0,6	0,7		Бенз(в)флуорантен		≤1,0	≤1,0	≤1,0
Пестициды	β-ГХЦГ		1,3	1,1	0,8	Бенз(κ)флуорантен	3	≤1,0	≤1,0	1,4	
	Линдан	0,2	1,9	0,6	0,4	Бенз(α)пирен	3	≤1,0	2,4	≤1,0	
	Гептахлор		15,7	25,9	19,3	Индено(1,2,3-сd)пирен		1,1	1,6	1,4	
	Альдрин	10	≤0,1	≤0,1	≤0,1	Дибенз(α, h)антрацен		≤1,0	≤1,0	≤1,0	
	ДДЕ		0,8	1,3	1,5	Бензо(g, h, i)перилен		≤1,0	1,1	≤1,0	
	ДДД		1,5	2,4	1,8	Бенз(α)антрацен	3	4,3	3,6	4,1	
	ДДТ	25	0,9	1,6	2,1						

Сравнивая эти результаты с данными табл. 1-3, можно заметить тенденцию к «усреднению» результатов, полученных в разных точках отбора проб (А1-А3). Такое выравнивание может быть следствием перемешивания поступившей морской воды с рапой лимана, что приводит к стабилизации концентраций по всему объему водоема.

Приоритетные токсиканты в пелоидах

С позиций возможного загрязнения и накопления токсичных веществ при контакте с морской водой пелоиды являются более консервативной системой по сравнению с рапой. Для обнаружения достоверных изменений концентраций токсикантов в лечебных глинах нужны длительные и систематические наблюдения. Учитывая, что в лечебном плане пелоиды Куяльницкого лимана являются наиболее значимым компонентом, представляется важным оценить хотя бы общую картину их загрязнения основными токсикантами.

При анализе пелоидов их предварительно высушивали [11, 17]. Содержания ионов токсичных элементов определяли атомно-абсорбционным методом после их экстракции 6М HNO_3 в течение двух недель при комнатной температуре. Результаты анализа приведены в табл. 5

Как следует из данных табл. 5, за исключением некоторых полиаренов, содержание основных токсикантов в пелоидах Куяльницкого лимана не превышает норм ПДК для донных отложений и удовлетворительно согласуется с данными других авторов [3, 9].

Изменение содержания солей и выпадение гипса

Характер изменения солёности рапы и содержания в ней ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} можно проследить по результатам анализа проб от 23.03.2015 г (табл. 6). Во всех точках отбора проб наблюдается существенное опреснение рапы (примерно на 25 %). Наибольшее снижение солёности (до 223 г/л) произошло в точке поступления морской воды в лиман (проба А1). По мере удаления от трубы солёность возрастает в результате недостаточного перемешивания поступающей морской воды и рапы лимана.

Таблица 6
Результаты определения солёности и произведения активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в рапе Куяльницкого лимана (пробы от 23.03.2015)

Проба	Плотность, г/мл	Солёность, г/л	Ионы Ca^{2+}		Ионы SO_4^{2-}	
			С, моль/л	Активность, моль/л	С, моль/л	Активность, моль/л
Рапа до разбавления	1,185	360	0,04	0,01000	0,098	0,01135
Рапа А3	1,143	274	0,026	0,00825	0,079	0,00908
Рапа А2	1,141	261	0,031	0,00799	0,075	0,00862
Рапа А1	1,122	223	0,032	0,00670	0,065	0,00753
Морская вода	1,007	18	0,006	0,00165	0,015	0,00172

Таблица 5
Результаты определения токсичных веществ в пелоидах Куяльницкого лимана
(проба от 27.02.2015 г.)

Токсиканты	ПДК, мг/кг (мкг/ кг)	A1	A2	A3	Токсиканты	ПДК, мкг/ кг	A1	A2	A3
Тяжелые металлы	Hg	0,3	0,023	0,038	Полиарены	Нафталин	15	12,9	34,7
	Cd	0,8	0,046	0,210		Аценафтилен	-	2,1	4,2
	Pb	85	0,29	0,60		Аценафтен	-	2,1	7,2
	Cr	100	0,77	0,98		Флуорен	-	27,1	14,9
	As	29	5,6	4,3		Фенантрен	45	78,9	112,1
	Fe	-	103,5	594,8		Антрацен	50	10,1	14,6
	Cu	35	6,8	8,0		Флуорантен	15	23,7	47,8
	Zn	140	9,4	14,7		Пирен	-	12,9	19,8
	α-ГХЦГ	(2,5)	≤0,1	≤0,1		Хризен	20	15,9	29,9
	ГХБ	(2,5)	≤0,1	≤0,1		Бенз(в)флуорантен	-	1,9	4,5
Пестициды	β-ГХЦГ	(1,0)	≤0,1	≤0,1	Полиарены	Бенз(к)флуорантен	25	11,2	14,5
	Линдан	-	0,2	0,3		Бенз(а)пирен	25	3,7	4,5
	Гептахлор	(2,5)	0,6	1,3		Индено(1,2,3-сd)пирен	-	2,1	3,8
	Альдрин	(2,5)	≤0,1	≤0,1		Дибенз(а, h)антрацен	-	1,4	1,8
	ДДЕ	(2,5)	0,5	5,1		Бензо(г, h, i)перилен	20	1,1	1,3
	ДДД	(2,5)	1,1	4,1		Бенз(а)антрацен	20	19,1	25,6
	ДДТ	(2,50)	0,9	1,7					

В результате разбавления рапы Куяльника морской водой в точках отбора проб существенно понизилась концентрации всех ионов, в том числе кальция и сульфата (табл. 6), что привело к значительному снижению их активности и общей ионной силы раствора. Известно, что для образования и выпадения в осадок гипса необходимо, чтобы ионное произведение активностей (ИП) $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ было сопоставимо или больше произведения растворимости (ПР) $CaSO_4$.

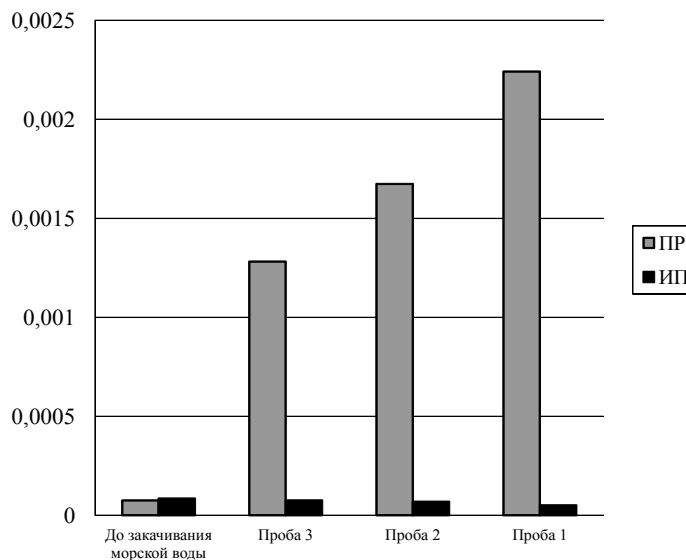


Рис. Сопоставление ионного произведения $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ (ИП) с произведением растворимости $CaSO_4$ (ПР) в пробах и неразбавленной рапе.

На рисунке приведено сравнение этих двух величин. Если для неразбавленной рапы эти значения практически совпадают (высокая вероятность выпадения гипса), то по мере разбавления рапы морской водой разница между ними увеличивается (в основном за счет резкого возрастания ПР). По мере поступления новых порций морской воды эта разница будет увеличиваться, как это и предсказано модельными экспериментами [2].

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что поступление морской воды в Куяльницкий лиман не приводит к его загрязнению, увеличению в нем концентраций основных экотоксикантов, исключает выпадение осадка гипса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгурт М.Ш. Гидрология и перспективы реконструкции природных ресурсов Одесских лиманов. – К.: Наук. думка, 1974. – 224 с.
2. Антонович В.П., Желтвай И.И., Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Желтвай О.И., Стоянов А.О., Цымбалюк К.К. Обоснование безопасности наполнения обмелевшего Куяльницкого лимана морской водой. Химические аспекты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 16-27. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.\(47\).31089](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.(47).31089)

3. Шихалеева Г.Н., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н., Кузьмина И.С. Пространственно-временное распределение тяжелых металлов в донных отложениях южной части Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 52, № 4. – С.59-69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\)43819](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52)43819)
4. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Бабинец С.К., Чурсина О.Д. Тенденция накопления тяжелых металлов в компонентах окружающей среды курортного комплекса «Куяльник-Лузановка». // Зб. допов. та наук. статей «Екологія міст та рекреаційних зон». Одеса. «ІНВАЦ». 2009. – С.210-215
5. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бабинец С.К., Чурсина О.Д. Миграция и аккумуляция свинца в водной экосистеме Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2009. – Т.14, № 11. – С.81-91
6. Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И. Динамика гидрохимических показателей состояния поверхностных вод бассейна Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т.16, № 14. – С.55-62. <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2011.13.38099>
7. Эннан А.А., Шихалеева Г.Н., Шихалеев И.И., Чурсина О.Д., Кирюшкина А.Н. Эколого-геохимическая оценка экосистемы Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т.17, № 3 – С.62-71. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31946](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31946)
8. Адобовский В.В., Богатова Ю.И. Особенности современного гидролого-гидрохимического режима Куяльницкого лимана и прогнозная оценка его составляющих в условиях возможного пополнения водоема морскими и пресными водами. // Укр. гидрохимич. журн. – 2013. – № 13. – С. 127-137.
9. Нікіпелова О.М. Результати оцінки впливу морської води на систему ропа-пелюди Куяльницького лиману при її моделюванні. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т.19, № 4. – С.40-46. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43816)
10. Дейниченко Н. В. Роль полициклических ароматических углеводородов в экологии водных объектов Азовского бассейна // Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 2000. – 21 с.
11. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор). // Методы и объекты хим.анализа. – 2013. – Т.8, № 2. – С.40-52.
12. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопед. справочник. Госстандарт России. М.: ЗАО «ОСТ АК-ВА». Черноголовка. 2000.
13. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12 травня 2010 року № 400.
14. Hamilton D.J., Ambrus A., Dieterle R.M., Felsot A.S., Harris C.A., Holland P.T., Katayama A., Kurihara N., Linders J., Unsworth J., Wong S.S. **Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report)** // Pure Appl. Chem., – 2003. – V. 75, № 8. – P. 1123–1155. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200375081123>.
15. Саксонов М.Н., Абалаков А.Д., Данько Л.В. и др. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы. Учебное пособие. Иркутск. 2007. 114 с.
16. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92.
17. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях Черного моря методом хромато-масс-спектрометрии. // Укр. хим. ж. – 2009. – Т. 75, № 5. – С. 45-49.
18. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов. // Океанология. – 1994. – Т. 34, № 5. – С. 735-747.

Стаття надійшла до редакції 17.08.15

**В. П. Антонович¹, І. І. Желтвай¹, К. К. Цимбалюк², Д. В. Большой³,
О. Г. Пихтєєва³, Н. О. Чивірьова¹, І. В. Стоянова¹, О. І. Желтвай¹**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України

Люстдорфська дорога, 86, г. Одеса, 65080, Україна

²Український науковий центр екології моря

³Укр.НДІ медицини транспорту

e-mail: antonovichvp@ukr.net

РЕЗУЛЬТАТИ ГІДРОХІМІЧНОГО МОНІТОРИНГУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ В ПЕРІОД ЙОГО ЗАПОВНЕННЯ ВОДОЮ ОДЕСЬКОЇ ЗАТОКИ (ГРУДЕНЬ 2014 Р.- БЕРЕЗЕНЬ 2015 Р.)

У рамках гіdroхімічного моніторингу Куяльницького лиману в початковий період його заповнення водою Одеської затоки (грудень 2014 р – травень 2015 р.) проведений хімічний аналіз проб морської води, ропа та пелоїдів лиману на вміст ряду пріоритетних екоотоксикантів: іонів токсичних елементів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, деяких пестицидів. Показано, що вміст практично всіх неорганічних та органічних забруднювачів у ропі Куяльницького лиману вище, ніж у морській воді, тому її надходження в лиман не приводить до збільшення в ньому концентрацій основних екоотоксикантів. Встановлено, що з надходженням морської води в Куяльницький лиман вірогідність утворення у ропі важкорозчинного сульфату кальцію (гіпсу) різко зменшується. Результати проведених досліджень підтверджують попередній висновок, зроблений на основі модельних дослідів, про екологічну безпеку (в хімічному плані) наповнення лиману морською водою.

Ключові слова: Куяльницький лиман, вода Чорного моря, ропа, пелоїди, неорганічні та органічні токсиканти, гіпс,

**V. P. Antonovich¹, I. I. Zseltvay¹, K. K. Tsymbalyuk², D. V. Bolshoy³,
E. G. Pykhiteeva³, N. A. Chivireva¹, I. V. Stoyanova¹, O. I. Zseltvay¹**

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga. 86, Odessa. 65080. Ukraine

²Ukrainian Scientific Center of Sea Ecology

³Ukr.NII Transport Medicine

e-mail: antonovichvp@ukr.net

THE RESULTS OF KUYALNIC ESTUARY HYDROCHEMICAL MONITORING DURING ITS FILLING WITH ODESSA GALT WATER (DECEMBER 2014 – MARCH 2015)

As part of hydrochemical monitoring of Kuyalnic estuary in the initial period of its filling by the Odessa Bay water (December 2014 – May 2015) chemical analysis of samples of sea water, brine, and estuary peloids on the content of a number of basic toxicants: toxic element ions, aromatic polycyclic hydrocarbons, certain pesticides was carried out. It is shown that contents of practically all inorganic and organic contaminants in Kuyalnic estuary brine are higher than in sea water, so its flowing into the estuary does not lead to an increasing of the basic toxicants content. It was found that with filling of Kuyalnic estuary by sea water the probability of precipitation of the hard soluble calcium sulfate (gypsum) is sharply reduced. The results obtained confirm the preliminary conclusions (based on the model experiments) about the ecological safety (chemical terms) of the estuary filling by sea water.

Keywords: Kuyalnic estuary, Black Sea water, brine, peloids, inorganic and organic toxicants, gypsum

REFERENCES

1. ROSENGURT M.Sh. *Hydrology and the prospects of the reconstruction of natural resources of the Odessa estuaries*. K. Nauk. Dumka, 1974, 224p.
2. Antonovich V.P., Zheltvay I.I., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zheltvay O.I., Stoyanov A.O., Tsymbalyuk K.K. *The Ground of the ecological safety of the became shallow Kuyalnik estuary filling by the Black Sea water. Chemical aspects*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol.18, no 3. pp. 16-27. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.\(47\).31089](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.(47).31089)
3. Shykhalyeyeva G.N., Chursina O.D., Shykhalyeyev I.I., Kiryushkina A.N., Kuzmina I.S. *Area – time distribution of heavy metals in the sedimentations of the south part of the Kuyalnik estuary*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 4, pp. 59-69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\)43819](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52)43819)
4. Ennan A.A., Shykhalyeyeva G.N., Babinets S.K., Chursina O.D. *The Tendencies of accumulation of heavy metals in the components of environmental media of the «Kuyalnik-Luzanovka» resort*. Collection of reports and scientific papers «Ecology of urban and recreational areas». Odessa, «Invats». 2009.
5. Shykhalyeyeva G.N., Ennan A.A., Babinets S.K., Chursina O.D. *Migration and accumulation of lead in aquatic ecosystem of the Kuyalnik estuary*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2009, vol.14, no 11, pp. 81-91.
6. Shykhalyeyeva G.N., Ennan A.A., Shykhalyeyev I.I., Chursina O.D. *Dynamics of changes in hydrochemical characteristics of Kuyalnik estuary surface waters*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol.16, no 13, pp. 54-61. <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2011.13.38099>
7. Ennan A.A., Shykhalyeyeva G.N., Shykhalyeyev I.I., Chursina O.D., Kiryushkina A.N. *Ecological and geochemical estimation of the of Kuyalnik estuary ecosystem*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol.17, no 3, pp. 62-71. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31946](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31946)
8. Adobovsky V.V., Bogatova Yu.I. *Peculiarities of the modern hydrological and hydrochemical regime of Kuyalnik estuary and predictive estimation of its components under conditions of its replenishment with sea and fresh waters*. Ukr. hydrometeorol. J., 2013, no 13, pp.127-137.
9. Nikipelova E.M. *The results of estimation of the seawater influence on the brine-peloid sistem of the Kuyalnik estuary under condition of this system modeling*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol.19, no4, pp.40-46. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43816)
10. Deynichenko V.V. *The role of the polycyclic aromatic hydrocarbons in ecology of water objects of the Azov basin*. Cand.chem.sci.diss.thesis. Rostov-Don, 2000, 21 p.
11. Tsymbaliuk K.K., Denga Yu.M., Antonovich V.P. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environmental objects. The review*. Methods and objects of chemical analysis, 2013, vol. 8, no 2, pp. 40-52.
12. Fomin G.S. *Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standarts*. Encyclopedic Reference Book . State Standart of Russia. M.:»OST AK-BA». Chernogolovka. 2000
13. State sanitary standards and regulatorions «Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption». Order of the Ministry of Health of Ukraine from May 12, 2010, pp. 400.
14. Hamilton D.J., Ambrus A., Dieterle R.M., Felsot A.S., Harris C.A., Holland P.T., Katayama A., Kurihara N., Linders J., Unsworth J., Wong S.S. *Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report)* Pure Appl. Chem., 2003, vol. 75, no 8, pp. 1123–1155. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200375081123>
15. Saksonov M.N., Abalakov A.D., Danko L.V. and others. *Ecological monitoring of oil –gas industry. Physico-chemical and biological methods*. Irkutsk, 2007, 114 p.
16. *Textbook of the Sea waters chemical analysis*. RD 52.10.243-92
17. Tsymbaliuk K.K., Denga Yu.M., Antonovich V.P. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Black Sea bottomset deposits by chromatography-mass spectrometry*. Ukrainian Chemistry J, 2009, vol. 75, no 5, pp. 45-49.
18. Lisitzin A.P. *A marginal filter of the oceans*. Oceanology, 1994, vol. 34, no 5, pp. 735-747.

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ НАФТАЛІМІДУ

Методом термогравіметричного аналізу встановлено, що тетраалкіламонійні солі нафталіміду зберігають свою хімічну індивідуальність до 135–140 °С, а при подальшому нагріванні перетворюються в відповідні нафталіміди, третинні аміни і алкени.

Ключові слова: нафталевий ангідрид, нафталімід, тетраалкіламонійна сіль нафталіміду, термогравіметричний аналіз.

Однією з важливих і перспективних груп люмінофорів, які знайшли застосування в різних областях науки і техніки, є похідні нафталевої кислоти. Зокрема, похідні нафталевого ангідриду і нафталіміду з електронодонорними замісниками в положенні 4 нафталінового циклу використовуються при створенні барвників, оптичних відбілювачів природних і синтетичних матеріалів, денних флуоресцентних пігментів, композицій для дефектоскопії твердої поверхні, флуоресцентних мітчиків та зондів [1-4]. Крім того, завдяки високій цитотоксичній активності по відношенню до клітин різних пухлин і вірусів, ряд 3-заміщених нафталіміду запатентовані як субстанції протиракових і антивірусних препаратів [5, 6].

Раніше нами був розроблений метод синтезу **N-алкілнафталімідів, який полягав** в алкілюванні тетраалкіламонійних солей нафталіміду. Було показано, що дані солі є ефективними донорами нафталімідного ядра в органічних розчинниках і дозволяють проводити синтез N-алкілнафталімідів в м'яких умовах без протікання побічних реакцій [7].

Метою даної роботи є з'ясування температурного інтервалу, в межах якого тетраалкіламонійні солі нафталіміду (Па-у) зберігають свою структуру, а також шляхів їх термічного розкладу. Ця інформація буде корисною для подальшого використання тетраалкіламонійних солей нафталіміду як вихідних сполук в синтезі люмінофорів нафталімідного ряду.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Диференціально-термічний аналіз проводили на дериватографі типу ОД-103 фірми MOM в повітряному середовищі в інтервалі температур 20-500 °С при швидкості нагріву 3.5 град·хв⁻¹, еталон – прожарений α -Al₂O₃, тиглі – платина (діаметр – 9 мм, висота – 5 мм).

Отримання тетраалкіламонійних солей нафталімідів (Па-і). 1.5·10⁻³ моль відповідного тонкоподрібненого нафталіміду змішували з 50 мл 5 %-ного водного розчину NaOH і з розчином 1.0·10⁻³ моль йодиду тетраалкіламонію в 50 мл бензолу. Реакційну суміш енергійно перемішували при кімнатній температурі на протязі 2 годин, відділили органічний шар, промили його водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після відгонки розчинника отримали відповідний про-

дукт з виходом за тетраалкіламоніййодидом 94-99 %. Водний шар підкислювали соляною кислотою і регенерували нафталімід, що не прореагував.

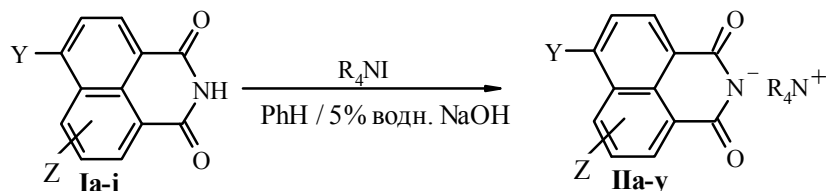
Отримання тетрагексил- і тетрабутиламонійних солей нафталімідів (Пн-у). $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль відповідного тонкоподрібненого нафталіміду змішували з 50 мл 5 %-ного розчину NaOH і з розчином $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль йодиду тетрагексил- або тетрабутиламонію в 50 мл бензолу. Реакційну суміш енергійно перемішували при кімнатній температурі на протязі 2 годин, фільтрували, відділили органічний шар. Повторили обробку органічної фази водно-лужним розчином нафталіміду тієї ж концентрації в аналогічних умовах 2 рази при синтезі тетрагексиламонійних солей (Пі-р) і 5 разів при синтезі тетрабутиламонійних солей (Пс-у). Подальшу обробку органічного і водного шарів вели, як описано вище. Виходи продуктів за тетраалкіламоніййодидом становили 95-98 %.

Метод температурних зупинок. Наважку 100 мг тетраалкіламоній нафталіміду витримували 10 хв в попередньо нагрітій до температури, що відповідала максимальній швидкості втрати маси відповідної сполуки згідно дериватограми, масляній бані. Залишок після нагрівання кристалізували з етанолу, в результаті чого отримали хроматографічно чистий нафталімід з т.пл. 295-299 °С.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Тетраалкіламонійні солі нафталіміду були нами одержані шляхом обміну аніонів і екстракції цільової солі в органічну фазу з виходами 93-98 %:

Схема 1



Y=H: Z=H (**Ia**), 2-Br (**Iб**), 3-NO₂ (**Iв**), 4-Cl (**Iг**), 4-Br (**Iд**), 4-NO₂ (**Iе**), 4-морфоліно- (**Iж**), 4-піперидино- (**Iз**); Y=Cl: Z=4-Cl (**Iи**); Y=Br: Z=4-Br (**Iі**); R=*n*-C₈H₁₇: Y=H: Z=H (**IIa**), 2-Br (**IIб**), 3-NO₂ (**IIв**), 4-Cl (**IIг**), 4-Br (**IIд**), 4-NO₂ (**IIе**), 4-морфоліно- (**IIж**), 4-піперидино- (**IIз**), Y=Cl: Z=4-Cl (**IIи**), Y=Br: Z=4-Br (**IIі**); R=*n*-C₆H₁₃: Y=H: Z=H (**IIк**), 2-Br (**IIл**), 3-NO₂ (**IIм**), 4-Cl (**IIн**), 4-Br (**IIо**), 4-NO₂ (**IIп**), Y=Cl: Z=4-Cl (**IIр**); R=*n*-C₄H₉: Y=H: Z=H (**IIс**), 4-Cl (**IIт**), Y=Cl: Z=4-Cl (**IIу**).

З метою з'ясування температурного інтервалу, в межах якого тетраалкіламонійні солі нафталіміду (IIa-y) зберігають свою структуру, а також ймовірних шляхів їх термічного розкладу, був проведений термогравіметричний аналіз всіх синтезованих солей. На рис. 1 в якості прикладу наведена дериватограма для тетрабутиламоній нафталіміду (IIс).

Результати термогравіметричного дослідження показують, що тетраалкіламоній нафталіміди (IIa-y) є термічно стійкими до 110-140 °С. На дериватограмах всіх речовин при 110-140 °С спостерігаються ендотермічні піки, не пов'язані зі втратою маси. Максимуми піків відповідають температурам плавлення синтезованих солей нафталіміду. Перша втрата маси спостерігається при 140-230 °С і супроводжуєть-

ся ендотермічним піком з максимумом 170-200 °С на ДТА; друга (повна втрата маси) – при 240-300 °С, їй відповідає екзотермічний пік з максимумом 260-270 °С.

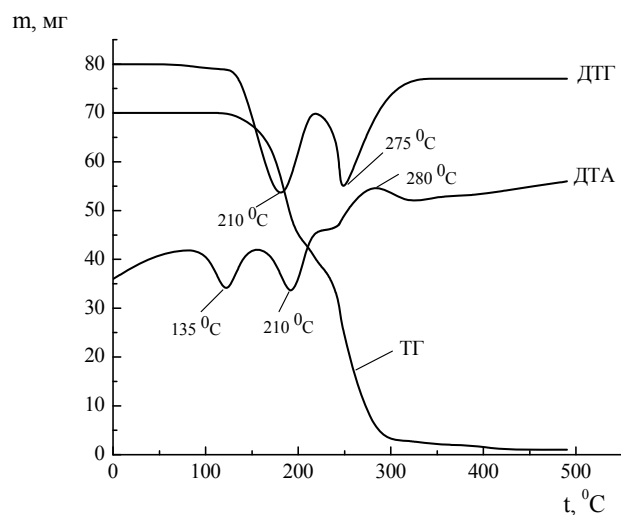


Рис. 1 Дані термогравіметричного аналізу тетрабутиламоніюнафталіміду (Пс).

Таблиця 1

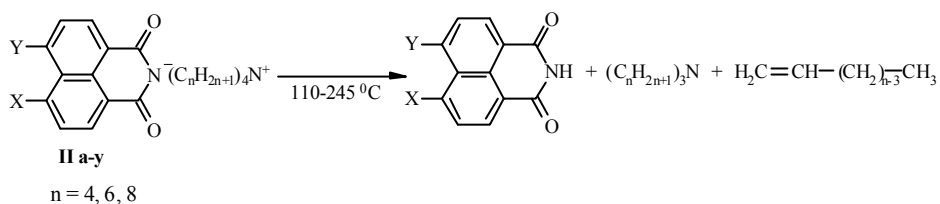
Дані диференціального термічного аналізу деяких тетраалкіламонійних солей нафталімідів

Сполука	Інтервал температур ендотермічного процесу, °C	Темп. макс. швидкості розкладу, °C	Втрата маси, %	
			За ТГ	Обраховано*
Па	145-210	190	40	70
Пб	130-230	200	28	63
Пв	130-225	200	34	66
Пг	150-220	190	31	67
Пд	155-215	190	29	63
Пе	140-230	195	35	66
Пи	140-210	175	32	64
Пж	160-215	190	32	62
Пк	135-235	200	67	64
Пл	135-245	200	62	61
Пр	140-230	195	57	58
Пс	160-235	210	60	55
Пт	155-240	205	54	51
Пу	150-230	205	50	48

* Втрата маси за припущенням, що виділяється молекула алкену і третинного аміну.

Вид дериватогам солей нафталіміду (II а-у) залежить від довжини вуглеводневого радикала тетраалкіламонійного катіона. Для тетрабутил- і тетрагексиламонійних солей дані термогравіметричного аналізу співпадають з припустимим механізмом їх розщеплення по Гофману (схема 2), тоді як в випадку тетраоктиламонійних солей спостерігаються значні відхилення, пов'язані, на нашу думку, з утворенням при розкладі висококиплячого триоктиламіну.

Схема 2



Для доказу запропонованих шляхів розкладу тетраалкіламонійних солей нафталіміду був використаний метод температурних зупинок. Наважки тетрабутил- (Ic) та тетрагексиламоніинафталіміду (Iк) були витримані 10 хв при температурі, яка відповідала максимальній швидкості розкладу сполуки по ДТГ (210 °C та 200 °C для сполук Ic та Iк відповідно). Після кристалізації з етанолу зразків після нагрівання був виділений хроматографічно чистий нафталімід.

Таким чином, методом термогравіметричного аналізу встановлено, що тетраалкіламоній нафталіміди зберігають свою хімічну індивідуальність до 135–140 °C, а при подальшому нагріванні перетворюються в відповідні нафталіміди, третинні аміни і алкени.

ЛІТЕРАТУРА

1. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – С.370-376.
2. Jiang G., Wang S., Yuan W. Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18, No 2. – P. 235-237. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052251i>
3. Dmaille D.W., Que E.L., Chang C.J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals // Nature Chemical Biology. – 2008. – No 4. – P. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
4. Middleton R.W., Parrick J. Preparation of 1,8-Naphthalimides as Candidate Fluorescent Probes of Hypoxic Cells // J. Heterocycl. Chem. – 1985. – Vol. 22, No 6. – P. 1567-1572. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570220620>
5. Camacho M.A., Torres A.I., Gill M.E. Qualitative and Quantitative Determination of Two New Antitumor Agents from 1,8-Naphthalimides in Tablets // Arzneim. – Forsch./Drug Res. – 1994. – Vol. 44, No 5. – P. 659-662.
6. Tan S., Yin H., Chen Z. Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2013. – V.62, No4. – P. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
7. Аникин В.Ф., Федько Н.Ф. Тетраалкіламонійні соли нафтиміда, его галоген- и нітропроизводных // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 3. – С. 419-423. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206030153>

Стаття надійшла до редакції 03.09.15

Н. Ф. Федько, В. Ф. Аникин, В. В. Ведута

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ НАФТАЛИМИДА

Методом термогравиметрического анализа установлено, что тетраалкиламмонийные соли нафталимида сохраняют свою химическую индивидуальность до 135–140 °С, а при дальнейшем нагревании превращаются в соответствующие нафталимиды, третичные амины и алкены.

Ключевые слова: нафталевый ангидрид, нафталимид, тетраалкиламмонийная соль нафталимида, термогравиметрический анализ.

N. F. Fed'ko, V. F. Anikin, V. V. Veduta

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine

THERMAL STABILITY OF 1,8-NAPHTHALIMIDE TETRAALKYLAMMONIUM SALTS

The synthesis of tetraalkylammonium 1,8-naphthalimides was performed in benzene-5% NaOH aqueous solution at room temperature by anion exchange and subsequent extraction of the desired salts into the organic phase with yields of 93-98 %.

It is determined by thermogravimetric analysis that tetraalkylammonium salts of 1,8-naphthalimides are thermally stable to 110-140 °C. **Endothermic peaks without mass loss are observed** on the thermogravimetric curves of all synthesized salts at a range of 110-140 °C that correspond to the melting points of the salts. The first mass loss is observed at 140-230 °C and is accompanied by endothermic peak at 170-200 °C on DTA curve; complete mass loss is observed at 240-300 °C and corresponds to exothermic peak at 260-270 °C.

The thermogravimetric curve form of a naphthalimide salt depends on the length of hydrocarbon radical of a tetraalkylammonium cation. Thermal analysis data for tetrabutyl- and tetrahexylammonium salts conform to predicted mechanism of Hoffmann elimination that lead to corresponding naphthalimide, tertiary amine and alkene as reaction products. Significant deviations are only detected in the case of tetraoctylammonium salts, that can be explained with formation of high boiling trioctylamine during elimination.

Key words: naphthalic anhydride, naphthalimide, tetraalkylammonium salt of naphthalimide, thermogravimetric analysis.

REFERENCES

1. Krasovitsky B.M., Afanasiadi L.M. *Mono and bi-fluorophores*. – Kharkiv: Institution for Single Crystals, 2002, pp.370-376.
2. Jiang G., Wang S., Yuan W. *Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer* Chem. Mater., 2006, vol. 18, no 2, pp. 235-237. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052251i>
3. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. *Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals* Nature Chemical Biology, 2008, no 4, pp. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
4. Middleton R.W., Parrick J. *Preparation of 1,8-Naphthalimides as Candidate Fluorescent Probes of Hypoxic Cells* J. Heterocycl. Chem., 1985, vol. 22, no 6, pp. 1567-1572. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570220620>
5. Camacho M.A., Torres A.I., Gill M.E. *Qualitative and Quantitative Determination of Two New Antitumor Agents from 1,8-Naphthalimides in Tablets* Arzneim. – Forsch./ Drug Res., 1994, vol. 44, no 5, pp. 659-662.
6. Tan S., Yin H., Chen Z. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation* European Journal of Medicinal Chemistry, 2013, vol. 62, no 4, pp. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
7. Anikin V.F., Fed'ko N.F. *Tetraalkylammonium salts of naphthimide and its halo and nitro derivatives* Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol.79, no 3, pp. 411-415. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206030153>

В. В. Костик¹, В. Ф. Сазонова², Вл. В. Костик¹, В. В. Менчук²

¹Одесский государственный экологический университет,
кафедра химии окружающей среды,
ул. Львовская, 15, Одесса, 65016, Украина

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ХРОМА(VI) ФЛОТАЦИЕЙ С НОСИТЕЛЕМ

Экспериментально исследованы дисперсный состав и электрокинетические явления в гетерогенной системе, образующейся в процессе очистки воды от ионов шестивалентного хрома методом флотации с носителем. С помощью теории ДЛФО установлено, что эффективность флотационной очистки определяется балансом сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания между частицами дисперсной фазы исследуемой системы. Показано, что методом флотации с носителем воду можно практически полностью очистить от оксоанионов CrO_4^{2-} , предварительно осадив их сверхэквивалентным количеством хорида бария (1,25 моль BaCl_2 /моль K_2CrO_4) и используя в качестве носителя тонкодиспергированный парафин, при расходе последнего 6,31 г/г BaCrO_4 .

Ключевые слова: хром, флотация с носителем, коллоидно-химические свойства, дисперсная система, теория ДЛФО

Хромосодержащие соединения содержатся в сточных водах гальванических производств, предприятий химической, металлургической и машиностроительной отраслей промышленности [1]. Большие объемы высоко- и низкоконцентрированных промывных вод, содержащих хромат и бихромат калия, образуются при дублении кож, в текстильной промышленности, в технологических процессах изготовления спичек. Все соединения Cr(VI) относятся к высокотоксичным веществам [2]. На городских очистных сооружениях они препятствуют жизнедеятельности микроорганизмов и поэтому затрудняют процессы биохимической очистки сточных вод.

Широта спектра использования и большое разнообразие химических соединений, которые характерны для Cr(VI) , исключают возможность разработки унифицированной технологической схемы водоочистки, так как конкретные сточные воды требуют индивидуального подхода к решению проблемы. Достаточно хорошо изучены и нашли реализацию в практике очистки техногенных сточных вод от ионов тяжелых металлов методы осаждения, ионного обмена, обратного осмоса, электрокоагуляции, электродиализа, ионной флотации.

Особого внимания заслуживает ионная флотация, пригодная для выделения небольших количеств (20-100 мг/дм³) ионов тяжелых металлов из больших объемов сточных вод [3]. Суть метода состоит в том, что в раствор, содержащий предназначенные для извлечения ионы (коллигенды) вводят собиратель – ионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ). Затем через раствор барботируют воздух. Пузырьки, поднимаясь в толще раствора, адсорбируют на своей поверх-

ности сублат [3] – малорастворимый продукт взаимодействия ПАВ с коллигендом и уносят его на поверхность раствора в неустойчивую пену. Пена разрушается и образует пенку, содержащий в составе сублата извлекаемый компонент в концентрированном виде.

Основной принцип ионной флотации состоит в том, что в качестве собирателя можно использовать лишь те ПАВ, которые образуют с коллигендом малорастворимые соединения. Следуя этому принципу, Л.Д. Скрылев с сотрудниками [4] очистку воды от соединений хрома(VI) проводили в три стадии:

- 1) восстановление Cr(VI) до Cr(III);
- 2) осаждение Cr(III) в форме гидроксида путем подщелачивания раствора;
- 3) выделение Cr(OH)₃ из раствора флотацией с помощью анионного ПАВ.

Целесообразность приведенной технологической схемы обусловлена тем, что осадки, образующиеся при взаимодействии оксоанионов Cr(VI) (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) с катионными собирателями имеют относительно высокую растворимость, в то время как флотационное выделение хрома в форме гидроксида, для которого характерна очень низкая растворимость ($\text{PrCr(OH)}_3 = 1 \cdot 10^{-30}$) позволяет уменьшить расход собирателя и увеличить степень извлечения хрома. Этот способ очистки сточных вод от соединений Cr(VI), непростой для практического решения, оправдан хорошими показателями очистки воды и тем, что относительно дорогой и экологически опасный катионный собиратель удастся заменить менее токсичным и более доступным – анионным.

Ранее [5] был описан способ флотационной очистки воды от Cr(VI), в котором вместо стадии восстановления Cr(VI) до Cr(III) в очищаемую воду добавляли осадитель – хлорид бария, образующий с оксоанионами хрома труднорастворимый хромат бария ($\text{PrBaCrO}_4 = 2,4 \cdot 10^{-10}$), а для гидрофобизации BaCrO_4 вместо ПАВ использовали высокодисперсный парафин (носитель). В работе [6] приведены сведения об очистке сточных вод от ионов шестивалентного хрома путем использования комбинированной схемы, включающей реагентное осаждение хрома в форме Cr(OH)₃ и последующего флотационного выделения осадка с помощью анионных собирателей – стабилизированных при pH 12 0,5%-ных водных растворов алкилкарбоксилатов натрия: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$.

Целью данной работы явилось изучение коллоидно-химических закономерностей очистки воды от соединений Cr(VI) методом флотации с носителем (высокодисперсным парафином) и анализ экспериментальных данных с позиций теории ДЛФО.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования служили свежеприготовленные на дистиллированной воде растворы хромата калия (K_2CrO_4), содержащие $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cr(VI). Выбор указанной концентрации рабочих растворов был обусловлен тем, что в производственных сточных водах обычно содержится $20 \div 30$ мг/дм³ ($(3,8-5,8) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) Cr(VI). Концентрация раствора осадителя – BaCl_2 , приготовленного на дистиллированной воде, равная $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, позволяла использовать небольшие его объемы для получения необходимой концентрации ионов Ba^{2+} в рабочем растворе и избегать, тем самым, заметного разбавления последнего.

В качестве носителя использовали гомогенизированный парафин для лабораторных целей Черкасского завода химреактивов. Диспергирование парафина (1 г) осуществляли в нагретой до 60-70 °С дистиллированной воде (99 см³) с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при частоте стриктора 44 кГц.

Микроскопический анализ суспензии парафина проводили с помощью бинокулярного микроскопа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного камерой Горяева. Анализ показал, что частицы парафина имеют сферическую форму среднего радиуса $1,5 \cdot 10^{-4}$ см. Средний радиус пузырьков воздуха, определенный фотографически по методике, описанной в работе [7], составлял $3,0 \cdot 10^{-2}$ см. Наивероятнейшие радиусы частиц суспензий коллигенда (хромата бария) и сублата (агрегатов частиц парафина и хромата бария), определенные седиментационным анализом с помощью весов Фигуровского, были равны, соответственно, $3 \cdot 10^{-4}$ см и $1 \cdot 10^{-3}$ см.

Электрокинетический (ζ) потенциал частиц коллигенда, носителя и сублата измеряли методом микроэлектрофореза [8] в ультрафильтратах соответствующих суспензий. Значения ζ -потенциала пузырьков воздуха в ультрафильтратах коллоидных растворов сублатов измеряли методом вращающегося цилиндра, разработанным Мак-Таггаром [9], на установке, сконструированной по достаточно подробному описанию в работе [10]. Расчет значений ζ -потенциала проводили по уравнению Гельмгольца – Смолуховского [8]:

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot u_{ef}}{\varepsilon \cdot E}, \quad (1)$$

где η – вязкость дисперсионной среды; u_{ef} – скорость движения частиц при электрофорезе; ε – диэлектрическая проницаемость воды; E – градиент потенциала, мВ.

Для определения удельной электропроводности исследуемых суспензий использовали реохордный мост переменного тока Р38 и ячейку с платиновыми электродами.

В табл.1 приведены некоторые коллоидно-химические характеристики флотационной системы, образующейся после введения в рабочий раствор заданного количества осадителя (BaCl_2). Величину κ , равную обратной толщине диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС), рассчитывали с учетом ионной силы растворов по уравнению:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi \cdot \tilde{a}^2 \cdot \sum n_i \cdot z_i^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T}}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; n_i – число ионов i -го сорта в 1 см³ дисперсионной среды; z_i – валентность i -го иона.

Суммарную энергию взаимодействия (U) между частицами флотационной системы рассчитывали по уравнению [6]:

$$U = U_i + U_m, \quad (3)$$

где U_m и U_i – энергия межмолекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания частиц, соответственно.

Таблица 1

Некоторые коллоидно-химические характеристики флотационной системы

№ п/п	Концентрация BaCl ₂ , моль/моль K ₂ CrO ₄	k·10 ⁻⁶ , см ⁻¹	ζ-потенциал частиц, мВ			
			коллигенда	носителя	сублата	пузырька
1	0,25	1,22	-28,4	13,2	-3,5	-20,0
2	0,50	1,17	-29,5	11,5	-3,2	-22,2
3	0,75	1,11	-31,0	8,5	-2,9	-25,0
4	1,00	1,05	-2,0	5,0	-2,7	-26,0
5	1,25	1,60	22,2	-4,6	10,0	-25,0
6	1,50	1,72	25,8	-4,8	11,5	-22,0
7	1,75	1,83	26,8	-5,1	12,0	-17,0
8	2,00	1,94	28,5	-5,6	13,3	-14,5

Энергию межмолекулярного притяжения между частицами носителя и сублата, обусловленную действием сил Ван-дер-Ваальса – Лондона при их ортокинетической коагуляции, рассчитывали по уравнению [11]:

$$U_m = -\frac{A_k^* \cdot r_q}{12 \cdot H}, \quad (4)$$

а при ортокинетической гетерокоагуляции названных частиц с пузырьками воздуха – по уравнению:

$$U_m = -\frac{A_\phi^* \cdot r_q \cdot r_n}{12 \cdot H \cdot (r_q + r_n)}, \quad (5)$$

где A_k^* и A_ϕ^* – сложные константы Гамакера для случая взаимодействия частиц парафина в воде ($1,5 \times 10^{-13}$ эрг [12]) и в исследуемой флотационной системе ($1,3 \times 10^{-13}$ эрг [13]), r_q и r_n – радиус частицы и пузырька воздуха, соответственно; H – расстояние между частицами.

Энергию ионно-электростатического отталкивания (U_i) между частицами парафина и частицами сублата рассчитывали по уравнению [11]:

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot r \cdot \varphi_0^2}{2} \times \ln [1 + \exp(-\kappa \cdot H)], \quad (6)$$

а между извлекаемыми частицами и пузырьками воздуха – по приближенному уравнению Фюрстенау [12]:

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot r_+ \cdot r_i (\varphi_+^2 + \varphi_i^2)}{4 \cdot (r_+ + r_i)} \cdot \left\{ \frac{2 \cdot \varphi_+ \cdot \varphi_i}{\varphi_+^2 + \varphi_i^2} \cdot \ln \frac{[1 + \exp(-\kappa \cdot H)]}{[1 - \exp(-\kappa \cdot H)]} + \ln [1 - \exp(-2 \cdot \kappa \cdot H)] \right\}, \quad (7)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; φ_0 – потенциал поверхности; φ_+ и φ_- – потенциалы диффузной части ДЭС (соответствующие границе

адсорбционного и диффузного слоёв) взаимодействующих частиц; H – расстояние между частицами.

Согласно Ефремову [11], в случае слабо заряженных частиц ($\varphi_0 \leq 25$ мВ) можно с небольшой погрешностью величину φ_0 приравнять к ζ -потенциалу частиц.

Флотационную обработку растворов проводили на пневматической установке, основной частью которой являлась стеклянная колонка высотой 80 мм и диаметром 25 мм. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шота №4). Расход воздуха, который контролировали с помощью реометра, во всех опытах поддерживался равным $5,5 \times 10^{-2}$ см³×см⁻²×с⁻¹. Сублат, собирающийся в процессе флотации на поверхности раствора, удаляли механически. Растворы после флотации анализировали на содержание в них Cr(VI) по стандартной методике [14]. Степень флотационного извлечения (α) Cr (VI) рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где C_o и C – концентрации Cr(VI) в растворе до и после флотации, соответственно.

Значение pH исследуемых растворов было близко к нейтральному (6,75). Для измерения pH растворов использовали pH-метр типа pH-121 со стеклянным электродом.

Опыты по определению оптимальных расходов осадителя и носителя проводили следующим образом. К 25 мл рабочего раствора K_2CrO_4 , при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки, медленно по каплям добавляли заданное количество осадителя ($BaCl_2$). Полученный при этом коллоидный раствор хромата бария ($BaCrO_4$) заливали в колонку для флотации, устанавливали необходимый расход воздуха и добавляли заданное количество суспензии носителя (парафина). Затем осуществляли флотацию в течение 15 мин.

Плотность частиц сублата рассчитывали по уравнению:

$$\rho_{\text{суб.}} = \frac{m_{\text{суб.}}}{V_{\text{суб.}}} = \frac{m_i + m_e}{(m_i / \rho_i) + (m_e / \rho_e)}, \quad (9)$$

где $V_{\text{суб.}}$ – объем частиц сублата; $m_{\text{суб.}}$, m_i , m_e – массы, соответственно, сублата, носителя и коллигенда; ρ_i и ρ_e – плотность, соответственно, носителя (0,897 г/см³) и коллигенда (хромата бария, равная 4,500 г/см³).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Проведенные исследования показали (рис. 1), что при добавлении все возрастающих количеств носителя к коллоидному раствору коллигенда степень флотационного выделения Cr(VI) (кривая 1) увеличивается и проходит через максимум, соответствующий оптимальному расходу парафина – 6,3 г/г $BaCrO_4$.

Восходящий участок кривой 1 на рис. 1 можно объяснить тем, что увеличение числа частиц носителя, приходящееся на постоянное число частиц коллигенда в системе, приводит к снижению плотности частиц сублата (кривая 2), тем самым повышая «плаваемость» и, следовательно, флотационную активность последних.

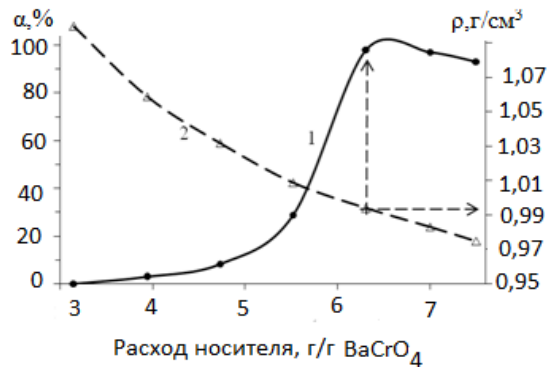


Рис. 1. Зависимость степени (α) флотационного извлечения хромата бария (1) и плотности (ρ) частиц сублата (2) от расхода носителя.

При расходе носителя выше оптимального, степень извлечения Cr(VI) **незначительно** уменьшается. Наблюдаемую зависимость можно объяснить с точки зрения известных положений теории ДЛФО. Сопоставление коллоидно-химических характеристик флотационной системы (табл. 1) и вида кривых суммарных энергий взаимодействия между частицами ее дисперсной фазы и пузырьками воздуха (рис. 2 и 3) с кривой степени извлечения хромата бария (рис. 1, кривая 1), позволяет сделать следующие выводы. Вид кривых на рис. 3 указывает на то, что между сближающимися частицами дисперсной фазы флотационной системы преимущественно действуют силы межмолекулярного притяжения. Образующиеся при этом более крупные частицы в процессе флотации эффективнее закрепляются на поверхности пузырьков воздуха и, следовательно, на поверхности раствора.

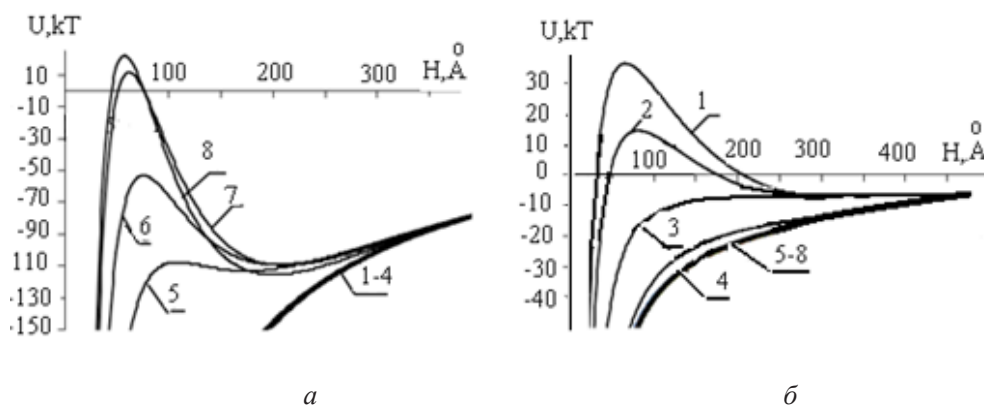


Рис. 2. Суммарная энергия взаимодействия между частицами: сублата (а) и парафина (б).
Номер кривой соответствует номеру строки в табл. 1,
содержащей исходные данные для расчетов

Отсюда следует, что при оптимальном расходе носителя для частиц сублата и частиц носителя возникают благоприятные условия для закрепления их на поверхности раздела фаз раствор – газ. Небольшое снижение степени извлечения хрома(VI) при увеличении расхода носителя и фиксированном времени флотации (рис. 2) объясняется конкуренцией между частицами носителя и сублата за поверхность всплывающих пузырьков воздуха.

Взаимодействие частиц коллигенда (BaCrO_4) и собирателя (парафина), сопровождающееся образованием сублата, может протекать как в объеме раствора, так и на поверхности пузырьков воздуха. В последнем случае взаимодействию частиц коллигенда и носителя предшествует адсорбция гидрофобных частиц парафина на поверхности пузырьков. Как видно из табл. 1, закреплению положительно заряженных частиц парафина на пузырьках способствует отрицательный заряд пузырьков. При этом, взаимодействие между частицами парафина и пузырьками воздуха протекает в отсутствие энергетического барьера отталкивания или при небольшой его величине – 2-15 кТ (рис. 3б).

В случае образования сублата в объеме раствора, его частицы осаждаются на пузырьках воздуха также в условиях отсутствия энергетического барьера отталкивания или при небольшой его величине – 5-10 кТ (рис. 3а). Например, суммарная энергия взаимодействия между частицами сублата и пузырьками при оптимальном расходе носителя (рис. 4а, кривая 4) равна нулю. При этом, одноименные по знаку, но разные по величине заряды частиц сублата и пузырьков (табл. 1) не препятствуют их взаимодействию. Это объясняется тем, что при постоянном потенциале поверхности таких частиц при их сближении на определенном расстоянии отталкивание между частицами сменяется неограниченным притяжением [15].

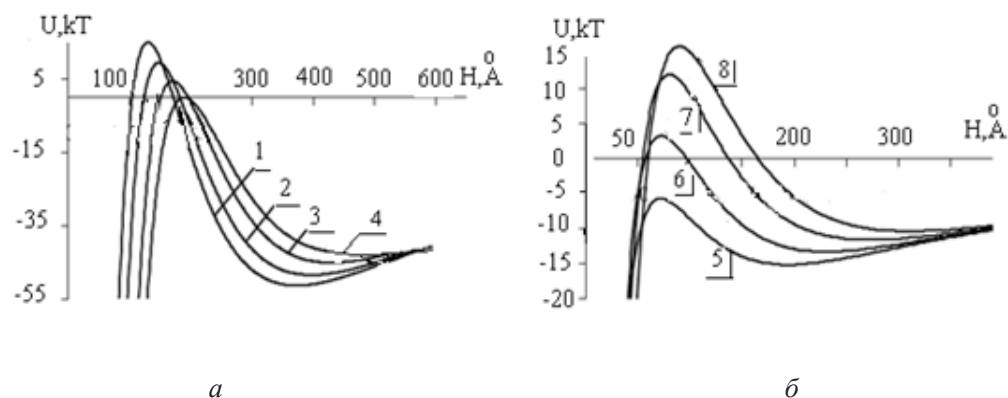


Рис. 3. Суммарная энергия взаимодействия между пузырьком воздуха и частицей: сублата (а); парафина (б).

Номер кривой соответствует номеру строки в табл.1, содержащей исходные данные для расчетов

Известно также, что концентрация электролита, при которой энергетический максимум взаимодействия между частицами находится на оси абсцисс ($U=0$), является критической – вызывающей быструю коагуляцию дисперсной системы.

При этом должно выполняться условие: $k \cdot H_c \approx 2$, где H_c – критическое расстояние между частицами. Для исследуемой флотационной системы:

$$k \cdot H_c = 1,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \times 1,89 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 1,99.$$

Полученные данные могут служить подтверждением того, что при эквивалентных количествах оксоанионов хрома и осадителя и оптимальном расходе носителя каждое столкновение частиц сублата с пузырьками будет приводить к гетерокоагуляции.

Следует отметить, что по мере увеличения концентрации осадителя, происходят существенные изменения в структуре ДЭС дисперсной фазы флотационной системы. После достижения количеств осадителя выше эквивалентных, потенциалоопределяющие анионы CrO_4^{2-} замещаются на специфически адсорбирующиеся катионы Ba^{2+} , и, как следствие, гранулы мицелл изменяют отрицательный знак заряда на положительный. Такие изменения в ДЭС мицелл хромата бария, подтверждаются экспериментально определенными величинами ζ -потенциала частиц коллигенда (табл. 1). Таким образом, дисперсная фаза коллоидных растворов хромата бария может быть представлена следующими мицеллярными формулами:

а) до достижения точки эквивалентности

$$\{m[\text{BaCrO}_4] \cdot n\text{CrO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{K}^+\}^{2x-} \cdot 2x\text{K}^+; \quad (10)$$

б) в точке эквивалентности

$$\{m[\text{BaCrO}_4] \cdot n\text{CrO}_4^{2-} \cdot 2n\text{K}^+\}^0; \quad (11)$$

в) при сверхэквивалентных количествах специфически адсорбирующихся ионов Ba^{2+}

$$\{(m+n)[\text{BaCrO}_4] \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{Cl}^-\}^{2x+} \cdot 2x\text{Cl}^-. \quad (12)$$

С увеличением концентрации хлорида бария в системе, в структуре ДЭС частиц носителя также происходят изменения, сопровождающиеся изменением их заряда (табл.1). Связано это, по-видимому, с тем, что в диффузной части ДЭС дисперсной фазы системы при увеличении концентрации осадителя, происходит перераспределение ионов, выполнявших роль противоионов в мицелле хромата бария. Такие изменения в структуре ДЭС дисперсной фазы флотационной системы обеспечивают условия для взаимной коагуляции частиц носителя и коллигенда во всем исследованном интервале концентраций осадителя.

Опыты по определению оптимального расхода осадителя проводили при постоянном (оптимальном) расходе носителя. Установлено, что практически полное извлечение хромата бария наблюдается (рис. 4, кривая 1) при концентрации хлорида бария, равной 1,25 моль на моль осаждаемого хрома(VI). Пунктирная кривая 2 на рис. 4 отражает результаты расчета (по величине PPBaCrO_4) процентного содержания BaCrO_4 в осадке, который образуется после добавления порции осадителя.

Сопоставление начальных восходящих участков кривых извлечения и осаждения хромата бария (рис. 4) показывает, что при малых расходах осадителя значительная часть осажденных оксоанионов хрома не извлекается флотацией с носителем. Это объясняется тем, что взаимодействие между частицами сублата и пузырьками

воздуха протекает, вероятнее всего, в достаточно глубоком $(-40-50)$ кТ) дальнем потенциальном минимуме (рис. 3а). Поэтому между пузырьком и частицей сохраняется пленка дисперсионной среды, которая способствует действию сил отрыва частиц, возникающих при всплывании пузырька. Авторы [16] отмечают, что такие силы пропорциональны объему частиц и для сравнения указывают – частицы размером 100 мкм испытывают в 10^6 раз большее их действие, чем частицы размером 1 мкм. Поэтому частицы сублата, между которыми действуют силы притяжения (рис. 2а), находясь вблизи пузырька в дальней потенциальной яме, могут укрупняться и отрываться от его поверхности.

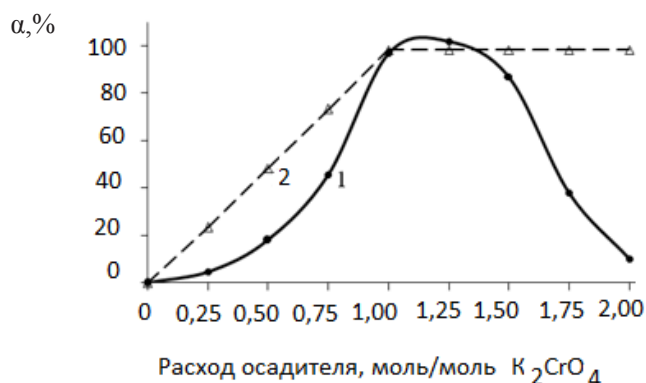


Рис. 4. Зависимость степени (α) флотационного извлечения хромата бария (1) и процентного содержания его в осадке (2) от расхода осадителя

Отметим также, что при малых расходах осадителя в системе имеется избыток частиц носителя не связанных с коллигеном. Поэтому при флотации они будут извлекаться в первую очередь. Закреплению на поверхности пузырьков, как разрозненных (рис. 2б, кривые 1, 2), так и скоагулированных (рис. 2б, кривые 3–4) частиц носителя, способствуют кулоновские силы взаимодействия между противоположно заряженными частицами (табл. 1).

В экстремальной точке кривой степени извлечения (рис. 4, кривая 1) наблюдается практически полный переход оксоанионов хрома(VI) в сублат, извлекаемый флотацией. Специально поставленными опытами установлено, что в ультрафильтратах колодных растворов хромата бария, полученных при сверхэквивалентных концентрациях хлорида бария, оксоанионы хрома не обнаруживаются. Возможно, при избытке осадителя и перезарядке гранул коллигенда в диффузную часть ДЭС мицелл вовлекаются оксоанионы хрома равновесного раствора, которые за счет специфической адсорбции закрепляются в адсорбционном слое частиц. Такие мицеллы, коагулируя с частицами носителя [17], закрепляются на противоположно заряженных пузырьках и, вынесенные на поверхность раствора, образуют, уже за счет гомокоагуляции (рис. 2, кривая 5), плотный коагулом, который удерживается на поверхности.

Дальнейшее увеличение концентрации осадителя приводит к росту величины ζ -потенциала (табл. 1) частиц сублата и, как следствие, возникновению барьера ионно-электростатического отталкивания (10–20 кТ) между сближающимися частицами (рис. 2а, кривые 7, 8). Причем, при парном взаимодействии частиц сублата

в таких условиях, между ними сохраняется прослойка воды. На это указывают имеющиеся на кривых взаимодействия частиц довольно глубокие (более 100 кТ) потенциальные минимумы. При этом, на поверхности раствора образовывался визуально наблюдаемый рыхлый коагулом, который разрушался всплывающими пузырьками и увлекался (в результате перемешивания) в объем обрабатываемого раствора.

В заключении отметим, что:

1) использование в качестве носителя суспендированного парафина позволяет достичь практически полного флотационного извлечения из воды ионов хрома(VI), осажденных хлоридом бария;

2) эффективность ионной флотации с носителем зависит как от условий гетерокоагуляции в объеме обрабатываемого раствора, так и коагуляции частиц на его поверхности;

3) основные закономерности ионной флотации с носителем хорошо описываются теорией ДЛФО, которую можно использовать для выбора рациональных параметров флотации, изучая коллоидно-химические характеристики флотационных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Найдено В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства. – Новгород: ДЕКОМ, 1999. – 368 с.
2. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.
3. Гольман А.М. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. – 144 с.
4. Скрылев Л.Д., Скрылева Т.Л., Колтыкова Г.Н. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств от хрома // Химия и технология воды. -1997. – Т.19, №5. – С.516-523.
5. А. с. 1758007 от 1 мая 1992, С 02 F 1/24. Способ флотационного выделения ионов хрома (VI). Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинцев С.К., Бельдид М.Г. Б.И.№ 32 от 1992.
6. Озерянская В. В., Рыбалкина И. С., Филипенко Н. Л., Медведева В. А. Исследование процессов очистки хромсодержащих гальванических стоков комбинацией реагентного и флотационного методов // Вестник ДГТУ. М. – 2011.-Т.11, № 8 (59). Вып.2. – С. 1385-1389.
7. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. – 206 с.
8. Скрылев Л.Д., Пурич А.Н., Ососков В.К., Михальченко Ю.В. Влияние концентрации растворов ПАВ на размеры пузырьков газа, генерируемых в них с помощью пористых перегородок // Журн. прикл. химии – 1977. – Т.30, №6. – С. 1410 – 1412.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии /Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
10. Mc Taggart H.A. The electrification at liquid – gas surfaces // Phil. Mag. 1914.- V. 27, №6.- P.297-314.
11. Cichos C. Messung elektrokinetischer potentiale an luft blaseneine metode fur flotation // Neue Bautechni – 1971.- V. 4, №12.- P. 941 – 946.
12. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1971. – 192 с.
13. Зоннтаг Г., Штринге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1973. – 152 с.
14. Srivastava S.N., Haydon D.A. Estimate of the Hamaker constant for paraffinic hydrocarbons in aqueous suspensions// Trans. Faraday Soc. 1964. – V.60, №6. – P. 971 – 978.
15. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973 – 376 с.
16. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
17. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
18. Патент 2228797 C2 RU. МПК 7 B03D1/02, C02F1/24, C02F3/34. Способ флотации ионов кадмия из разбавленных водных растворов с носителем / К.Н. Трубецкой, В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин, В.П. Небера, А.И. Зубулис (GR), К.А. Матис (GR). – № 2000107580/03. Заявл. 29.03.2000. Оpubл. 20.05.2004.

Стаття надійшла до редакції 23.07.15

В. В. Костік, В. Ф. Сазонова, Вл. В. Костік, В. В. Менчук

Одеський державний екологічний університет,
кафедра хімії навколишнього середовища,
вул. Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна.
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ХРОМУ(VI) ФЛОТАЦІЄЮ З НОСІЄМ

Резюме

Експериментально досліджені дисперсний склад та електрокінетичні явища в гетерогенній системі, яка утворюється в процесі очистки води від йонів шестивалентного хрому методом флотації з носієм. За допомогою теорії ДЛФО встановлено, що ефективність флотаційної очистки визначається балансом сил молекулярного притягання та електростатичного відштовхування між частинками дисперсної фази системи, яка досліджується. Показано, що методом флотації з носієм воду можна практично повністю очистити від оксоаніонів CrO_4^{2-} , спочатку осадивши їх надеквівалентною кількістю хлориду барію (1,25 моль BaCl_2 /моль K_2CrO_4) та використовуючи у якості носія тонко диспергований парафін при витраті його 6,31 г/г BaCrO_4 .

Ключові слова: хром, флотація з носієм, колоїдно-хімічні властивості, дисперсна система, теорія ДЛФО

V. V. Kostik, V. F. Sazonova, Vl. V. Kostik, V. V. Menchuk

Odessa State Environmental University Department
15, Lvovskaya Str., 65016 Odessa Ukraine
Odessa I.I. Mechnikov National University,
Physical and Colloidal Chemistry Department
2, Dvoryanskaya St., 65026 Odessa Ukraine,

COLLOIDAL-AND-CHEMICAL CONSISTENCIES OF FLOTATION-WITH-CARRIER WATER CLEANING FROM CHROME VI IONS

Size-consist and electrokinetic effects in heterogenic system generated by flotation-with-carrier water cleaning from Cr (VI) ions experimentally researched. Based on fundamental principles of DLVO Theory ascertained that effectiveness of flotation cleaning is determining by molecular attraction (U_m) and electrostatic repulsion (U_e) forces balance between dispersion phase particles of test system. Approved that water can be definitely (98%) purified from Cr (VI) oxoanions (CrO_4^{2-}) by flotation-with-carrier, which are previously precipitated with over equivalent amount of barium chloride (1.25 mole BaCl_2 / 1 mole K_2CrO_4) using as carrier a fine-dispersed paraffin (paraffin consumption is 6.31g/ 1 g BaCrO_4). Determined that belaying of positive paraffin particles onto bubbles simplified by their negative charge. Total interaction energy ($U = U_m + U_e$) between sublat particles (paraffin and barium chloride particle aggregate) and air bubbles is equal to zero upon optimal carrier consumption conditions. This points to the predominance of intermolecular attraction forces between converging particles of dispersion phase, which leads to their enlargement and as a consequence to more solid belaying onto air-bubbles surface and treated solution surface. Considering that electrolyte concentration with interaction energy hump between spherical particles is on the X-line ($U = 0$) and is critical, in other words causes quick disperse system coagulation; and the condition $k \cdot H_c \approx 2$ must be met (where H_c is critical distance between particles). Computation of H_c value were performed for test flotation system: $K \cdot H_c = 1,05 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \times 1,89 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 1,99$. Obtained result can lend evidence that in conditions of equal amounts of precipitator and chrome oxo anions, and optimal carrier consumption, each sublat particles collision with bubbles will lead

to heterocoagulation. Under precipitator consumption less than 1 mole BaCl_2 / 1 mole K_2CrO_4 Cr(VI) recovery ratio is not exceed 40%. In that case sublat and air bubbles interaction carries in sufficiently deep $\sim (40-50)$ kT distal potential minimum. In such conditions remains the film of dispersion medium between bubble and particle, which promotes the detachment action forces of sublat particles from floating bubbles surface. Moreover in case of low precipitator consumption there is some excess amount of carrier particles which are not linked with extracted ion. In accordance with mentioned carrier particles will be extracted primarily. Under highest than optimal precipitator consumption the ζ -potential of sublat particles raising is observed, and as consequence the ion-electrostatic barrier of repulsion ($U = 10-20$ kT) between them is observed. There is water layer between sublat particles remains in such conditions. This is showed by deep (over 100 kT) potential minimums on the curves. As a result on the solution surface there is crumbly coagulum visually observed, which is destroyed by floating bubbles and carried into treated solution volume due to air agitation.

Keywords: chrome, flotation-with-carrier, colloidal-and-chemical properties of disperse systems, DLVO Theory

REFERENCES

1. Naydenko V.V., Gubanov L.N. *Ochistka i utilizatsiya promstokov gal'vanicheskogo proizvodstva* [Cleaning and disposal of industrial waste galvanic production]. Novgorod, DEKOM, 1999, 368 p.
2. Grushko Ya.M. *Vrednye neorganicheskie soedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh*: Spravochnik [Harmful inorganic compounds in industrial wastewater. Handbook]. Leningrad, Khimiya, 1979, 161 p.
3. Gol'man A.M. *Ionnaya flotatsiya* [Ion flotation]. Moscow, Nedra, 1982, 144 p.
4. Skrylev L.D., Skryleva T.L., Koltykova G.N. *Flotatsionnaya ochistka stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv ot khroma* [Flotation treatment of wastewater from chromium electroplating]. Himiya i tehnologiya vody (Journal of Water Chemistry and Technology), 1997, vol.19, no 5, pp. 516 – 523 (in Russian).
5. Skrylev L.D., Kostik V.V., Babinets S.K., Bel'diy M.G. *Sposob flotacionnogo vydeleniya ionov hroma (VI)* [The method of ions chromium (VI) flotation]. A. s. no.1758007, 1992.
6. Ozeryanskaya V.V., Rybalkina I.S., Filippenko N.L., Medvedeva V.A. *Issledovanie protsessov ochistki khromosoderzhashchikh gal'vanicheskikh stokov kombinatsiy reagentnogo i flotatsionnogo metodov* [Investigation of chromiferous galvanic wastes treatment by reactant and flotation method combination]. Vestnik DGTU (Vestnik of DSTU), 2011, vol. 11, no 8, vyp. 2, pp. 1385-1389 (in Russian).
7. Deryagin B.V. *Teoriya ustoychivosti kolloidov i tonkikh plenok* [The theory of the stability of colloids and thin films.]. Moscow, Nauka, 1986, 206 p.
8. Skrylev L.D., Purich A.N., Ososkov V.K., Mikhal'chenko Yu.V. *Vliyanie koncentracii rastvorov PAV na razmery puzyr'kov gaza, generiruemyykh v nih s pomoshch'yu poristyykh peregorodok* [Influence of concentration of surfactant solutions on the sizes of gas bubbles generated in them via the porous partition]. Zhurnal prikladnoy khimii (Russian Journal of Applied Chemistry), 1977, vol. 30, no 6, pp. 1410 – 1412. (in Russian).
9. Frolov Yu.G., Grodskiy A.S. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoy khimii* [Laboratory work and objectives of colloid chemistry]. Moscow, Khimiya, 1986, 216 p.
10. Mc Taggart H.A. *The electrification at liquid-gas surfaces*. Phil. Mag., 1914, vol. 27, no 6, pp. 297-314.
11. Cichos C. *Messung elektrokinetischer potentiale an luft blaseneine metode fur flotation*. Neue Bautechni, 1971, vol. 4, no 12, pp. 941 – 946.
12. Efremov I.F. *Periodicheskie kolloidnye struktury* [The periodic colloidal structures]. Leningrad, Himiya, Leningradskoe otdelenie, 1971, 192 p.
13. Zontag G., Shtrenge K. *Koagulyatsiya i ustoychivost' dispersnykh sistem* [Coagulation and stability of disperse systems]. Leningrad, Khimiya, Leningradskoe otdelenie, 1973, 152 p.
14. Srivastava S.N., Haydon D.A. *Estimate of the Hamaker constant for paraffinic hydrocarbons in aqueous suspensions*. Trans. Faraday Soc., 1964, vol. 60, no 6, pp. 971 – 978.
15. Lur'e Yu.Yu. *Unifitsirovannyye metody analiza vod* [Uniform methods of water analysis]. Moscow, Khimiya, 1973, 376 p.
16. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. *Poverkhnostnye sily* [Surface Strength]. Moscow, Nauka, 1985, 398 p.
17. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rulev N.N. *Mikroflotatsiya: Vodoochistka, obogashchenie* [Microflotation: purification, enrichment]. Moscow, Khimiya, 1986, 112 p.
18. Trubeckoy K.N., Chanturiya V.A., Solozhenkin P.M., Nebera V.P., Zubulis A.I. (GR), Matis K.A. (GR) *Sposob flotatsii ionov kadmiya iz razbavlenykh vodnykh rastvorov s nositelem* [A method of cadmium ions flotation from dilute aqueous solutions with a carrier]. Patent RF, no. 2228797, 2004.

M. V. Nesterkina¹, I. A. Kravchenko^{1,2}

¹I.I. Mechnikov Odessa National University, 2 Dvorjanskaya st., 65026, Odessa, Ukraine

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

E-mail: mashaneutron@gmail.com, kravchenko.pharm@gmail.com

THYMOL ESTER OF GAMMA-AMINOBUTYRIC ACID: SYNTHESIS AND ANTICONVULSANT ACTIVITY

Abstract

Thymol ester of gamma-aminobutyric acid (GABA) – 2-isopropyl-5-methylphenyl 4-aminobutyrate hydrochloride – was synthesized via Steglich esterification and characterized by ¹H NMR, IR and mass spectral studies. The anticonvulsant activity of obtained compound was estimated over a wide range of doses 5-80 mg/kg by determining the minimum effective doses of pentylenetetrazole inducing clonic-tonic convulsions and tonic extension. Present findings indicate that thymol ester of GABA is not a classical prodrug and possesses its own pharmacological activity. Prolonged antiseizure action of thymol derivative (20 mg/kg) was revealed at 24 hours after oral administration. Furthermore, orally co-administered gidazepam (1 mg/kg) and thymol ester of GABA (20 mg/kg) produce synergistic effect in seizures prevention.

Key words: thymol, gamma-aminobutyric acid, ester, anticonvulsant activity.

1. INTRODUCTION

γ -Aminobutyric acid (GABA) is the major inhibitory neurotransmitter in the central nervous system and is widely used in the medicine and pharmacy. GABA neurotransmission alteration causes many neurological and psychiatric disorders such as epilepsy, cerebral ischemia etc. which require appropriate correction. GABA and other biologically active substances can be used as therapeutic agents. Currently there are many natural products of vegetable origin which affect the function of ionotropic GABA receptors; the main chemical classes of natural products presented in flavonoids, terpenoids, phenols, alcohols, and polyacetylene [1]. Thymol is a natural substance in the composition of the essential oil of thyme and a positive allosteric modulator of the GABA_A receptors [2]. At higher concentrations, thymol has a direct action on GABA_A receptors similar to that of the anesthetic propofol and other phenols [3]. Thymol induces a concentration-dependent increase in flunitrazepam binding in primary cultures of cortical neurons. The increase of GABA function and the blocking of voltage-gated sodium channels by thymol are resulted in sedative, anaesthetic and anti-epileptic pharmacological properties of this compound [4].

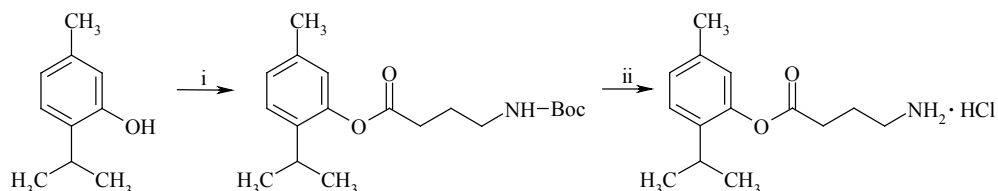
Thus, the aim of present work is synthesis of thymol-GABA ester as potential allosteric modulator GABA_A receptor, as well as studying its anticonvulsant activity by using model experiments.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Synthesis

Synthesis of thymol ester was carried out via Steglich esterification with N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst

in dichloromethane (DCM). The condensation of 1.0 equivalent of thymol with 1.05 equivalent of Boc-protected GABA in the presence of DCC (1.1 equiv) and DMAP (catalytic amount) in dry DCM gave desired ester as yellow oily liquid (Scheme). The *tert*-butoxycarbonyl (Boc) group was removed with 1 M HCl in glacial acetic acid according to the procedure [5].



Scheme. Synthesis of thymol-GABA ester. Reagents and conditions: (i) Boc-GABA, DMAP, CH_2Cl_2 , rt, 10 min; DCC, 0°C , 30 min; rt, 10 h; (ii) HCl, CH_3COOH .

Synthesized thymol ester was fully characterized by ^1H NMR, IR and FAB-mass spectrometry. The FAB-MS spectrum of obtained compound displays the protonated molecular ion peak $[\text{M}+\text{H}]^+$ at m/z 236. The IR spectrum of thymol ester exhibits absorption bands of N–H bond at 3430 cm^{-1} , C=O ester group at 1723 cm^{-1} , aromatic C–H at 3330 cm^{-1} and alkyl C–H in the range $2929\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$. The ^1H NMR spectrum reveals one singlet at δ 2.21 ppm (3H), one doublet at δ 1.06 ppm ($J = 6.77\text{ Hz}$, 6H), and one multiplet at δ 2.79–2.86 ppm (1H) assigned to the protons of methyl and isopropyl groups. The aromatic ring protons appear as two doublets at δ 7.18 ppm ($J = 7.03\text{ Hz}$) and 6.99 ppm ($J = 7.28\text{ Hz}$) as well as one singlet at δ 6.80 ppm (1H each). The remaining signals of amino acid ester are observed at δ 1.74, 1.87–1.92, 2.29 ppm for protons of $\gamma\text{-CH}_2$, $\beta\text{-CH}_2$ and $\alpha\text{-CH}_2$ groups, respectively (2H each).

2.2. Pharmacology

Chemical seizure models are widely used in the preclinical evaluation of drugs' anticonvulsant properties [6]. Bearing in mind the fact that thymol is a positive allosteric modulator of GABA_A receptors [2] the convulsive behavior of experimental animals was induced by convulsant pentylenetetrazole (PTZ) which is GABA receptor agonist. Thymol ester of gamma-aminobutyric acid was screened for its anticonvulsant potential through PTZ test that represents a valid model for human generalized myoclonic seizures [7].

Recently anticonvulsant and antiepileptogenic potential of thymol has been studied in different experimental models over a wide range of doses 5–100 mg/kg [8]. Based on these data, thymol ester in similar doses 5–80 mg/kg body weight was administered to mice orally in Tween 80/water emulsion, and Tween 80/water emulsion was used as a vehicle control. At the first stage of pharmacological researches dose-response relationship for thymol ester was established at 6 hours after a single oral administration (fig. 1). As seen, synthesized compound demonstrates dose dependent anticonvulsant action over a range of doses 5–20 mg/kg that is expressed as increasing of PTZ dose required for onset of clonic-tonic seizures (DCTC) and tonic extension (DTE) in experimental animals. Dose of 30 mg/kg caused anticonvulsant effect with DCTC and DTE values 203% and 205%, respectively, compared to vehicle treated control group. We should point out that 30 mg/kg is the ceiling dose since further increasing of ester dose up to 80 mg/kg body weight

has not affected the antiseizure potency in experimental animals: DCTC and DTE values remain constant (there is no statistically significant difference).

Taking into account these results, it has been proposed that thymol-GABA ester is not a classical prodrug and possesses its own pharmacological activity. In order to validate this assumption obtained ester at the dose of 20 mg/kg was examined at short time period – 1 h after oral administration that enables to prevent ester hydrolysis (table). At this time point DCTC and DTE values were found to be 263% and 256%, respectively, indicating 2.5 times protection against PTZ-induced seizures compared to control; therefore, our findings support the conclusion that thymol-GABA ester is active before it undergoes an enzymatic transformation *in vivo* to release parent terpene and amino acid.

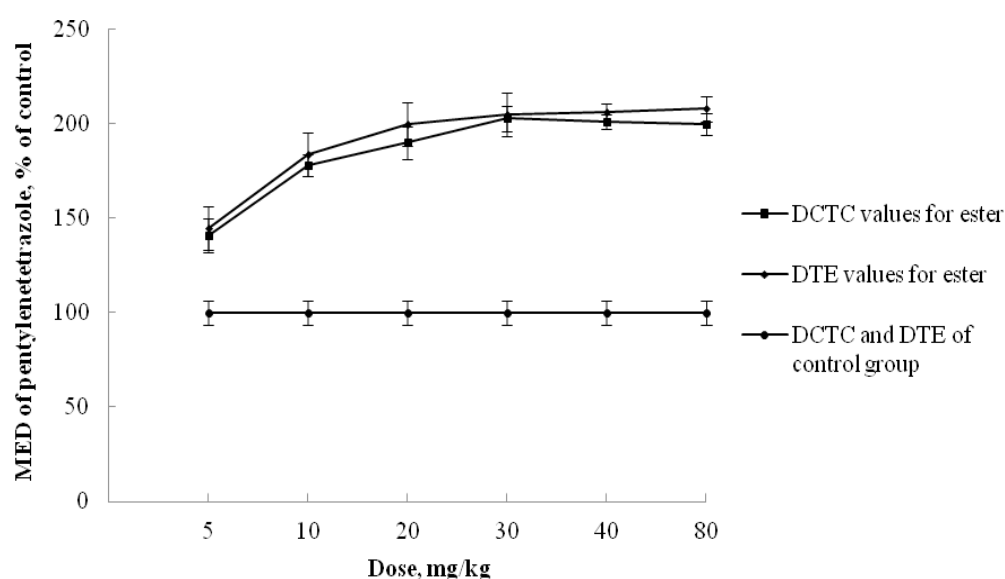


Fig. 1. Dose-response relationship of thymol-GABA ester at 6 h after oral administration. Values are given as mean $\pm$ SEM for groups of five mice in each.

Considering the possible prolonged action of obtained ester, anticonvulsant evaluation was carried out at several additional time points – 3, 6 and 24 hours after single oral administration (20 mg/kg). This enables the pharmacokinetics of synthesized compound to be expressed as a function of time. According to our data thymol ester significantly and time dependently inhibited the onset of convulsions throughout the whole time period. As shown in Table ester treatment 24 h prior to PTZ intravenous administration produced antiseizure activity with DCTC and DTE values 181% and 183%, accordingly; thus, our experimental data provide strong evidence that synthesized compound possesses prolonged anticonvulsant action due to partial ester bond hydrolysis.

A large fraction of anticonvulsants is based on the attempt to boost inhibitory synaptic transmission in order to restore the balance between inhibition and excitation in epileptic tissue. Today, there are at least three different targets of anticonvulsant drugs at the synaptic level, all centered on the main inhibitory transmitter – GABA [9]. One of the most powerful anticonvulsants – benzodiazepines (BDZ), being GABA receptor

modulators, potentiate the effect of GABA by binding to the benzodiazepine site on GABA_A receptor complex [10].

Table

Anticonvulsant action of thymol-GABA ester at dose of 20 mg/kg (time-response relationship)

MED of pentylenetetrazole, % of control					
Time, h	1	3	6	24	Control
DCTC	263±10.3	213±10.0	191±3.3	181±5.0	100±6.0
DTE	256±11.5	214±6.7	208±8.8	183±15.0	100±4.7

Values are given as mean ± SEM for groups of five mice in each.

Since the GABA_A receptor is recognized as an important target for anticonvulsant drugs and due to both benzodiazepines and thymol are modulators of this receptor, in the present work we have also investigated co-administration effect of gidazepam (GDZ) and thymol-GABA ester. Gidazepam (1 mg/kg), thymol ester of GABA (20 mg/kg) and their mixture were administered orally at 3 h before PTZ intravenous injection.

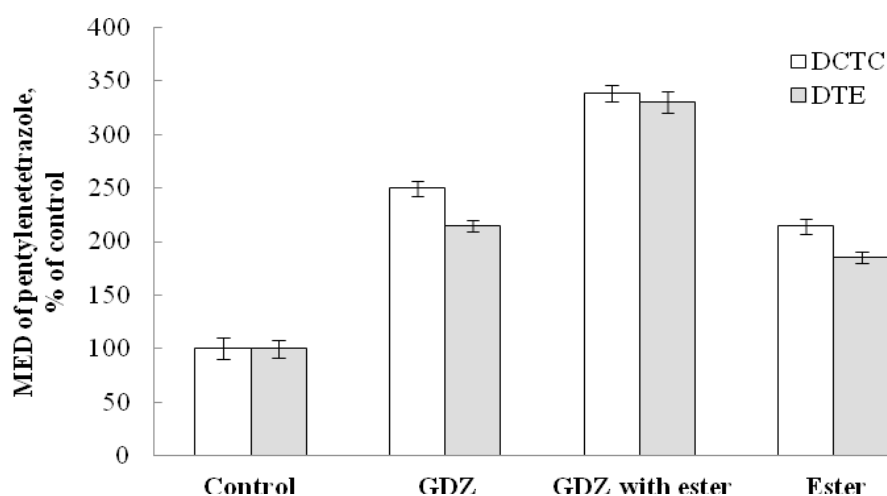


Fig. 2. Anticonvulsant activity of gidazepam (GDZ), thymol-GABA ester and their mixture. Values are given as mean ± SEM for groups of five mice in each.

As illustrated in fig. 2, both gidazepam and thymol ester of GABA reveals antiseizure effect in 3 h after oral administration with DCTC and DTE values: 250 and 215% for gidazepam; 214 and 185% for synthesized ester. Co-administration of GDZ and thymol-GABA ester was shown to increase anticonvulsant activity compared with each compound alone with DCTC and DTE values: 339 and 330%. These data demonstrate that orally co-administered gidazepam and thymol ester of GABA produce synergistic effect in seizures prevention suggesting that our compound as well as thymol is not

acting *via* the benzodiazepine site; these results are in agreement with those obtained by electrophysiological investigation [2].

3. EXPERIMENTAL SECTION

3.1. Synthesis

Structure of obtained compound was established by ^1H NMR spectroscopy on a Bruker AVANCE DRX 500 (500 MHz) using $\text{DMSO-}d_6$ as a solvent and TMS as an internal standard. FAB mass spectrum was obtained on a VG 70-70EQ mass spectrometer equipped with Xe ion gun (8 kV); the sample was mixed with *m*-nitrobenzyl-alcohol matrix. IR spectrum was measured with a Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier using KBr pellets. The purity and identity of the compound were monitored by TLC on Merck-made (TLC Silica gel 60 F_{254}) plates.

Synthesis of 2-isopropyl-5-methylphenyl 4-aminobutyrate hydrochloride

To a stirred solution of thymol (0.5 g, 3.2 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) at the room temperature Boc-protected GABA (0.662 g, 3.26 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP) (0.097 g, 0.794 mmol) were added. Reaction mass was cooled to 0°C , stirred for 10 min, and $\text{N,N}'$ -dicyclohexylcarbodiimide (DCC) was added dropwise (0.727 g, 3.53 mmol). Stirring was continued for 30 min, then the flask was gradually warmed to the room temperature and the stirring continued for additional 10 h. Reaction completion was monitored by TLC. Reaction mixture was filtered, the filtrate was diluted to 100 mL and washed with 1 M aqueous HCl, 10% aqueous NaHCO_3 , and water. Deprotection of the N-Boc group was carried out using $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{COOH}$ according to the procedure [5].

Yield: 80%. White solid. IR ν_{max} (cm^{-1}): 3430, 3330, 2929–2851, 1723, 1577, 1244. ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz, δ , ppm): 7.18 (d, $J = 7.03$ Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, $J = 7.28$ Hz, 1H, Ar-H), 6.80 (s, 1H, Ar-H), 2.79–2.86 (m, 1H, CH), 2.29 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.21 (s, 3H, CH_3), 1.87–1.92 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.74 (t, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.06 (d, $J = 6.77$ Hz, 6H, CH_3). MS (FAB) m/z : 236 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3.2. Pharmacology

Anticonvulsant activity of synthesized compound was studied using outbred male white mice (18–22 g) as experimental animals. They were kept under 12-hour light regime and in a standard animal facility with free access to water and food, in compliance with the European Convention for the Protection of Vertebrate Animals Used for Experimental and Other Specific Purposes (Strasbourg, 1986) and the principles of the National Ukrainian Bioethics Congress (Kyiv, 2003). All the animals were purchased from Odessa National Medical University, Ukraine. The animal ethics committee of the Odessa National University (Ukraine) approved the study.

The anticonvulsant activity of tested compound was evaluated by pentylenetetrazole model (PTZ), which includes the determining of pentylenetetrazole minimum effective doses (MED) inducing clonic-tonic convulsions (CTC) and tonic extension (TE) in test animals upon intravenous infusion of 1% aqueous solution into a tail vein. Doses of pentylenetetrazole for inducing clonic-tonic convulsions (DCTC) and tonic extension (DTE) were calculated relative to control. The anticonvulsant effect of compounds was estimated at certain time points (1, 3, 6 and 24 hours) from the increase of pentylenetetrazole MED compared with a control group.

4. Conclusion

Thymol ester of gamma-aminobutyric acid (GABA) – 2-isopropyl-5-methylphenyl 4-aminobutyrate hydrochloride – was synthesized in good yield, characterized by different spectral studies and its anticonvulsant potency was assessed against PTZ-induced seizures. Dose-response relationship was revealed for obtained compound over a range of doses 5-20 mg/kg. Synthesized thymol derivative orally administered at dose of 20 mg/kg exhibits time-dependent anticonvulsive protection; its activity is maintained for 24 hours that is an evidence of prolonged action. Moreover, co-administration of aforementioned ester and GABA receptor modulator – gidazepam leads to synergistic effect in seizures prevention.

REFERENCES

1. Johnston G.A., Hanrahan J.R., Chebib M., Duke R.K., Mewett K.N. Modulation of ionotropic GABA receptors by natural products of plant origin // *Adv. Pharmacol.* – 2006. – V.54. – P. 285-316. doi:10.1016/S1054-3589(06)54012-8
2. Priestley C.M., Williamson E.M., Wafford K.A., Sattelle D.B. Thymol, a constituent of thyme essential oil, is a positive allosteric modulator of human GABA_A receptors and a homo-oligomeric GABA receptor from *Drosophila melanogaster* // *Br. J. Pharmacol.* – 2003. – V.140, №8. – P. 1363-1372. doi:10.1038/sj.bjp.0705542
3. Mohammadi B., Haeseler G., Leuwer M., Dengler R., Krampfl K., Bufler J. Structural requirements of phenol derivatives for direct activation of chloride currents via GABA_A receptors // *Eur. J. Pharmacol.* – 2001. – V.421, №2. – P. 85-91. doi:10.1016/S0014-2999(01)01033-0
4. Garcia D.A., Bujons J., Vale C., Suñol C. Allosteric positive interaction of thymol with the GABA_A receptor in primary cultures of mouse cortical neurons // *Neuropharmacology*. – 2006. – V.50, №1. – P. 25-35. doi:10.1016/j.neuropharm.2005.07.009
5. Pozdnev V.F. Activation of carboxylic acids with pyrocarbonates. Esterification of N-acylamino acids with secondary alcohols using di-*tert*-butylpyrocarbonate – pyridine as the condensing reagents // *Russ. J. Bioorganic Chem.* – 1985. – V.11, №6. – P. 725-732.
6. Deyn P.P., D'Hooge R., Marescau B., Pei Y-Q. Chemical models of epilepsy with some reference to their applicability in the development of anticonvulsants // *Epilepsy Research*. – 1992. – №12. – P. 87-110. doi:10.1016/0920-1211(92)90030-W
7. Löscher W. Critical review of current animal models of seizures and epilepsy used in the discovery and development of new antiepileptic drugs // *Seizures*. – 2011. – V.20. – P. 359-368. doi:10.1016/j.seizure.2011.01.003
8. Sancheti J., Shaikh M.F., Chaudhari R., Somani G., Patil S., Jain P., Sathaye S. Characterization of anticonvulsant and antiepileptogenic potential of thymol in various experimental models // *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* – 2014. – V.387, №1. – P. 59-66. doi:10.1007/s00210-013-0917-5
9. Offermanns S., Walter R. *Encyclopedia of molecular pharmacology*. – New York, 2008. – P. 1344.
10. Kelly J. *Principles of CNS drug development: from test tube to patient*. – UK, 2009. – P. 304.

Стаття надійшла до редакції 23.07.15

М. В. Нестеркіна¹, І. А. Кравченко^{1,2}

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Дворянська 2, Одеса, Україна, 65026

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

Люстдорфська дорога 86, Одеса, Україна, 65080

E-mail: mashaneutron@gmail.com, kravchenko.pharm@gmail.com

**ТИМОЛОВИЙ ЕСТЕР ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЇ КИСЛОТИ:
СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ ПРОТИСУДОМНОЇ АКТИВНОСТІ**

Синтезовано естер на основі тимолу та гамма-аміномасляної кислоти (ГАМК) – 2-ізопропіл-5-метилфеніл 4-амінобутират гідрохлорид; його будову підтверджено методами ІЧ-, ¹H ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії. Протисудомна активність отриманої сполуки вивчена *in vivo* в інтервалі доз 5-80 мг/кг шляхом визначення мінімальних ефективних доз пентилентетразолу, що викликають клоніко-тонічні судоми та тонічну екстензію. Представлені дані свідчать, що синтезований тимоловий естер ГАМК не відноситься до класичних проліків та демонструє власну фармакологічну активність. Виявлено, що отримане похідне в дозі 20 мг/кг проявляє пролонговану протисудомну дію; при сумісному введенні з гідазепамом в дозі 1 мг/кг спостерігається ефект синергізму.

Ключові слова: тимол, гамма-аміномасляна кислота, естер, протисудомна активність.

М. В. Нестеркина¹, И. А. Кравченко^{1,2}

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

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

E-mail: mashaneutron@gmail.com, kravchenko.pharm@gmail.com

**ТИМОЛОВЫЙ ЭФИР ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЙ
КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОСУДОРОЖНОЙ
АКТИВНОСТИ**

Синтезирован сложный эфир на основе тимола и гамма-аминомасляной кислоты (ГАМК) – 2-изопропил-5-метилфенил 4-аминобутират гидрохлорид; его строение подтверждено методами ИК-, ¹H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Противосудорожная активность полученного соединения изучена *in vivo* в интервале доз 5-80 мг/кг путем определения минимальных эффективных доз пентилентетразола, вызывающего клонико-тонические судороги и тоническую экстензию. Представленные данные свидетельствуют о том, что синтезированный тимоловый эфир ГАМК не является классическим пролекарством и обладает собственной фармакологической активностью. Обнаружено, что полученное производное в дозе 20 мг/кг проявляет пролонгированное противосудорожное действие; при совместном введении с гидазепамом в дозе 1 мг/кг наблюдается проявление эффекта синергизма.

Ключевые слова: тимол, гамма-аминомасляная кислота, сложный эфир, противосудорожная активность.

REFERENCES

1. Johnston G.A., Hanrahan J.R., Chebib M., Duke R.K., Mewett K.N. *Modulation of ionotropic GABA receptors by natural products of plant origin*. Adv. Pharmacol., 2006, vol. 54, pp. 285-316. [http://dx.doi.org/10.1016/S1054-3589\(06\)54012-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1054-3589(06)54012-8)
2. Priestley C.M., Williamson E.M., Wafford K.A., Sattelle D.B. *Thymol, a constituent of thyme essential oil, is a positive allosteric modulator of human GABA_A receptors and a homo-oligomeric GABA receptor from Drosophila melanogaster*. Br. J. Pharmacol., 2003, vol. 140, no 8, pp. 1363-1372. <http://dx.doi.org/10.1038/sj.bjp.0705542>
3. Mohammadi B., Haeseler G., Leuwer M., Dengler R., Krampfl K., Bufler J. *Structural requirements of phenol derivatives for direct activation of chloride currents via GABA_A receptors*. Eur. J. Pharmacol., 2001, vol. 421, no 2, pp. 85-91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-2999\(01\)01033-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-2999(01)01033-0)
4. Garcia D.A., Bujons J., Vale C., Suñol C. *Allosteric positive interaction of thymol with the GABA_A receptor in primary cultures of mouse cortical neurons*. Neuropharmacology, 2006, vol. 50, no 1, pp. 25-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.neuropharm.2005.07.009>
5. Pozdnev V.F. *Activation of carboxylic acids with pyrocarbonates. Esterification of N-acylamino acids with secondary alcohols using di-tert-butylpyrocarbonate – pyridine as the condensing reagents*. Russ. J. Bioorganic Chem., 1985, vol. 11, no 6, pp. 725-732.
6. Deyn P.P., D'Hooge R., Marescau B., Pei Y-Q. *Chemical models of epilepsy with some reference to their applicability in the development of anticonvulsants*. Epilepsy Research, 1992, no 12, pp. 87-110. doi:10.1016/0920-1211(92)90030-W
7. Löscher W. *Critical review of current animal models of seizures and epilepsy used in the discovery and development of new antiepileptic drugs*. Seizures, 2011, vol. 20, pp. 359-368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seizure.2011.01.003>
8. Sancheti J., Shaikh M.F., Chaudhari R., Somani G., Patil S., Jain P., Sathaye S. *Characterization of anticonvulsant and antiepileptogenic potential of thymol in various experimental models*. Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol., 2014, vol. 387, no 1, pp. 59-66. <http://dx.doi.org/10.1007/s00210-013-0917-5>
9. Offermanns S., Walter R. *Encyclopedia of molecular pharmacology*. New York, Springer, 2008. 1344 p.
10. Kelly J. *Principles of CNS drug development: from test tube to patient*. UK, John Wiley & Sons, 2009. 304 p.

УДК 543.552.054.1-034:665.585.3

Е. Ю. Купчик

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г.Шевченко,
химико-биологический факультет, кафедра химии,
ул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернигов, Украина, 14013
E-mail: chnpu@chnpu.edu.ua

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ В ОБРАЗЦАХ КОФЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Содержание тяжелых металлов определено в кофе методом инверсионной вольтамперометрии. Пробоподготовка образцов выполнена окислительной минерализацией кофе в нитратной кислоте в присутствии пероксида водорода. Показано, что метод инверсионной вольтамперометрии может быть успешно применен для определения цинка, кадмия, свинца и меди при их совместном присутствии в образцах кофе. Установлено, что содержание свинца и кадмия не превышают допустимые нормы.

Ключевые слова: тяжелые металлы (цинк, кадмий, свинец, медь), кофе, инверсионная вольтамперометрия.

Безопасность продуктов питания и продовольственного сырья относят к основным показателям, которые определяют здоровье населения Украины и сохранность его генофонда. Около 70% всех загрязнителей попадают в организм человека с продуктами питания. Результаты контроля качества продуктов питания свидетельствуют о высоком уровне загрязнения продуктов токсичными химическими соединениями, биологическими агентами и микроорганизмами. В целом по Украине от 1,5 до 10% проб продуктов питания содержат тяжелые металлы, из них от 2,5 до 5% в концентрациях, превышающих ГДК [1].

В настоящее время кофе является одним из самых распространенных тонизирующих напитков. В промышленных масштабах культивируется 3 вида кофе (из 50 известных): арабийский (arabica), либерийский (liberica) и робуста (robusta). Свежее кофейное зерно содержит около двух тысяч веществ, формирующих влияние кофе на здоровье человека. Часть кофе, импортируемого для домашнего потребления и коммерческих целей, является зерновым, оно содержит в себе протеины, углеводы, витамины и минеральные вещества. Однако, содержание химических веществ в кофе зависит от вида кофе, окружающей среды, в которой он произрастает, а также от степени влажности и обжарки кофе.

В Украину кофе поступает более чем из 10 стран мира, причем не только из стран, выращивающих кофе (Индонезия, Бразилия), но и из стран перерабатывающих его (США, Италия, Австрия, Германия и др.). В последнее время, в связи с ростом рынка потребителей, число импортеров существенно увеличилось. Поэтому представляет интерес оценка качества кофе, поставляемого в торговую сеть Украины.

Исследования с применением различных аналитических методов, таких как пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия, эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационный анализ, предусматривают определение некоторых минеральных веществ (макро-, микрокомпонентов и токсичных металлов) в зеленом (сыром) и обжаренном кофе, собранном в разных

частях света [2]. Однако вышеперечисленные методы отличаются сложным и дорогостоящим аппаратным оформлением, и вследствие этого — высокой стоимостью проводимого с их помощью анализа [3-5].

Электрохимические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, быстротой отклика на изменение состава анализируемого объекта, легкостью автоматизации и возможностью дистанционного управления, и наконец, не требуют дорогостоящего аналитического оборудования и отсутствием специальных требований к его монтажу и установке [6]. Поэтому метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определять цинк, медь, кадмий и свинец в одной пробе при их совместном присутствии, представляется более перспективным для анализа товаров народного потребления.

Свинец и кадмий считаются основными токсикантами, так как они отличаются высокой токсичностью и темпами накопления в окружающей среде. В гигиене питания человека кадмий считается одним из самых опасных токсикантов внешней среды. Период полувыведения кадмия составляет 17-33 года, поэтому возможно хроническое отравление этим элементом. Симптомы отравления — поражение почек и нервной системы с последующим возникновением острых костных болей, иногда нарушением функции легких [1, 7, 8].

В организме человека свинец нарушает синтез гемоглобина, нуклеиновых кислот и гормонов. Свинец поражает кроветворную, нервную и почечную системы. При накоплении в организме свинца развивается малокровие, общая слабость, происходит перерождение тканей печени и почек.

Медь и цинк относятся к эссенциальным элементам, т.е. элементам, которые играют особо важную роль в процессах жизнедеятельности организма. В организме человека ионы меди (II) участвуют в окислительно-восстановительных процессах, и нехватка их затрудняет лечение и профилактику воспалений. Избыток же меди приводит к поражению желудочно-кишечного тракта, анемии, гепатиту и другим заболеваниям. Цинк принимает участие в реакциях общего обмена, в остеогенезе сахаро-инсулинового обмена, синтезе белков и нуклеиновых кислот, необходим для нормального функционирования половой системы. Для высоких концентраций цинка установлено генотоксическое действие [8].

Цель данной работы — методом инверсионной вольтамперометрии установить содержание таких тяжелых металлов, как цинк, кадмий, свинец и медь в марках кофе, наиболее распространенных в торговых сетях Украины.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы кофе подвергались пробоподготовке путем «мокрого» озоления с целью разложения органической составляющей матрицы и перевода определяемых элементов в раствор в электрохимически активных формах. Для этого использовали программированную печь ПДП – Lab. Кофе в зернах предварительно был измельчен в кофемолке. Навеску кофе массой 1 г смешивали с 2,5 мл концентрированной нитратной кислоты в кварцевом стакане, затем нагревали до температуры 150 °С до прекращения газовыделения и упаривали до 1/3 первоначального объема. Затем добавляли 2,0 мл концентрированной нитратной кислоты и 1,0 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода и выпаривали досуха в течение 60-70 мин при температуре 150-350 °С. Пробу озоляли при температуре 450°С в течение 30 мин. Операцию добавления нитратной кислоты, пероксида водорода, выпаривания и озоления повторяли три раза до получения однородной золы белого, желтого или

серого цвета. Зола растворяли в 1 мл концентрированной муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 мл. В кварцевую электрохимическую ячейку добавляли 10 мл дистиллированной воды, 0,2 мл концентрированной муравьиной кислоты и аликвоту пробы объемом 0,5 мл [9].

Содержание тяжелых металлов определяли на анализаторе вольтамперометрическом TA-Lab (НПП «Томьаналит», РФ) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамный электрод. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный электрод.

Анализ проводили на фоновом электролите, содержащем 200 мкл концентрированной муравьиной кислоты (х.ч.), при следующих условиях: – электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +0,050 В в течение 20 с, предварительное концентрирование на поверхности индикаторного электрода при потенциале -1,500 В в течение 30 с, успокоение раствора при потенциале -1,300 В в течение 5 с, анодное окисление металла при линейной развертке потенциала со скоростью 80 мВ/с.

Пробу каждого образца кофе анализировали в трех параллельных опытах. Определение металлов проводили методом добавок с использованием стандартных растворов, содержащих по 1 мг/л или 10 мг/л каждого из определяемых металлов, которые были приготовлены на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Расчет концентрации металлов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы TA-Lab (версия 3.6.10).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны марки кофе вида Арабика (кофе молотый К1 и К2, кофе в зернах из экскрементов Корі Luwak К3, кофе в зернах зеленый К4, кофе растворимый К5 и К6) и кофейные напитки (К7-К9).

В качестве примера на рисунке представлены типичные вольтамперные кривые фона (1), пробы кофе без добавки (2) и с добавкой (3) стандартного раствора анализируемого металла.

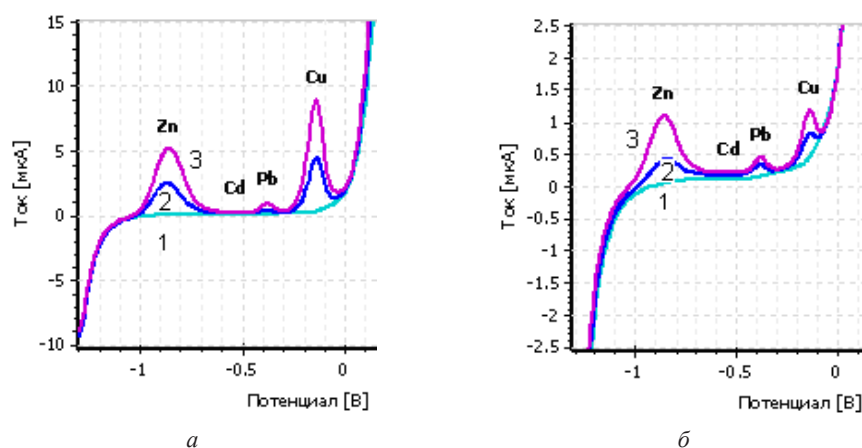


Рис. Типичные вольтамперограммы на примере проб К4- зеленый кофе «а» и кофе К7 – 3 в 1 «б»

Из рисунка видно, что на вольтамперной кривой раствора фона в интервале потенциалов от -1200 мВ до +100 мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов. На вольтамперной кривой проб кофе (кривая 2) имеются четыре максимума тока – при потенциалах -900, -550, -320 и -50 мВ, которые соответствуют процессам анодного окисления цинка, кадмия, свинца и меди соответственно. При введении добавки стандартных растворов цинка, кадмия, свинца и меди максимумы тока окисления возрастают пропорционально увеличению концентрации этих металлов (кривая 3). Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для других исследуемых образцов кофе.

Результаты определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди приведены в таблице.

Таблица

Содержание цинка, кадмия, свинца и меди в образцах кофе

№ п/п	Содержание металлов, мг/кг							
	Zn	S _r , %	Cd	S _r , %	Pb	S _r , %	Cu	S _r , %
Кофе жареный								
1	7,6±0,3	0,3	0,016±0,04	2,5	0,35±0,02	0,5	12±5	0,6
2	8,3±0,5	0,5	0,034±0,007	0,5	0,28±0,07	1,7	11±3	0,5
3	6,7±0,5	1,4	0,019±0,05	1,8	0,29±0,08	1,6	11±3	0,4
Кофе зеленый								
4	8,4±1,4	0,5	0,014±0,04	2,8	0,60±0,17	0,5	12±4	0,5
Кофе растворимый								
5 (стикер)	5,3±0,4	0,6	0,011±0,04	3,4	0,25±0,08	2,8	не обн.	-
6	7,2±0,5	0,7	не обн.	-	0,94±0,3	3,2	0,33±0,11	0,9
Кофейные напитки 3 в 1								
7 (стикер 1)	1,1±0,3	2,5	0,011±0,03	3,7	0,25±0,07	1,8	0,87±0,28	0,9
8 (стикер 2)	0,23±0,07*	2,8	не обн.	-	0,42±0,12	1,6	0,28±0,11	1,1
9 (стикер 3)	0,49±0,16*	2,6	0,0036±0,0010	5,8	0,50±0,15	2,3	0,67±0,22	0,9
ГДК [10]	-		0,05		1,0		-	

*- ниже предела обнаружения

Как следует из таблицы в пробах К6 и К8 кадмий обнаружен не был. Минимальное содержание кадмия (0,0036 мг/кг) установлено в образце К9, а максимальное (0,034 мг/кг) – в пробе К2. Наибольшее содержание свинца (0,94 мг/кг)

отмечено в пробе К6, которое единственное из исследуемых образцов близко к норме. Самое низкое содержание свинца (0,25 мг/кг) характерно для проб К5 и К7.

Содержание меди в исследуемых образцах кофе колеблется от 0,33 до 12 мг/кг. Лидирует по содержанию меди проба К1 и К4. В образце К5 медь не обнаружена. Максимальное содержание цинка отмечается в пробах К2 и К4, минимальное – в К8.

Относительные стандартные отклонения (S_r) определения цинка, кадмия, свинца и меди в кофе не превышают, %: 2,8; 5,8; 3,2 и 1,1 соответственно. Интервалы определяемых содержаний цинка, кадмия, свинца и меди для всех исследуемых проб лежат в диапазонах, мг/кг: от 0,07 до 1,4; от 0,0010 до 0,05; от 0,02 до 0,3; от 0,11 до 5 соответственно.

Полученные данные о содержании тяжелых металлов в кофе, согласуются со значениями, представленными в литературе [3].

ВЫВОДЫ

В результате исследования было определено содержание четырех тяжелых металлов в кофе. Анализ результатов данной работы позволяет сделать следующие выводы:

1. Методом инверсионной вольтамперометрии с относительной погрешностью не более 5,8 % установлено, что во всех изученных образцах содержатся цинк и свинец, причем наблюдается их явное преобладание в зеленом и черном раствори-
мом кофе, соответственно.

2. Отмечено, что содержание кадмия и свинца во всех образцах кофе не превышает установленных норм. Однако для объективной оценки качества кофе рекомендуется использовать отдельное определение по каждому из токсичных металлов, то есть кадмию и свинцу.

3. Среднее количество исследуемых тяжелых металлов увеличивается в ряду: кофейные напитки (1,61 мг/кг), кофе растворимый (7,01 мг/кг), кофе в зернах и молотый (19,20 мг/кг), кофе зеленый (21,07 мг/кг).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубініна А.А., Овчиннікова І.Ф., Петрів В.О. Визначення вмісту важких металів у виноградному вині "Кагор" вітчизняного виробництва // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. – 2012. – Вип. 1. – С. 224-229.
2. Ashu R., Chandravanshi B. S. Concentration levels of metals in commercially available Ethiopian roasted coffee powders and their infusions // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2011. – Vol. 25, No 1. – P. 11-24.
3. Getachew T., Worku N. Determination of essentials and toxic metals in raw and roasted coffee in Bule Hora Woreda, Borena zone, Ethiopia // International Journal of Research (UR). – 2014. – Vol.1, No 11. – P. 1386-1411.
4. Pohl P., Stelmach E., Welna M., Szymczycha-Madeja A. Determination of elemental composition of coffee using instrumental methods // Food Anal. Methods. – 2013. – Vol. 6. – P. 598-613
5. Gogoasa I., Pirvu A., Alda L. M., Velciov A., Rada M., Bordean D. M., Moigradean D., Simion A and Gergen I. The mineral content of different coffee brands // J. of Horticulture, Forestry and Biotechnology. – 2013. – Vol. 14, No 4. – P. 68-71.
6. Осипова Е. А. Электроаналитические методы и проблема охраны окружающей среды // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Вып. 2. – С. 47 – 54.
7. Смоляр В. І., Петрашенко Г.І. Вміст кадмію в харчових продуктах і раціонах та його токсичність // Проблеми харчування : науково-практичний журнал. – К.: Медицина України, 2010. – No 1/2. – С.28-31.
8. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: Оникс XI век, 2004. – 272 с.

9. Носкова Г.Н., Заичко А.В., Иванова Е.Е. Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практ. рук-во. – Томск: ТПУ, 2010. – 30 с.
10. МБТ 5061-89 Медико-биологические требования и санитарные нормы Качества продовольственного сырья и пищевых продуктов [Электронный ресурс]. — [Действующие с 1989-08-01]. — Режим доступа: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/v5061400-89>

Стаття надійшла до редакції 28.08.15

О. Ю. Купчик

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка,
вул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернігів, 14013, Україна,
E-mail: chnpu@chnpu.edu.ua

**ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ, КАДМІЮ, СВИНЦЮ ТА МІДІ
В ЗРАЗКАХ КАВИ**

Вміст важких металів визначено в каві методом інверсійної вольтамперометрії. Пробо-підготовка зразків виконана окиснювальною мінералізацією кави в нітратній кислоті в присутності пероксиду водню. Показано, що метод інверсійної вольтамперометрії може бути успішно використаний для визначення цинку, кадмію, свинцю та міді за умови їх сумісної присутності в зразках напою. Встановлено, що вміст свинцю та кадмію не перевищує допустимі норми.

Ключові слова: важкі метали (цинк, кадмій, свинець, мідь,), кава, інверсійна вольтамперометрія.

E. Yu. Kupchik

Chernihiv T.G.Shevchenko National Pedagogical University
Hetmana Polubotka Str.,53, Chernihiv, 14013, Ukraine
E-mail: chnpu@chnpu.edu.ua

**DETERMINATION OF ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER
IN SAMPLES OF COFFEE**

The potential pollutants which can get to the body using food products were explored in this work. The content of heavy metals such as zinc, cadmium, lead and copper are determined in coffee by inversion voltammetry. Sample preparation of samples was performed by oxidizing mineralization of paint sample in nitrate acid. It is shown that the method of inversion voltammetry can be successfully applied for the determination of zinc, cadmium, lead and copper at their combined presence in coffee. It is established that lead and zinc contain in all investigated samples, most of them contain cadmium and copper. Based on the analysis of experimental data discovered that the content of lead and cadmium don't exceed permissible limits. It is noted that the average number of heavy metals increases in the order: coffee drinks- a soluble coffee – coffee beans and Grinded – green coffee. However, for an objective assessment of hair dyes quality, it is recommended to use a separate identification on each of heavy metals.

Keywords: heavy metals (zinc, cadmium, lead, copper), coffee, inversion voltammetry.

REFERENCES

1. Dubinina A.A., Ovchinnikova I.F., Petriv V.O. *Viznachennja vmistu vazhkih metaliv u vinogradnomu vini "Kagor" vitchiznjanogo virobnictva*. A technique and technologies of food productions of restaurant industry and trade are progressive. 2012, no.1, pp. 224-229 (in Ukr.).
2. Ashu R., Chandravanshi B.S. *Concentration levels of metals in commercially available Ethiopian roasted coffee powders and their infusions*. Bull. Chem. Soc. Ethiop, 2011, vol. 25, no 1, pp 11-24.
3. Getachew T., Worku N. *Determination of essentials and toxic metals in raw and roasted coffee in Bule Hora Woreda, Borena zone, Ethiopia*. International Journal of Research (UR), 2014, vol.1, no 11, pp. 1386-1411.
4. Pohl P., Stelmach E., Welna M., Szymczycha-Madeja A. *Determination of elemental composition of coffee using instrumental methods*. Food Anal. Methods, 2013, vol. 6, pp. 598-613
5. Gogoasa I., Pirvu A., Alda L.M., Velciov A., Rada M., Bordean D.M., Moigradean D., Simion A. Gergen I. *The mineral content of different coffee brands*. J. Horticulture, Forestry and Biotechnology, 2013, vol. 14, no 4, pp. 68-71.
6. Osipova E.A. *Jelektroanaliticheskie metody i problema ohrany okruzhajushhej sredy*. Educational J. Soros, 2001, vol. 2, pp. 47 – 54 (in Russian).
7. Smoljar V.I., Petrashenko G.I. *Vmist kadmiju v harchovih produktah i racionah ta jogo toksichnist'*. Problems of feed: are a research and practice journal. Kiev, Medicina Ukraïni, 2010, no ½, pp.28-31 (in Ukr.).
8. Skal'nyj A.V., Rudakov I.A. *Biojelementy v medicine* [Bioelements are in medicine]. Moscow, Oniks XI vek, 2004, 272 p.
9. Noskova G.N., Zaichko A.V., Ivanova E.E. *Mineralizacija pishhevyh produktov*. [Mineralization of food products]. Prakt. ruk-vo. Tomsk, TPU, 2010, 30 p .
10. MBT 5061-89 *Mediko-biologicheskie trebovanija i sanitarnye normy kachestva prodovol'stvennogo syr'ja i pishhevyh produktov* [Elektronnyj resurs]. [Dejstvujushhie s 1989-08-01]. Rezhim dostupa: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/v5061400-89>

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, e-mail: alexch@ukr.net

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ Al, Ga, In ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОМ

Изучены сорбционные свойства органокремнеземного сорбента –диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), предварительно гидрофилизированного органическими полярными растворителями (этанол, ацетон), по отношению к водным растворам элементов аналогов Al, Ga, In. Показано, что селективность организованной системы «ДМХСА – полярный органический растворитель» при сорбции исследуемых элементов определяется природой импрегнированного растворителя, а также различиями кинетических и кислотно-основных параметров компонентов гетерогенной системы в процессе сорбции.

Ключевые слова: полярные растворители, сорбция, алюминий, галлий, индий, диметилхлорсиланаэросил.

Гидрофобные органокремнеземы широко применяются в качестве специфических сорбентов и хроматографических носителей в методах твердофазной экстракции [1], обращено-фазовой [2] и экстракционной хроматографии [3]. Полифункциональность их поверхности обеспечивается наличием привитых органических фрагментов и остаточных силанольных групп ($\equiv\text{Si-OH}$) кремнеземной матрицы, которые могут быть центрами сорбции как органических веществ, так и различных форм ионов металлов [4]. Однако, использование органокремнеземов для концентрирования и разделения микроколичеств элементов из водных растворов возможно только после предварительного импрегнирования (смачивания) гидрофобной поверхности органическими растворителями полярного характера, обеспечивающего его гидрофилизацию и способность к распределению в объеме водной фазы. При этом, на поверхности сорбента происходит самоорганизация «сорбционной фазы», которую можно рассматривать как трехмерную, состоящую из «стационарной фазы» (включающей внешний тонкий слой органического растворителя на гидрофобной поверхности сорбента, а также остаточные силанольные группы), и «адсорбированного растворенного вещества», которое может быть либо фиксированно на поверхностных ОН-группах кремнеземной матрицы, либо свободно диффундировать внутри тонкого слоя органической псевдожидкой фазы (**ПЖФ**), закрепленной на поверхности органокремнезема за счет гидрофобного взаимодействия [5].

В настоящее время одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов ионов легкогидролизуемых катионов (**ЛГК**) гидрофобными органокремнеземами является исследование роли модифицирующего фактора закрепленных веществ-гидрофилизаторов в явлениях перераспределения сорбата внутри «сорбционной фазы». Результирующим эффектом в данном случае может быть значительное изменение химического сродства вновь организованной поверхности к отдельным ионно-молекулярным формам ЛГК за счет эффекта пересольватации

и существенного изменения их равновесных состояний. Ранее нами показано [5], что распределение ЛГК в гетерогенной системе «диметилхлорсиланаэрозил (ДМХСА) – полярный растворитель – водный раствор ЛГК» осуществляется по двум стадиям. Первая стадия – экстракция генерируемых нейтральных гидроксоформ катионов металлов в объем закрепленной ПЖФ, вторая – перенос сорбата из ПЖФ к остаточным силанольным группам кремнеземной поверхности ДМХСА. Таким образом, органический полярный растворитель, с одной стороны, является гидрофилизующим агентом, с другой стороны, его тонкий слой выступает в роли жидкой мембраны, селективно экстрагирующей из водного раствора при определенных значениях pH только нейтральные гидроксоформы ЛГК с дальнейшим переносом их к остаточным силанольным группам кремнеземной матрицы.

В связи с поисками оптимальных условий разделения и концентрирования микроколичеств элементов-аналогов, при оценке роли органических растворителей в сорбционных процессах необходимо принимать во внимание их физико-химические свойства, которые влияют на эффективность сорбции. Использование этанола и изопропанола в качестве гидрофилизаторов поверхности ДМХСА изменяет величину адсорбции элементов-аналогов подгруппы алюминия [6]. Вероятно, это связано с изменением кислотно-основных свойств ионно-молекулярных форм ЛГК в объеме ПЖФ органического растворителя за счет эффекта пересольватации,

С учетом выше сказанного, представляется интересным сравнить влияние этанола и ацетона, относящихся к различным классам растворителей, на механизм распределения сорбата в гетерогенной системе «ДМХСА – полярный органический растворитель – водный раствор ЛГК» в широком интервале pH на примере элементов-аналогов подгруппы алюминия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сорбцию изучали в статических условиях из водных $10^{-4} \div 10^{-6}$ М растворов солей нитратов Al(III), Ga(III), In(III), где катионы металлов существуют только в форме моноядерных частиц [7], при pH 1–8, в зависимости от природы и объема добавляемого органического растворителя-гидрофилизатора. В качестве сорбента использовался ДМХСА, поверхность которого на 99,9% гидрофобна, pH точки нулевого заряда – 2,5–3,5, остаточная концентрация силанольных групп – 0,05 ммоль/г, с константами кислотной диссоциации $K_1(\text{SiOH}) = 2,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$; $K_2(\text{SiOH}) = 5,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$ [8]. Выбор в качестве растворителей-гидрофилизаторов поверхности ДМХСА – этанола (Et) и ацетона (Ac) связан с различиями их физико-химических характеристик и, в частности, донорного числа (DN): Et (19,6); Ac (17,0); H_2O (18,0) [9]. Изотермы сорбции строили при значениях pH, соответствующих максимальной сорбции ($\text{pH}_{\text{опт}}$), и постоянной температуре 293 ± 1 К. Методика исследования процесса сорбции заключалась в следующем. На аналитических весах взвешивали 0,10 г сорбента, навески помещали в конические колбы вместимостью 100 см³ и для гидрофизации поверхности ДМХСА добавляли различные объемы органических растворителей – 1,25 мл (5 % об.); 2,50 мл (10 % об.); 6,25 мл (25 % об.). В стаканы на 50 см³ отбирали определенные объемы водных растворов исследуемых солей с заданной концентрацией Al(III), Ga(III), In(III). Значения pH водных растворов исследуемых ЛГК устанавливали добавлением растворов HCl и NaOH (0,1–3,0 моль·л⁻¹); переносили в мерные колбы на 25 см³ и доводили до метки водой с предварительно установленным значением $\text{pH} \pm 0,05$. Полученные растворы количе-

ственно переносили в конические колбы с гидрофилизированным сорбентом. При необходимости, корректировали pH суспензии буферными растворами и помещали для сорбции в установку механического встряхивания с термостатом открытого типа EIran-357 и частотой 150 циклов $\times$ мин⁻¹. Предварительными опытами установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет 60 минут при соотношении твердой и водной фаз T:B = 1:250, что отвечает наименьшей погрешности эксперимента. После установления равновесия концентрат отделяли от раствора и в последнем определяли остаточную концентрацию ионов металлов спектрофотометрически с использованием СФ-56: алюминий – с хромазуолом S, галлий – с ксиленоловым оранжевым, индий – с 4-(2-пиридилазо)-резорцином [10]. Степень сорбции (S, %) сорбата рассчитывали по формуле: $S = (C_0 - C_p) \cdot 100 / C_0$, где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, моль/л. Величину сорбции (a , моль/г) вычисляли по разности концентраций исходного водного раствора сорбата и раствора после сорбции по формуле: $a = (C_0 - C_p)V/m$, где V – объем сорбционного раствора, л; m – масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сорбционного извлечения ионов в зависимости от кислотности (pH) дисперсионной среды поверхностью ДМХСА при варьировании объема растворителя представлены на рис. 1а, б. Наблюдаемые изменения хода S–pH зависимостей сорбции можно объяснить с позиций взаимосвязи кислотно-основных свойств сорбируемых форм элементов [7] и состояния поверхности сорбента при заданных значениях pH. Как было показано нами ранее [11], значения pH_{опт} сорбции ЛГК на ДМХСА практически совпадают с pH начала образования нейтральных гидроксоформ исследуемых элементов в водном растворе и подтверждает их участие в сорбционном процессе. Следовательно, можно утверждать, что извлечение Al(III), Ga(III), In(III) из водных растворов поверхностью ДМХСА объясняется преимущественно молекулярной сорбцией их нейтральных форм согласно схеме:



где $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$.

Сравнение S–pH зависимостей для этанола (рис. 1а) и ацетона (рис 1б) показало, что pH_{опт} сорбции меняется при замене растворителя (в случае этанола – pH_{опт}(Al) = 7, pH_{опт}(In) = 5, pH_{опт}(Ga) = 4; для ацетона – pH_{опт}(Al) = 6, pH_{опт}(In) = 4, pH_{опт}(Ga) = 3), что несомненно связано с различиями их донорно-акцепторных свойств по отношению к сорбционно-активной форме рассматриваемых элементов в сравнении с водой. Так, добавки ацетона (рис 1б), сольватирующая способность молекул которого по отношению к нейтральным гидроксоформам Al, Ga, In с учетом их кислотно-основных свойств превосходит гидратирующую способность молекулы воды, приводит к смещению pH_{опт} сорбции в кислую область. Для этанола наблюдается обратная зависимость (рис. 1а): сольватация нейтральных форм исследуемых элементов молекулами этанола протекает менее активно по сравнению с их гидратацией, в результате чего pH_{опт} сорбции смещено в щелочную область. Таким образом, для растворителей-гидрофилизаторов, величина DN

которых меньше, чем у воды, $pH_{\text{опт}}$ сорбции исследуемых элементов смещается в кислую область и наоборот.

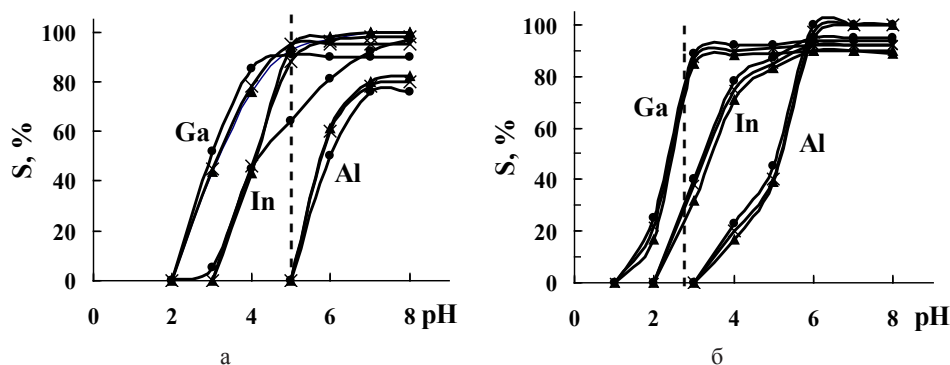


Рис. 1. Зависимость степени сорбционного извлечения Al(III), Ga(III), In(III) ДМХСА от pH среды при разных объемах: этанола (а); ацетона (б) ($\blacktriangle$ – 5% об.; $\times$ – 10% об.; $\bullet$ – 25% об.).

Как видно из рис. 1а,б, при варьировании объема импрегнированного органического растворителя форма S-pH зависимостей практически не меняется, следовательно характер сорбции микроколичеств Al, Ga, In остается неизменным. Однако, при этом незначительно меняется степень сорбции указанных элементов. Для исследования отмеченного эффекта, были построены зависимости распределения Al, Ga, In между твердой и жидкой фазами от объема добавляемых растворителей при импрегнировании поверхности ДМХСА в координатах $\lg(S/(1-S)) = f(V, \% \text{ об.})$ (рис. 2).

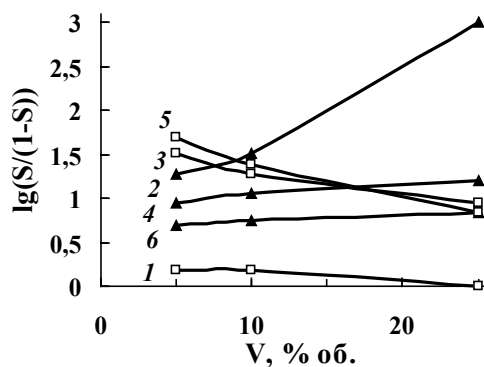


Рис. 2. Распределение Al (1, 2); Ga (3, 4); In (5, 6) между твердой и жидкой фазами в зависимости от объема этанола ($\square$) и ацетона ($\blacktriangle$).

Из рис. 2 видно, что для всех исследуемых ЛГК наблюдается определенная тенденция: увеличение содержания ацетона в системе несколько повышает степень сорбции (кривые 2, 4, 6), а увеличение этанола – уменьшает (кривые 1, 3, 5). Причем, в случае ацетона степень извлечения более основной гидроксоформы Al (кривая 2) заметно выше, чем в случае Ga и In (кривые 4, 6). Этанол проявляет

большее сродство к нейтральным гидроксоформам Ga и In (кривые 3, 5) по сравнению с Al (кривая 1). Таким образом, чем больше различия кислотно-основных свойств извлекаемых нейтральных ионно-молекулярных форм ЛГК и молекул органического слоя ПЖФ, тем активнее происходит массоперенос сорбата в слой ПЖФ органического растворителя. Учитывая дифференцирующие свойства растворителей по отношению к рассматриваемым элементам-аналогам замечено, что Al можно отделить от Ga и In в присутствии 5 % об. этанола (рН 5,00) (рис 2 – кривые 1, 3, 5; рис. 1а – пунктирная линия). Для разделения Ga и In лучше использовать ацетон при рН 2,70 (рис 2 – кривые 2, 4, 6; рис. 1б – пунктирная линия). Полученные данные могут быть использованы при разработке методик разделения элементов-аналогов при варьировании рН среды и природы растворителя.

Для обоснования механизма сорбции и подтверждения активного участия закрепленного слоя органического растворителя в межфазных явлениях в системе «ДМХСА – полярный органический растворитель – водный раствор ЛГК» нами построены изотермы сорбции исследуемых элементов (рис. 3). На одной из них (рис 3а, кривая 1) отмечены характерные участки для полученных комбинированных изотерм (I, II, III), типичные для всех исследуемых ЛГК. Анализ таких сложных изотерм сорбции подтверждает, что органический растворитель, как гидрофилизирующий агент, формирует тонкий слой ПЖФ, гидрофобно закрепленный по фрагментам диметилхлорсилана. Этот слой играет роль жидкой мембраны, так как селективно поглощает (экстрагирует) из водного раствора при pH_{opt} только нейтральные гидроксоформы указанных элементов (участок I, рис. 3), которые далее за счет сорбции переходят на остаточные силанольные группы кремнеземной матрицы (участок II и III). При замене этанола на ацетон меняется как емкость слоя ПЖФ (a') по исследуемым элементам, так и протяженность начального участка (I) изотерм ($0 - C_p$). В случае использования ацетона емкость ПЖФ несколько больше по сравнению с этанолом: в присутствии этанола a' для Al, Ga, In – (1,19; 0,42; 0,65) $\cdot 10^{-5}$ моль/г, а ацетона – (3,42; 0,60; 0,67) $\cdot 10^{-5}$ моль/г соответственно. Этот факт хорошо согласуется с данными S-pH зависимостей и сродством молекул растворителей к нейтральным формам ЛГК. По величинам емкости ПЖФ исследуемые элементы можно расположить в следующий ряд: $In < Ga < Al$, независимо от природы растворителя. В целом, емкость ПЖФ характеризуется небольшими значениями. Однако, известно, что жидкие мембраны не обладают большой емкостью и высокими коэффициентами распределения [12]. В нашем случае, слой ПЖФ служит переносчиком нейтральных форм ЛГК из водной среды на кремнеземную матрицу и отвечает, главным образом, за скорость и селективность массопереноса. Таким образом, настоящая модель массопереноса является наиболее привлекательной при разработке методик разделения и концентрирования ЛГК с близкими физико-химическими свойствами, так как не требует значительных объемов органических растворителей в сравнении с классической экстракцией.

В общем, механизм массопереноса в исследуемых гетерогенных системах можно представить как непрерывный экстракционно-сорбционный процесс, где на «принимательной» и «отдающей» границах раздела фаз тонкого слоя органического растворителя одновременно осуществляется акт экстракции и сорбции. В свою очередь, длина участка (I) на изотермах связана с эффективностью экстракции, которая сопровождается заменой гидратной оболочки нейтральных гидроксокомплексов элементов и частично координированной воды на молекулы органического

растворителя. На наш взгляд, чем активнее идет сольватация нейтральных форм ЛГК молекулами органических растворителей, которая характеризуется кинетическим параметром – лабильностью аквакомплексов элементов (ν) [13], т.е. скоростью обмена лигандов воды в аквакомплексах, тем быстрее происходит насыщение слоя органического растворителя и, соответственно, тем меньшей продолжительностью должен характеризоваться участок (I) изотерм. Это наглядно демонстрирует зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах исследуемых элементов (рис 4). Следует отметить, что при изменении природы растворителя наиболее заметны отличия величины C_p' для алюминия, так как его гидроксокомплексы наименее лабильны.

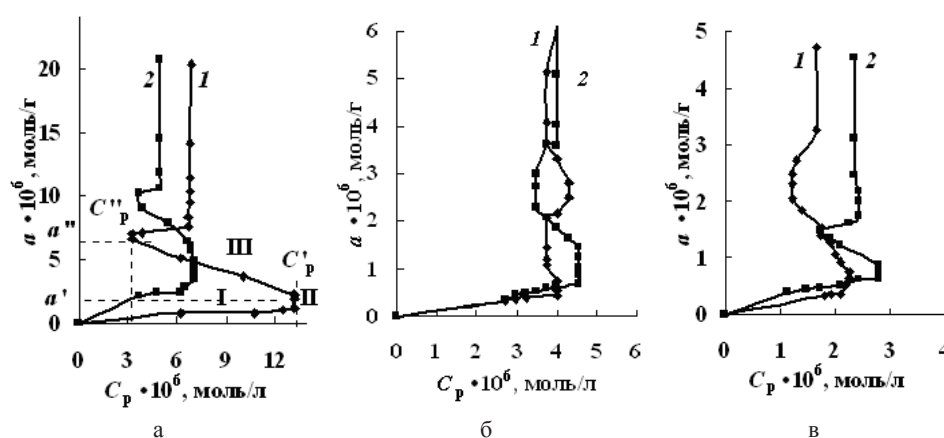


Рис. 3. Изотермы сорбции Al (а), Ga (б), In (в) ДМХСА в присутствии: этанола (1) при pH 6; ацетона (2) при pH 5; $V_{\text{растворителя}} = 5\%$ об.

Наблюдаемое отрицательное отклонение равновесных концентраций сорбата при увеличении исходной концентрации (рис 3, участок III), характеризуемое величиной $\Delta C_p = C_p' - C_p''$, свидетельствует о том, что перенос молекул сорбата из ПЖФ на силанольные группы кремнеземной матрицы кинетически более выгоден по сравнению с переносом из глубины водного раствора в тонкий слой ПЖФ растворителя. Причем, чем меньше сродство молекул сорбата к силанольным группам, согласно различию кислотно-основных свойств сорбата ($pK_{\text{гидр.}} \text{Al}^{3+} = 5,00$, $\text{Ga}^{3+} = 2,90$, $\text{In}^{3+} = 3,50$) и сорбента ($pK_1(\text{SiOH}) = 5,60$; $pK_2(\text{SiOH}) = 6,24$) $\Delta pK = |pK(\text{SiOH}) - pK_{\text{гидр.}}(\text{M}^{n+})|$, тем больше смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации (рис. 5), то есть глубина скачка равновесных концентраций коррелирует с кислотно-основными свойствами компонентов гетерогенной системы. В случае Al значения ΔC_p наибольшие и составляют для этанола и ацетона – $0,47$ и $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно. Исходя из основности нейтральных гидроксоформ алюминия и в соответствии с представлениями о сорбции как о кислотно-основном процессе, закрепление в этом случае по силанольным группам проходит менее активно по сравнению с галлием и индием. Причем, так как сродство нейтральных форм алюминия к этанолу меньше, чем к

ацетону, то и перенос его сорбционно-активных форм на границе раздела фаз органический растворитель – ДМХСА происходит более интенсивно в случае этанола, что соответствует меньшему значению ΔC_p .

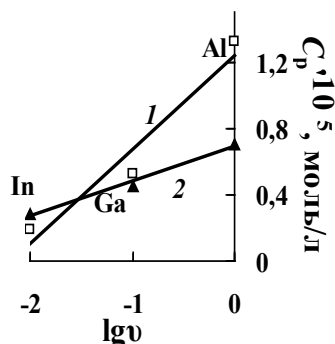


Рис. 4. Связь между величиной C_p и значением $\lg v$ для аквакомплексов Al^3 , Ga^3 , In^3 в присутствии: этанола (1) ($y = 1,24 + 0,57x$; $R^2 = 0,95$); ацетона (2) ($y = 0,69 + 0,21x$; $R^2 = 0,99$).

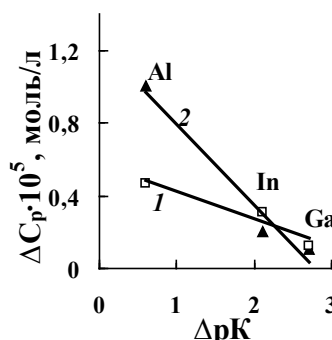


Рис. 5. Связь между величиной ΔC_p и значением ΔpK в присутствии: этанола (1) ($y = 0,58 - 0,15x$; $R^2 = 0,92$); ацетона (2) ($y = 1,24 - 0,44x$; $R^2 = 0,96$).

Таким образом, анализ изотерм сорбции ЛГК организованной системой «ДМХСА – полярный органический растворитель» показал, что влияние растворителя-гидрофилизатора связано, как с изменением емкости сорбента по отношению к Al, Ga, In, так и с процессами пересольватации молекул сорбата в приповерхностном слое органокремнезема. Избирательность ДМХСА по отношению к элементам-аналогам подгруппы алюминия определяется природой импрегнированного полярного растворителя и, прежде всего, его электроно-донорными свойствами, а также различиями кислотно-основных и кинетических параметров компонентов в исследуемых гетерогенных системах. Растворитель выполняет как функцию гидрофилизатора поверхности, так и транспортную функцию – переноса сорбата к сорбционноактивным центрам на кремнеземной поверхности. Все это свидетельствует не о селективности исходного органокремнезема ДМХСА, а о селективности в целом вновь организованной системы «диметилхлорсиланаэрозил – полярный органический растворитель» по отношению к ЛГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Спиваков Б.Я., Потешкина Е.В. Химизм твердофазной экстракции металлов. Комплексы бария с краун-эфирами. // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т.60. – № 9. – С.909-916. <http://dx.doi.org/10.1007/s10809-005-0185-8>
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
3. Das O., Roy U.S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications. // J. Indian Chem. Soc. – 1998. – V.75. – №8. – P. 467-469.
4. Ying P.T., Dorsey J.G. Characterization of retentivity of reversed phase liquid chromatography columns. // Talanta. – 1991. – Vol. 38, No 3. – P. 237-243. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80042-X](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(91)80042-X)

5. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Массоперенос в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель – раствор легкогидролизуемых катионов. // Укр. хим. журн. – 2011. – Т.77. – № 6. – С. 77-82.
6. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Влияние спиртов на сорбцию элементов подгруппы алюминия аэросилом, модифицированным диметилхлорсиланом. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45. – Вып.5. – С.108-111.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П. Гидролиз металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 193с.
8. Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Данг Дык. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов. // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57. – №10. – С.1073-1077.
9. Москва В.В. Растворители в органической химии. //Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С.44-50.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Химия, 1979. –162с.
11. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем. // Укр. хим. журн. – 2010. – Т.76. – № 9. – С.36-42.
12. Тарасов В.В., Пичугин А.А. Роль межфазных явлений в процессах ионного транспорта через жидкие мембраны. // Успехи химии. – 1988. – Т.57. – Вып.8. – С.990-1000. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1988v-057n06ABEH003372>
13. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.

Стаття надійшла до редакції 03.09.15

О. М. Чеботарёв, О. М. Рахлицкая

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, e-mail: alexch@ukr.net

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ВИЛУЧЕННЯ Al, Ga, In З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ

Вивчені сорбційні властивості органокремнеземного сорбенту –диметилхлорсиланаэросилу (ДМХСА), попередньо гідрофілізованого органічними полярними розчинниками (етанол, ацетон) по відношенню до водних розчинів елементів аналогів Al, Ga, In. Показано, що селективність організованої системи «ДМХСА – полярний органічний розчинник» при сорбції досліджуваних елементів визначається природою імпрегнованого розчинника, а також відмінностями кінетичних і кислотно-основних параметрів компонентів гетерогенної системи в процесі сорбції.

Ключові слова: полярні розчинники, сорбція, алюміній, галій, індій, диметилхлорсиланаэросил.

A. N. Chebotarev, E. M. Rahlitskaya

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

ORGANIC SOLVENTS EFFECT ON THE Al, Ga, In EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ORGANOSILICAS

The adsorption properties of organosilicas – dimethylchlorsilane aerosil (DMCSA), previously hydrophilized by organic molecules of the polar nature (ethanol, acetone) to wards to aqueous solutions of Al, Ga, In were studied. It is shown that allocation of sorbate in

the system is implemented in two stages: extracting neutral hydroxoforms of metal ions from the aqueous phase in the solvating layer of hydrophilizer and then to surface DMCSA. The selectivity of an organized system “DMCSA – polar organic solvent” in relation to the elements under study determined by the nature of the impregnated solvent, as well as differences in kinetic and acid-base parameters of the components of heterogeneous system in the process of sorption.

Keywords: polar organic solvent, sorption, aluminum, gallium, indium, dimethylchlorosilane-aerosile.

REFERENCES

1. Petrukhin O.M., Malofeeva G.I., Spivakov B.Ya., Poteshkina E.V. *Chemical Mechanism of the Solid-Phase Extraction of Metal Complexes: Barium Complexes with Crown Ethers* J. Analyt. Chem., 2005, vol 60, no 9, pp. 805-811. <http://dx.doi.org/10.1007/s10809-005-0185-8>
2. Tertyh V.A., Beljakova L.A. *Himicheskie reakcii s uchastiem poverhnosti kremnezema*. K.: Nauk. dumka, 1991, 264 p.
3. Das O., Roy U.S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications. J. Indian Chem. Soc., 1998, vol.75, no 8, pp. 467-469.
4. Ying P.T., Dorsey J.G. *Characterization of retentivity of reversed phase liquid chromatography columns*. Talanta, 1991, vol. 38, no 3, pp. 237-243. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80042-X](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(91)80042-X)
5. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Massoperenos v geterogennoj sisteme dimetilhlorsilanaajerosil – dipoljarnyj rastvoritel' – rastvor legkogidrolizuemykh kationov*. Ukr. Chem. J., 2011, vol. 77, no 6, pp. 77-82.
6. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Vlijanie spirtov na sorbciju jelementov podgruppy aljuminija ajerosilom, modificirovannym dimetilhlorsilanom*. // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.*, 2002, vol.45, no 5, pp. 108-111.
7. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Gidroliz metallov v razbavlennykh rastvorah*. M.: Atomizdat, 1979, 193 p.
8. Chebotarev A. N., Markova V. G., Nguen Dang Dyk. *Protoliticheskie svojstva kremnezemnykh sorbentov*. Ukr. Chem. J., 1991, vol. 57, no 10, pp. 1073-1077.
9. Moskva V.V. *Rastvoriteli v organicheskoy himii*. Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal., 1999, no 4, pp. 44-50.
10. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie jelementov*. M.: Himija, 1979, p. 162.
11. Chebotarev A.N., Rahlickaja E.M. *Adsorbcionnye svojstva dimetilhlorsilanaajerosila, modificirovannogo dipoljarnym rastvoritelem*. Ukr. Chem. J., 2010, vol. 76, no 9, pp. 36-42.
12. Tarasov V.V., Pichugin A.A. *The Role of Interphase Phenomena in the Processes of Ion Transport Through Liquid Membranes* Russ. Chem. Rev., 1988, vol. 57, no 6, pp. 559–565. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1988v-057n06ABEH003372>
13. Skopenko V.V., Savrans'kyj L.I. *Koordinacijna himija: Pidruchnyk*. K.: Lybid', 1997, p. 336.

Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, А. Н. Кирюшкина, А. В. Каребин

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины
ул. Преображенская, 3, г. Одесса, 65082, Украина,
e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАСЕЙНА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

На основании данных исследований, проведенных в разные сезоны 2005-2013 гг., оценена динамика межгодовых и сезонных изменений концентрации фтора в Куяльницком лимане и его основных водотоках, выполнен анализ пространственного распределения фтора по акватории лимана. В результате статистической проверки многолетних рядов наблюдений выявлено нарушение однородности их изменений в лимане и водотоках. Установлено, что такие изменения связаны с водным режимом и антропогенными факторами. Выявлены значимые корреляционные связи между концентрациями фторидов в воде и pH среды, водорастворимых фторидов и органического вещества в донных отложениях. Установлена тесная взаимосвязь между концентрацией F^- и отношениями F^-/Ca^{2+} , F^-/Mg^{2+} ($r = 0,94-0,96$). Рассчитаны коэффициенты подвижности фторидов, учитывающие способность фторидов накапливаться в донных отложениях. Полученные данные свидетельствуют об определяющей роли кислотности среды в сорбционной иммобилизации фтора в системе вода-донные отложения.

Ключевые слова: фтор, Куяльницкий лиман, водотоки, водный режим, многолетняя, межгодовая и сезонная динамика, статистический анализ, корреляция.

Фтор относится к числу наиболее распространенных элементов в природе, обладает высокой реакционной способностью, вследствие чего встречается исключительно в виде соединений [1-3]: в почве, в основном, в составе апатита, флюорита, алюмосиликатов, силикатов и других фторсодержащих минералов; в природных водах – в виде фтор – иона F^- и комплексных ионов. Предельно-допустимые концентрации соединений фтора (в пересчете на фтор) в воздухе атмосферы составляют 0,02 мг/м³ и 0,005 мг/дм³ (максимально разовые и среднесуточные, соответственно); в поверхностных водах водоемов хозяйственно-бытового назначения – 0,7, 1,2 и 1,5 мг/дм³ (в зависимости от климатических районов), рыбохозяйственного – 0,05 к фону, но не более 0,70 мг/дм³. Необходимо отметить, что фтор обладает высокой физиологической активностью. Недостаточность фтора в питьевой воде (менее 0,5 мг/дм³) вызывает у людей поражение зубов – кариес, избыточное поступление фтора в организм приводит к развитию флюороза (появление крапчатой эмали), возникновению остеопороза, развитию опухолей пищеварительной системы [4-5]. Последствия загрязнения фтором проявляются также в повреждении растений, снижении урожая [6]. Таким образом, при дефиците содержания фтора в компонентах природной среды его рассматривают как микроэлемент, при высоких содержаниях – как токсикант. Учитывая это, а также бальнеологическую и рекреационную значимость природных ресурсов Куяльницкого лимана (Кл), актуальными являются исследования содержания фтора в экосистеме Кл.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению распространения фтора в компонентах природной среды на территории Северо-Западного Причерноморья, в частности, в почвах и подземных водах [7-12], до сих пор не охвачен детальными исследованиями Кл, бальнеологические ресурсы (рапа, сульфидно-иловые отложения) которого широко используются в курортной практике.

Цель настоящей работы состояла в обобщении оригинальных результатов исследований содержания фтора в водах Кл и его основных водотоках за период 2005-2013 гг., проведении сравнительного анализа его многолетних изменений, миграции в системе «вода-донные отложения».

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходным материалом для анализа межгодовой и сезонной изменчивости концентраций фтора послужили результаты исследований, полученные в ходе комплексного мониторинга по сети станций наблюдений (рис. 1) в акватории Кл и территории водосбора – в местах сброса в лиман поверхностного стока из действующих водотоков – водотока на территории санатория «Куяльник», по которому идет сброс из системы прудов Пересыпи (или так называемых Лузановских прудов) и сточных вод с территории между Объездной дорогой и ж.д. станцией Одесса-Сортировочная, водотока Корсунцовской балки из системы Корсунцовских прудов, рек Большой Куяльник, Кубанка и ручья на правом берегу лимана на траверзе с. Августовка (ст. наблюдений 12').

Параллельно с отбором проб осуществлялись измерения уровня воды в лимане на гидрологическом посту (ст.8) и расход вод водотоков, впадающих в лиман. Измерения расходов воды проводили в створах, расположенных на устьевых участках водотоков.

Пробы вод и донных отложений отбирались регулярно в весенне-летне-осенние периоды практически ежемесячно, но не реже 1 раза в сезон; эпизодически в зимний период.

Учитывая мелководность лимана, пробы вод отбирались с одного горизонта, донных отложений – с поверхностного слоя (0-15 см) и доводились до воздушно сухой массы при комнатной температуре в лабораторных условиях.

Исследования уровня загрязнения поверхностных вод фторидами проводились в период 2005-2013 гг. Анализ образцов вод и донных отложений осуществлялся по стандартным методикам в аттестованной испытательной лаборатории «Мониторинг» ФХИЗОСИЧ (Свид-во об аттест. №№ РО-864/2004 от 29 марта 2004 г., РО-504/2007 от 13.04.2007, РО-409 / 2010 от 12.07.2010 г., РО-409а / 2012 от 17.05.2012 г.)

Всего на содержание фтора было проанализировано 370 образцов вод, 160 образцов донных отложений и 6 проб твердых атмосферных осадков (снега), 5 проб грунтовых вод.

Среднегодовые объемы стока фторид-ионов с водотоками рассчитывались по данным среднегодовых объемов поступлений вод из водотоков и среднегодовой концентрации F^- в них. Антропогенная составляющая определялась путем вычитания из суммарного ионного стока фторидов его природной составляющей, полученной умножением суммарного объема стока вод на концентрацию фторидов в незагрязненных водотоках (фоновую).

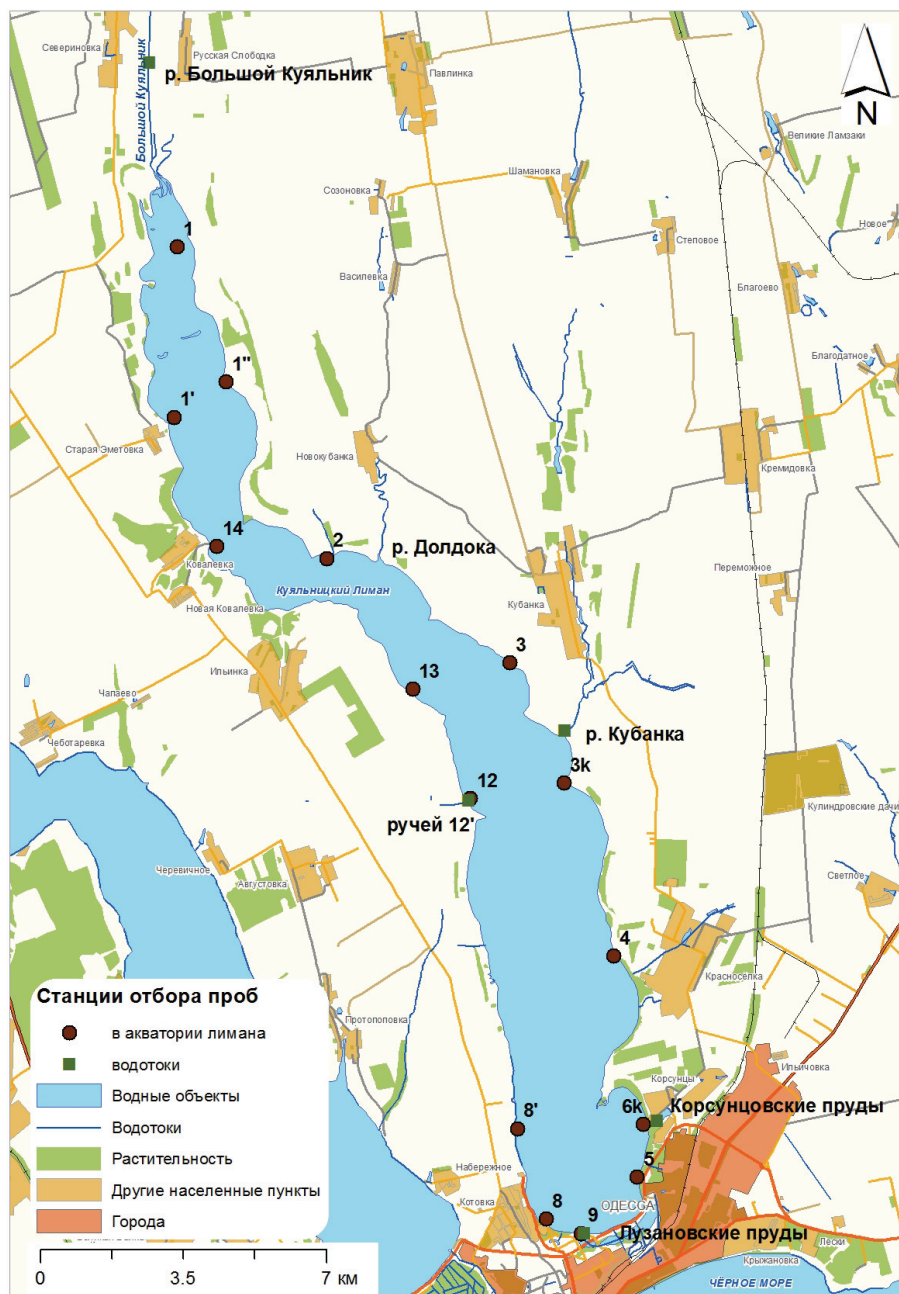


Рис. 1. Схема станций отбора проб воды и донных отложений в акватории КЛ и водотоках.

Для выявления возможных корреляционных связей между концентрациями фтора и других растворенных компонентов основного солевого состава в пробах поверхностных вод бассейна Кл (рапы Кл, пресных и солоноватых вод рек, ручьев, прудов) использовались данные архива электронного банка, сформированного в ФХИЗОСИЧ. Координаты станций определялись с помощью GPS-навигации. Исследования включали расчет среднегодовых, среднемноголетних (средних арифметических) значений и погрешностей их определения, визуальный и статистический анализ рядов срочных наблюдений. Статистические расчеты выполнялись с использованием встроенных функций компьютерной программы Excel. Факторный анализ проводился с учетом коэффициентов корреляции (r) и детерминации (r^2) по Пирсону, определяющих тесноту связи между результатом и фактором в соответствии со шкалой Чеддока (0,1-0,3 – слабая; 0,3-0,5 – умеренная; 0,5-0,7 – заметная; 0,7-0,9 – высокая; 0,9-0,99 – весьма высокая связь) и долю дисперсии результата, вызванную влиянием всех остальных не учтенных в регрессионной модели факторов, соответственно. Чем ближе коэффициент детерминации к единице, тем меньше роль других факторов и линейное уравнение регрессии описывает лучше исходные данные.

Моделирование пространственного распределения фторидов по акватории лимана осуществлялось с помощью современных геоинформационных систем на основе раstra фторидов, интерполированного методом средневзвешенных по значениям концентраций на станциях наблюдений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной особенностью современного состояния Кл, как отмечено нами ранее [13, 14], является его бессточность и нестабильный гидрологический режим. Это является последствием не только изменений климата, но и деградации основных водотоков Кл под воздействием негативных антропогенных факторов – перехват речного стока прудами, распашка прибрежной зоны, разработка карьеров, зарегулирование русел рек и уничтожение растительности. В настоящее время водный баланс лимана формируется за счет атмосферных осадков, склонового, руслового, подземного стоков и фильтрации воды через пересыпь, причем два последних компонента приходной части не достигают 1% от суммарного поступления [15]. Начиная с конца прошлого века основной объем руслового стока поступает в южную и центральную части лимана, составляя в среднем по данным за 2000-2014 гг. около 1,5 млн. м³/год. Река Большой Куяльник, которая ранее была основным звеном руслового стока в лиман, в последние годы совершенно деградировала и с 2007 г. ее поверхностный сток не достигает зеркала воды лимана даже в весеннее половодье [13]. Сток реки Кубанка наблюдается, как правило, только в период с ноября по май и составляет около 50 м³/сутки. Объем стока из ручья поступает в лиман практически круглогодично и составляет около 100 м³/сутки. Колебания расходов вод из водотоков в лиман носят сезонный характер (максимум – в зимне-весенний период, минимум – в летне-осенний). По критериям минерализации вода Кл относится к классу соленых вод, категории ультрагалинных, Лузановских прудов, ручья, рек Кубанка и Большой Куяльник – к классу солоноватых вод, категории β -мезогалинных; Корсунцовской балки – к классу пресных, категории олигогалинных вод. Кислотность водной среды лимана и стоков основных водотоков в исследуемый период изменялись от «слабо кислой до слабо щелочной»;

водных вытяжек донных отложений Кл – в основном, от «нейтральной до слабо щелочной» и за исключением единичных случаев были на уровне среднемноголетних за последнее десятилетие.

Предельные и средние концентрации фторидов в воде Кл и его основных водотоках за период 2005-2013 гг. представлены в табл. 1. Распределение концентраций фторидов (рис. 2) в поверхностных водах бассейна Кл неравномерное и в 2005-2013 гг. изменялось в интервале 0,04-2,3 мг/дм³. Максимальные концентрации фторидов наблюдались в Кл (до 2,3 мг/дм³) и антропогенных водотоках – из системы Лузановских прудов (до 1,45 мг/дм³) и ручья (до 1,15 мг/дм³). Менее загрязненными были стоки из реки Большой Куяльник и Корсунцовских прудов (рис.2; табл.1): наиболее высокие концентрации фторидов (0,18-0,21 мг/дм³) регистрировались в периоды весеннего половодья. О неравномерном загрязнении поверхностных вод в бассейне Кл и сложной комбинации антропогенных факторов свидетельствуют значения коэффициентов вариации (табл. 1, 2).

Таблица 1

**Среднемноголетние концентрации фторидов в поверхностных водах бассейна
Куяльницкого лимана и статистический анализ (по данным осреднения
за период 2005-2013 гг.)**

Объекты	Содержание F ⁻ , мг/ дм ³			Число проб	Медиана	Мода	Среднее квадратичное отклонение	Доверит. интервал	Кэф. вариации, %	Экссесс
	Минимум	Максимум	Средние							
Куяльниц- кий лиман	0,04	2,30	0,227	173	0,140	0,140	0,175	0,066	77,09	20,85
Река Боль- шой Куяль- ник (створ с. Севери- новка)	0,04	0,21	0,110	39	0,11	0,04	0,052	0,023	47,27	-0,88
Река Ку- банка	0,04	0,35	0,217	17	0,25	0,04	0,119	0,095	54,84	-1,15
Лузанов- ские пруды (лоток сброса вод в лиман)	0,05	1,45	0,277	47	0,210	0,08	0,183	0,127	66,06	8,75
Корсунцов- ские пруды (лоток сброса вод в лиман)	0,04	0,30	0,096	47	0,075	0,04	0,069	0,030	70,40	1,87
Ручей (ст.12')	0,04	1,15	0,183	47	0,130	0,04	0,137	0,138	73,26	11,92

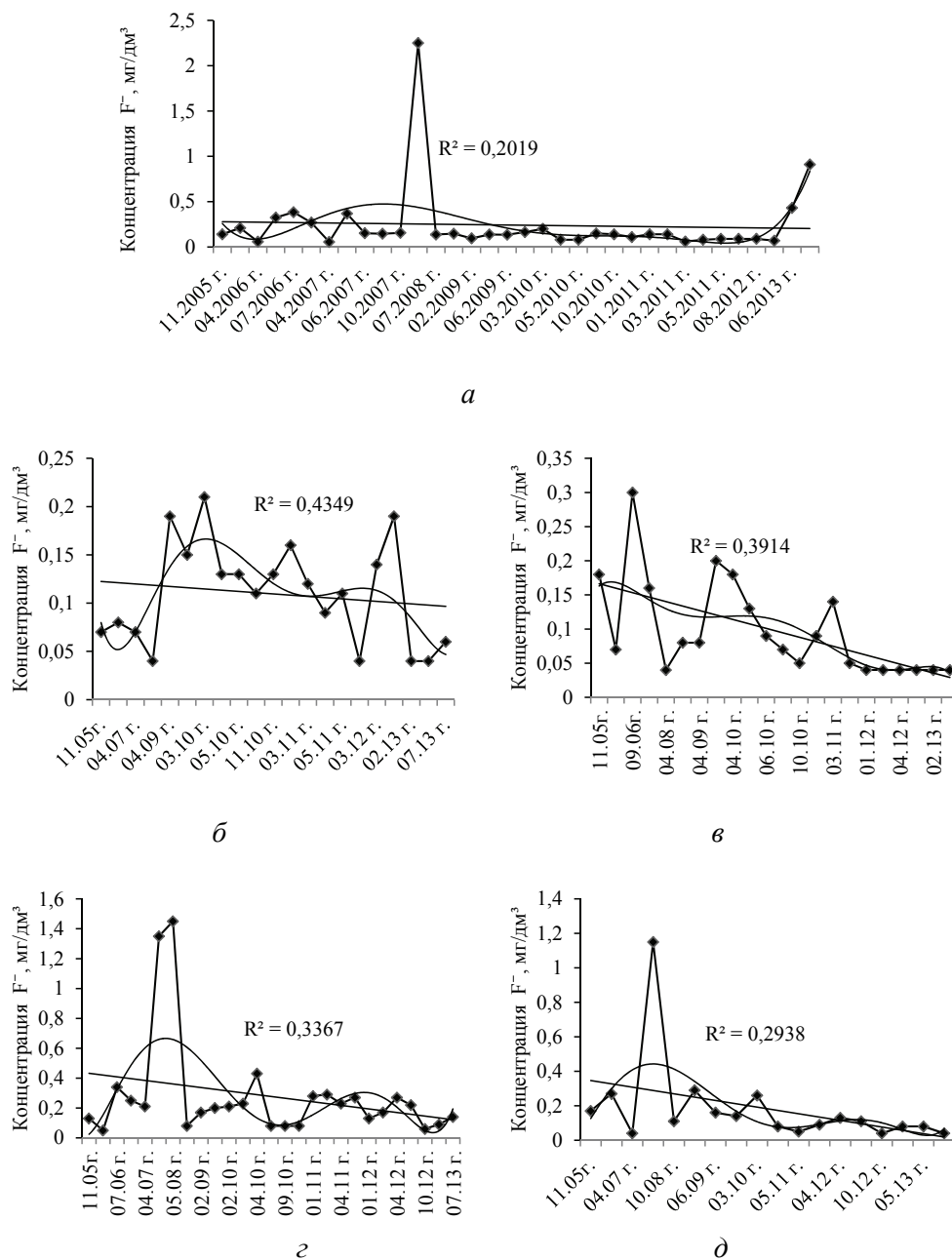


Рис. 2. Среднемесечная динамика изменения концентраций фторид-ионов в период 2005-2013 гг. в Кл (а) и водотоках из р. Большой Куяльник (б); Корсунцовских прудов (в); Лузановских прудов (г), ручья (д)

Таблица 2

Среднегодовые концентрации (мг/дм³) фторидов в воде Куяльницкого лимана в 2005-2013 гг. и статистические характеристики

Год исследования	Средние значения	Число проб	Медиана	Среднее квадратич. отклонение	Доверит. интервал	Коэффициент вариации, %	Экссесс
2005	0,130	18	0,13	0,036	0,033	27,69	1,35
2006	0,243	29	0,30	0,115	0,048	53,99	-1,29
2007	0,199	27	0,14	0,156	0,113	78,78	10,17
2008	0,668 *0,189	18 *14	0,15 *0,14	0,790 *0,086	0,542 *0,455	118,26 *45,50	0,02 *1,29
2009	0,139	24	0,15	0,024	0,013	17,27	-1,51
2010	0,123	17	0,13	0,037	0,033	30,08	-0,47
2011	0,104	21	0,12	0,036	0,025	34,62	-1,24
2013	0,410 *0,166	19 *16	0,11 *0,09	0,440 *0,132	0,521 *0,065	107,31 *79,51	4,97 -0,50

* Статистические характеристики после исключения аномальных проб, отмеченных при аварийном сбросе канализационных вод с пос. Котовского в мае 2008 г. и ливневых стоков с сельхозугодий в июне 2013 г.

Проведенный анализ межгодовых рядов наблюдений за содержанием фторид-ионов в воде Кл (табл.2) позволил выявить нарушение их внутригодовой однородности в исследуемый период.

Среднее квадратическое отклонение (σ) находится в границах 0,036-0,79, однако в 2008 г. и 2013 г. величина σ практически соизмерима со средним значением, что указывает на значительную асимметрию распределения концентраций. На разброс внутригодовых концентраций указывает и отрицательная величина эксцесса (табл.2). Как видно из табл. 2, в 25 % случаев эксцесс существенный ($|E| > 3$), то есть сформирован под влиянием неслучайных факторов. Нарушения средних концентраций, их дисперсий совпадают с зафиксированными в эти годы случаями аварийного стока канализационных вод с пос. Котовского (май 2008 г.) и антропогенного стока с территории водосбора по непостоянным водотокам, функционирующим в периоды ливневых дождей и таяния снега по балкам, оврагам, ложбинам, рывтинам.

Динамика годовых объемов стока действующих водотоков и ионного стока фторидов в Кл представлена на рис. 3. Установлена корреляция между объемами поверхностного руслового стока действующих водотоков и ионным стоком фторидов (коэффициент корреляции Пирсона $r=0,81$, что говорит о сильной положительной связи между исследуемыми переменными по шкале Чеддока; коэффициент детерминации $r^2 = 0,66$ свидетельствует о том, что независимая

переменная модели объясняет 66 % вариации зависимой переменной, т.е. заметна роль и других факторов, средняя ошибка аппроксимации – 20,7 %).

Как видно из представленных на рис. 3 данных, в последнее время в условиях пониженной водности наметилась тенденция к стабилизации режима фторид-ионов в водотоках Кл.

Годовой сток фторидов с водотоками в Кл в исследуемый период изменялся в пределах 0,17-1,66 тонн в год. Среднее многолетнее поступление 0,66 тонн в год. Интенсивный сток фторид-ионов зафиксирован в годы большей водности (2005-2006 гг.).

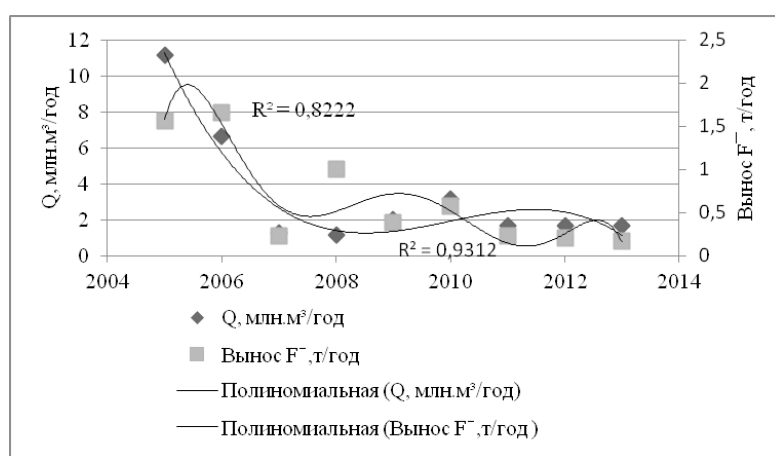


Рис. 3. Межгодовой тренд взаимосвязи объемов поверхностного руслового стока водотоков и стока фтора.

С сокращением объемов поверхностного руслового стока с 15-12 млн. м³ (2003-2006 гг.) до 1,5-2 млн. м³ (2007-2014 гг.) вынос фторид-ионов с водотоками снизился практически в 10 раз. Однако такое существенное сокращение стока фторидов с действующими водотоками не привело к аналогичному изменению концентраций фторидов в лимане (рис. 4).

Отсутствие значимых корреляционных связей между выносом фторидов с водотоками и его концентрацией в воде Кл ($r = 0,15$; $r^2 = 0,02$) свидетельствует о наличии других источников загрязнения. Данные пространственного распределения (рис. 5) фторидов по акватории Кл в 2005-2013 гг. указывают на то, что антропогенные фторидные гидрохимические аномалии приурочены к урбанизированным территориям. Максимальная локализация концентрации фторидов наблюдается в центральной части Кл и связана, главным образом, с поступлением поверхностных ливневых стоков с сельхозугодий и близлежащих населенных пунктов. Повышенные концентрации фторидов в южной и северной оконечностях лимана определяются, как русловым стоком из антропогенных водотоков, так и аэрозольным переносом выбросов дымовых газов [13].

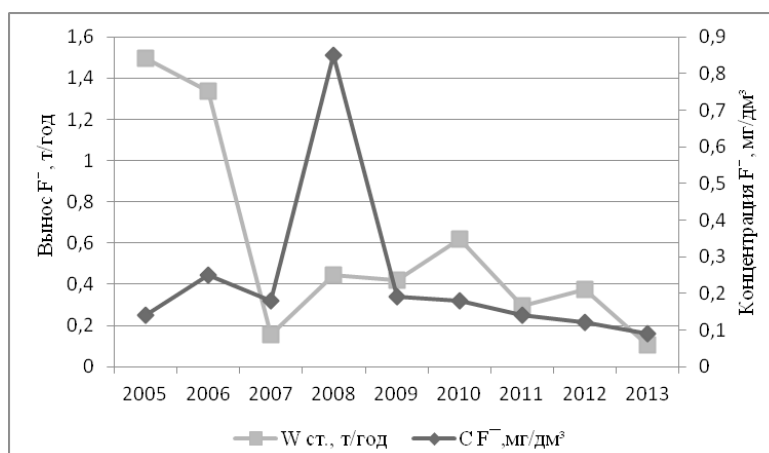


Рис. 4. Межгодовой тренд взаимосвязи объемов выноса фтора со стоками водотоков с концентрациями фторидов в Кл в период 2005-2013 гг.

Поскольку показатель стока химических веществ является критерием направленности процессов взаимодействия воды с корой выветривания и биосферой, то его существенные изменения за десятки лет могут свидетельствовать о влиянии антропогенных факторов. Обычно оценка антропогенной составляющей ионного стока производится методом гидрохимического фона путем сопоставления величин стока растворенных веществ за расчетный период и фона (до индустриализации) с учетом поправки на водность [16]. Ввиду отсутствия таких данных фонового содержания фторидов, нами антропогенная составляющая определялась путем вычитания из суммарного стока фторидов его природной составляющей, полученной умножением суммарного стока водотоков из рек Большой Куяльник, Кубанка, прудов Лузановских и Корсунцовских, ручья на фоновую концентрацию. В качестве фоновой принимается верхняя статистически обоснованная граница возможных средних, рассчитанная по данным результатов наблюдений в 2005-2013 гг. Доля антропогенных поступлений (рис.6) в общем стоке фторидов по данным натурных измерений в период с ноября 2005 г. по август 2013 г. колеблется от 35,7 до 95,3 %.

Предложенный способ определения антропогенного вклада стоков достаточно условный и не претендует на большую точность, однако дает возможность оценить роль техногенного стока в уровне загрязнения Кл фторидами. Из приведенных данных (рис.5,6) видно, что доминирующую роль в формировании стока фторидов играют антропогенные источники.

Следует отметить, что важную роль в миграции фторидов играют основные ионы солевого состава (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Увеличение концентрации Na^+ способствует миграции фторидов за счет образования водорастворимых соединений, а концентрирование Ca^{2+} и Mg^{2+} наоборот, подавляет миграцию вследствие образования слаборастворимого фторида кальция и органических комплексных соединений магния. Самым существенным является изменение соотношений F^-/Ca^{2+} , F^-/Mg^{2+} , определяющих распределение фтора в системе «вода-донные» ($r = 0,94-0,96$; $r^2 = 0,88-0,92$).

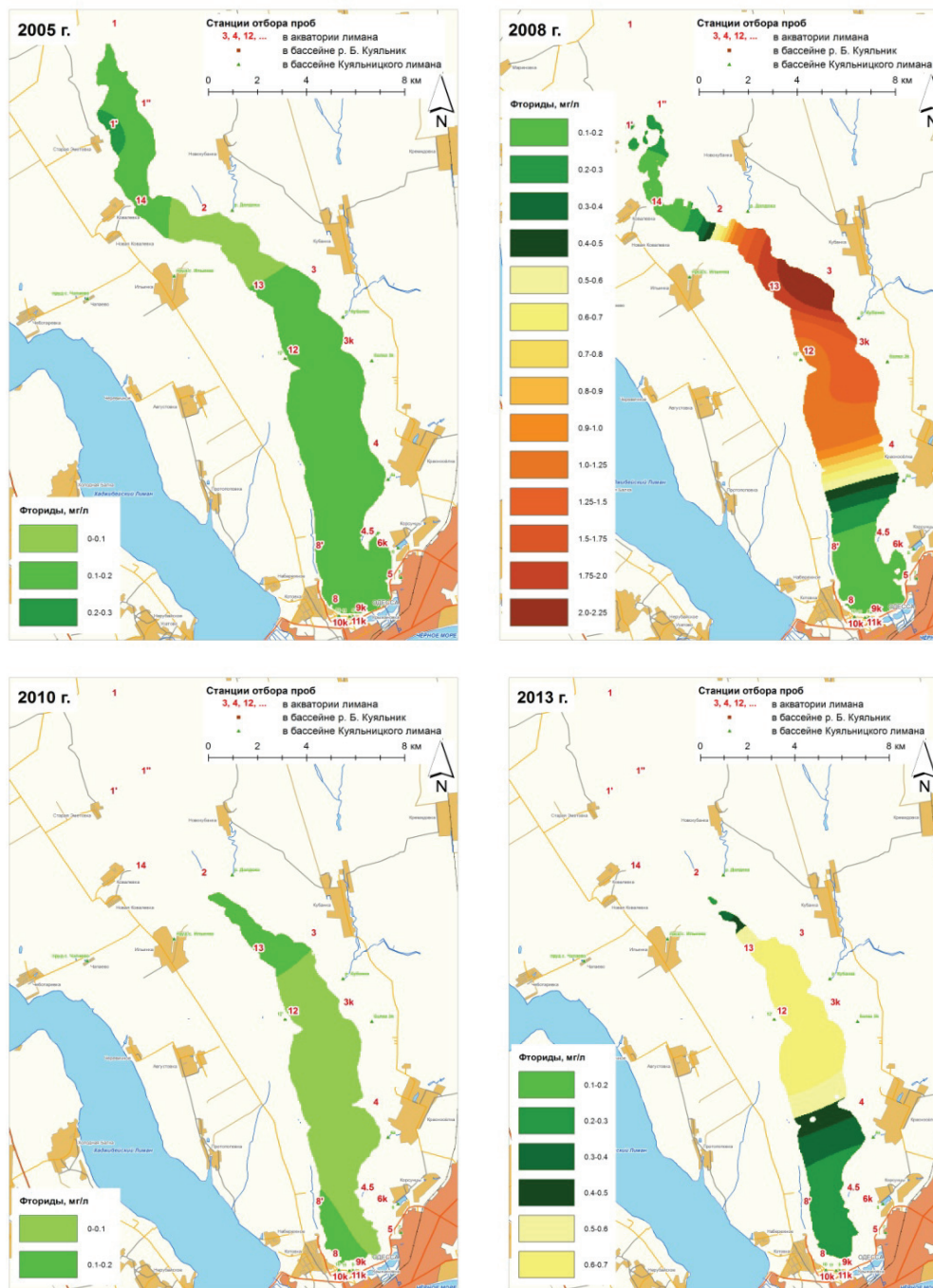


Рис. 5. Карты распределения фторид-ионов по акватории Кл в разные годы (построены по среднегодовым данным с учетом изменений морфометрических размеров лимана)

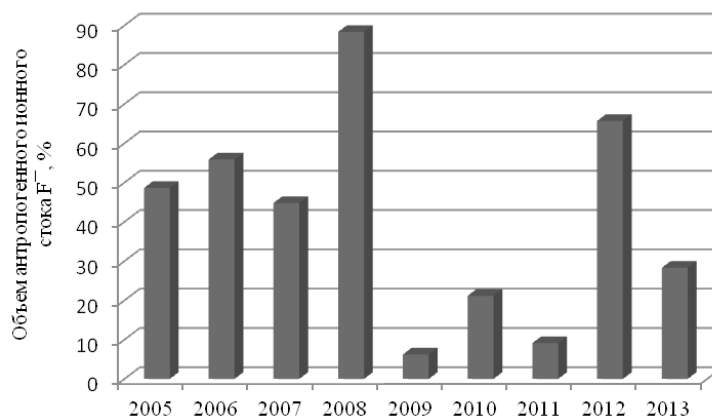


Рис. 6. Доля антропогенной составляющей в общем загрязнении ионного стока фторидов

Результаты анализа уровня содержания фторидов в системе «вода-донные отложения» показали, что наблюдается положительная корреляция ($r = 0,56$ - средняя теснота связи по шкале Чеддока) между концентрацией фторидов в воде и коэффициентом подвижности ($K_p = C_{F^- \text{ в воде}} / C_{F^- \text{ в донных отложениях}}$)

Причем, интенсивность миграции фторид-ионов определяется величиной рН: в слабокислой среде отмечается снижение концентрации фторидов в воде, а в слабощелочной – увеличение. На процесс выщелачивания фтора из донных отложений оказывает влияние и растворенное органическое вещество. Установлена заметная отрицательная связь ($r = -0,61$) между содержаниями водорастворимых фторидов и органического вещества в донных отложениях Кл. Коэффициент детерминации ($r^2 = 0,37$) свидетельствует о высоком вкладе комплекса других факторов, влияющих на особенности поведения фторидов в системе вода-донные отложения (температурного режима, кислотности среды, минерализации и химического состава воды, физико-механических свойств донных отложений и др. [13].

Анализ результатов исследований снежного покрова побережья Кл, проб грунтовых вод в верховье Кл и колодце (с. Новая Ковалевка) показал, что содержание фторид-ионов в атмосферных осадках колебалось в интервале 0,17-0,21 мг/дм³, в грунтовых водах – 0,13-0,19 мг/дм³ – и мало отличалось от средних значений для грунтовых вод в зоне умеренного климата (0,26 мг/дм³).

Средние значения содержания водорастворимых фторидов в донных отложениях Кл изменялись в пределах 0,39-4,37 мг/кг (в пересчете на сухое вещество) и были соизмеримы с содержанием водорастворимого фтора в грунтах территории межлимана Куяльницкого и Хаджибейского лиманов [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. – М.: Наука, 1962. – С. 555-571.
2. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. – К.: Наук. думка, 1979. – 200 с.

3. Крюченко Н. О., Кураева И. В., Радченко А. И., Билык В. Ж. Формы миграции микроэлементов в подземных фтороносных водах Украины // Пошукова та екологічна геохімія. – 2001. – № 1. – С. 50-54.
4. Крюченко Н. О. Гідрогеохімічні умови виникнення осередків ендемічного флюорозу на території України // Пошукова та екологічна геохімія. – 2003. – № 2/3. – С. 93–94.
5. Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение. – М.: Медгиз, 1957. – 251 с.
6. Танделов Ю. П. Фтор в системе почва-растение // Под ред. В. Г. Минеева. – 2-ое изд., перераб. и доп. – Красноярск, 2012. – 146 с.
7. Жовинский Э. Я., Кураева И. В., Крюченко Н. О., Шурпач Н. А., Колябина И. А. Основные формы миграции химических элементов в некоторых типах подземных вод Украины // Минерал. журн. – 2001. – Т. 23, № 2–3. – С. 68–70.
8. Жовинский Э. Я., Крюченко Н. О., Ильинский Ю. Ф., Титовец М. Ф. Фтор в подземных водах Молдовы и приграничной территории Украины // Минерал. журн. – 2003. – Т. 25, № 4. – С. 97-100.
9. Жовинский Е. Я., Крюченко Н. О., Дмитренко К. Е. Геохімічні критерії впливу зон тектонічних порушень на екологічну обстановку в Білорусі й Україні // Пошукова та екологічна геохімія. – 2009, № 1(9). – С. 32-41.
10. Крюченко Н. О. Наличие фтора в подземных водах Украины и заболевания, связанные с ним // Пошукова та екологічна геохімія. – 2001, № 1. – С. 9-13.
11. Тригуб В. Л., Ігнат Я. І. Фтор у природних та стічних водах Південного Заходу України // Вісник ОНУ. Геогр. та геол. науки. – 2011. – Т. 16, № 1. – С. 76–85.
12. Тригуб В. Л., Позняк С. П. Фтор у чорноземах південного заходу України: Монографія. – Львів: ВЦ ЛНУ, 2008. – 148 с.
13. Шихалеева Г. Н., Эннан А. А., Чурсина О. Д., Шихалеев И. И., Кирюшкина А. Н., Кузьмина И. С. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 67-78. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31160](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31160)
14. Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Адобовский В. В., Шихалеев И. И., Кирюшкина А. Н. Причины и последствия деградации экосистемы Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 17, № 3. – С. 62-71. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404)
15. Тимченко В. М. Эколого-гидрологические исследования водоемов северо-западного Причерноморья. – Киев: Наукова Думка, 1990, – 237 с.
16. Пелешенко В. И. Оценка взаимосвязи химического состава различных типов природных вод на примере равнинной части Украины. – Киев: Вища школа, 1975. – 168 с.

Стаття надійшла до редакції 28.07.15

Г. М. Шихалєєва, А. А. Еннан, Г. М. Кірюшкіна, О. В. Карєбін
Фізико-хімічний інститут захисту і людини МОН України та НАН України
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

БАГАТОРІЧНА ДИНАМІКА ВМІСТУ ФТОРУ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ БАСЕЙНУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

На основі результатів досліджень, проведених у різні сезони 2005-2013 рр., оцінена динаміка міжрічних і сезонних змін концентрації фтору в Куяльницькому лимані та його основних водотоках, проведено картування рівня забруднення акваторії лиману фторидами. Показано, що міжрічні коливання концентрацій фторидів в лимані, головним чином, визначаються його гідрологічним режимом, нерегульованою господарською діяльністю на водозбірній території, стоком з сільськогосподарських угідь. Наведено дані щодо вивчення закономірностей розподілу фторид-іонів у системі «вода – донні відклади». Розглянуто основні тенденції змін концентрацій фтору в лимані в залежності від мінералізації води, сольового складу, рН середовища, органічної речовини. Отримані дані свідчать про визначальну роль кислотності середовища в сорбційній іммобілізації фтору системі вода-донні відклади.

Ключові слова: фтор, Куяльницький лиман, водотоки, водний режим, багаторічна, міжрічна, сезонна динаміка, статистичний аналіз, кореляція.

G. N. Shykhalyeyeva, A. A. Ennan, A. N. Kiryushkina, A. V. Karebin

Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection

3 Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine

e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

LONG-TERM FLUORINE CONTENT DYNAMICS IN THE SURFACE WATERS OF THE KUYALNIK ESTUARY

This article summarizes the original results of a study of fluorine levels in the water of Kuyalnik estuary and its watercourses for the period 2005-2013. We estimated dynamics of annual and seasonal changes of the fluorine concentration in Kuyalnik estuary and main waterways of income. It is shown that the interannual fluctuations in the concentrations of fluoride in the estuary is mainly determined by its hydrological regime, of irregular economic activities on the territory of the catchment area, rainfall run-off from agricultural land. The distribution of fluoride in the water area of Kuyalnik estuary are presented on maps. We found a significant correlations between fluoride and pH in water and organic matter in sediments of the Kuyalnik estuary. A strong correlation was found between the concentration of fluoride and the F:Ca, F:Mg ratio in waters of the estuary. Obtained data indicate the determining role of acidity in adsorption immobilization of fluorine.

Keywords: Kuyalnik estuary, watercourses, fluorine, water regime, temporal variations, statistical analysis, correlation.

REFERENCES

1. Vinogradov A.P. *Srednee sodershanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornykh porod zemnoyi kory*. K.: Naukova dumka, 1962, pp. 555-571. (in Russian).
2. Shovinskiy E. Ya. *Geokhimiya flora v osadochnykh formatsiyakh yugo-sapada Vostochno-Evropeiskoi platfomy*. K.: Naukova dumka, 1979, 200 p. (in Russian).
3. Kryuchenko N.O., Kuraeva I.V., Radchenko A.I., Bilyk V.Zh. *Formy migratsiyi mikroelementov v podzemnykh fironosnykh vodakh Ukraine* [Forms of trace elements migration in underground waters of Ukraine feromony]. Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2001, no 1, pp. 50-54.
4. Kryuchenko N.O. *Hidroheokhimichni umovy vynyknennya oseredkiv endemichnogo fluorosu na teritoriyi Ukrayine*. [Hydrogeochemical conditions of the occurrence of endemic fluorosis in Ukraine] Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2003, no 2/3, pp. 93-94.
5. Gabovich R.D. *Ftor i ego gigienicheskoe snachenie* [Fluorine and its hygienic importance]. Moskva: Medgiz, 1957, 251 p. (in Russian).
6. Tandelov Yu.P. *Ftor v sisteme pochva-rastenie* [Fluorine in system soil-plant]. Pod red. akad. V.G. Mineeva. Izd. 2-e, pererab. Krasnoyarsk, 2012, 146 p. (in Russian).
7. Shovinskiy E. Ya., Kuraeva I.V., Kryuchenko N.O., Shurpach N.A., Kolyabina I.A. *Osnovnye formy migratsiyi khimicheskikh elementov v nekotorykh tipakh podzemnykh vod Ukraine*. [The main forms of migration of chemical elements in some types of underground waters of Ukraine]. Mineralogical Journal (in Ukraine), 2001, vol. 23, no 2-3, pp. 68-70.
8. Shovinskiy E. Ya., Kryuchenko N.O., Ilinskii Yu. F., Titovets M.F. *Ftor v podzemnykh vodakh Moldova i pri-granichnoy territorii Ukraine* [Fluoride in ground waters of Moldova and border regions of Ukraine]. Mineralogical Journal (in Ukraine). 2003, vol. 25, no 4, pp. 97-100.
9. Shovinskiy E. Ya., Kryuchenko N.O., Dmitrenko K.E. *Geokhimichni kryteriyi vplyvu son tektonichnykh porush-en na ekologichnu obstanovku v Bilorusi y Ukraine* [Geochemical criteria of impact zones of tectonic disturbances on ecological situation in Belarus and Ukraine]. Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2009, no1(9), pp. 32-41. (in Ukraine).
10. Kryuchenko N.O. *Nalichie flora v podzemnykh vodakh Ukraine i sabolevaniya, svyazannye s nim* [The presence of fluoride in water underground Ukraine and disease related to it]. Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2001, no 1, pp. 9-13. (in Russian).

11. Trigub V.I., Ignat Y. I. *Ftor u pryrodnykh ta stichnykh vodakh Pivdenного Sakhodu Ukraine*. [Fluorine in natural water and sewage of the southwest of Ukraine]. Visn. Odes.nac.univ. Geographical and geological sciences. 2011, vol. 16, no 1, pp. 76–85. (in Ukraine).
12. Trigub V.I., Poznyak S.P. *Ftor u chornosemakh pivdenного sakhodu Ukraine* [Fluorine in black soils of southwest Ukraine]. Vydavnykhyi tsentr Lviv. nac. univ., Lviv. 2008, 148 p. (in Ukraine).
13. Shykhalyeyeva G.N., Ennan A.A., Chursina O.D., Shykhalyeyev I.I., Kiryushkina A.N., Kuzmina I.S. *Mnogoletnyaya dinamika vodno-solevogo rezhima Kuyalnikhogo limana*. [Long-term studies of water-salt regime dynamics in Kuyalnik estuary]. Visn. Odes.nac.univ., Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 67-78. (in Russian). [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4\(44\).31892](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4(44).31892).
14. Ennan A.A., Shykhalyeyeva G.N., Adobovsky V.V., Shikhaliev I. I., Kiryushkina A.N. *Prizhyny i posledstviya degradatsiy ekosistemy Kuyalnikhogo limana. (Northwest black sea region, Ukraine)*. [Effects of Kuyalnik estuary degradation (Northwest black Sea region, Ukraine)]. Visn. Odes.nac.univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 60-69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404).
15. Timchenko V.M. *Ekologo-gidrologicheskie issledovaniya vodoyomov severo-sapadного Prichernomorya*. [Ecological and hydrological studies of water bodies of the northwestern black sea]. K.: Naukova dumka, 1990, 237 p. (in Russian).
16. Peleshenko V. I. *Otsenka vsaimosvyazi khimicheskogo sostava raslichnykh tipov prirodnykh vod na primere ravninnoy chaste Ukraine*. [Evaluation of the relationship between chemical composition of different types of natural waters by the example of the plain part of Ukraine]. K.: Vishcha school, 1975, 168 p. (in Russian).

УДК 547.831.8

Л. Г. Кладько, С. В. Водзінський, Ю. В. Ішков

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів (ПНДЛ-5),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна.

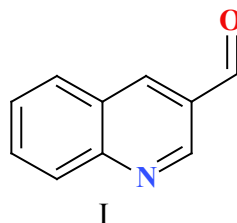
E-mail: jvi@eurocom.od.ua

СИНТЕЗ ЗАМІЩЕНИХ ХІНОЛІН-3-КАРБАЛЬДЕГІДІВ

Дегалогенування низки заміщених 2-хлорхінолін-3-карбальдегідів було здійснено шляхом заміни хлору на йод за реакцією Фінкільштейну, захисту альдегідної функції через утворення ацеталей, видаленням йоду при обробці останніх дитіонітом натрію та наступним зняттям ацетального захисту.

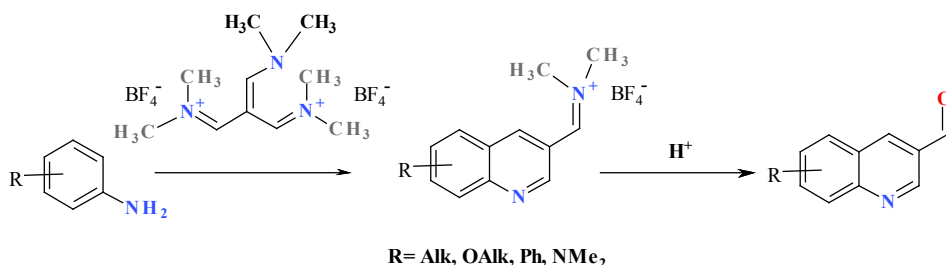
Ключові слова: хінолін, альдегід, дегалогенування, ацеталь, дитіоніт

Альдегіди хінолінової низки завжди привертали увагу як високоактивні проміжні сполуки для отримання речовин, які мають різноманітні фармакофорні властивості [1]. Незаміщені ізомерні хінолін-2- та хінолін-4-карбальдегіди виробляються у промислових масштабах, хінолін-6- та хінолін-8-карбальдегіди з високими виходами утворюються при окисненні відповідних метилхінолінів діоксидом селену [2]. Цей метод підходить також для отримання хінолін-7- та хінолін-5-карбальдегідів, але розділення 7- та 5-метилхінолінів, які одночасно утворюються при введенні у реакцію Скраупа 3-метиланіліну і дотепер є складною задачею [3].



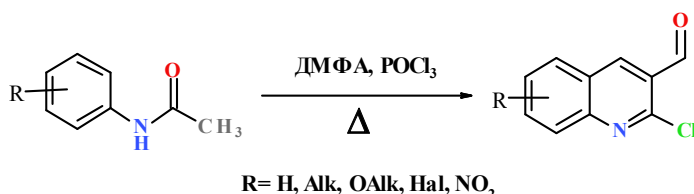
Незважаючи на чисельні спроби розробити надійний препаративний метод отримання хінолін-3-карбальдегіду (I), він й досі залишається доволі важкодоступним та коштовним. Так, альдегід (I) отримували термічним розкладом тозилгідрозиду хінолін-3-карбонової кислоти за Мак-Фадієном та Стівенсоном [4], окисненням 3-метилхіноліну діоксидом селену [5], відновленням 3-ціанохіноліну двухлористим оловом [6], але з малими та часто невідтворюваними виходами. Найкращий метод отримання хінолін-3-карбальдегіду запропонував Цималковський – це відновлення 3-ціанохіноліну воднем на нікелі Ренею у метанольному розчині у присутності семікарбазиду, причому семікарбазид альдегіду (I) утворюється з майже кількісним виходом [7].

У 2001 році з'явилось повідомлення про новий метод отримання хінолін-3-карбальдегідів з високими виходами у м'яких умовах шляхом взаємодії заміщених анілінів з біс-тетрафторборатною сіллю «вінамідинію» [8].



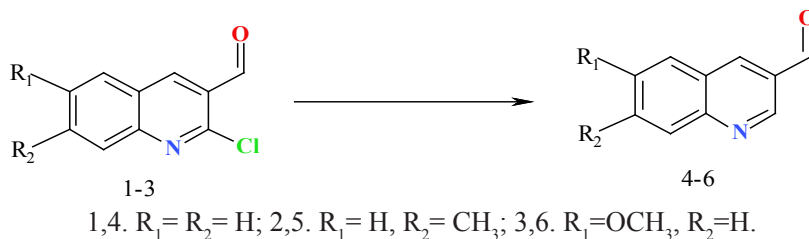
Неможливість отримання незаміщеного хінолін-3-карбальдегіду (I) та складність синтезу «вінамідинієвої» солі є значними недоліками цього методу.

Проте найбільш відомим та цікавим методом отримання заміщених хінолін-3-карбальдегідів залишається реакція подвійного формілювання та циклізації заміщених ацетанілідів комплексом Вільсмайера у середовищі хлороксиду фосфору, яка була відкрита наприкінці 70-х років минулого сторіччя Отто Мет-Коном [9].



Цей метод дозволяє відносно просто та з високими виходами отримувати 2-хлорхінолін-3-карбальдегіди з різноманітними замісниками у бензольному кільці. Такі альдегіди, як згодом показав сам автор, можуть бути гарними вихідними сполуками для отримання цілої низки похідних хінолін-3-карбальдегіду [10]. Але й досі немає надійного методу дегалогенування цих сполук.

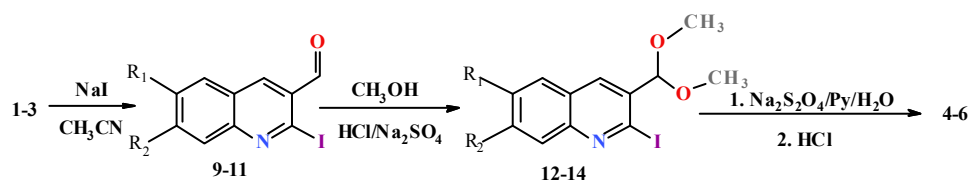
Отже метою даної роботи була розробка зручного та надійного методу дегалогенування заміщених 2-хлорхінолін-3-карбальдегідів.



У якості вихідних сполук ми вибрали 2-хлорхінолін-3-карбальдегід (1), 2-хлор-7-метилхінолін-3-карбальдегід (2) та 2-хлор-6-метоксихінолін-3-карбальдегід (3). Для дегалогенування альдегіду (3) ми вирішили відтворити методику, яку використав для цієї сполуки Мет-Кон – спочатку її альдегідна функція була захищена перетворенням на циклічний ацеталь, 2-хлор-3-(1,3-діоксолан)-2-іл-7-метилхінолін (7), який при взаємодії з цинком в лужному етанолі протягом 5 діб при кімнатній температурі давав лише сліди бажаного 7-метилхінолін-3-карбальдегіду (5) проти 35% власне у автора [10]. При температурі кипіння цієї суміші протягом 7 год

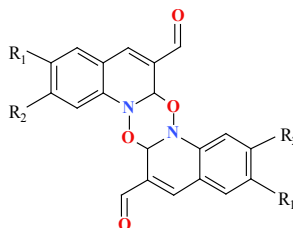
альдегід (5) ми виділяли з виходом до 12.5%. В тих же умовах відповідний диметилацеталь – 2-хлор-3-диметоксиметил-7-метилхінолін (8) вже через 4.5 год давав вже 26.5% альдегіду (5). Якщо реакція проводилась в лужному метанолі обидва хлорацеталі (7,8) давали лише сліди альдегіду (6). Цікаво, що хлоральдегід (3) та його ацеталі (7,8) зовсім не реагували з дитіонітом натрію, який зазвичай використовується для дегалогенування α -хлоркетонів [11].

Сподіваючись на кращі результати дегалогенування у випадку 2-йодзаміщених хінолін-3-карбальдегідів ми провели заміну хлору на йод у сполуках (1-3) за реакцією Фінкельштейну, яка була описана Мет-Коном для альдегідів (1,2) [10]. Реакцію проводили при кип'ятінні розчину хлоральдегідів (1-3) в ацетонітрилі з надлишком йодиду натрію в присутності каталітичної кількості соляної кислоти. З йодальдегідів (9-11) звичайним чином були отримані відповідні диметилацеталі (12-14).



1, 4, 9, 12. $R_1 = R_2 = \text{H}$; 2, 5, 10, 13. $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$; 3, 6, 11, 14. $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$.

Обробка йодальдегідів (9-11) та йодацеталей (12-14) цинком у лужному середовищі призводила до повного витрачання вихідних сполук, але у продуктах реакції ми не знайшли бажаних альдегідів (4-6). Спроба дегалогенування сполук (12-14) дитіонітом натрію у киплячій суміші води та метанолу у присутності піридину також була безрезультатною. Але при проведенні реакції у суміші піридин-вода, 1:1 через 2.5 год альдегіди (3-6) були виділені з невеликими виходами, відповідно, 14%, 9% та 16%. Цікаво, що головним продуктом у реакціях дегалогенування сполук (12-14) дитіонітом натрію була малорозчинна речовина. Її мас-спектр містив молекулярні іони з m/z , відповідно, 344, 372 та 404, що на нашу думку може бути наслідком утворення структури з центральним діоксидіазіновим циклом на кшталт 2,3,9,10-заміщених баН,13аН-7,14-діокса-7а,14а-діазадибензо[а,һ]антрацен-6,13-дикарбальдегідів.



Таким чином, проведене дослідження показало можливість утворення 6,7-заміщених хінолін-3-карбальдегідів при дегалогенуванні відповідних 2-йодо-3-диметоксиметильних похідних, правда з невеликими виходами. Оптимізація цього методу отримання замінених хінолін-3-карбальдегідів буде метою наших наступних досліджень.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Спектри ПМР вимірювали на спектрометрі DPX-300 фірми «Brucker» з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт – ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FАВ записані на приборі VC 7070 EQ. Десорбцію іонів здійснювали пучком атомів ксенону з енергією 8 kV з матриці, яка є розчином сполуки, яка досліджується, у 3-нітробензиловому спирті. ТПХ здійснювали на платівках Silufol UV-254. 2-хлорхінолін-3-карбальдегід (1), 2-хлор-7-метилхінолін-3-карбальдегід (2), 2-хлор-6-метоксихінолін-3-карбальдегід (3) отримували за методикою, описаною в роботі [10].

2-Йодохінолін-3-карбальдегід (9). Суміш 19.2 г (0.1 моль) 2-хлорхінолін-3-карбальдегіду (1), 40 г (0.267 моль) безводного йодиду натрію, 250 мл ацетонітрилу та 3.6 мл (0.043 моль) концентрованої соляної кислоти кип'ятили зі зворотним холодильником 5 год. Потім зворотний холодильник замінювали на спадний, протягом 4 год відганяли 150 мл ацетонітрилу, до залишку додавали 250 мл води, охолоджували до кімнатної температури та нейтралізували Na_2CO_3 до pH 10-11. Осад відфільтровували, ретельно промивали водою та сушили на повітрі при 80 °C. Кристалізували з етанолу. Вихід 23.5 г (83%). $T_{\text{пл}}$ 150-152 °C, літ. [10], 150-152 °C. Мас-спектр, m/z: 283 (M^+).

2-Йодо-7-метилхінолін-3-карбальдегід (10). Отримували аналогічно сполуці (9) з 20.6 г (0.1 моль) 2-хлор-7-метилхінолін-3-карбальдегіду (2), 40 г (0.267 моль) безводного йодиду натрію, 250 мл ацетонітрилу та 3.6 мл (0.043 моль) концентрованої соляної кислоти. Вихід 26.1 г (91%). $T_{\text{пл}}$ 180-181 °C, літ. [10], 180-181 °C. Мас-спектр, m/z: 297 (M^+).

2-Йодо-6-метоксихінолін-3-карбальдегід (11). Отримували аналогічно сполуці (9) з 22.2 г (0.1 моль) 2-хлор-6-метоксихінолін-3-карбальдегіду (3), 40 г (0.267 моль) безводного йодиду натрію, 250 мл ацетонітрилу та 3.6 мл (0.043 моль) концентрованої соляної кислоти. Вихід 26.2 г (86.4%). $T_{\text{пл}}$ 140-142 °C. Мас-спектр, m/z: 313 (M^+), ПМР спектр (δ , м. д.):, 10.48 с (1H, CHO), 8.55 с (1H, хінолін-4), 7.87 д (1H, хінолін-7), 7.45 дд (1H, хінолін-8), 7.15 д (1H, хінолін-5); 3.94 с (3H, CH_3).

2-Йодо-3-диметоксиметилхінолін (12). До розчину 11.9 г (0.042 моль) 2-йодохінолін-3-карбальдегіду (9) у 120 мл абсолютного метанолу додавали 6 мл 24% розчину HCl в абсолютному метанолі та 18 г безводного сульфату натрію. Суміш перемішували при кімнатній температурі 13 год, потім нейтралізували прокаленим карбонатом натрію до лужної реакції, розчин фільтрували, осад на фільтрі промивали метанолом (~ 60 мл) який потім додавали до фільтрату. Фільтрат упарювали на водяній бані до об'єму 50 мл, охолоджували до кімнатної температури та додавали 120 мл крижаної води. Осад, який випадав, відфільтровували, промивали водою та сушили на повітрі до постійної маси. Кристалізували з гексану. Вихід 11.2 г (80.3%). $T_{\text{пл}}$ 64-66 °C. Мас-спектр, m/z: 329 (M^+).

3-Диметоксиметил-2-йодо-7-метилхінолін (13). Отримували аналогічно з 12.5 г (0.042 моль) 2-йодо-7-метилхінолін-3-карбальдегіду (10), 120 мл абсолютного метанолу та 6 мл 24% розчину HCl в абсолютному метанолі. Вихід 11.8 г (84%). $T_{\text{пл}}$ 66-68 °C. Мас-спектр, m/z: 343 (M^+).

3-Диметоксиметил-2-йодо-6-метоксихінолін (14). Отримували аналогічно з 13.2 г (0.042 моль) 2-йодо-6-метоксихінолін-3-карбальдегіду (11), 120 мл абсолютного метанолу та 6 мл 24% розчину HCl в абсолютному метанолі. Вихід 11.6 г (79%). $T_{\text{пл}}$ 65-66 °C. Мас-спектр, m/z: 359 (M^+).

Загальна методика дегалогенування сполук (12-14). Суміш 0.024 моль диметилацеталю (12-14), 24 мл піридину, 22 мл води та 8 г (0.039 моль) 85% дітїоніту натрію кип'ятили зі зворотним холодильником 2.5 год. Реакційну суміш охолоджували, розбавляли 200 мл води, осад, що випадав, відфільтровували, промивали водою, сушили на повітрі та екстрагували теплим (40 °C) бенzenом (3 x 25 мл). Об'єднані екстракти упарювали досуха, додавали 30 мл 10% соляної кислоти, перемішували 30 хв при кімнатній температурі, фільтрували, фільтрат нейтралізували до лужної реакції карбонатом натрію та екстрагували бенzenом (3 x 30 мл). Об'єднані екстракти упарювали досуха, екстрагували киплячим гексаном (3 x 10 мл). Екстракт фільтрували, охолоджували до 5 °C, кристали, що випадали, відфільтровували та сушили на повітрі.

Хінолін-3-карбальдегід (4), вихід 0.53 г (14%), $T_{пл}$ 69 °C, літ. 69-70 °C [7], мас-спектр, m/z : 157 (M^+).

7-Метилхінолін-3-карбальдегід (5), вихід 0.37 г (9%), $T_{пл}$ 115-116 °C, літ. 119-120 [10], мас-спектр, m/z : 171 (M^+).

6-Метоксихінолін-3-карбальдегід (6), вихід 0.72 г (16%), $T_{пл}$ 102-103 °C, літ. 102 °C [7], мас-спектр, m/z : 187 (M^+).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Гетероциклические соединения* // Под ред. Р. Эльдерфилда. – М: ИЛ, 1955. – Т.4. – С.126-132.
2. Родионов В.М., Беркенгейм М.А. Синтез Вз-хинолиналидегидов // Журн. Органич. Химии. – 1944 – Т.14, № 5. – С.330-336.
3. Ішков Ю.В., Галкін Б.М., Кириченко Г.М., Водзінський С.В. Спосіб отримання чистих ізомерних 5- та 7-метил-8-нітрохінолінів // Патент на корисну модель № 84756, МПК C07D 215/18, зареєстровано 25.10.2013 р.
4. Cook A.H., Heilbron J.M., Steger L. New therapeutics agents of the quinoline series. Part IV. Lutidylquinolines // J. Chem. Soc. – 1943. – P. 413-417. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9430000413>
5. Brown B.R., Hammick D.L., Thewlis B.H. ω -Halogenomethyl-pyridines, -quinolines, and -isoquinolines // J. Chem. Soc. – 1951. – P. 1145-1149. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9510001145>
6. Furst A., Harper H.A., Seiwald R.J., Morris M.D., Nevé R.A. The preparation and microbiological evaluation of the inhibitory effects of some acrylic acid derivatives // Arch. Biochem. Biophysics. – 1950. – Vol. 31, № 2. – P.190-196. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-9861\(51\)90205-6](http://dx.doi.org/10.1016/0003-9861(51)90205-6)
7. Zymalkowski F., Tinapp P. Zur Chemie des Chinolin-carbaldehyds-(3) // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1966. – Bd. 699. – S. 98-106. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.19666990110>
8. Tom N.J., Ruel E.M. An efficient synthesis of substituted quinolines // Synthesis. – 2001. – №9. – P. 1351-1355. <http://dx.doi.org/10.1055/s-2001-15221>
9. Meth-Cohn O., Narine B. A versatile new synthesis of quinolines, thienopyridines and related fused pyridines // Tetrahedron Lett. – 1978. – Vol. 19, № 23. – P. 2045-2048. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94745-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94745-8)
10. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B., Hayes R., Keyzad A., Rhouati S., Robinson A. A versatile new synthesis of quinolines and related fused pyridines. Part 9. Synthetic application of the 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. – 1981. – P. 2509-2517. <http://dx.doi.org/10.1039/P19810002509>
11. Chung S.-K., Hu Q.-Y. Reaction of α -haloketones with $Na_2S_2O_4$. A convenient dehalogenation procedure // Synth. Commun. – 1982. – Vol., 12? № 4. – P. 261-266. <http://dx.doi.org/10.1080/00397918209409232>

Стаття надійшла до редакції 13.09.15

Л. Г. Кладько, С. В. Водзинский, Ю. В. Ишков

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препара-
тов (ПНИЛ-5), ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: jvi@eurocom.od.ua

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ ХИНОЛИН-3-КАРБАЛЬДЕГИДОВ

Дегалогенирование ряда замещенных 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов было осуществлено путем замены хлора на йод по реакции Финкельштейна, защиты альдегидной функции посредством образования ацеталей, удалением йода при обработке дитионитом натрия и последующим снятием ацетальной защиты.

Ключевые слова: хинолин, альдегид, дегалогенирование, ацеталь, дитионит

L. G. Kladko, S. V. Vodzinskii, Yu. V. Ishkov,

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

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED QUINOLINE-3-CARBALDEHYDE

Summary: Dehalogenation of a series substituted 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes was investigated. It was found that zinc dust in alkali ethanol practically do not react with 2-chloro-3-(1,3-dioxolan)-2-yl-7-methylquinolines for a 5 day at ambient temperature. Increase temperature to boiling point of reaction mixture lead to increase yield 7-methylquinoline-3-carbaldehyde to 12.5%. This reaction with 2-chloro-3-dimethoxymethyl-7-methylquinoline give 26.5 above aldehyde. Replacement of ethanol to methanol give only traces of desired aldehyde. Neither 2-chloro-7-methylquinoline-3-carbaldehyde, nor his acetals do not react with sodium dithionite. Furthermore for activation of halogen we replaced chloraldehydes to iodoaldehydes by Finkelstein reaction, then protect aldehyde function by formation of dimethylacetals and treatment his by sodium dithionite in mixture pyridine-water. Desired aldehydes was obtained with poor to moderate yields. Increasing yields of this reaction is goal our further investigations.

Key words: quinoline, aldehyde, dehalogenation, acetal, dithionite

REFERENCES

1. Elderfield R., ed. *Geterocyclicskie soedinenija* [Heterocyclic compounds], Moscow, Inostrannaja literatura, 1955, vol. 4., pp.126-132.
2. Rodionov V.M., Berkengejm M.A. *Sintez Bz-hinolinaldehydov*. Zhurnal organicheskoi himii. – Russian journal of organic chemistry, 1944, t. 14, no. 5, pp. 330-336. (in Russian)
3. Ishkov Ju.V., Galkin B.M., Kirichenko G.M., Vodzins'kij S.V. *Sposib otrimannja chistih izomernih 5- ta 7-metil-8-nitrohinoliniv* [The way to obtain pure isomeric 5- and 7-methyl-8-nitroquinolines]. Patent UA, no. 84756, 2013.
4. Cook A.H., Heilbron J.M., Steger L. *New therapeutics agents of the quinoline series. Part IV. Lutidylquinolines*. J. Chem. Soc., 1943, pp. 413-417. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9430000413>
5. Brown B.R., Hammick D.L.I., Thewlis B.H. *ω-Halogenomethyl-pyridines, -quinolines, and -isoquinolines*. J. Chem. Soc., 1951, pp. 1145-1149. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9510001145>

6. Furst A., Harper H.A., Seiwald R.J., Morris M.D., Nevé R.A. *The preparation and microbiological evaluation of the inhibitory effects of some acrylic acid derivatives*. Arch. Biochem. Biophysics, 1950, vol. 31, no 2, pp.190-196. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-9861\(51\)90205-6](http://dx.doi.org/10.1016/0003-9861(51)90205-6)
7. Zymalkowski F., Tinapp P. *Zur Chemie des Chinolin-carbaldehyds-(3)* Justus Liebigs Ann. Chem., 1966, vol. 699, pp. 98-106. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.19666990110>
8. Tom N.J., Ruel E.M. *An efficient synthesis of substituted quinolines*. Synthesis, 2001, no 9, pp. 1351–1355. <http://dx.doi.org/10.1055/s-2001-15221>
9. Meth-Cohn O., Narine B. *A versatile new synthesis of quinolines, thienopyridines and related fused pyridines*. Tetrahedron Lett., 1978, vol. 19, no 23, pp. 2045-2048. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94745-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94745-8)
10. Meth-Cohn O., Narine B., Tarnowski B., Hayes R., Keyzad A., Rhouati S., Robinson A. *A versatile new synthesis of quinolines and related fused pyridines. Part 9. Synthetic application of the 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes*. J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1981, pp. 2509-2517. <http://dx.doi.org/10.1039/P19810002509>
11. Chung S.-K., Hu Q.-Y. *Reaction of α -haloketones with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. A convenient dehalogenation procedure*. Synth. Commun., 1982, – vol.12, no 4, pp. 261-266. <http://dx.doi.org/10.1080/00397918209409232>

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 (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК – зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури,

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

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

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

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

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

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

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

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

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



Рис. Підпис рисунку.

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

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

5. ЛІТЕРАТУРА

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

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

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

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

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

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

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 20 Випуск 4(56)

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

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.12.2015 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 9,5. Тираж 100 прим. Зам. № 1362.

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