

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

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского
национального университета

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Том 14. Випуск 3–4

Хімія

(Випуск 3, стор. 3–64
Випуск 4, стор. 65–139)

2009

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

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

Мова видання: українська, російська, англійська

(Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
масової інформації: серія KB №11461 від 7.07.2006 р.)

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

Рекомендовано до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. *Протокол № 8 від 28 квітня 2009 р.*

ЗМІСТ

В. О. Гельмбольдт	
Взаємозв'язок будови і деяких властивостей гексафторосилікатів піридинію	5
С. С. Смола, В. К. Витульская, Н. В. Русакова, Ю. В. Коровин	21
Гетероядерні амінополікарбоксилати лантанідів (III) та вісмуту (III). 11	
А. І. Грень, О. В. Мазепа, І. М. Ракіпов	
Фрагментація RGD-пептидоміметиків, які містять фрагмент піперазіну, в умовах мас-спектрометрії БПА	22
О. В. Севастьянов	
Властивості тирозинази грибів <i>Agaricus bisporus</i> і її застосування для елімінування хлорзаміщених фенолів	28
В. В. Кутаров, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко	
Деякі адсорбційні аспекти гідратації катіонітів	36
К. О. Семенішина, В. І. Павловський, С. А. Андронаті, Ю. О. Симонов, І. Г. Филиппова, Г. І. Сивко, І. А. Кравченко, Г. В. Мальцев, О. В. Мазепа, М. Гданець	
Синтез, структура, протисудомні властивості 3-ацилокси-7-бром-5-(2'-хлор)феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-онів	44
Г. М. Хитрич, О. Ю. Лебедєва, І. Й. Сейфулліна, Ю. М. Пушкарьов	
Вплив бромідних комплексів кобальту(II) та цинку(II) з N-заміщеними тіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідами на термоокиснювальну структуруізацію олігобутадієна.....	57

СОДЕРЖАНИЕ

В. О. Гельмбольт. Взаимосвязь строения и некоторых свойств гексафторосиликатов пиридиния	5
С. С. Смола, В. К. Витульская, Н. В. Русакова, Ю. В. Коровин	11
Гетероядерные аминополикарбоксилаты лантанидов (III) и висмута (III)	11
А. И. Грень, А. В. Мазепа, И. М. Ракипов Фрагментация RGD-пептидомиметиков, содержащих фрагмент пиперазина, в условиях масс-спектрометрии ББА	22
О. В. Севастьянов Свойства тирозиназы грибов <i>Agaricus bisporus</i> и ее использование для элиминирования хлорзамещенных фенолов	28
В. В. Кутаров, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко Некоторые адсорбционные аспекты гидратации катионитов	36
Е. А. Семенишина, В. И. Павловский, С. А. Андронати, Ю. А. Симонов, И. Г. Филиппова, А. И. Сивко, И. А. Кравченко, Г. В. Мальцев, А. В. Мазепа, М. Гданец Синтез, структура, противосудорожные свойства 3-ацилокси-7-бром- 5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов	44
Г. Н. Хитрич, Е. Ю. Лебедева, И. И. Сейфуллина, Ю. Н. Пушкарёв Влияние бромидных комплексов кобальта(II) и цинка(II) с п-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами на термоокислительное структурирование олигобутадиена	57

УДК 541.49 : 546.284'161-32 : 547.826.1

В. О. Гельмбольдт

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, г. Одесса,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина
e-mail: eksvar@ukr.net

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ ПИРИДИНИЯ

Показано, что характеристики растворимости и относительной термической устойчивости гексафторосиликатов пиридиния могут быть интерпретированы с учетом доминирующего вклада эффектов межмолекулярных водородных связей в стабилизацию указанных соединений.

Ключевые слова: гексафторосиликаты пиридиния, Н-связи, стабилизация, растворимость, термическая устойчивость

Как известно [1, 2], специфика координационной химии анионов заключается в том, что структуры комплексов анионов с синтетическими рецепторами типа протонированных форм аминов формируются на основе межмолекулярных Н-связей, в отличие от «классических» комплексов переходных металлов, образованных координационными ковалентными связями. Высокая Н-акцепторная способность фторид-аниона [3], которая в значительной степени сохраняется и для ковалентно связанного фтора в составе комплексных фтороанионов типа SiF_6^{2-} [4], делает «ониевые» гексафторосиликаты удобными моделями для выяснения особенностей влияния межмолекулярных Н-связей на структурные характеристики и свойства комплексов [5]. При этом следует иметь в виду, что влияние эффектов Н-связей на физико-химические характеристики «ониевых» гексафторосиликатов зачастую оказывается весьма существенным, так что учет Н-взаимодействий принципиально необходим для корректного анализа свойств указанных соединений. Настоящее сообщение посвящено обсуждению корреляций между характеристиками межмолекулярных Н-связей в структурах гексафторосиликатов пиридиния и некоторыми свойствами этих соединений.

Для сравнительной оценки влияния эффектов межмолекулярных Н-связей на физико-химические характеристики «ониевых» гексафторосиликатов в сообщении [6] предложено использовать параметр h :

$$h = n/d(\text{D}\cdots\text{A})_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где n — число коротких межмолекулярных контактов ($\text{D}\cdots\text{A} \leq 3,2 \text{ \AA}$, сильные и средние Н-связи по классификации [7]), $d(\text{D}\cdots\text{A})_{\text{ср}}$ — среднее расстояние донор-акцептор в структуре комплекса.

В табл. 1 приведены значения растворимости (C) гексафторосиликатов пиридиния, величины параметра h , а также характеристики гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) по Дэвису [8] соответствующих пи-

ридиниевых катионов. Напомним, что представления [8], используемые для оценки ГЛБ поверхностно-активных веществ, могут также в первом приближении служить характеристикой ГЛБ в ряду комплексов аналогичного состава и строения (в нашем случае пиридиниевых катионов). Согласно [8], каждой функциональной группе соединения приписано групповое число (ГЧ), при суммировании которых получают ГЛБ молекулы:

$$\text{ГЛБ} = \Sigma \text{гидрофильных ГЧ} + \Sigma \text{гидрофобных ГЧ} + 7. \quad (2)$$

При этом гидрофильные группы характеризуются положительными значениями ГЧ, а гидрофобные — отрицательными значениями, так что увеличение величины ГЛБ соединения должно, в принципе, сопровождаться ростом его растворимости, и наоборот. Как следует из данных табл. 1, ожидаемая [8] взаимосвязь между величинами ГЛБ катионов и растворимостью гексафторосиликатов отсутствует: функционализация катиона путем введения одной или двух гидрофильных карбоксильных групп не сопровождается эффектом увеличения растворимости соответствующих солей, а напротив, наблюдается обратная тенденция.

Таблица 1

Растворимость гексафторосиликатов пиридиния в воде, значения параметра h и групповые числа катионов

Соединение	C, мол. %, 25 °C **	h , Å ⁻¹	ГЛБ ***	Литература
[C ₅ H ₅ NH] ₂ SiF ₆	19,60	—	28,05	
[2-CH ₃ C ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	11,60	0,71	28,05	[9]
[2-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	5,33	0,76	33,2	[10]
[3-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	3,33	1,09	33,2	[11]
[4-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	0,80	1,08	33,2	[12]
[2,5-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	0,07	—	38,25	
[2,6-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	0,02	—	38,25	
[2-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	5,60	1,38		[6]
[3-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	1,86	—		
[4-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ ·H ₂ O	3,88	—		
[2,6-(H ₂ N) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆ *	0,06	2,35		[6]
[4-H ₃ NHN(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ *	0,87	1,80		[13]

* Структурно охарактеризованные соединения.

** Данные [6, 12].

*** Для расчета ГЛБ катионов использовали следующие значения ГЧ: гидрофильные группы —COOH (2,1), —NR₃⁺ (9,4); гидрофобные группы =CH—, —CH₃ (–0,475) [8].

В модели [8] не предусмотрено значение ГЧ для аминогруппы, однако из общих соображений ее также следует отнести к гидрофильному заместителю (положительное значение соответствующего инкремента, увеличение ГЛБ катиона и ожидаемое увеличение растворимости соли аминопроизводного). Тем не менее, как и в случае солей карбоксипиридиния, соли аминопиридиния отличаются более низкой растворимостью по сравнению с соединениями $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2\text{SiF}_6$ и $[2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}]_2\text{SiF}_6$.

Таким образом, введение в катион пиридиния Н-донорных заместителей типа групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ приводит к заметному уменьшению растворимости соответствующих гексафторосиликатов (в $\sim 2\text{--}10$ раз); наличие в катионе двух указанных заместителей понижает растворимость соответствующих солей в $\sim 10^3$ раз, что не находит объяснения в рамках модели ГЛБ [8]. Согласно точке зрения, изложенной в [5, 6, 12], указанный эффект является следствием увеличения числа коротких межионных контактов (Н-связей) в структурах солей, обеспечивающих их стабилизацию. Графическая взаимосвязь между величинами растворимости и параметра h (рис. 1) показывает, что рост значений h , отражающий увеличение интенсивности межионных Н-взаимодействий, приводит к экспоненциальному уменьшению растворимости C гексафторосиликатов.

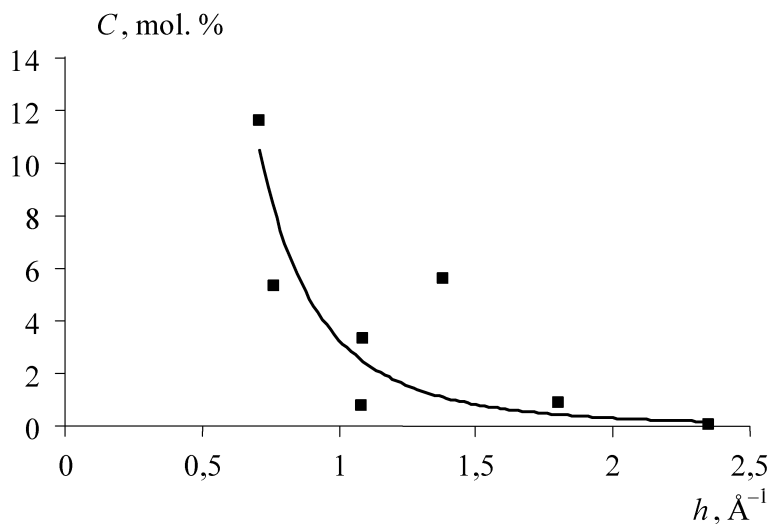


Рис. 1. Взаимосвязь величин растворимости C гексафторосиликатов и параметра h

В табл. 2 представлены температуры начала термоллиза гексафторосиликатов пиридиния, характеризующих относительную термическую устойчивость солей, значения параметра h и pK_a соответствующих пиридинов. Отметим, что приведенные данные демонстрируют отсутствие ожидаемой из общих соображений симбатной корреляции между величинами показателя

основности pK_a пиридинов и t_0 соответствующих гексафторосиликатов. Такого рода зависимости обнаружены, в частности, в рядах гексафторосиликатов *пара*— и *орто*-замещенных производных анилина [17, 18]. В то же время данные табл. 2 и рис. 2 демонстрируют отчетливую связь величин t_0 и h : рост значений h , отражающих увеличение эффекта межionных Н-взаимодействий, сопровождается линейным возрастанием температур начала разложения гексафторосиликатов.

Таблица 2

Температуры начала термолитиза гексафторосиликатов пиридиния, значения параметра h и показатели основности соответствующих пиридинов

Соединение	t_0 , °C	h , Å ⁻¹	pK_a L [14, 15]	Литература
[2-CH ₃ C ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	140*	0,71	5,96	[9]
[2,6-(CH ₃) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	130	0,72	6,47	[9]
[2-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	145	0,76	1,04	[10]
[3-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	175	1,09	2,05	[11]
[4-HO(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	185	1,08	1,75	[12]
[2,5-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	180	—	—	
[2,6-(HOOC) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	215	—	—	
[4-H ₃ NHN(O)CC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	185	1,80	1,82	[13]
[2-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆	170*	1,38	6,86	[6]
[4-H ₂ NC ₅ H ₄ NH] ₂ SiF ₆ ·H ₂ O	100**	—	9,17	
[2,6-(H ₂ N) ₂ C ₅ H ₃ NH] ₂ SiF ₆	230	2,35	6,48	[6]

* Данные [16].

** t_0 для безводной формы.

Можно констатировать, что эффекты межionных Н-связей вносят определяющий вклад в характер изменения растворимости и относительной термической устойчивости гексафторосиликатов пиридиния. Функционализация пиридиниевого катиона путем введения Н-донорных заместителей позволяет направленно изменять (уменьшать) растворимость соответствующих гексафторосиликатов, а также увеличивать относительную термическую устойчивость солей. При этом величины растворимости могут служить простым тестом для качественной оценки степени межionного Н-связывания в гексафторосиликатах пиридиния.

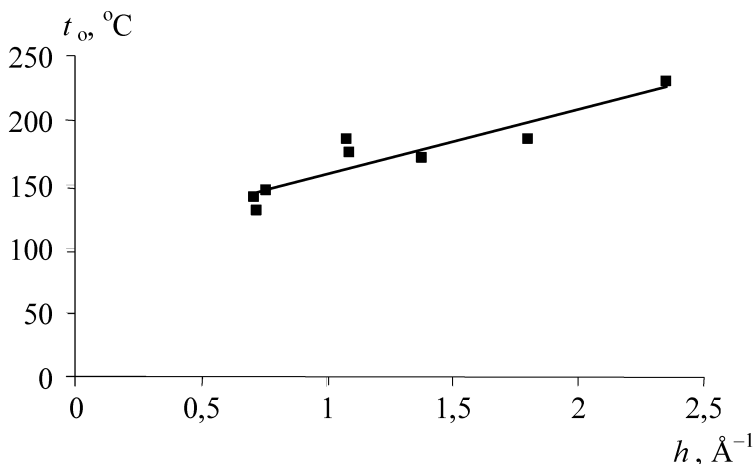


Рис. 2. Зависимость значений температуры начала термолитиза t_0 солей от параметра h

Экспериментальная часть

Температуры начала термолитиза t_0 определяли с использованием дериватографа OD-102 системы Paulik-Paulik-Erdey в атмосфере воздуха (платиновые тигли, эталон Al_2O_3 , скорость нагревания образца 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/10 от максимальной, навеска образца — 150÷200 мг).

Список литературы

1. Bowman-James K. Alfred Werner revisited: the coordination chemistry of anions // Acc. Chem. Res. — 2005 — V. 38. — P. 671–678.
2. Supramolecular Chemistry of Anions / Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-Espana E., eds. — New York: Wiley-VCH, 1997.
3. Emsley J. Very strong hydrogen bonds // Chem. Soc. Rev. — 1980 — V. 9 — № 1. — P. 91–124.
4. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002 — V. 41. — № 1. — P. 48–76.
5. Гельмбольдт В. О. Эффекты водородных связей в химии «ониевых» фторосиликатов // Ж. неорган. химии. — 2009. — Т. 54. — № 6. — С. 981–986.
6. Gelmboldt V. O., Ganin E. V., Fonari M. S. et al. Hexafluorosilicates of bis(aminopyridinium). The relationship between H-bonding system and solubility of salts // J. Fluor. Chem. — 2009. — V. 130. — № 4. — P. 428–433.
7. Jeffrey G. A. An introduction to hydrogen bonding. — Oxford: Oxford University Press, 1997.
8. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. — Л.: Наука, 1990. — 264 с.
9. Pevec A., Demšar A. The variations in hydrogen bonding in hexafluorosilicate salts of protonated methyl substituted pyridines and tetramethylethylenediamine // J. Fluor. Chem. — 2008. — V. 129. — № 8. — P. 707–712.
10. Gelmboldt V. O., Ganin E. V., Domasevitch K. V. / Hydrogen-bonded frameworks of bis(2-carboxypyridinium) hexafluorosilicate and bis(2-carboxyquinolinium) hexafluorosilicate dihydrate // Acta Crystallogr. — 2007. — V. C63. — P. o530–o534.

11. Гельмбольдт В. О., Миначева Л. Х., Ганин Э. В., Сергиенко В. С. Кристаллическая структура гексафторосиликата бис(3-карбоксипиридиния) // *Ж. неорган. химии.* — 2008. — Т. 53. — № 6. — С. 947–950.
12. Gelmboldt V. O., Koroeva L. V., Ganin E. V. et al. Hexafluorosilicates of bis(carboxypyridinium) and bis(2-carboxyquinolinium) // *J. Fluor. Chem.* — 2008. — V. 129. — № 7. — P. 632–636.
13. Гельмбольдт В. О., Давыдов В. Н., Короева Л. В., Ганин Э. В. Соединения кремнефтороводородной кислоты с гидразидами карбоновых кислот. Строение гексафторосиликата дипротонированного гидразида изоникотиновой кислоты // *Ж. неорган. химии.* — 2002. — Т. 47. — № 7. — С. 1094–1101.
14. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
15. Borowiak-Resterna A., Szimanowski J., Voelkel A. Structure and nitrogen basicity of pyridine metal extractants // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* — 1996. — V. 208. — № 1. — P. 75–86.
16. Петросян В. П., Эннан А. А. Гексафторосиликаты пиридина и его производных // *Ж. неорган. химии.* — 1979. — Т. 24. — № 6. — С. 1562–1565.
17. Эннан А. А., Борисенко Т. С., Березина Л. П., Никитин В. И. Синтез и исследование некоторых свойств кремнефторидов анилина и его пара-производных // *Ж. неорган. химии.* — 1975. — Т. 20. — № 6. — С. 1546–1551.
18. Гексафторосиликаты 2-замещенных производных анилина / В. О. Гельмбольдт, Э.В. Ганин, Л. В. Короева и др. // *Ж. неорган. химии.* — 2006. — Т. 51. — № 2. — С. 237–244.

В. О. Гельмбольдт

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти та науки України і НАН України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК БУДОВИ І ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕКСАФТОРОСИЛКАТІВ ПІРИДИНІЮ

Резюме

Показано, що характеристики розчинності і відносної термічної стійкості гексафторосилкатів піридинію можуть бути інтерпретовані з урахуванням домінуючого вкладу ефектів Н-зв'язків у стабілізацію вказаних сполук.

Ключові слова: гексафторосилкати піридинію, Н-зв'язки, стабілізація, розчинність, термічна стійкість

V. O. Gelmboldt

Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of Ministry of Education and Science of Ukraine and National Academy of Sciences of Ukraine,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

INTERCONNECTION BETWEEN STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF PYRIDINIUM HEXAFLUOROSILICATES

Summary

It was shown, that characteristics of solubility and thermal stability of pyridinium hexafluorosilicates may be interpreted with the account of the dominate deposit effects of interionic H-bonds in the stabilization of indicated compounds.

Key words: pyridinium hexafluorosilicates, H-bonds, stabilization, solubility, thermal stability

УДК 535.372:541.49:546.65:546.87

С. С. Смола, В. К. Витульская, Н. В. Русакова, Ю. В. КоровинФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
отдел химии лантанидов,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина**ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ АМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ (III)
И ВИСМУТА (III)**

Проведено сравнение двух методик синтеза гетероядерных комплексов Bi(III) на основе аминокполикарбоновых кислот различного строения с неодимом и тербием. Идентификация полученных комплексов осуществлена методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Проведен теоретический анализ геометрии полученных соединений с использованием метода молекулярной механики. Во всех гетероядерных комплексах наблюдается 4f-люминесценция Tb(III).

Ключевые слова: гетероядерные комплексы, неодим, тербий, висмут, люминесценция.

Повышенный интерес к гетероядерным комплексам лантанидов обусловлен как разнообразием образуемых структур, так и характерными спектральными и магнитными свойствами, по своим характеристикам в ряде случаев превосходящими гомоядерные комплексы. Известно, что для синтеза полиядерных координационных соединений металлов, и в частности, лантанидов используют два синтетических подхода:

- применение полинуклеативных лигандов, содержащих несколько отдельных донорных центров, способных независимо координировать два и более ионов металлов (метод «самосборки»);
- синтез на основе моноядерных комплексов с вакантными донорными группами, хелатными узлами (т.н. «блоковый синтез»). В этом случае моноядерные комплексы фактически выступают в роли лигандов.

Таким образом, политопность и конформационная гибкость аминокполикарбоновых кислот (АПК) как лигандов является несомненным достоинством при синтезе разнометалльных соединений как первым, так и вторым методом [1–3].

Следует отметить небольшое количество работ, посвященных изучению строения и свойств р-f-комплексов [4, 5], а также теоретическим исследованиям аминокполикарбоксилатов лантанидов, их гетероядерных соединений. Решение задачи структура — свойство с привлечением аппарата современной вычислительной химии особенно актуально, когда экспериментальные методы по тем или иным причинам не позволяют провести исследование структуры для установления зависимости спектральных свойств от строения разнометалльных комплексов лантанидов.

Целью настоящей работы являлось получение гетероядерных лантанид-висмутовых аминокполикарбоксилатов, идентификация полученных соеди-

нений, расчет их равновесных геометрических конфигураций и исследование спектрально-люминесцентных свойств.

Объекты и методы исследования

Для синтеза комплексных соединений в работе были использованы следующие исходные вещества: ацетаты Bi(III), Nd(III), Tb(III), этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная ($H_4\text{Edta}$), транс-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная ($H_4\text{Cdta}$), диэтилентриамин-N,N,N',N''N'''-пентауксусная ($H_5\text{Dtpa}$) и триэтилентетрамин-N,N,N',N''N'''N''''-гексауксусная ($H_6\text{Ttha}$) кислоты (Sigma-Aldrich), которые не подвергались дополнительной очистке.

Синтез гетероядерных соединений лантанидов был проведен по двум методам: на основе комплексов Bi(III) с АПК («блоковый синтез») и при одновременном взаимодействии всех реагентов (метод «самосборки»). При синтезе гетероядерных соединений методом «строительного блока» первой стадией является получение гомоядерного комплекса Bi(III) с дальнейшим присоединением к нему лантанида. Комплексы $\text{Bi}(\text{HEdta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{Bi}(\text{HCdta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{Bi}(\text{H}_2\text{Dtpa}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{Bi}(\text{H}_3\text{Ttha}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) получены в соответствии с [6, 7] и охарактеризованы методом элементного анализа:

- найдено для 1 ($\text{BiC}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_9$), %: C, 23.76; H, 3.01; N, 5.56; Bi, 40.12; вычислено, %: C, 23.27; H, 2.93; N, 5.43; Bi, 40.48;
- найдено для 2 ($\text{BiC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_9$), %: C, 29.56; H, 3.80; N, 4.99; Bi, 35.83; вычислено, %: C, 29.48; H, 3.71; N, 4.91; Bi, 36.64;
- найдено для 3 ($\text{BiC}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_{11}$), %: C, 27.41; H, 3.70; N, 6.95; Bi, 32.24; вычислено, %: C, 27.24; H, 3.59; N, 6.81; Bi, 33.85;
- найдено для 4 ($\text{BiC}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{11}$), %: C, 31.33; H, 4.46; N, 7.93; Bi, 28.40; вычислено, %: C, 31.11; H, 4.40; N, 7.64; Bi, 28.49.

Гетероядерные комплексы с Nd(III) или Tb(III) получали реакцией взаимодействия висмутового блока с ацетатом соответствующего лантанида. Для этого к водному раствору гомоядерного комплекса Bi(III) (5 мл, 1×10^{-3} моль), добавляли эквимольное количество водного раствора $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Полученный прозрачный раствор помещали в эксикатор над NaOH. В течение трех — семи дней, в зависимости от исходного блока (т.е., гомоядерного комплекса Bi(III)), наблюдалось выпадение осадков. Продукты промывали дистиллированной водой и этанолом и сушили до постоянной массы. Данным методом были получены и с помощью элементного анализа охарактеризованы следующие комплексы:

- комплекс 5 получен взаимодействием 1 и $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. $\text{NdBiC}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{16}$. Найдено, %: C, 21.13; H, 3.67; N, 3.21; Nd, 16.83; Bi, 25.10; вычислено, %: C, 21.25; H, 3.57; N, 3.30; Nd, 17.02; Bi, 24.65. ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2.28 (6H, CH_3COO), 2.46 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.58-2.83 (2H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OBi})\text{OLn}$), 3.30, 6H, CH_2COO);
- комплекс 6 получен взаимодействием 1 и $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. $\text{TbBiC}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{16}$. Найдено, %: C, 20.69; H, 3.59; N, 3.15; Tb, 17.93; Bi, 23.85; вычислено, %: C, 20.89; H, 3.51; N, 3.25; Tb, 18.43; Bi, 24.23;

- комплекс **7** получен взаимодействием **2** и $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{NdBiC}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{16}$. Найдено, %: C, 24.81; H, 4.22; N, 3.41; Nd, 16.48; Bi, 22.88; вычислено, %: C, 25.31; H, 4.02; N, 3.11; Nd, 16.00; Bi, 23.18. ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 1.11-1.58 (8H, $-(\text{CH}_2)_4-$), 2.28 (6H, CH_3COO), 2.80 (2H, $-\text{CH}-\text{CH}-$), 2.58-2.78 (2H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OBi})\text{OLn}$), (3.30, 6H, CH_2COO);
- комплекс **8** получен взаимодействием **2** и $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{TbBiC}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{16}$. Найдено, %: C, 25.10; H, 4.02; N, 3.20; Tb, 16.88; Bi, 23.01; вычислено, %: C, 24.90; H, 3.96; N, 3.06; Tb, 17.34; Bi, 22.80;
- комплекс **9** получен взаимодействием **3** и $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{NdBiC}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{18}$. Найдено, %: C, 24.42; H, 3.99; N, 4.83; Bi, 22.61; Nd, 15.61. вычислено, %: C, 24.05; H, 3.93; N, 4.43; Bi, 22.03; Nd, 15.20. ^1H ЯМР (D_2O) δ , м.д.: 2.28 (6H, CH_3COO), 2.44 (8H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.58-2.80 (2H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OBi})\text{OLn}$), 3.31, (8H, CH_2COO);
- комплекс **10** получен взаимодействием **3** и $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{TbBiC}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{18}$. Найдено, %: C, 24.02; H, 3.96; N, 4.41; Tb, 15.95; Bi, 21.83; вычислено, %: C, 23.69; H, 3.87; N, 4.36; Tb, 16.50; Bi, 21.69.

При синтезе гетероядерных соединений методом «самосборки» к горячему водному раствору АПК (30 мл, 1×10^{-3} моль) добавляли эквимольные количества водных растворов ацетатов висмута и лантанида (неодима или тербия). Кислотность раствора поддерживали в области pH 1.0-1.5, нагревали его до 60-80°C и перемешивали в течение 12 часов. Затем горячий раствор фильтровали и упаривали до 15-20 мл. Концентрированный раствор охлаждали и через определенное для каждого синтеза время из растворов выпадали кристаллы образовавшегося комплекса. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Данным методом были получены следующие комплексы с H_5Dtpa и H_6Ttha :

- комплекс **11** получен взаимодействием $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{H}_5\text{Dtpa} \cdot \text{NdBiC}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{15}$. Найдено, %: C, 23.26; H, 3.36; N, 5.01; Nd, 16.10; Bi, 24.15; вычислено, %: C, 22.49; H, 3.18; N, 4.92; Nd, 16.88; Bi, 24.45;
- комплекс **12** получен взаимодействием $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{H}_5\text{Dtpa} \cdot \text{TbBiC}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{15}$. Найдено, %: C, 22.51; H, 3.31; N, 4.98; Tb, 18.03; Bi, 23.89; вычислено, %: C, 22.11; H, 3.13; N, 4.83; Tb, 18.28; Bi, 24.04;
- комплекс **13** получен взаимодействием $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{H}_6\text{Ttha} \cdot \text{NdBiC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{14}$. Найдено, %: C, 25.00; H, 3.30; N, 6.51; Nd, 15.90; Bi, 23.14; вычислено, %: C, 24.63; H, 3.22; N, 6.38; Nd, 16.43; Bi, 23.81;
- комплекс **14** получен взаимодействием $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{H}_6\text{Ttha} \cdot \text{TbBiC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{14}$. Найдено, %: C, 24.02; H, 3.04; N, 6.01; Tb, 16.96; Bi, 22.87; вычислено, % C, 24.23; H, 3.16; N, 6.28; Tb, 17.81; Bi, 23.42.

Элементный анализ комплексов выполнен на полуавтоматическом CHN-анализаторе, а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV. ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{см}^{-1}$) образцов (в KBr) записаны на спектрометре Shimadzu

FT-IR 8400S. Спектры ПМР получены на спектрометре Brucker AM-400 с рабочей частотой 400 МГц. Химические сдвиги измерены относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта, погрешность отсчета ± 0.01 м.д. (растворитель — D_2O). Спектры поглощения изучаемых комплексов регистрировали на спектрофотометре Lambda 9UV/VIS/NIR. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2 с фотоумножителями ФЭУ-79 или ФЭУ-100.

Результаты и их обсуждение

Исходные комплексы 1–4, синтезированные на их основе 5–10, а также 11–14 представляют собой устойчивые на воздухе твердые вещества различного цвета, растворимые в воде, не растворимы в большинстве органических растворителях. По результатам элементного анализа был установлен соотношение $Ln : Bi : АПК$ во всех комплексах 1 : 1 : 1 независимо от метода синтеза. Следует отметить, что сопоставление процентного содержания элементов в гетероядерных диэтилентриаминпентаацетатах, полученных разными методами, указывает на различное строение данных комплексов. На основании совокупности данных элементного анализа, ПМР-спектроскопии и результатов расчета по методу молекулярной механики, а также, принимая во внимание данные о дентатности комплексонов, координационных числах и степенях окисления ионов металлов, можно предположить, что при «самоорганизационном» синтезе гетероядерных лантанид-висмутовых комплексонов с лигандами H_4Edta , H_4Cdta происходит образование комплексов катион-анионного типа.

Данные наиболее информативных полос ИК-спектров комплексов представлены в табл. 1. Вывод об образовании разнометалльного соединения следует из анализа данных о комплексонах металлов [5–7], а также сравнения спектров комплексов, полученных методом «строительного блока» (5–10), с исходными гомоядерными комплексами $Bi(III)$ (1–4), а в случае соединений, синтезированных методом «самосборки» (11–14), — с ИК-спектрами свободных АПК. При сравнении ИК-спектров гомо— (1–4) и гетероядерных комплексов лантанидов обращает на себя внимание широкая полоса поглощения ОН-группы ($3300–3600\text{ см}^{-1}$), свидетельствующая о том, что во всех комплексах имеет место сложная система отличающихся по прочности водородных связей с участием молекул воды, а также карбоксильных групп. Наличие полос в области $2980–2990\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах всех гетероядерных комплексов свидетельствует о координации всех атомов азота комплексона. Поскольку эти полосы характерны для исходных комплексонов $Bi(III)$, можно предположить, что координация атомов азота ионами $Bi(III)$ сохраняется в гетероядерных комплексах. По сравнению со спектрами исходных комплексонов $Bi(III)$ 1–5, в ИК-спектрах разнометалльных комплексов наблюдаются изменения в области колебаний карбоксильных групп. Для комплексов, синтезированных по методу «строительного блока» (5–10), наблюдается смещение полос симметричных ($1400–1450\text{ см}^{-1}$) и асимметричных ($1640–1680\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний карбоксильной груп-

пы в длинноволновую область. Полоса симметричных валентных колебаний в гетероядерных комплексах расщеплена на две компоненты по сравнению со спектрами исходных блоков. ИК-спектры комплексов, полученных по методу «самосборки», сравнивали со спектрами свободных аминополикарбоновых кислот. Наблюдается полоса, характерная для диссоциированных карбоксильных групп при 1590 см^{-1} . Полоса симметричных колебаний карбоксильной группы также расщеплена, как и в спектрах комплексов **5–10**. Следует отметить также, что в спектрах комплексов **5–14** присутствуют полосы поглощения колебаний связей Ln-O ($450\text{--}480\text{ см}^{-1}$).

Таблица 1

Данные ИК-спектров лигандов и синтезированных комплексов

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})_{\text{COO}}$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})_{\text{COO}}$	$\nu(\text{Ln-O})$
H ₄ Edta	3300	3020, 2990	1700	1345	—
1	3420	2985	1595	1380	—
5, 6	3300	2990	1650	1440, 1410	460
H ₄ Cdta	3350	3025, 2990	1705	1320	—
2	3470	2980	1600	1385	—
7, 8	3440	2980	1645	1435, 1415	470
H ₅ Dtpa	3550	3070, 2985	1730, 1700	1395	—
3	3430	2985	1610	1400, 1385	—
9, 10	3400	2980	1670	1425, 1400	465
11, 12	3380	2990, 2975	1595	1450, 1420	460
H ₆ Ttha	3600	3020, 2990	1740, 1700	1390	—
4	3430	2995	1625	1440, 1375	—
13, 14	3360	2990, 2980	1590	1440, 1400	455

Разное строение диэтилентриаминпентаацетных комплексов **9, 10** и **11, 12**, полученных двумя способами, проявляется в ИК-спектрах, главным образом, в различных положениях частот карбоксильных групп. Поскольку для комплексонатов с преимущественно ковалентной связью металл-кислород частота $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ лежит, как правило, при $1650\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, а для соединений с преимущественно ионной связью — в интервале $1590\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, то, как видно из табл. 1, положение полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ при 1595 см^{-1} в спектрах комплексов **11, 12** указывает на более ионный характер связи металл-кислород карбоксильной группы, по сравнению с комплексами **9, 10**, для которых данная полоса находится при 1670 см^{-1} . Наличие полос, характерных для карбоксильных групп с преимущественно ионным характером связи, дает основание предположить, что в гетероядерных комплексонатах, полученных методом «самосборки», реализуется мостиковая функция АПК за счет одновременной координации ионов лантанида и вис-

мута, в то время как смещенная в длинноволновую область полоса $\nu_{\text{ас}}(\text{C}=\text{O})$ в спектрах комплексов **9**, **10** свидетельствует о более существенном вкладе ковалентной составляющей в связи металл-кислород.

Поскольку данные ИК-спектроскопии не дают исчерпывающей информации о способе координации лигандов в **5–10**, были также проанализированы данные ПМР-спектров соединений. В спектрах ПМР комплексов **5**, **7**, **9** помимо сигналов протонов, характерных для основных групп комплексонов (глициновые, этилендиаминные), присутствуют сигналы четырех типов протонов: сигнал при δ 2.6—2.8 был отнесен к протонам CH_2COO -группы, координирующей оба металла, а также сигналы метильной группы ацетат-иона — при δ = 2.28 м.д. Указанный способ координации карбоксильной группы комплексона в гетероядерном комплексе упоминался ранее [5]. На основании анализа данных совокупности физико-химических методов исследования для синтезированных соединений предложены структурные формулы (рис. 1).

Структуры комплексов были минимизированы по энергиям ММ⁺-методом (HYPERCHEM 7.01). Увеличение числа металлоциклов в комплексах Bi(III) приводит к росту длин связей Bi(III) с атомами кислорода и азота (табл. 2). Присоединение иона Ln(III) к висмутовому блоку в **6**, **8**, **10** сопровождается изменениями длин связей в координационном полиэдре Bi(III). В частности, длины связей Bi(III) с атомами кислорода карбоксильных групп становятся короче по сравнению с **1**, **2**, **3**, в то время как связь Bi–H₂O практически не изменяется при переходе от гомо— к гетероядерному комплексу. Искажение геометрии координационного полиэдра Bi(III) сопровождается удлинением связей Bi–N. Координационный полиэдр Ln (III) в комплексах **5–10** одинаков: один атом кислорода карбоксильной группы висмутового блока, два атома кислорода ацетат-ионов и атомы кислорода молекул воды. Длины связей Ln–O при переходе от **6** к **10** не изменяются.

Таблица 2

Результаты расчетов геометрических параметров комплексов Tb(III)

Средняя длина связи, Å	Комплекс				
	6	8	10	12	14
Bi–O*	2.08 (2.09)	2.09 (2.10)	2.13 (2.14)	2.08 (2.20)	2.08 (2.14)
Bi–OH ₂ *	2.12 (2.12)	2.13 (2.13)	2.17 (2.17)	2.12 (2.18)	2.12 (2.15)
Bi–N*	2.19 (2.19)	2.20 (2.18)	2.24 (2.23)	2.18 (2.38)	2.18 (2.39)
Tb–O	–	–	–	2.25	2.25
Tb–O(COBi)	2.22	2.22	2.23	–	–
Tb–O(OCH ₃)	2.23	2.23	2.23	2.23	–
Tb–OH ₂	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24
Tb–N	–	–	–	2.32	2.31

* В скобках приведены данные для моноядерных комплексов Bi(III)

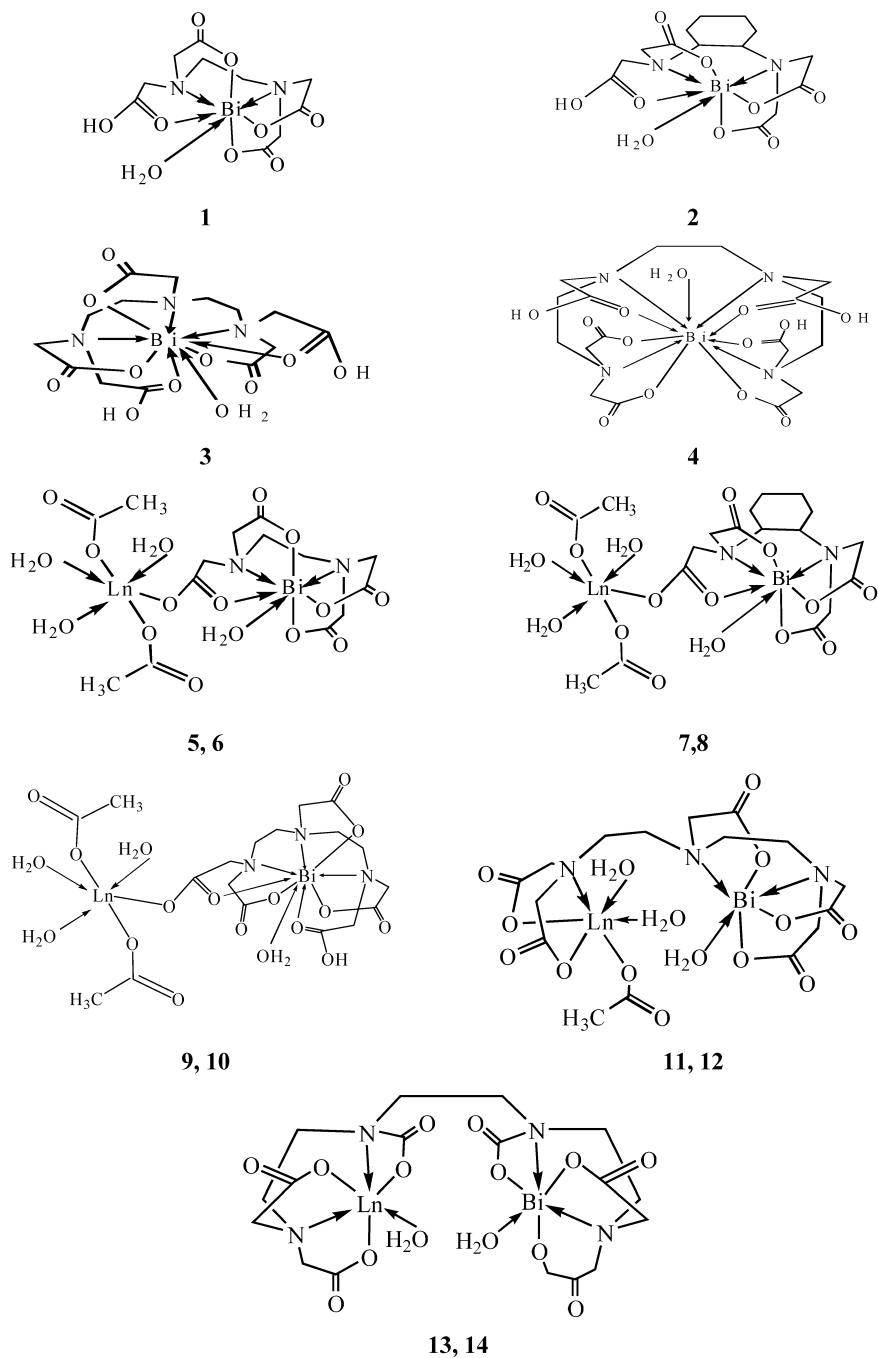


Рис. 1. Структура исследованных соединений (Ln = Nd, Tb)

Длины связей Bi(III) с донорными атомами в соединениях **12**, **14** существенно отличаются от данных гомоядерных комплексонов Bi(III). Длины связей Bi–O, Bi–N уменьшаются в среднем на 0.09 Å и 0.20 Å, соответственно. Что касается координационного полиэдра лантанида в диэтилентриаминпентаацетатах и триэтилентриамингексаацетатах, то необходимо отметить, что связи с атомами кислорода и азота комплекса практически одинаковы. В ряду разнометалльных комплексонов изменений в длинах связей иона лантанида с молекулами воды и ацетат-ионами не наблюдается. Отклонения рассчитанных длин связей от литературных данных объясняется наличием в кристаллической структуре комплексов межмолекулярных контактов и водородных связей, которые не учитываются при моделировании.

Поскольку координационное окружение лантанидов в **5–10** одинаковое, следует ожидать близких по значениям параметров спектров поглощения и люминесценции. В УФ-области спектры поглощения данных соединений состоят из двух интенсивных полос в области 195–210 нм и 260–280 нм. Последняя полоса характерна для комплексов Bi(III) [8, 9]. Необходимо отметить (табл. 3), что максимум полосы поглощения Bi(III) в гетероядерных комплексах смещается в длинноволновую область по сравнению с гомоядерными комплексонами, при этом величина смещения увеличивается как с ростом присоединенных групп комплекса, так и с появлением в цепи комплекса атомов кислорода. При этом молярные коэффициенты поглощения ϵ уменьшаются в 1.5–1.6 раз. Что касается комплексонов, полученных по методу «самосборки», то кроме длинноволнового смещения максимума полосы поглощения, ϵ уменьшается в 3.8 раз по сравнению с гомоядерными комплексами Bi(III).

Таблица 3

Положение полосы поглощения Bi(III) в комплексах

Комплекс	1	5, 6	2	7, 8	3	9, 10	11, 12	4	13, 14
λ , нм	264.3	264.5	268.0	268.8	275.7	276.0	276.3	291.2	292.6
ϵ	9560	6250	6930	4160	4290	2740	1130	11310	2930

В спектрах 4f-поглощения комплексов лантанидов полосы, соответствующие сверхчувствительным переходам (СЧП), подвержены наибольшему влиянию поля лигандов, поэтому им уделялось особое внимание (табл. 4). Так, спектры поглощения соединений неодима характеризуются двумя полосами, соответствующих СЧП: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ ($\lambda_{\max} = 522$ нм) и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ($\lambda_{\max} = 575$ нм). В гетероядерных комплексах **5**, **7**, **9** наблюдается расщепление полосы, соответствующей переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, что является следствием одного типа симметрии координационного полиэдра Nd (III) в данных соединениях. Об этом также свидетельствуют практически одинаковые величины сил осцилляторов СЧП. Для комплексов **11**, **13** силы осцилляторов

СЧП в 1.9–3.1 раз превышают таковые для соединений, полученных методом «строительного блока».

Таблица 4

Спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов Nd(III) и Tb(III) в аминополикарбоксилатах Bi(III)

Комплекс	$P_{Nd} \times 10^6$		Комплекс	$I_{\text{люм}}(\text{Tb})$, отн. ед.	
	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$		$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
5	3.0	4.1	6	0.56	1.02
7	3.1	4.1	8	0.62	1.11
9	3.2	4.0	10	0.64	1.14
11	5.1	10.3	12	1.08	2.62
13	6.1	12.7	14	2.10	4.81

В спектрах 4f-люминесценции гетероядерных комплексов Tb(III) наблюдаются четыре полосы, соответствующие переходам с 5D_4 — уровня. Наиболее интенсивная полоса имеет максимум при 545 нм и соответствует электронному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, СЧП соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм). Найдено, что интенсивность люминесценции комплексов ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм), полученных по методу «самосборки», выше по сравнению с соединениями, полученными методом «строительного блока». Интенсивность люминесценции комплексов **6**, **8**, **10** практически одинакова. Что касается комплексов **12** и **14**, то интенсивность люминесценции гетероядерного триэтилтетрааминатетраацетата практически в 2 раза больше, чем для диэтилтриаминапентаацетата. Очевидно, что данное явление требует более детальных исследований.

Кинетика затухания люминесценции комплексов **10**, **12**, **14** в H_2O и D_2O носит экспоненциальный характер. Найдено, что времена жизни (τ) для комплексов **12** (1.25 мс в H_2O и 2.94 мс в D_2O) и **14** (1.35 мс в H_2O и 2.08 мс в D_2O) превышают значения, полученные для комплекса **10** (0.90 мс в H_2O и 2.21 мс в D_2O). Поскольку увеличение τ в дейтерированном растворителе свидетельствует о вибронном механизме дезактивации возбужденного состояния иона лантанида с участием О–Н-осцилляторов, оказалось возможным вычислить количество молекул воды (q) [10] во внутренней координационной сфере иона тербия. Найденное количество молекул воды составляет для комплекса **10** $q = 3$, для комплекса **12** $q = 2$, для комплекса **14** $q = 1$. Следовательно, в соединениях, полученных методом «строительного блока», из-за большего количества воды, по сравнению с комплексами, синтезированными методом «самосборки», происходит более существенная дезактивация возбужденного состояния иона лантанида на О–Н-осцилляторах координированных молекул воды.

Таким образом, получены разнометалльные аминополикарбоксилаты Nd(III) и Tb(III) с Bi(III) двумя различными методами. Во всех гетероядерных комплексах наблюдается 4f-люминесценция Tb(III). Проведено сравнение свойств гетероядерных комплексов и найдено, что спектрально-люминесцентные характеристики соединений, синтезированных путем «самосборки», несколько выше, чем для разнометалльных комплексов, полученных методом «строительного блока».

Литература

1. Yi T., Gao S., Li B. Edta-linked 4f-3d heterometallic two dimensional sheet in $\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{edta})_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Nd, Gd; M=Mn, Co) // *Polyhedron*. — 1998. — Vol. 17, № 13-14. — P. 2243–2248.
2. Ma B.-Q., Gao S., Bai O. // Synthesis and structure of an unprecedented heterometallic tetranuclear cluster $[\text{Gd}_2\text{Co}_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{CDTA})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{CDTA} = \text{trans-1,2-cyclohexanedinitrilotetraacetic acid}$) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 2000. — P. 1003–1004.
3. Parac-Vogt T.N., Kimpe K., Binnemans K. Heterobimetallic gadolinium(III)–iron(III) complex of DTPA-bis(3-hydroxytyramide) // *J. Alloys Compds.* — 2004. — Vol. 374, № 1–2. — P. 325–329.
4. Wullens H., Bodart N., Devillers M. New bismuth(III), lanthanum(III), praseodymium (III), and heterodinuclear Bi–La and Bi–Pr complexes with polyaminocarboxylate ligands // *J. Solid State Chem.* — 2002. — Vol. 167, № 2. — P. 494–507.
5. Stavila V., Gulea A., Popa N. et al. A novel 3D Nd(III)–Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand // *Inorg. Chem. Commun.* — 2004. — Vol. 7, № 5. — P. 634–637.
6. Wullens H., Devillers M., Tinant B., Declerc J.-P. Synthesis, characterization and crystal structures of bismuth (III) complexes with triethylenetetraaminehexaacetic acid and *trans-cyclohexane-1,2-diaminetetraacetic acid* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1996. — P. 2023–2029.
7. Давидович Р. Л. Комплексоны сурьмы (III) и висмута (III). — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 194 с.
8. Ненова П. П., Канчева Д. С., Карадаков В. П. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования висмута с триэтилентетрамингексауксусной кислотой // *Коорд. химия*. — 1979. — Т. 5, № 11. — С. 1645–1649.
9. Корнев В. И., Валаева В. А., Дикова И. Н. Комплексные соединения висмута (III) с некоторыми производными иминодиуксусной кислоты // *Коорд. химия*. — 1987. — Т. 13, № 8. — С. 1039–1042.
10. A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickens et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* — 1999. — № 4. — P. 493–503.

С. С. Смола, В. К. Вітульська, Н. В. Русакова, Ю. В. Коровін

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

Відділ хімії лантанідів,

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ГЕТЕРОЯДЕРНІ АМІНОПОЛІКАРБОКСИЛАТИ ЛАНТАНІДІВ (III) ТА ВІСМУТУ (III)

Резюме

Проведено порівняння двох методик синтезу гетероядерних комплексів Bi(III) на основі аминополікарбонових кислот різної будови з неодимом і тербієм. Ідентифікацію отриманих комплексів здійснено методами елементного аналізу, ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Проведено теоретичний аналіз геометрії отриманих сполук з використанням методу молекулярної механіки. У всіх гетероядерних комплексах спостерігається 4f-люмінесценція Tb(III).

Ключові слова: гетероядерні комплекси, неодим, тербій, вісмут, люмінесценція.

S. S. Smola, V. K. Vitulskaya, N. V. Rusakova, Yu. V. Korovin

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Chemistry of Lanthanides,

Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

HETERONUCLEAR AMINOPOLYCARBOXYLATES OF LANTHANIDES (III) AND BISMUTH (III)

Summary

Comparison of two methods of synthesis of heteronuclear complexes of Bi(III) on the base of aminopolycarboxylic acids of different structure with neodymium and terbium was made. Identification of the complexes was made by elemental analysis, IR- and PMR-spectroscopy. Theoretical analysis of geometry of complexes was performed using molecular mechanics method. 4f-Luminescence of Tb(III) was observed in all heteronuclear complexes.

Key words: heteronuclear complexes, neodymium, terbium, bismuth, luminescence.

УДК 547.327:543.51

А. И. Грень, А. В. Мазепа, И. М. РакиповФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
отдел молекулярной структуры.

86, Люстдорфская дорога, 65080, Одесса, 65080, Украина

**ФРАГМЕНТАЦИЯ RGD-ПЕПТИДОМИМЕТИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ФРАГМЕНТ ПИПЕРАЗИНА, В УСЛОВИЯХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ББА**

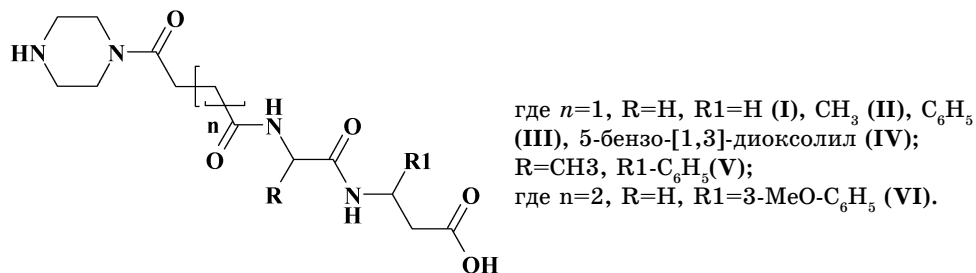
Методом масс-спектрометрии с бомбардировкой быстрыми атомами в режиме положительных и отрицательных ионов изучена фрагментация ряда RGD-пептидомиметиков, содержащих фрагмент пиперазина. Установлены основные направления распада и аналитические признаки исследуемых соединений.

Ключевые слова: RGD-пептидомиметики, масс-спектрометрия ББА, механизм фрагментации.

RGD-пептидомиметики [1, 2] являются перспективными антагонистами фибриногеновых рецепторов и обладают антиагрегационной активностью. В установлении структуры и идентификации подобных соединений весьма эффективным является метод масс-спектрометрии. Однако эти вещества характеризуются низкой летучестью и термической неустойчивостью, что затрудняет анализ их масс-спектров электронного удара [3]. В связи с этим нами использован метод масс-спектрометрии бомбардировки быстрыми атомами (ББА), который позволяет анализировать такого рода образцы без их испарения путем десорбции с поверхности раствора протонированных и депротонированных молекул. При этом наблюдаемые в спектре пики характеризуются значительной интенсивностью [4–6]. Основные направления фрагментации четно-электронных катионов и анионов пептидов в масс-спектрометрах ББА обусловлены разрывами пептидных или соседних с ними связей, что приводит к соответствующим последовательным сериям ионов [7–8]. Целью данной работы является исследование основных направлений распада RGD-пептидомиметиков, содержащих фрагмент пиперазина и установление основных аналитических признаков этих соединений в условиях масс-спектрометрии ББА.

Материалы и методы исследования

Исследуемые соединения синтезированы в отделе «Медицинской химии» ФХИ им. А. В. Богатского НАН Украины группой сотрудников под руководством академика Андронати С. А. Их чистота контролировалась методами тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.



Для получения масс-спектров ББА использовались растворы исследуемых соединений в 3-нитробензиловом спирте (фирма Merck) с концентрацией 0,01М. Масс-спектры, спектры ионов-продуктов (В/Е-связанное сканирование) регистрировались на масс-спектрометре VG 7070 (VG Analytical, Великобритания). Десорбция ионов с поверхности жидкой фазы осуществлялась пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ.

Результаты исследования и их анализ

В масс-спектрах гидрохлоридов соединений I–VI, наблюдаются интенсивные пики ионов протонированных молекул, подтверждающие их предполагаемый состав. Последующая фрагментация молекулярных ионов индуцируется зарядом, который может локализоваться на различных участках молекул. Поскольку носителем заряда в протонированных частицах выступает протон, то можно ожидать, что фрагментация в значительной мере будет обусловлена местами его локализации [9] и устойчивостью образующихся продуктов распада. Массовые числа и относительные интенсивности пиков протонированных молекул и образующихся в результате фрагментации основных осколочных ионов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Массовые числа m/z и величины относительной интенсивности (%) пиков протонированных молекул и основных осколочных ионов соединений I–VI

Соединение	$[M+H]^+$	b	y	b_1	z	b_2	y_2	c	c_2
I	315 (100)	229 (23)	87 (13)	169 (95)	—	226 (5)	90 (15)	246 (6)	—
II	329 (100)	243 (19)	87 (13)	169 (100)	—	226 (6)	104 (6)	260 (2)	—
III	391 (100)	305 (27)	87 (49)	169 (74)	149 (16)	226 (5)	166 (10)	322 (9)	—
IV	435 (100)	349 (4)	87 (23)	169 (76)	193 (24)	226 (5)	208 (8)	366 (3)	243 (5)
V	405 (100)	319 (9)	87 (10)	169 (100)	149 (6)	240 (10)	166 (6)	336 (5)	—
VI	435 (100)	349 (2)	87 (11)	183 (71)	179 (50)	240 (8)	194 (8)	366 (1)	257 (7)

Направления фрагментации соединения **I** можно представить следующей схемой:

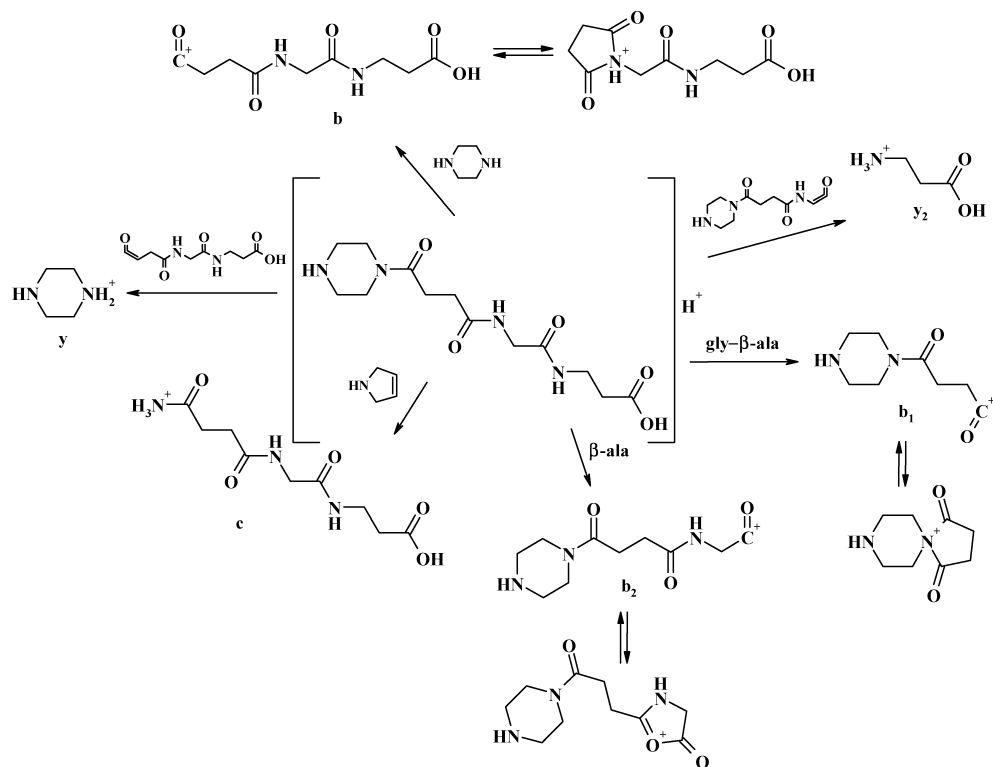


Схема 1

Образование ацильных ионов **b**-типа является следствием простого разрыва амидной связи, который сопровождается отщеплением термодинамически устойчивых нейтральных молекул. Как видно из таблицы 1, наибольшей интенсивностью обладают пики ионов **b₁**, что позволяет предположить преимущественную локализацию протона на амидном фрагменте, образованным глицином и остатком янтарной кислоты.

Образование ионов **y** и **y₂** так же происходит в результате диссоциации амидных связей, однако в этом случае она сопровождается миграцией атома водорода от метиленовой группы к соседнему амидному атому азота и элиминированием соответствующих нейтральных молекул кетенов.

Раскрытие пиперазинового цикла и отщепление нейтральной молекулы 2,5-дигидро-1Н-пиррола с одновременным протеканием перегруппировки двух атомов водорода, приводит к образованию ионов **c**.

Введение метильной группы в β -положение аланина не приводит к изменению направлений фрагментации. В масс-спектре соединения **II** наблюдаются пики осколочных ионов, аналогичные описанным выше.

В масс-спектрах соединений **III–VI**, содержащих ароматические заместители в β -положении аланина, кроме рассмотренных выше осколочных ионов наблюдаются ионы **z** (схема 2), что объясняется возможностью стабилизации катионного центра за счет его делокализации по сопряженной π -электронной системе с образованием тропилиевой структуры.

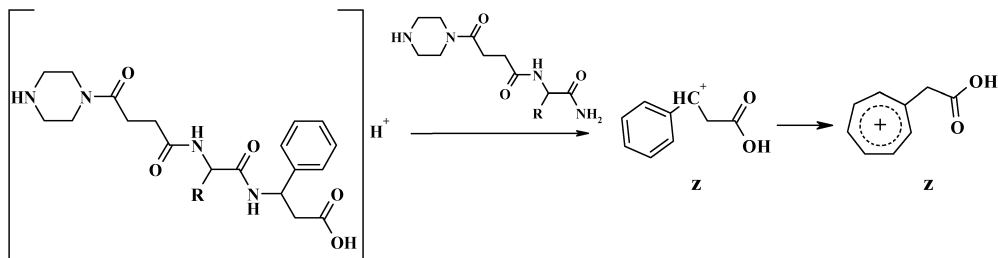


Схема 2

Присутствие алкоксильных заместителей в ароматическом цикле β -аланина (соединения **IV** и **VI**) способствует возникновению дополнительного направления фрагментации, приводящего к образованию ионов c_2 (схема 3). Можно предположить, что донорные свойства атомов кислорода облегчают диссоциацию C-N связи с перегруппировкой атома водорода из α -положения β -аланина к положительно заряженному атому азота, в результате чего отщепляется 3-бензо-[1,3]-диоксолил-5-акриловая кислота и образуются соответствующие фрагменты.

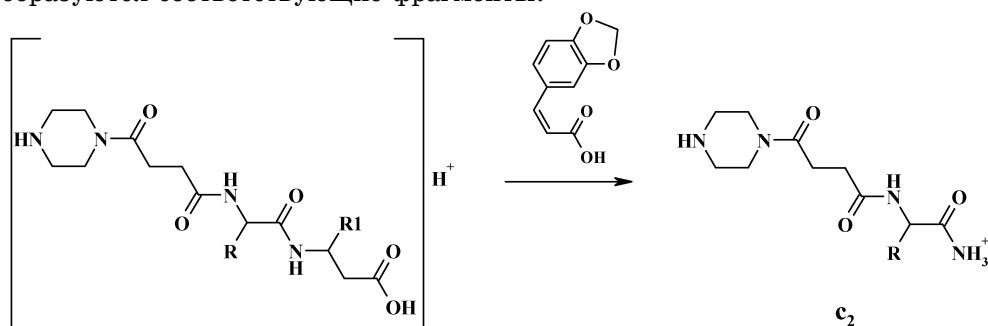


Схема 3

Замена остатка янтарной кислоты на глутаровую соединение **VI**, не изменяет основных направлений фрагментации. В масс-спектре этого соединения наблюдаются аналогичные осколочные ионы.

В масс-спектрах отрицательных ионов гидрохлоридов рассматриваемых соединений наблюдаются интенсивные пики депротонированных молекул $[M-H]^-$, а так же пики аддуктных ионов $[M+Cl]^-$. Массовые числа и величины относительной интенсивности молекулярных, аддуктных и основных осколочных ионов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Массовые числа m/z и величины относительной интенсивности (%) пиков депротонированных молекул, аддуктов и основных осколочных ионов соединений I–VI

Соединение	[M-H] ⁺	b	c	[M+Cl] ⁺
I	313 (100)	227 (57)	245 (55)	349 (54)
II	327 (100)	241 (59)	259 (24)	363 (49)
III	389 (100)	303 (57)	321 (42)	425 (28)
IV	433 (100)	347 (18)	365 (18)	269 (33)
V	403 (100)	317 (10)	335 (77)	439 (37)
VI	433 (100)	347 (2)	365 (10)	469 (21)

Присутствие в масс-спектрах интенсивных пиков аддуктных [M+Cl]⁺ ионов служит дополнительным подтверждением молекулярной массы исследуемого соединения. При этом, как видно из таблицы, основными осколочными ионами депротонированных молекул являются ионы **b** и **c**, масса которых на 2 и 1 а.е.м. меньше соответствующих ионов в спектрах положительных ионов.

Таким образом, приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что основные направления фрагментации рассмотренных RGD-псевдопептидов в условиях масс-спектрометрии ББА обусловлены разрывом амидных связей индуцируемым локализованным на них протоном. Наряду с этим, реализация отдельных направлений фрагментации обусловлена исключительно устойчивостью образующихся фрагментов.

Основными аналитическими признаками изученных соединений являются интенсивный пик молекулярного иона и пики ионов **b₁**, средней относительной интенсивности пик иона **z** в случае соединения **VI** и его отсутствие в спектрах соединений **I**, **II**, а также средней и низкой интенсивности пики ионов **b** в спектрах соединений **I–III** и **IV–VI** соответственно.

Литература

1. Andronati S. A. Peptidomimetics — antagonists fibrinogen receptors: molecular design, structures, properties and therapeutic applications / S. A. Andronati, T. L. Karaseva, A. A. Krysko // Current medicinal chemistry. — 2004. — V. 11. — P. 1183–1211.
2. Андронати С. А. Синтетические ингибиторы агрегации тромбоцитов — антагонисты фибриногеновых рецепторов / С. А. Андронати, А. А. Крысько // Вісник фармакології та фармації. — 2008. — № 1. — С. 17–27.
3. Фрагментация RGD-пептидомиметиков, производных аминокислот и аминокислот в условиях масс-спектрометрии бомбардировки быстрыми атомами / А. И. Грень, А. В. Мазепа, И. М. Ракипов [и др.] // Масс-спектрометрия. — 2007. — № 4. — С. 267–274.

4. *Fast atom bombardment of solids as an ion source in mass spectrometry* / M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler // *Nature*. — 1981. — V. 293. — P. 270–275.
5. *Fast-atom-bombardment mass spectrometry. A new technique for determination of molecular weights and amino acid sequences of peptides* / D. H. Williams, C. V. Bradley, S. Santikarn, G. Bojesen // *Biochem. J.* — 1982. — V. 201. — P. 105–117.
6. *Fenselau C. Chemical aspects of fast atom bombardment* / C. Fenselau, R. J. Cotter // *Chem. Rev.* — 1987. — V. 87. — P. 501–512.
7. *Лебедев Альберт Тарасович. Масс-спектрометрия в органической химии* / А. Т. Лебедев. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 493 с., ил. — (Методы в химии). — ISBN 5-94774-052-4.
8. *Harrison A.G. Sequence-specific fragmentation of deprotonated peptides containing H or Alkyl side chains* / A. G. Harrison // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2001. — V. 12. — P. 1–13.
9. *Influence of peptide composition, gas-phase basicity, and chemical modification on fragmentation efficiency: evidence for the mobile proton model* / A. R. Dongre, J. L. Jones, A. Somogyi, V. H. Wysocki // *J. Am. Chem. Soc.* — 1996. — V. 118. — P. 8365–8374.

А. І. Грень, О. В. Мазепа, І. М. Ракіпов

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

ФРАГМЕНТАЦІЯ RGD-ПЕПТИДОМІМЕТИКІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТ ПІПЕРАЗІНУ, В УМОВАХ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ БПА

Резюме

Методом мас-спектрометрії з бомбардуванням прискореними атомами в режимі позитивних та негативних іонів вивчена фрагментація ряду RGD-пептидоміметиків, які містять фрагмент піперазіну. Встановлені основні напрямки розпаду та аналітичні ознаки досліджуваних сполук.

Ключові слова: RGD-пептидоміметики, мас-спектрометрія БПА, механізм фрагментації.

A. I. Gren, A. V. Mazepa, I. M. Rakipov

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine,
Department of Molecular Structure,
86, Lustdorfskaya Doroga, Odessa, 65080, Ukraine

FRAGMENTATION OF RGD-PEPTIDOMIMETICS CONTAINING PIPERAZINE FRAGMENT IN FAB MASS SPECTROMETRY CONDITIONS

Summary

Fragmentation of series RGD-peptidomimetics containing piperazine fragment was studied by positive and negative mode of fast atom bombardment mass spectrometry. Main decay pathways and analytical characters of analyzed compounds were determined.

Key words: RGD-peptidomimetics, FAB mass spectrometry, fragmentation mechanism.

УДК 665.58.002.39 (088.8)

О. В. СевастьяновФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080, Украина**СВОЙСТВА ТИРОЗИНАЗЫ ГРИБОВ *AGARICUS BISPORUS* И ЕЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ
ФЕНОЛОВ**

Из грибов *Agaricus bisporus* выделен частично очищенный препарат тирозиназы с увеличенной в 3 раза удельной фенолоксидазной активностью (13 мкмоль пурпурогаллина/мг белка·мин, 500 ед/ мг белка·мин, соответственно, по пирогаллолу и тирозину), с выходом белка 0,67 мг/г грибов, содержанием меди 0,19 %, рН-оптимумом 6,5, термооптимумом 40 °С). Методами SDS- и нативного электрофореза в ПААГ исследованы фракционный состав и ферментативная активность белковых фракций препарата. Выделенный фермент катализировал процесс окисления хлорпроизводных фенолов со степенью конверсии 50–100 %, зависящей от числа заместителей и их расположения в фенольном ядре; впервые для элиминирования продуктов трансформации были использованы алюмокалиевые и алюмоаммонийные квасцы.

Ключевые слова: тирозиназа, *Agaricus bisporus*, выделение, свойства, удаление хлорфенолов.

Тирозиназа (К. Ф. 1.14.18.1) — медьсодержащий фермент класса оксидоредуктаз, отвечающий за биосинтез меланина и других полифенолов в животных и растительных организмах [1]. Тирозиназа (ТИР) грибов *Agaricus bisporus* применяется в синтезе различных БАВ: антиоксидантов [2], L-ДОФА (ЛС для терапии болезни Паркинсона) [3] и др. Фермент катализирует процесс «прививки» фенолов и белков к хитозану с образованием модифицированного полимера, представляющего интерес для использования в качестве искусственной кожи и матрицы для контролируемого высвобождения лекарств [1].

ТИР широко исследуется при создании биосенсоров для определения фенолов и ароматических аминов [4], для разработки перспективных ферментативных методов удаления фенольных поллютантов [5], отличающихся селективностью, возможностью использования в широком диапазоне рН, температур, концентраций, образованию менее токсичных продуктов [1].

ТИР катализирует окисление фенольных субстратов в присутствии молекулярного кислорода до соответствующих *o*-хинонов, неферментативно олигомеризующихся до растворимых темно-окрашенных продуктов (М. м. 300–600 Да) [1], для удаления которых используют различные дорогостоящие синтетические и природные полимеры: поликонденсат гексаметилендиамина и эпихлоргидрина, полиэтиленимин, хитин, хитозан и др. [1, 6].

Однако высокая стоимость фирменных препаратов ТИР ограничивает их применение, вследствие чего перспективно использование выделенного частично очищенного энзима с достаточно высоким уровнем активности, зависящим от метода получения фермента, и удаления продуктов трансформации фенолов с использованием более экономичных коагулянтов.

Цель настоящего исследования — получение, детальное исследование биохимических характеристик ТИР грибов *Agaricus bisporus* и ее использование для удаления фенолов из растворов.

Объектами исследования были хлорзамещенные фенолы, признанные Евросоюзом и США наиболее опасными органическими поллютантами [1].

Экспериментальная часть

Тирозиназу *A. bisporus* выделяли по модифицированному методу Коэна [7]: 300 г грибов гомогенизировали в 600 см³ охлажденного экстрагента (водного раствора, содержащего 1 % аскорбиновой кислоты и 0,2 % бензойной кислоты), перемешивали в течение часа, затем центрифугировали при 11 000 об/мин 30 мин. В полученный супернатант добавляли 5 г порошка поликапроамида, 1,5 часа перемешивали, фильтровали, после чего к раствору фермента добавляли твердый сульфат аммония до 80 % насыщения и центрифугировали в аналогичных условиях. Осадок растворяли в 15 см³ дистиллированной воды и диализировали в течение 3-х суток против экстрагента, затем дистиллированной воды. Процесс выделения проводили при 0°C. В препарате ТИР содержание белка определяли методом Лоури-Хартри [8], меди — с использованием оксалилдигидразида [9], активность — по пирогаллолу и тирозину [5, 10]. В интервале значений pH 3–10 находили pH-оптимум реакции окисления фенола, используя следующие буферные растворы: 0,01 моль/дм³ пирогаллол — янтарная кислота (pH 3–5; 8–10), 0,05 моль/дм³ фосфатный NaH₂PO₄ — NaOH (pH 5,5–7). Влияние температуры на трансформацию фенола тирозиназой изучали в интервале 2–80°C при pH 6,5 и концентрации субстрата 0,5 ммоль/дм³. Степень трансформации фенолов определяли по их убыли 4-аминоантипиринным методом [11].

Фракционный состав препарата исследовали методом SDS-электрофореза в 10 %-ном полиакриламидном геле (ПААГ) в системе Леммли на приборе «Helicon», Россия. Окрашивание осуществляли с использованием Кумасси R-250. Нативный электрофорез проводили в 10 % ПААГ по Орнштейну и Девису [12]. Одну часть геля окрашивали для выявления белковых фракций, другую — обрабатывали субстратом ТИР для выявления ферментативной активности.

Коагуляцию продуктов ферментативного окисления фенолов проводили с помощью алюмокалиевых или алюмоаммонийных квасцов, при исходных концентрациях субстратов 0,5 ммоль/дм³, коагулянтов — 1,0–3,0 г/дм³ [13].

Результаты и их обсуждение

Модификация метода выделения ТИР из грибов *Agaricus bisporus*, осуществленная нами добавлением поликапроамида на стадии получения экстракта фермента, связывающего продукты окисления полифенолов — ингибиторов ТИР — позволила увеличить фенолоксидазную активность препарата в три раза.

В результате был получен частично очищенный препарат ТИР (табл.1), с выходом белка 0,67 мг/г грибов, содержанием меди 0,19 %, удельной активностью 500 ед/мг белка·мин, с рН — оптимумом 6,5, термооптимумом — 40°C.

Таблица 1

Характеристики частично очищенного препарата тирозиназы

Исследуемые показатели	
Выход по белку, мг/г грибов	0,67
Активность по пирогаллолу, мкмоль пурпурогаллина/мг белка·мин	13
Активность по тирозину, ед/мг белка·мин	500
Содержание меди, нмоль/мг белка	29,9
рН-Оптимум	6,5
Термооптимум	40 °С

Следует отметить, что выделенный препарат сохранял высокую фенолоксидазную активность (80–100 %) в диапазонах значений рН 5,5–7,0 и температуры 20–50 °С.

Методом SDS-электрофореза в препарате выявлено 9 белковых фракций, которые можно разделить на 3 зоны. В зоне белков с высокой подвижностью определена одна фракция (R_f 0,97,) с удельной долей в спектре 27,40 %. В зоне белков средней подвижности проявляются пять белковых фракций; эту зону можно разделить на две подзоны 1 — R_f 0,67 и 0,66 (удельная доля в спектре 22,20 %) и 2 — с R_f 0,62, 0,58 и 0,55 (удельная доля в спектре 24,01 %). В зоне малоподвижных белков выявлено три фракции с R_f 0,49, 0,46 и 0,44 (удельная доля в спектре 26,45 %) (рис. 1, табл. 2).

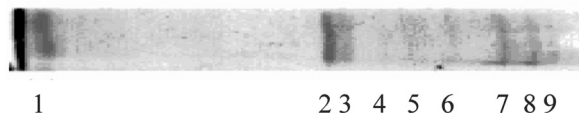


Рис. 1. Электрофореграмма препарата тирозиназы (SDS-электрофорез)

Таблица 2

**Белково-фракционный состав тирозиназы
Agaricus bisporus (SDS-электрофорез)**

№ фракции	R _f	Удельная доля в спектре, %	М.м., кДа
1	0,97	27,40	11,5±0,7
2	0,67	10,60	25,0±1,5
3	0,66	11,60	26,0±1,3
4	0,62	5,40	30,0±2,9
5	0,58	8,25	33,0±3,0
6	0,55	10,30	35,0±3,2
7	0,49	15,20	41,0±4,2
8	0,46	8,20	45,0±4,5
9	0,44	3,05	48,0±4,0

Определенная фракция с М.м. $11,5 \pm 0,7$ кДа может соответствовать легкой субъединице молекулы ТИР, фракции с М. м. $41-48 \pm 4,5$ кДа — тяжелой субъединице; остальные фракции могут быть представлены изоформами ТИР и балластными белками. Полученные результаты не противоречат имеющимся в литературе сведениям о структуре молекулы ТИР [1]. Известно, что М.м. коммерческого препарата ТИР — 125–128 кДа, молекула фермента состоит из 2-х легких (М. м. 12–13 кДа) и 2-х тяжелых (М. м. 43–48 кДа) субъединиц. Методом нативного электрофореза в препарате ТИР выявлено 17 белковых фракций (рис. 2 табл. 3), представленных как изоформами фермента, так и агрегатами белков с полифенолами или пигментами [1], причем выраженной тирозиназной активностью обладают 12 фракций, доля которых составляет 92,5 % общего белка. Максимальная активность фермента (60,13 %) связана с белковыми фракциями 11–13, составляющими 50 % общего белка.

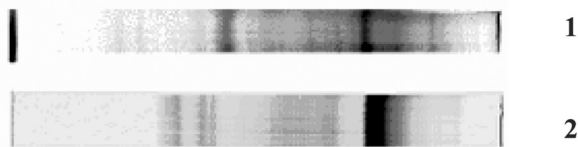


Рис. 2. Электрофореграммы (нативный электрофорез) тирозиназы:
1) — белковые фракции; 2) — ферментативная активность фракций

Таблица 3

**Фракционный состав и ферментативная активность ТИР
(нативный электрофорез)**

№	R_f	Общая часть белковых фракций в спектре, %	
		белок	ферментативная активность
17	0,10	1,20	—
16	0,14	2,80	—
15	0,17	1,80	—
14	0,21	11,60	10,10
13	0,24	11,60	60,13
12	0,28	30,20	
11	0,30	8,20	
10	0,35	9,10	8,77
9	0,40	7,20	4,23
8	0,45	2,40	3,69
7	0,48	1,70	4,31
6	0,52	1,50	—
5	0,56	9,60	1,98
4	0,61	0,80	3,12
3	0,66	0,10	3,67
2	0,71	0,10	—
1	0,78	0,10	—

Полученный препарат ТИР катализировал окисление фенола [13], моно-, три- и пентахлорфенолов ($0,5 \text{ ммоль/дм}^3$). Показано, что *n*-хлорфенол трансформировался более чем на 98 % в тех же условиях, что и фенол (активность ТИР 30 ед/см^3 , pH 6,5, t 25°C, время конверсии 3 час), тогда как для количественной конверсии *m*- и *o*-хлорфенолов необходимо увеличение концентрации фермента в 2 и 4 раза, соответственно.

Однако уровень конверсии 2,4,6-трихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола и пентахлорфенола составил не более 50 % как при увеличении концентрации ТИР до 180 ед/см^3 (рис. 3), так и времени трансформации до 24 ч, что может быть обусловлено ингибированием фермента образующимися продуктами окисления исследуемых субстратов [14].

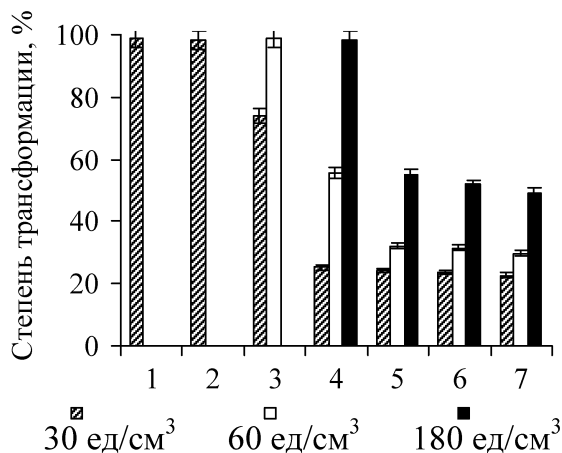


Рис. 3. Зависимость степени трансформации фенольных соединений от активности тирозиназы:

1 — фенол; 2 — *p*-хлорфенол; 3 — *m*-хлорфенол; 4 — *o*-хлорфенол;
5 — пентахлорфенол; 6 — 2,4,6-трихлорфенол; 7 — 2,4,5-трихлорфенол

Ранее нами была показана перспективность использования для удаления продуктов биоконверсии фенола алюмокалиевых и алюмоаммонийных квасцов [13]: для 97 %-ного удаления продуктов окисления 0,5 моль/дм³ фенола концентрация коагулянтов составила 1,0 г/дм³. Показано, что для удаления продуктов окисления моноклорфенолов необходимо трехкратное увеличение концентрации коагулянтов.

Т.о. изучены биохимические свойства выделенного по модифицированному методу препарата тирозиназы грибов *Agaricus bisporus*, с помощью которого осуществлено окисление хлорпроизводных фенолов со степенью трансформации 50–100 %, зависящей от числа и расположения заместителей в фенольном ядре, впервые для элиминирования продуктов трансформации были использованы алюмокалиевые и алюмоаммонийные квасцы.

Литература

1. Halaoui S., Asther M., Sigoillot J.-C. et al. Fungal tyrosinases: new prospects in molecular characteristics, bioengineering and biotechnological applications // J. Appl. Microbiol. — 2006. — Vol. 100, № 2. — P. 219–232.
2. Espin J. C., Soler-Rivas C., Cantos E. et al. Synthesis of the antioxidant hydroxytyrosol using tyrosinase as biocatalyst // J. Agric. Food. — 2001. — Vol. 49, № 3. — P. 1187–1193.
3. Seetharam G., Saville B.A. L-DOPA production from tyrosinase immobilized on zeolite // Enzym. Microb. Technol. — 2002. — Vol. 31, № 6. — P. 747–753.
4. Freire R. S., Durbna N., Kubota L. T. Electrochemical biosensor-based devices for continuous phenols monitoring in environmental matrices // J. Braz. Chem. Soc. — 2002. — Vol. 13, № 4. — P. 456–462.

5. Ikehata K., Nicell J. Color and toxicity removal following tyrosinase-catalyzed oxidation of phenols // *Biotechnol. Prog.* — 2000. — Vol. 16, № 4. — P. 533–540.
6. Wada S., Ichikawa H., Tastsumi K. Removal of phenols and aromatic amines from wastewater by a combination treatment with tyrosinase and a coagulant // *Biotechnol. Bioeng.* — 1995. — Vol. 45, № 4. — P. 304–309.
7. Пат. 2 956929 США, МКИ 195-68 / Е. М. Cohen, L. L. Lerner. — Оpubл. 18.10.1960.
8. Hartree E.F. Determination of protein: a modification of the Lowry method, that gives a linear photometric response // *Anal. Biochem.* — 1972. — Vol. 48, № 1. — P. 422–427.
9. Stark G.R., Dawson C.R. Spectrophotometric microdetermination of copper in copper oxidases using oxalyldihydrazide // *Analytical Chemistry*. — 1958. — Vol. 30, № 2. — P. 191–194.
10. Patra H., Mishra D. Pyrophosphatase, peroxidase and polyphenoloxidase activities during leaf development and senescence // *Plant Physiol.* — 1979. — Vol. 63, № 1. — P. 318–323.
11. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. — 360 с.
12. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Ярош Н. П. и др. Методы биохимического исследования растений. — Л.: Агропромиздат, 1987. — 430 с.
13. Романовська І. І., Осійчук О. В., Шестеренко Ю. А., Севастьянов О. В. Ферментативні методи елімінації фенольних полутантів // *Мікробіологія та біотехнологія* — 2008. — № 1(2). — С. 72–78.
14. Dec J., Bollag J.-M. Effect of various factors on dehalogenation of chlorinated phenols and anilines during oxidative coupling // *Environment. Sci. and Technol.* — 1995. — Vol. 29. — P. 657–663.

О. В. Севастьянов

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

ВЛАСТИВОСТІ ТИРОЗИНАЗИ ГРИБІВ *AGARICUS BISPORUS* І ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ЕЛІМІНУВАННЯ ХЛОРЗАМІЩЕНИХ ФЕНОЛІВ

Резюме

З грибів *Agaricus bisporus* виділений частково очищений препарат тирозинази з збільшеною в 3 рази питомою фенолоксидазною активністю (13 мкмоль пурпурогаліну/ мг білка·хв, 500 од/мг білка·хв, відповідно, за пірогалолом і тирозином), з виходом білка 0,67 мг/г грибів, вмістом міді 0,19 %, рН-оптимумом 6,5, термооптимумом 40 °С). Методами SDS- і нативного електрофорезу в ПААГ досліджені фракційний склад і ферментативна активність білкових фракцій препарату. Виділений фермент каталізував процес окиснення хлорпохідних фенолу із ступенем конверсії 50–100 %, що залежить від числа замісників і їх розташування в фенольному ядрі; вперше для елімінування продуктів трансформації були застосовані алюмокалієві і алюмоамонійні галуни.

Ключові слова: тирозиназа, *Agaricus bisporus*, виділення, властивості, видалення хлорфенолів.

O. V. Sevastyanov

A.V. Bogatsky's Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine,
Lyustdorfskaya dor. 86, Odessa, 65080, Ukraine.

PROPERTIES OF MUSHROOM AGARICUS BISPORUS TYROSINASE AND IT'S USAGE FOR CHLOROSUBSTITUTED PHENOLS ELIMINATION

Summary

From mushrooms *Agaricus bisporus* was isolated partially purified tyrosinase preparation with 3-fold increased specific phenoloxidase activity (13 mmol purpurogallin/mg of protein·min, 500 U/mg of protein·min, respectively, for pyrogallol and tyrosine, with protein yield 0.67mg/ g of mushrooms, copper content 0,19 % , pH-optimum 6,5, thermooptimum 40°C). By the SDS- and native PAGE-electrophoresis method the fractional composition and enzymatic activity of protein fractions in preparation were studied. The isolated enzyme had catalyzed the process of phenol chloroderivatives oxydation with conversion degree of 50–100 % , depending from the substituents number and their position in phenolic nucleus; for the first time the potassium and ammonium alum were used for elimination of the transformation products.

Key words: tyrosinase, *Agaricus bisporus*, isolation, properties, chlorophenols removal

УДК 541.183:543.42

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики,
ул. Пастера, 27, Одесса, 65082, Украина

НЕКОТОРЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНИТОВ

Установлены корреляционные зависимости между определяющими параметрами адсорбционного уравнения полислойной адсорбции Пиккета и гидратационными свойствами карбокси- и сульфокатионитов в форме ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: изотерма адсорбции, пары воды, катионит, константа равновесия.

Процесс поглощения паров воды полимерными материалами является предметом глубокого изучения ввиду исключительного значения этого явления для ионообменных процессов, осушки газов, решения проблем биотехнологий и мембранного транспорта [1, 2, 3]. В связи с этим вопросы гидратации широко исследуются теоретическими и экспериментальными методами. Наиболее интересным в теоретическом плане и часто употребляемым при анализе экспериментальных изотерм адсорбции II типа по классификации IUPAC (S-изотермы) является двухпараметрическое уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [4] и, в частности, его модификация — трехпараметрическое уравнение Пиккета [5]:

$$a = \frac{a_m C p / p_s \left[1 - (p / p_s)^n \right]}{(1 - p / p_s) \left[1 + (C - 1) p / p_s \right]}, \quad (1)$$

где a — величина адсорбции; a_m — емкость монослоя; n — количество слоев; C — энергетическая константа, характеризующая изменение свободной энергии Гиббса при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента; p/p_s — относительное давление адсорбата.

Целью данной работы является установление взаимосвязи параметров, определяющих условия динамического равновесия адсорбционной системы (a_m , n и C) и их корреляции с характеристиками двух различных катионитов, содержащих в качестве противоиона катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Материалы и методы исследования

Первый адсорбент представляет собой гранулированный катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, марки КУ-2, производства Черкасского ПО «Азот», содержащий в качестве активного центра сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$. Второй адсорбент представляет собой волокнистый катионит марки ВИОН КН-1 на основе полиакрилонитрила, производства НПО «Химволокно» (Россия), содержащий в качестве активного центра карбоксильную группу $-\text{COOH}$. Ион водорода ионогенных групп является подвижным, позволяя вводить в состав активного центра различные противоионы, что делает эти адсорбенты весьма удобными модельными объектами. Изотермы адсорбции измерялись при температуре $T=298\text{ К}$ с помощью вакуумной адсорбционной установки с кварцевыми пружинными весами типа Мак-Бена-Бакра, путем поэтапного увеличения давления паров воды вплоть до $P/P_s=0,98$.

Результаты исследований и их анализ

Первоначально проанализируем параметр a_m , который определяют как количество адсорбата, соответствующее монослою. Следует подчеркнуть, что обычное представление о том, что величина a_m , получаемая из анализа экспериментальной изотермы полислойной адсорбции соответствует монослою, полностью заполненном молекулами с плотностью упаковки, соответствующей жидкости, является чрезвычайно упрощенным.

В случае полностью локализованного монослоя величина a_m зависит не только от характерного геометрического размера молекулы адсорбата, но и от параметра, характеризующего положение центров адсорбции на поверхности твердого тела. При этом полагается, что молекула не может блокировать более одного центра адсорбции. Если монослой полностью подвижен, то величина a_m определяется размером, формой молекул и плотностью их упаковки. В уравнении (1) константа C характеризует разность энергий процессов адсорбции и конденсации, т.е. энергию Гиббса чистой адсорбции:

$$-\Delta G = kT \ln C = kT \ln K_p - kT \ln K_L \quad (2)$$

В уравнении (2) K_p — константа равновесия мономолекулярной адсорбции, K_L — константа конденсации пара.

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \cdot \frac{1}{P_s} = C \frac{1}{P_s} \quad (3)$$

Степень подвижности молекул в монослое, либо степень локализации монослоя определяется соотношением между высотой энергетического барьера $\Delta\phi$ и кинетической энергией молекулы kT .

Принимают, что для полностью подвижного адсорбированного слоя $\Delta\phi/kT \ll 1$; для полностью локализованного адсорбционного слоя $\Delta\phi/kT \gg 10$; и если $1 \ll \Delta\phi/kT \ll 10$ адсорбционный слой частично локализован [6].

Большим значениям $\Delta\phi$ соответствует большие величины потенциала адсорбционного центра на поверхности адсорбента и, следовательно, большее значение параметра C . Поэтому большим значениям C соответствует сильно локализованная адсорбционная пленка, в то время как подвижная пленка соответствует малым величинам C . В первом, достаточно хорошем приближении можно положить, что высота потенциального барьера на поверхности адсорбента будет пропорциональна C и, следовательно, между величинами a_m и C должна наблюдаться обратная зависимость. На рисунке 1 представлена зависимость величины a_m от $\ln C$ для изотерм полислойной адсорбции паров воды карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 в различных ионных формах.

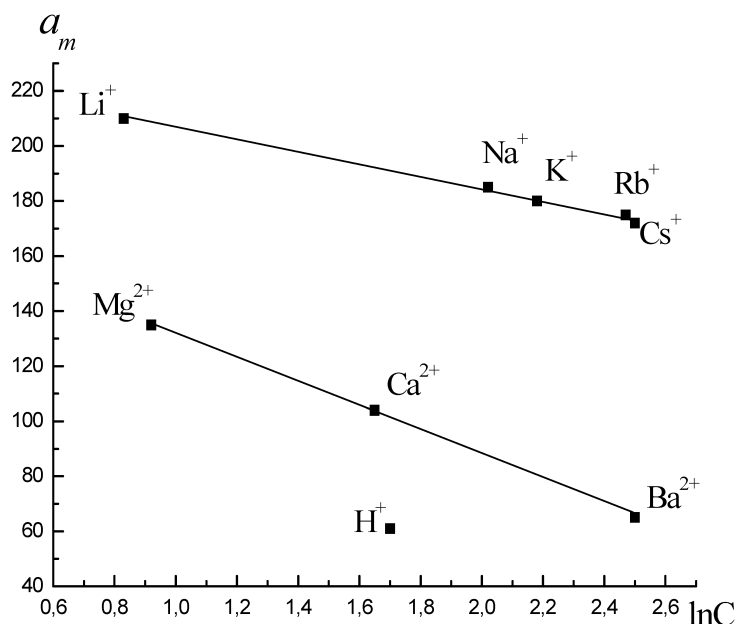


Рис. 1. Зависимость величины емкости монослоя a_m (мг/г) от $\ln C$ для изотерм адсорбции паров воды волокнистым карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 в различных ионных формах при $T=298\text{K}$

Значения величин a_m и C рассчитаны графическим методом и приведены в работе [7]. Из рисунка видно, что между величинами a_m и $\ln C$ существует хорошая линейная корреляция. Так же четко прослеживается зависимость — уменьшение величины a_m с увеличением величины C . Достаточно хорошо видно, что все множество пар значений a_m и $\ln C$ выделилось в две прямые линии. Первая линия отвечает значениям емкости монослоя a_m и величинам константы равновесия C , полученных при анализе изотерм адсорбции паров воды катионитом в форме однозарядных катионов

щелочных металлов. Вторая линия отвечает значениям емкости монослоя a_m и величинам константы равновесия C , полученным при анализе изотерм адсорбции паров воды катионитом в форме двухзарядных катионов щелочноземельных металлов.

В качестве следующего примера установления соответствия между величинами a_m и C рассмотрен процесс адсорбции паров воды гранулированным сульфокатионитом КУ-2 в различных ионных формах. Изотермы полислойной адсорбции паров воды при $T=298\text{K}$ проанализированы в рамках уравнения БЭТ в работе [8]. Результаты приведены на рисунке 2.

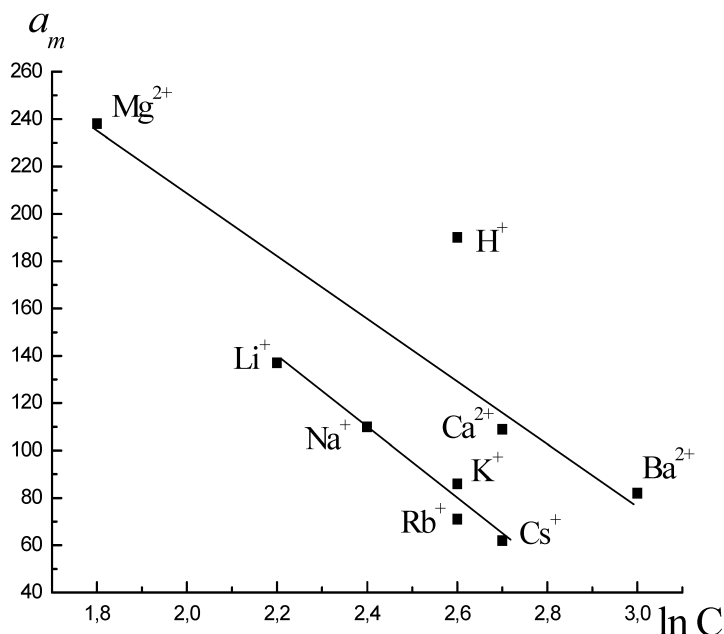


Рис. 2. Зависимость величины емкости монослоя a_m (мг/г) от $\ln C$ для изотерм адсорбции паров воды сульфокатионитом КУ-2 в различных ионных формах при $T=298\text{K}$

Приведенные на рисунке зависимости, носят аналогичный характер, при этом следует отметить, что для обеих систем изотермы адсорбции с ионом H^{+} не подчиняется этой закономерности, что можно объяснить особенностями гидратации иона водорода [9, 10]. Рассмотрим теперь влияние на энергетическую константу C , свойств противоиона адсорбента. Так на рисунке 3 представлена зависимость величины $\ln C$ от ионного радиуса r для адсорбции паров воды катионитами КУ-2 и ВИОН КН-1.

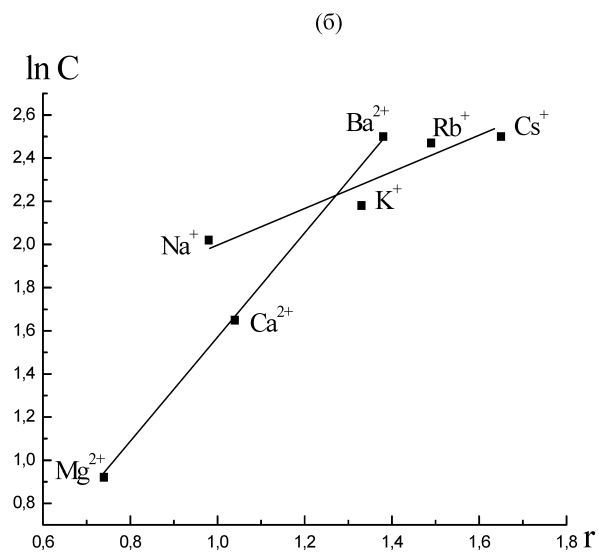
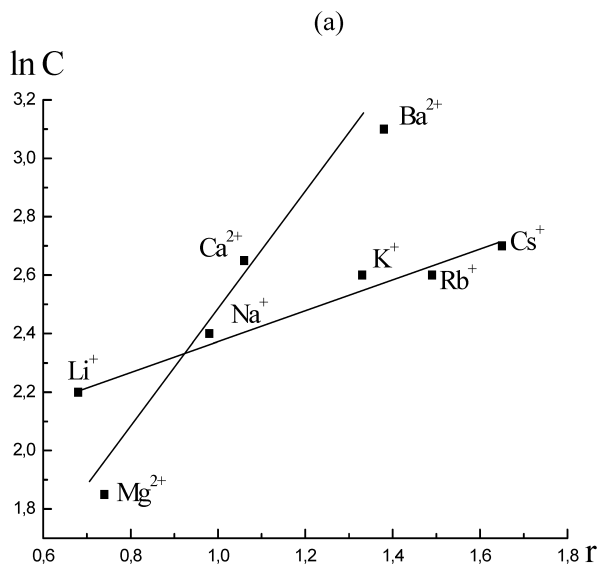


Рис. 3. Зависимость $\ln C$ от величины ионного радиуса r (Å) при адсорбции паров воды катионитами КУ-2(а) и ВИОН КН-1(б)

Из рисунка видно, что с увеличением радиуса иона увеличивается $\ln C$, что может быть объяснено увеличением энергии гидратации и усилением прочности водородной связи с уменьшением радиуса катиона согласно правилу Борна [7].

На рисунке можно также выделить корреляционные зависимости величины $\ln C$ от радиуса иона для различных групп элементов периодической системы. Так одной корреляционной зависимостью связаны щелочные элементы I группы периодической системы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Вторая корреляционная зависимость связывает щелочноземельные элементы второй группы периодической системы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Важным моментом при анализе полислоистой адсорбции является также установление взаимосвязи между величиной константы равновесия C и характеристиками, описывающими свойства заполненного полислоя. Свойства полислоя определяются в первую очередь числом слоев n , образующихся до точки полислоистого насыщения.

Согласно теории в уравнении (1) величина n определяется как максимальное число слоев, характеризующих процесс полислоистой адсорбции. Следовательно, эта величина, как по физическому смыслу, так и по формализму вывода уравнения Пиккета — целое число. Однако, во всех практических расчетах, основанных на уравнении (1) эта величина получается дробным числом. Полученные при расчете по экспериментальной изотерме дробного значения величины n можно объяснить следующим образом. Если рассмотреть поверхность адсорбента, состоящую из отдельных участков, то в пренебрежении краевыми эффектами можно предположить, что адсорбция происходит на каждом участке независимо. Поэтому возникает ситуация, когда на участке с высокой энергией адсорбции пленка толщиной в n_1 слоев образуется при таком значении p/p_s , которому на участке с низкой энергией адсорбции соответствует образование пленки толщиной n_2 слоев, причем $n_2 < n_1$. Образование n -го слоя на i -том участке поверхности завершается полностью, если выполняется условие $RT \ln p/p_s > U_i(Z_n)$, где: $U_i(Z_n)$ — энергия возмущения i -ого участка поверхности на расстоянии Z_n от поверхности. Таким образом, можно полагать, что дробное значение величины n определяется как средневзвешенное значение величин n_i для каждого из участков. То есть в этом случае, дробное значение величины n является некоторым показателем энергетической неоднородности активных центров адсорбента (например, за счет конформационных напряжений цепей полимерной матрицы).

Из уравнения полислоистой адсорбции следует, что между числом полислоев n , величиной емкости монослоя a_m и константой адсорбционного равновесия C существует взаимно однозначное соответствие. На рисунке 4 представлена зависимость $a_m n = f(\ln C)$ для изотерм адсорбции паров воды карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 (величины a_m , n и C взяты из [7,11,12]).

Из рисунка видно, что между величиной емкости полислоя $a_m n$ и $\ln C$ существует линейная корреляционная зависимость, аналогичная корреляционной зависимости, наблюдаемой между величиной емкости монослоя a_m и $\ln C$. На рисунке также четко выделяются корреляционные зависимости, характерные для первой и второй групп элементов. Аналогичная картина наблюдается в случае сульфокатионита КУ-2.

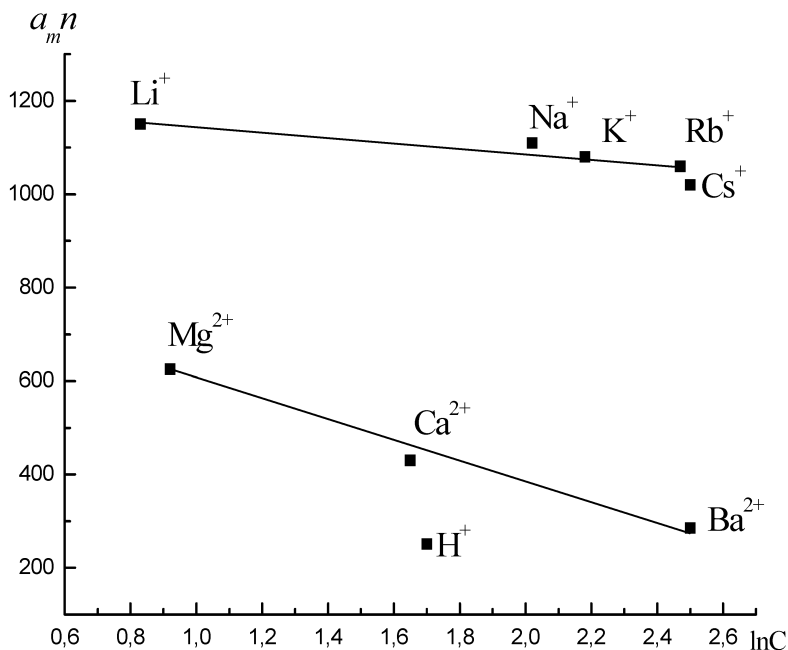


Рис. 4. Зависимость емкости полислоя a_n от $\ln C$ при адсорбции паров воды карбоксильным катионитом ВИОН КН-1 в различных ионных формах

Выводы

1. Увеличение радиуса противоиона щелочных и щелочноземельных металлов при адсорбции паров воды карбокси- и сульфокатионитами приводит к увеличению величины энергетической константы C , что связано с уменьшением энергии гидратации и, как следствие, к снижению емкости монослоя и соответственно полислоя.

2. Хорошее совпадение характера зависимостей при заполнении монослоя и полислоя у катионитов с различным химическим строением ионогенной группы дает основание говорить об определяющем влиянии на гидратацию адсорбционных центров, природы самого противоиона, хотя по существующим представлениям формирование монослоя происходит за счет гидратации анионной части сорбционного центра (сульфогруппа $-\text{SO}_3^-$ для КУ-2 и карбоксильная группа $-\text{COO}^-$ для ВИОН КН-1) и только при дальнейшем повышении равновесного давления паров воды происходит формирование последующих слоев с участием самих катионов.

Литература

1. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. — М.: Химия, 1987. — 312 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия, 1983. — 295 с.
3. Кац Б. М., Длубовский Р. М. Селективная сорбция паров воды из газовых смесей, содержащих H_2S , SO_2 , NO_2 , NO и CO , на сульфостирольном катионите КУ-23 в различных ионных формах // Ж. прикл. химии. 2007. — Т. 80, № 6. — С. 938–942.
4. Островский В. Е. Развитие методов описания изотерм в рамках основных постулатов теории Ленгмюра. // Усп. химии. — 1976. — Т. 45, № 5. — С. 849–876.
5. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. — М.: Мир, 1984. — 269 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. — М.: Мир, 1984. — 306 с.
7. Kats B. M., Kutarov V. V., Kutovaya L. M. Adsorption of water vapour by chemisorptive fibre with different counter-ions // Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 1999. — Vol. 157, № 1. — P. 95–99.
8. Кургинцев А. Н., Лукьянов А. В., Вулих А. И. Изотермы адсорбции воды смолой КУ-2 в различных ионных формах // Сб. Иониты и ионный обмен. — М.: Наука, 1967. — С. 34–38.
9. Кац Б. М., Лазарев М. Ю., Малиновский Е. К. Исследование набухания сульфокатионитов КУ-2 и КУ-23 при изменяющейся равновесной активности паров воды // Украинский химический журнал. — 1981. — Т. 46, № 12. — С. 1337–1339.
10. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. — Л.: Химия, 1980. — 152 с.
11. Кац Б. М., Кутаров В. В. Трехпараметрическое уравнение для описания сорбции паров воды хемосорбционными волокнами // Хим. волокна. — 1993. — № 5. — С. 28–29.
12. Кац Б. М., Кутлова Л. М., Кутаров В. В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном в различных ионных формах // Ж. прикл. химии. — 1991. — Т. 64, № 4. — С. 846–849.

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Науково-дослідний інститут фізики,
вул. Пастера, 27, Одеса, 65082, Україна

ДЕЯКІ АДСОРБЦІЙНІ АСПЕКТИ ГІДРАТАЦІЇ КАТІОНІТІВ

Резюме

Встановлені кореляційні залежності між визначальними параметрами адсорбційного рівняння полішарової адсорбції Піккета і гідратаційними властивостями карбоксид- та сульфокатионітів у формі іонів лужних і лужноземельних металів.

Ключові слова: ізотерма адсорбції, пари води, катионіт, константа рівноваги.

V. V. Kutarov, R. M. Dlubovski, V. N. Shevchenko

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Physical Research Institute,
27 Pastera St., Odessa 65082, Ukraine

SOME ADSORPTION ASPECTS OF CATIONITES GIDRATATION

Summary

Correlations dependences are set between the determining parameters the Pickett equation of multi-layer adsorption and hydration properties of carboxylic- and sulphurcationites in form ions of alkaline and alkaline-earth metals.

Key words: isotherm of adsorption, pair of water, cationite, constant of equilibrium.

УДК: 547.80:541.63:541.69

Е. А. Семенишина¹, В. И. Павловский¹, С. А. Андронати¹,
Ю. А. Симонов², И. Г. Филиппова², А. И. Сивко³, И. А. Кравченко³,
Г. В. Мальцев¹, А. В. Мазепа¹, М. Гданец⁴

¹ Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
отдел медицинской химии

Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина,
E-mail: medchem_department@ukr.net

² Институт прикладной физики Академии Наук Молдовы,
ул. Академическая, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

³ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра фармакологической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

⁴ Университет им. А. Мицкевича,
химический факультет
Познань, 60-780, Польша

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ПРОТИВОСУДОРОЖНЫЕ СВОЙСТВА 3-АЦИЛОКСИ-7-БРОМ-5-(2'-ХЛОР)ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4- БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

3-Ацилокси-7-бром-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-оны получены взаимодействием 7-бром-3-гидрокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она с хлорангидридами соответствующих карбоновых кислот. Установлена кристаллическая и молекулярная структура 3-додецилкарбонилоксипроизводного (5) методом рентгеноструктурного анализа. Наибольшее противосудорожное действие было отмечено для 7-бром-3-гексилкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (3). Этот эффект проявляется уже через 0,5 ч после введения и сохраняется на уровне 200% от контрольных значений в течении 24 ч.

Ключевые слова: 3-ацилокси-1,4-бенздиазепин-2-он, противосудорожная активность, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

3-Гидрокси-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепины и их производные представляют значительный интерес как анксиолитические, противосудорожные и снотворные препараты [1–7]. Ранее синтезирован ряд сложных эфиров 3-гидрокси-1,4-бенздиазепин-2-она и установлено, что они обладают противосудорожным и анксиолитическим действием [8–10].

С целью изучения связи структура — противосудорожная активность эфиров 3-гидрокси-1,2-бенздиазепин-2-онов синтезированы 3-ацилокси-7-бром-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-оны (2–8) взаимодействием 7-бром-3-гидрокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (1) с хлорангидридами соответствующих карбоновых кислот в присутствии пиридина (схема 1).

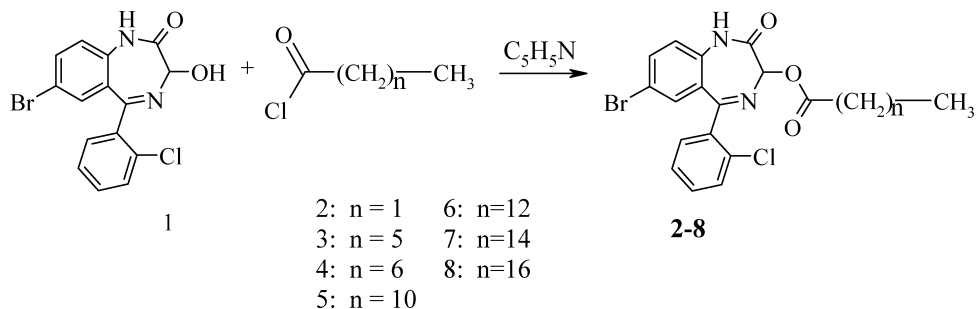


Схема 1

Чистота полученных эфиров контролировалась методом ВЭЖХ, структура подтверждена методами ИК, УФ спектроскопии, спектроскопии ПМР и масс-спектрометрии. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая и молекулярная структура эфира лауриловой кислоты **5**.

В УФ спектрах 3-ацилокси-1,4-бенздиазепин-2-онов **2-8** присутствуют два максимума поглощения. Первый максимум соответствует π - π переходам электронов ароматических колец, а длинноволновый максимум — π - π и n - π переходам электронов азометиновой связи, сопряженной с ароматическими группами и амидным фрагментом (табл. 1).

В масс спектрах, зарегистрированных методом FAB, присутствует интенсивный пик иона протонированной молекулы $[\text{M}+\text{H}]^+$. В масс-спектрах, зарегистрированных методом электронного удара пик молекулярного иона отсутствует, так как происходит фрагментация по эфирной связи, сопровождаемая миграцией протона. В результате этого образуется соответствующий кетен (Φ_3) и молекулярный ион 7-бром-3-гидрокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-она (Φ_2) (схема 2).

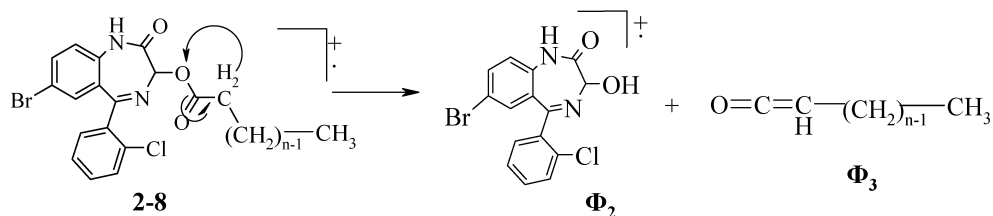
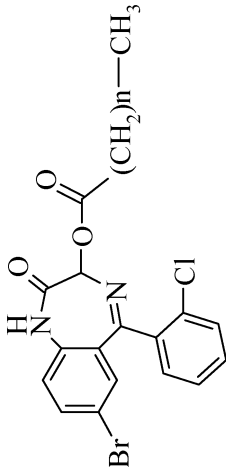


Схема 2

В ИК спектрах соединений **2-8** присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи амидной ($1680\text{--}1690\text{ см}^{-1}$) и эфирной ($1715\text{--}1725\text{ см}^{-1}$) групп, N-H связи ассоциированной ($3180\text{--}3190\text{ см}^{-1}$) и неассоциированной ($3370\text{--}3385\text{ см}^{-1}$) амидной группы и $\text{C}=\text{N}$ связи азометиновой группы ($1595\text{--}1610\text{ см}^{-1}$) (табл. 1).

Некоторые спектральные характеристики
3-ацилокси-7-бром-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов (2-8)



№ п/п	Вы- ход, %	Т.пл., °С	ЯМР спектры, м.д.			Масс спек- тры*, m/Z	ИК спектры, ν см ⁻¹				УФ-спектры			
			NH амидн.	C-H аром.	C(3)-H		NH своб.	NH ассоц.	C=O эф.	C=O амидн.	λ ₁ , нм	lg ε ₁	λ ₂ , нм	lg ε ₂
2	1	55	265–273	9,37	7,10–7,63	6,03	421				232	4,862	318	3,579
3	5	48	158–160	8,71	7,06–7,64	6,03	477	3370	3190	1720	231	4,456	317	3,241
4	6	40	131–133	9,31	7,09–7,63	6,02	491	3370	3180	1720	232	4,465	318	3,286
5	10	32	98–101	9,21	7,07–7,62	6,01	547	3370	3180	1715	231	4,391	318	3,207
6	12	41	127–130	9,24	7,09–7,62	6,02	575	3385	3180	1720	231	4,518	318	3,340
7	14	37	114–117	9,11	7,08–7,63	6,02	603	3370	3180	1720	230	4,611	318	3,383
8	16	40	79–82	8,72	7,06–7,64	6,03	631	3370	3380	1725	231	4,407	316	3,170

* Приведенные массы протонированных псевдомолекулярных ионов были зарегистрированы методом FAB

Известно, что в растворах 1,4-бенздиазепин-2-онов незамещенных в 1-ом положении образуются межмолекулярные водородные связи между амидными фрагментами [11]. При изучении ИК спектров эфира каприловой кислоты **4** при 3-ех концентрациях в растворе CCl_4 : 1×10^{-2} , 2×10^{-3} , 4×10^{-4} моль/л и толщине кюветы, соответственно, 4, 10, 40 мм. Было установлено, что при снижении концентрации раствора относительная интенсивность полосы при 3180 см^{-1} , соответствующей колебаниям N-H связи ассоциированной амидной группы, уменьшается, а интенсивность полосы при 3370 см^{-1} , соответствующей колебаниям N-H связи свободной амидной группы, увеличивается. Это свидетельствует о том, что соединение **4** образует циклические димеры за счет водородных связей между амидными фрагментами (рис. 1).

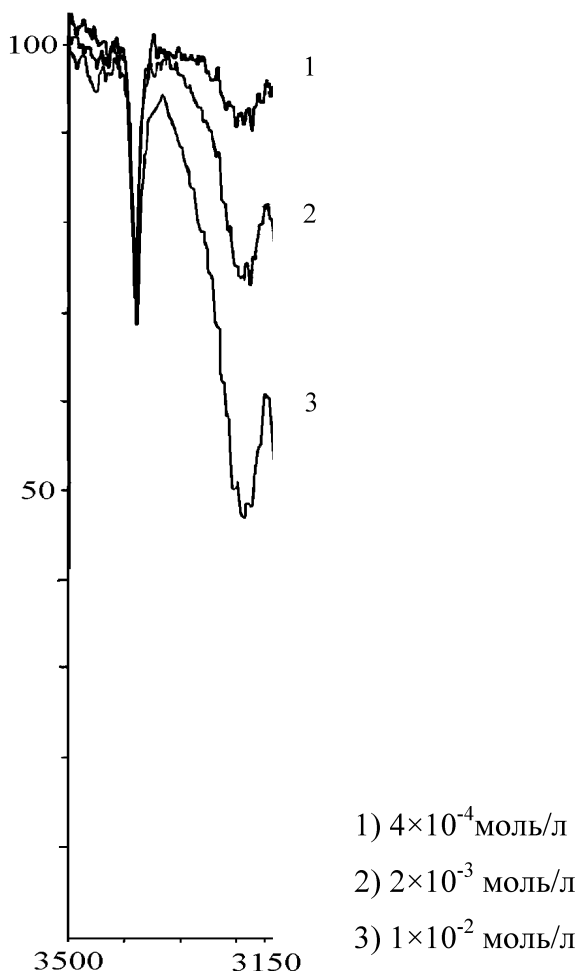


Рис. 1. ИК спектры 7-бром-3-гептилкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она (**4**) при различных концентрациях в CCl_4

Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая и молекулярная структура 3-додецилкарбонилокси-1,4-бенздиазепин-2-она **5** (рис. 2). В табл. 2 представлены основные межатомные расстояния и валентные углы в 7-членном гетероцикле. Остов молекулы **5** подобен с остовом феназепама [12], его гидроксипроизводного [13], лоразепама [14], клоназепама [15], 7-хлор-5-(2'-хлор)фенил-1,3-дигидро-2*H*-1,4-бенздиазепин-2-она [16], бромазепама [17].

Таблица 2

Избранные расстояния и углы в семичленном гетероцикле 7-бром-3-додецилкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-она (5**)**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
N(1)-C(2)-	1.338(4)	N(4)-C(5)	1.283(4)
C(2)-C(3)	1.528(4)	C(5)-C(11)	1.479(4)
C(2)-O(2)	1.222(3)	C(10)-C(11)	1.401(4)
C(3)-N(4)	1.427(4)	N(1)-C(10)	1.407(4)
C(3)-O(3)-	1.432(3)		
Угол	ω, °	Угол	ω, °
C(2)-N(1)-C(10)	127.4(3)	O(3)-C(3)-N(4)	105.4(2)
N(1)-C(2)-C(3)	115.6(2)	C(3)-N(4)-C(5)	118.0(2)
O(2)-C(2)-N(1)	122.8(3)	N(4)-C(5)-C(11)	126.4(3)
O(2)-C(2)-C(3)	121.5(2)	C(10)-C(11)-C(5)	122.1(3)
N(4)-C(3)-C(2)	111.6(2)	C(11)-C(10)-N(1)	123.0(3)
O(3)-C(3)-C(2)	107.5(2)		

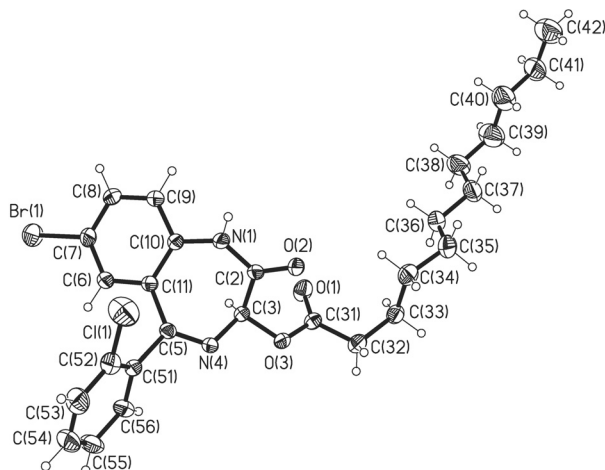


Рис. 2. Молекулярная структура 7-бром-3-додецилкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-она (5**)**

Длина двойной связи между атомами N(4)-C(5)=1,283 Å подобна найденной в цитируемых работах. В 7-членном гетероцикле делокализация π -электронной плотности захватывает участок O(2)=C(2)-N(1)-C(1)-C(11)-C(5)-N(4). Связи C(1)-C(3)=1,528(4) Å и C(3)-N(4)=1.427(4) Å в делокализации участия не принимают. Конформация 7-членного цикла — лодка с двугранными углами между основанием N(1)C(2)N(4)C(5) и фрагментами C(2)C(3)N(4) и N(1)C(10)C(11)C(5) равными 58,2° и 31,5°. Расстояние C(3)-O(3) равно 1,432 Å и эта связь расположена экваториально относительно цикла. Расстояние C(31)-O(1)=1,201 Å, типичное для двойных связей. В остатке лауриловой кислоты расстояния между атомами углерода находятся в пределах 1,486–1,547 Å, углы при атомах С в среднем равны 113,9°. Конформация по С-С связям в алкильном радикале определяется последовательностью углов (начиная с C(31)-C(32) связи): *-т, г, т, г, т, -т, -т, -г, -т*. Двугранный угол между конденсированным ароматическим фрагментом и фенильным заместителем в пятом положении равен 85,6°, что близко к найденному для феназепама 75,4° и в других подобных структурах [12].

В кристалле эфира **5** аминогруппы двух молекул, связанных центром симметрии, объединяются в димер (рис.3) за счет водородных связей с параметрами N(1)...O(2*)=2,837 Å, Н...O(2)=2,02 Å, угол при атоме водорода равен 159°. При этом образуется 8-членный цикл, описываемый как R₂²(8) в терминах работы [18]. Другие контакты носят характер С-Н...О и С-Н... π взаимодействий. Они объединяют димеры в двухмерную сетку (рис. 4).

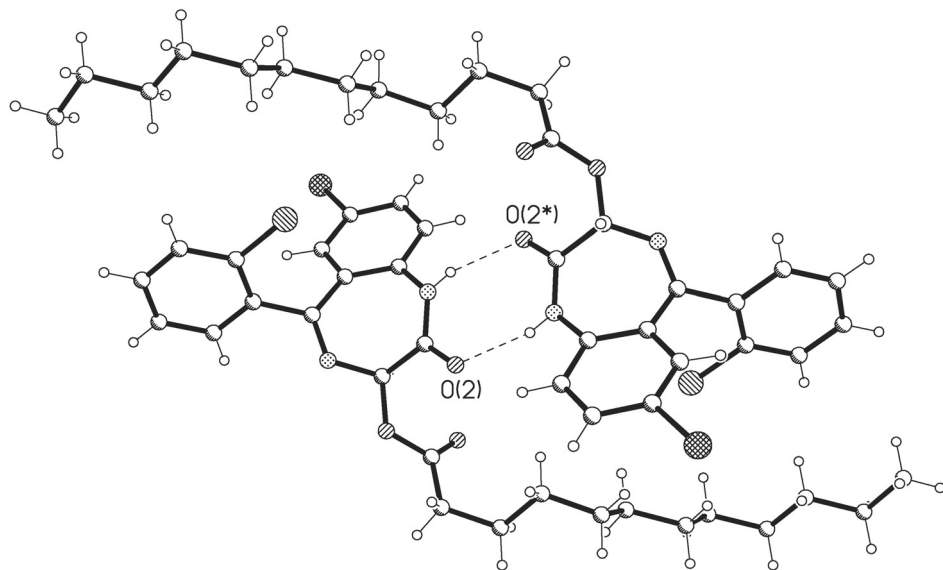


Рис. 3. Формирование димеров в кристалле 7-бром-3-додecilкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она (**5**)

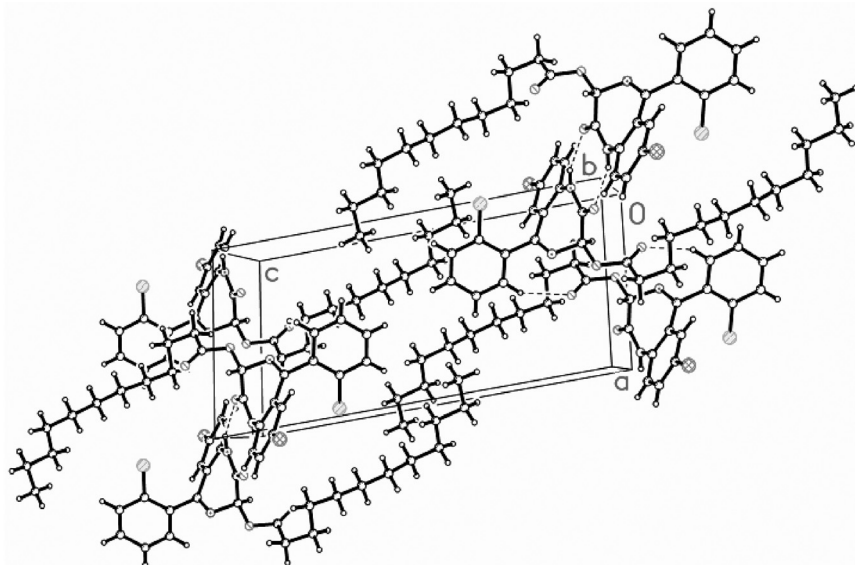


Рис. 4. Элементарная ячейка кристалла 7-бром-3-додецилкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-она (**5**)

Фармакологический анализ

Изучение противосудорожной активности эфиров **2–8** проводилось на белых беспородных мышах-самцах, массой 18–22 г. Противосудорожное действие оценивалось по минимальным эффективным дозам коразола при его внутривенном введении, вызывающем клонико-тонические судороги (КТС) и тоническую экстензию (ТЭ) у экспериментальных животных, которым предварительно вводились изучаемые соединения в дозе 10 мг/кг.

Проведенный скрининг данных соединений показал, что все они проявляют противосудорожную активность в дозе 10 мг/кг.

При введении исследуемых соединений на короткий промежуток времени (2 ч 40 мин), их противосудорожная активность практически не отличалась от исходного соединения **1** (рис. 5). Однако, при введении данных соединений на более продолжительное время (24 ч) для эфиров пропионовой **2**, энантовой **3** и каприловой **4** кислот были отмечены более высокие показатели противосудорожного действия по сравнению с исходным соединением **1**. Максимальным противосудорожным действием в ряду данных эфиров обладает эфир энантовой кислоты **3** — 275% по дозе вызывающей КТС и 261% по дозе вызывающей ТЭ, относительно контроля. Для соединения **1** — 184% и 197% соответственно (рис. 6).

Для эфира энантовой кислоты **3** была изучена зависимость «время-эффект» при пероральном введении. Показано, что противосудорожное действие наблюдается уже через 0,5 часа после введения, а максимальный

противосудорожный эффект наблюдается через 3 часа после введения и сохраняется на уровне 200% от контрольных значений в течение 24 часов после однократного введения (рис. 7).

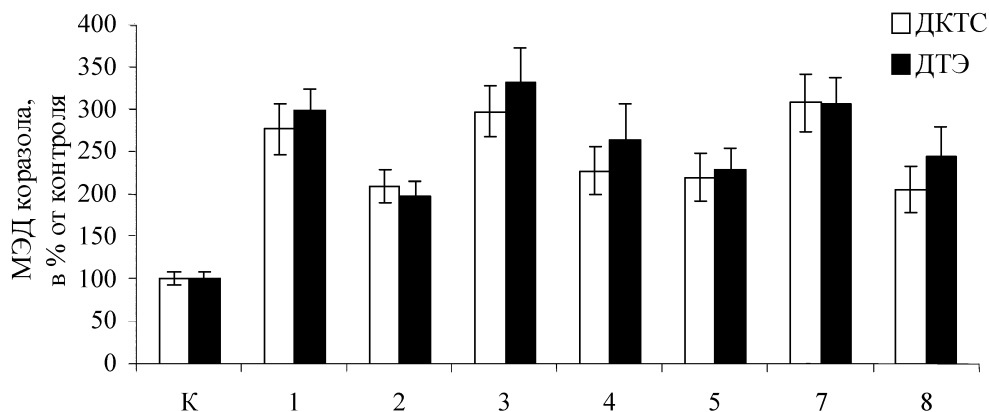


Рис. 5. Противосудорожная активность 3-ацилокси-7-бром-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов (2–8) при пероральном введении в дозе 10 мг/кг, через 2 ч 40 мин после введения

МЭД — минимальная эффективная доза коразола, вызывающая клонико-тонические судороги и тоническую экстензию.

ДКТС — доза, вызывающая клонико-тонические судороги

ДТЭ — доза, вызывающая тоническую экстензию.

К — контроль

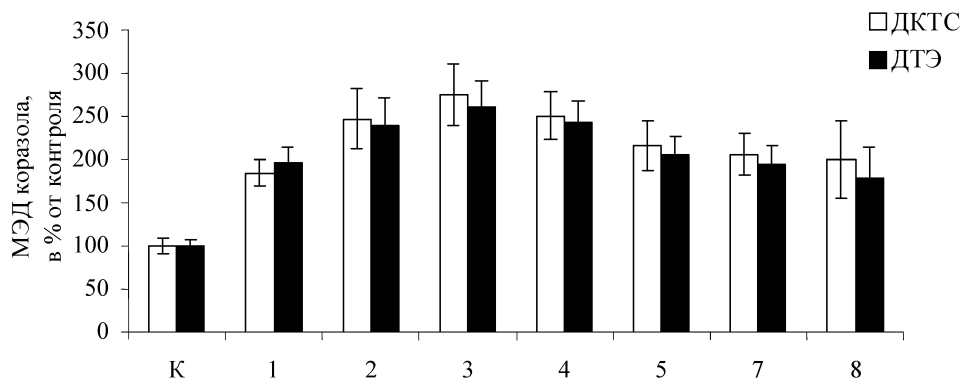


Рис. 6. Противосудорожная активность 3-ацилокси-7-бром-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов (2–8) при пероральном введении в дозе 10 мг/кг, через 24 ч после введения

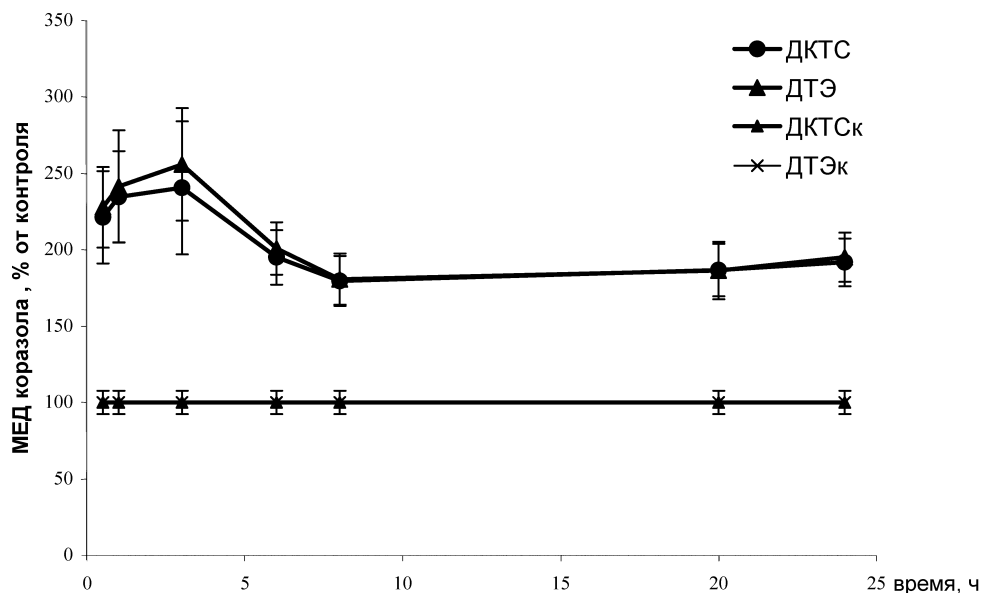


Рис. 7. Динамика противосудорожного действия 7-бром-5-(2'-хлор)фенил-3-гексилкарбонилокси-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она (3) при пероральном введении в дозе 1 мг/кг

Полученные данные позволяют сделать вывод, что сложные эфиры 2-8 при их пероральном введении проявляют более пролонгированный противосудорожный эффект по сравнению с исходным соединением 1.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР-¹H записаны на приборе «Bruker» с рабочей частотой 300 МГц, в CDCl₃, внутренний стандарт TMS, при температуре 25°C. ИК спектры записаны на SPECORD IR-75 в растворе четыреххлористого углерода. Масс-спектры зарегистрированы методом электронного удара на масс-спектрометре MX-1321 (ионизирующее напряжение 70 эВ, температура камеры ионизации 200°C) и методом FAB (*fast atom bombardation*) на масс-спектрометре «7070 EQ VG Analytical» (энергия пучка ксенона 6 эВ). Тонкослойная хроматография выполнена на пластинках Silufol UV 254, в системе ацетонитрил-хлороформ-гексан (1:1:3), проявление осуществляли УФ светом при λ=254 нм. УФ спектры зарегистрированы на спектрофотометре СФ-56 в растворе этанола, толщина кюветы 1.0 см, раствор сравнения — этанол. Чистоту соединений контролировали методом ВЭЖХ, хроматограф Shimadzu LC-8A, аналитическая колонка Zorbax C 18, подвижная фаза: метанол + 2% TFA : вода + 2% TFA = 9:1.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы $C_{27}H_{32}BrClN_2O_3$ триклинные: $a = 8,758(1) \text{ \AA}$, $b = 8,852(1) \text{ \AA}$, $c = 18,056(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 83,45(1)^\circ$, $\beta = 83,52(1)^\circ$, $\gamma = 74,96(1)^\circ$, $V = 1337,9(2) \text{ \AA}^3$, $M = 547,91$, $d_{\text{выч}} = 1,360 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Для рентгеноструктурного эксперимента был отобран монокристалл размером $0,7 \times 0,3 \times 0,02 \text{ мм}$. Измерения выполнены в дифрактометре KUMA KM4CCD на монохроматизированном MoK_α -излучении при комнатной температуре. Кристалл был расположен в $60,3 \text{ мм}$ от детектора. В шести сериях измерений зарегистрированы интенсивности с 1072 рамок, время измерения одной рамки 35 сек. Всего измерено 14001 рефлекс, из них независимых 4697 в интервале углов $4,18\text{--}25,03^\circ$. В данные были введены Лоренцовский и поляризационный факторы. Поправка на поглощение не вводилась ($\mu = 1,666 \text{ мм}^{-1}$). Структура решена прямыми методами по программе SHELXS-97 [19] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Заключительное значение R-фактора 0,0471 по отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и 0,0709 по всем данным. Атомы водорода найдены объективно и уточнялись в модели жесткого тела. Координаты депонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC № CCDC 721139.

7-Бром-3-додецилкарбонилокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-он (5).

К суспензии 2 г (0,0055 моль) 7-бром-3-гидрокси-5-(2'-хлор)фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она (1) в 30 мл абсолютного хлороформа прибавляют 0,4 мл (0,0055 моль) пиридина. Охлаждают до 0°C при перемешивании. Затем добавляют 1,19 мл (0,0055 моль) хлорангидрида лауриновой кислоты. Перемешивают 2 ч. Реакционную смесь промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отгоняют растворитель в роторном испарителе при пониженном давлении. Оставшееся масло кристаллизуют из гептана. Выпавший эфир перекристаллизовывают из метанола. Выход — 1,24 г (40%). Т пл. — $88\text{--}90^\circ\text{C}$.

Аналогично получены 2-4, 6-8 (табл. 1).

Выводы

1. Показано, что через 24 часа после перорального введения изученные 3-ацилокси-1,4-бенздиазепины в дозе 10 мг/кг обладают выраженным противосудорожным эффектом. Наиболее активен среди них эфир энантиомерной кислоты 3.
2. Методом ИК спектроскопии и рентгеноструктурным анализом установлено, что в кристаллическом состоянии и в растворах четыреххлористого углерода 3-ацилокси-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-оны образуют циклические димеры за счет водородных связей между амидными группами. Семичленный цикл имеет конформацию псевдолодки с псевдоэкваториальной ориентацией заместителя в положении 3.

Литература

1. Cock R H., Schapira A. H. A comparison of lorazepam and diazepam as initial therapy in convulsive status epilepticus // Quart. J. Med. — 2002. — Vol. 95. — P. 225–231.
2. Пат. 4487771 США, А61К 31/55; C07D 243/24. C-3 substituted 1,4-benzodiazepines and pharmaceutical utilization thereof / Alessandro Baglioni. — Заявл.: 20.03.1984 Оpubл.: 11.12.1984.
3. Van Hecken A. M., Tjandramaga T. B., Verbesselt R. & De Schepper. P. J. The influence of diflunisal on the pharmacokinetics of oxazepam // Br. J. Clin. Pharmac. — 1985. — Vol. 20. — P. 225–234.
4. Giovambattista De Sarro, Rosaria Gitto. 1,4-Benzodiazepine Derivatives as Anticonvulsant Agents in DBA/2 Mice // Gen. Pharmac. — 1996. — Vol. 27, No.6. — P. 935–941.
5. Pierce D. M., Franklin R. A., Harry T. V. A. & Nicholson. A. N. Pharmacodynamic correlates of modified absorption: studies with lormetazepam // Br. J. Clin. Pharmac. — 1984. — Vol. 18. — P. 31–35.
6. Kirstine Adam & I. Oswald. Effects of lormetazepam and of flurazepam on sleep // Br. J. Clin. Pharmac. — 1984. — Vol. 17. — P. 531–538.
7. Pandi-Perumal S. R., Verster J. C., Kayumov L., Lowe A. D., Santana M. G., Pires M. L. N., Tufik S. and Mello M. T. Sleep disorders, sleepiness and trafficsafety: a public health menace // Braz. J. Med. Biol. Res. — 2006. — Vol. 39. — P. 863–871.
8. Андронати С. А., Якубовская Л. Н., Андронати К. С., Яворский С. А., Сава В. М., Павловский В. И. Синтез, структура и свойства эфиров 3-оксифеназепама // Укр. Хим. Журн. — 1994. — Т. 60, № 10. — С. 715–718.
9. Богатский А. В., Андронати С. А., Вихляев Ю. В., Жилина З. И., Клыгуль Т. А., Ряхин В. Е. 1,4-Бензодиазепины и их циклические гомологи и аналоги. XVI. Синтез, свойства и фармакологическая активность 3-замещенных 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-онов // Хим.-фарм. журн. — 1974. — Т. VIII, № 5. — С. 13–18.
10. Богатский А. В., Вихляев Ю. В., Андронати С. А., Клыгуль Т. А., Жилина З. И., Чумаченко Т. К., Якубовская Л. Н. 1,4-Бензодиазепины и их производные. VI. Синтез, и психофармакологические свойства производных 1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-она // Физиологически активные вещества — 1972. — № 4. — С. 96–100.
11. Коротенко Т. И. Исследование тонкой структуры и стереохимии производных 1,2-дигидро-3Н-1,4-бензодиазепин-2-она: Дис. канд. хим. наук: 02.00.03 — Одесса, 1982. — 141 с.
12. Карапетян А. А., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Богатский А. В., Андронати С. А., Коротенко Т. И. Кристаллическая и молекулярная структура 7-бром-5-(о-хлорфенил)-1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-она // Биоорг. хим. — 1979. — Т. 5, № 11. — P. 1684.
13. Lipkowski J., Andronati K. S., Simonov Yu. A., and Kravtsov V. Ch. Peculiarities of inclusion complex formation in the 1,4-benzodiazepine-benzene system // J. Struct. Chem.-Engl. Tr. — 2005. — Vol. 46. — P. S116–S120.
14. Bandoli G., Clemente D. A. Crystal. Crystal, molecular, and electronic structure of an antianxiety agent : 7-chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-3-hydroxy-1,4-benzodiazepin-2-one // J. C. S. Perkin II. — 1976. — P. 413–418.
15. Chananont P., Hamor T. A., Martin I. L. 5-(2-Chlorophenyl)-1,3-dihydro-7-nitro-2Н-1,4-benzodiazepin-2-one (Clonazepam), $C_{15}H_{10}ClN_3O_3$ // Cryst. Struct. Com. — 1979. — Vol. 8. — P. 393–400.
16. Chananont P., Hamor T. A., Martin I. L. The Structures of 7-chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-2Н-1,4-benzodiazepin-2-one and 7-chloro-5-(2-chlorophenyl)-1,3-dihydro-1-methyl-2Н-1,4-benzodiazepin-2-one // Acta Cryst. — 1981. — Vol. B37. — P. 1371–1375.
17. Butcher H., Hamor T. A., Martin I. L. Structures of 7-bromo-1,3-dihydro-5-(2-pyridyl)-2Н-1,4-benzodiazepin-2-one (Bromazepam, $C_{14}H_{10}BrN_3O$) and 5-(2-fluorophenyl)-1,3-dihydro-1-methyl-7-nitro-2Н-1,4-benzodiazepin-2-one (Flunitrazepam, $C_{16}H_{12}FN_3O_3$) // Acta Cryst. — 1983. — Vol. C39. — P. 1469–1472.
18. Etter M. C. Aggregate structures of carboxylic acids and amides // Israel J. Chem. — 1985. — Vol. 25. — P. 312–319.
19. Sheldrick G. M. SHELX-97, release 97-2. — Germany: University of Göttingen, 1998.

**К. О. Семенішина¹, В. І. Павловський¹, С. А. Андронаті¹,
Ю. О. Симонов², І. Г. Филиппова², Г. І. Сивко³, І. А. Кравченко³,
Г. В. Мальцев¹, О. В. Мазепа¹, М. Гданець⁴**

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
відділ медичної хімії

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна,

E-mail: medchem_department@ukr.net

²Інститут прикладної фізики Академії Наук Молдови,

вул. Академічна, 5, Кишинів, MD-2028, Республіка Молдова

³Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

кафедра фармакологічної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

⁴Університет ім. А. Міцкевича,

хімічний факультет

Познань, 60-780, Польща

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ПРОТИСУДОМНІ ВЛАСТИВОСТІ 3-АЦИЛОКСИ-7-БРОМ-5-(2'-ХЛОР)ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3H-1,4- БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ

3-Ацилокси-7-бром-5-(2'-хлорфеніл)-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-они (2-8) отримано взаємодією 7-бром-3-гідрокси-5-(2'-хлор)феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-ону (1) з хлорангідридами відповідних карбонових кислот. Вивчено утворення водневих зв'язків у розчинах отриманих естерів за допомогою ІЧ спектроскопії. Встановлена кристалічна та молекулярна структура лауроїлоксипохідного 5 методом рентгеноструктурного аналізу. Найбільша протисудомна дія була встановлена для енантового естеру 7-бром-3-гідрокси-5-(2'-хлор)феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-ону (3), яка проявляється вже за 0,5 год після введення та зберігається на рівні 200% від контрольних значень протягом 24 год.

Ключові слова: 3-ацилокси-1,4-бенздіазепін-2-он, протисудомна активність, молекулярна структура, рентгеноструктурний аналіз.

**E. A. Semenishyna¹, V. I. Pavlovsky¹, S. A. Andronati¹, Yu. A. Simonov²,
I. G. Philippova², A. I. Sivko³, I. A. Kravchenko³, G. V. Malcev¹,
A. V. Mazepa¹, M. Gdaniec⁴**

¹ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Department of medicinal chemistry

86 Lustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine,

e-mail: medchem_department@ukr.net

² Institute of Applied Physics of Academy of Sciences of Moldova,

5 Academicheskaya str., Chisinau, MD-2028, Republic Moldova

³ I.I. Mechnikov Odessa National University,

Department of pharmaceutical chemistry,

Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine

⁴ A. Mitzkevitch University,

Department of Chemistry

Poznan, 60-780, Poland

SYNTHESIS, STRUCTURE, ANTICONVULSANT ACTIVITY OF 3-ACYLOXY-7-BROMO-5-(2'-CHLOROPHENYL)-1,2-DIHYDRO-3H-1,4- BENZODIAZEPIN-2-ONES

3-Acyloxy-7-bromo-5-(2'-chloro)phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones (**2-8**) were synthesized by the interaction of the 7-bromo-3-hydroxy-5-(2'-chloro)phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-one (**1**) with chloroanhydrides of corresponding carboxylic acids. The formation of hydrogen bonds in solutions of the obtained esters was studied by the method of IR spectroscopy. The molecular and crystalline structure of lauroiloxyderivative **5** was determined by the method of X-ray diffraction analysis. It was noted, that enantic ester of 7-bromo-3-hydroxy-5-(2'-chloro)phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-one (**3**) has showed the highest anticonvulsant activity. This activity is observed in half an hour after injection and remain on the level 200% of control values over 24 hours.

Key words: 3-acyloxy-1,4-benzodiazepin-2-one; anticonvulsant activity; molecular structure; X-ray diffraction analysis.

УДК 541.49:546.732:546.47

Г. Н. Хитрич¹, Е. Ю. Лебедева², И. И. Сейфуллина¹,
Ю. Н. Пушкарёв²

¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

² Одесский национальный политехнический университет,
химический факультет, кафедра органических и фармацевтических
технологий,
пр. Шевченко, 1, Одесса, 65044, Украина

ВЛИЯНИЕ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И ЦИНКА(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМИДАМИ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОЛИГБУТАДИЕНА

Синтезированы комплексы MBr_2 ($M = Co, Zn$) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами (L) состава $[MLBr_2]$ и изучено их влияние на термоокислительное структурирование олигобутадиена марки KRASOL LB-2000. Показана возможность получения покрытий лакокрасочного типа в процессе термического отверждения олигобутадиена при использовании в качестве катализаторов комплексов $[CoLBr_2]$.

Ключевые слова: сиккатив, тиокарбамоилсульфенамид, структурирование олигобутадиена, пиперидин.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) представляют собой многокомпонентные составы, которые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием лакокрасочного покрытия с заданными свойствами (растворимость, блеск, прочность и гибкость пленок, индукционный период, содержание трехмерного полимера). В качестве катализаторов окислительной полимеризации («высыхания») растительных масел, ускоряющих пленкообразование маслосодержащих ЛКМ, так называемых сиккативов, применяются растворимые в маслах и органических растворителях соли двухвалентных металлов. При этом соли кобальта(II) являются первичными (истинными) сиккативами, а соли цинка(II) — вспомогательными, или промоторами, которые активизируют первичные, хотя самостоятельного каталитического действия не проявляют. К наиболее распространенным органическим составляющим сиккативов относятся таллаты, резинаты, ацетилацетонаты, нафтенаты и др. Тем не менее, одной из актуальных задач лакокрасочной промышленности остается поиск новых эффективных сиккативов, которые, помимо указанных, обладали бы рядом других полезных свойств. Среди таких соединений, на наш взгляд, перспективными являются комплексы переходных металлов с тиокарбамоилсульфенамидами (ТСА), что обусловлено

особенностями их строения: наличием активных реакционных центров (S и N) и высокой лабильностью связи S-N. Следовательно, всестороннее изучение ТСА и комплексов на их основе позволит расширить спектр их практического применения (тонкий органический синтез, резиновая промышленность, сельское хозяйство, химия высокомолекулярных соединений и др. [1–3]).

Известно, что синтетические полимеры, в частности олигобутадienes, обладают значительной способностью к окислительному структурированию в тонких пленках кислородом воздуха, вследствие чего они могут быть использованы в качестве заменителей пищевых растительных масел для получения покрытий лакокрасочного типа [4]. В свою очередь, внедрение новых эффективных сиккативов позволит увеличить производство высококачественных лакокрасочных материалов и откроет новые направления развития лакокрасочной промышленности. Это определило цель и практическую направленность данной работы: синтезировать N-замещенные тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамиды (L), получить на их основе бромидные комплексы кобальта(II) и цинка(II), изучить свойства координационных соединений и определить возможность их использования в качестве катализаторов структурирования олигобутадиена.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали CoBr_2 , полученный обезвоживанием $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, цинковую пыль, HBr , KI квалификации «ч.д.а.», а также Br_2 , I_2 , N,N-диметилдитиокарбамат натрия, пиперидин, морфолин, сероуглерод, гидроксид натрия квалификации «ч.». Бромид цинка получали взаимодействием цинковой пыли с HBr и Br_2 по методике [5]. Органические растворители очищали стандартными способами [6]. Амины и сероуглерод очищали перегонкой. Пентаметилен- и оксидиэтилендитиокарбаматы натрия получали взаимодействием эквимольных количеств соответствующего амина (пиперидина, морфолина), CS_2 и NaOH в охлажденном до $-5-0^\circ\text{C}$ водном растворе [7].

Синтез и идентификацию L осуществляли реакцией окислительной конденсации соответствующих дитиокарбаматов натрия и пиперидина по методике [8].

Комплексы кобальта(II) и цинка(II) с L получали по следующей методике: к насыщенным растворам безводных CoBr_2 в ацетоне или ZnBr_2 в диэтиловом эфире при комнатной температуре приливали эквимольные количества L в диэтиловом эфире. Осадки, образующиеся сразу же после сливания растворов, промывали небольшим количеством диэтилового эфира и высушивали на воздухе. Выходы составляли 62–92 %.

Элементный анализ осадков на содержание азота проводили по методу Дюма [9], галогенов и серы — Шенигера [9], кобальта(II) и цинка(II) — комплексометрически [10] (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексов

Соединение	Формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
		N	S	Br	Co(Zn)
[CoL ₁ Br ₂]	C ₈ H ₁₆ N ₂ S ₂ Br ₂ Co	6,81	15,23	37,85	13,97
		6,62	15,16	37,77	13,93
[ZnL ₁ Br ₂]	C ₈ H ₁₆ N ₂ S ₂ Br ₂ Zn	6,64	15,02	37,31	15,28
		6,52	14,93	37,20	15,22
[CoL ₂ Br ₂]	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ S ₂ Br ₂ Co	6,18	13,94	34,62	12,79
		6,05	13,85	34,50	12,72
[ZnL ₂ Br ₂]	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ S ₂ Br ₂ Zn	6,14	13,75	34,12	13,98
		5,96	13,66	34,03	13,93
[CoL ₃ Br ₂]	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ OS ₂ Br ₂ Co	6,19	13,88	34,42	12,74
		6,02	13,79	34,36	12,67
[ZnL ₃ Br ₂]	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ OS ₂ Br ₂ Zn	6,11	13,71	33,98	13,92
		5,94	13,60	33,89	13,86

Дифрактограммы соединений получали на дифрактометре «Дрон-3» с CoK_α-излучением и Fe-фильтром.

Молярную электропроводность комплексов рассчитывали из значений сопротивлений их 0,001 М растворов в ацетонитриле, измеренных на цифровом измерителе L.C.R. E7-8 в стеклянной ячейке с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью, при 25 °С.

Кинетику термоокислительного структурирования олигобутадиена (ОБ) марки KRASOL LB-2000 (молекулярная масса 1960 г/моль; коэффициент полидисперсности 1,35; вязкость при 25 °С — 4,1 Па*с; микроструктура звеньев: 1,4-цис — 10–15 %, 1,4-транс — 20–25 %, 1,2-(винил) — 60–70 %) изучали в тонких пленках в воздушной среде в присутствии комплексов кобальта(II) и цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами. Исследуемые комплексы вводили в виде растворов в ацетоне в количестве 6,5 % комплекса по отношению к ОБ. Пленки полученной композиции наносили на стеклянные пластины и отверждали в термошкафу при температуре 150 °С в течение 0,5–5 часов, после чего определяли в них содержание трехмерного полимера (ТП) экстракцией в гексане по методике [11].

Результаты и их обсуждение

Методом окислительной конденсации смесей соответствующих дитиокарбаматов натрия и пиперидина синтезированы N-замещенные тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамиды (L) общей формулы RR'NC(=S)SN(CH₂)₅,

где $R, R' = CH_3$ (L_1), $(CH_2)_5$ (L_2), $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (L_3) в виде порошков белого цвета [8]. При взаимодействии бромидов кобальта(II) и цинка(II) с L получены комплексы состава $[MLBr_2]$ (ярко-синие и белые для соединений кобальта(II) и цинка(II) соответственно), хорошо растворимые в ацетоне, ацетонитриле, этаноле, ДМФА, ДМСО, хуже — в хлороформе и бензоле, практически нерастворимые в воде.

Рентгенофазовый анализ синтезированных комплексов показал, что каждый из них характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Это свидетельствует об их химической индивидуальности и кристаллическом характере. В качестве примера представлены штрих-рентгенограммы для бромидных комплексов кобальта(II) с L_1 – L_3 :

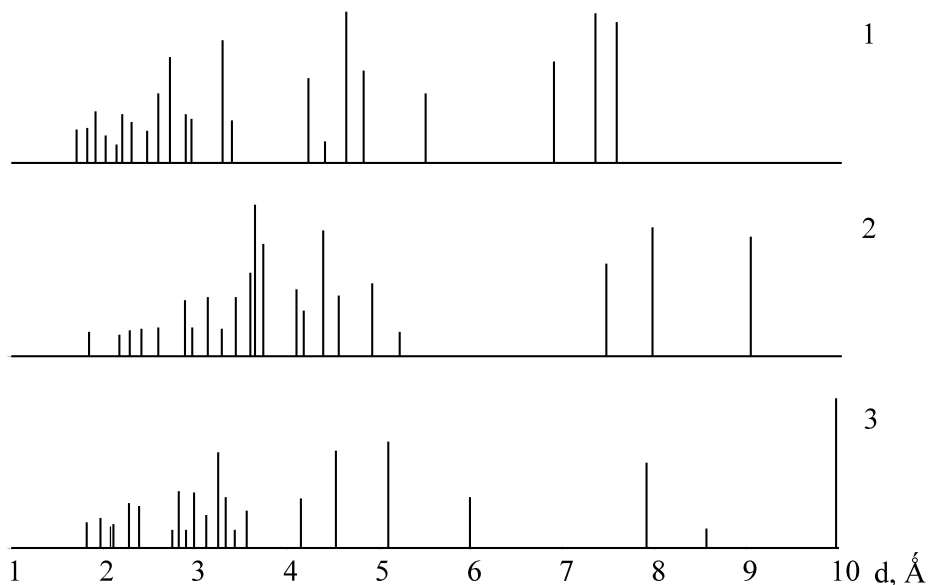
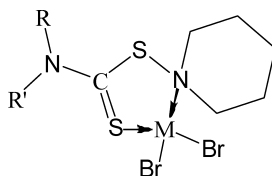


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы соединений $[CoLBr_2]$:
1 — $[CoL_1Br_2]$; 2 — $[CoL_2Br_2]$; 3 — $[CoL_3Br_2]$

Измерение молярной электропроводности (λ) комплексов в ацетонитриле показало, что рассматриваемые соединения являются неэлектролитами [12].

В комплексах реализуется бидентатно-циклическая координация молекул лигандов к атомам металлов через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота с образованием пятичленного металлоцикла [13]:



Применение рассматриваемых соединений в качестве катализаторов термоокислительного структурирования ОБ показало, что при 150 °C отверждаются как пленки, содержащие катализатор, так и пленки без катализатора. Различие состоит в длительности индукционного периода и содержании в пленках ТП. При отверждении ОБ без добавок индукционный период составляет 3 часа (содержание ТП 70 %) при максимальном содержании ТП за 5 часов, равном 85 %.

Наименее длительный индукционный период достигается в присутствии комплексов $[\text{CoLBr}_2]$. Содержание ТП при введении $[\text{CoL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{CoL}_3\text{Br}_2]$ за 30 мин составляет 75–85 %; за 1 час — 80–90 % и далее не изменяется, а при введении $[\text{CoL}_1\text{Br}_2]$ — 70 % за 30 мин, 93 % за 1 час, 98 % за 3 часа и далее не изменяется.

При использовании комплексов $[\text{ZnL}_1\text{Br}_2]$, $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$ и $[\text{ZnL}_3\text{Br}_2]$ индукционный период составляет 2 часа. Содержание ТП за 2 часа при введении $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{ZnL}_3\text{Br}_2]$ достигает 72–82 % и далее практически не изменяется, а при введении $[\text{ZnL}_1\text{Br}_2]$ — 60 % за 2 часа и 72 % за 5 часов.

По полученным данным проведен расчет содержания ТП в отвердевших пленках для оценки степени их структурирования и построены графические зависимости содержания ТП от времени структурирования (рис. 2, 3, 4).

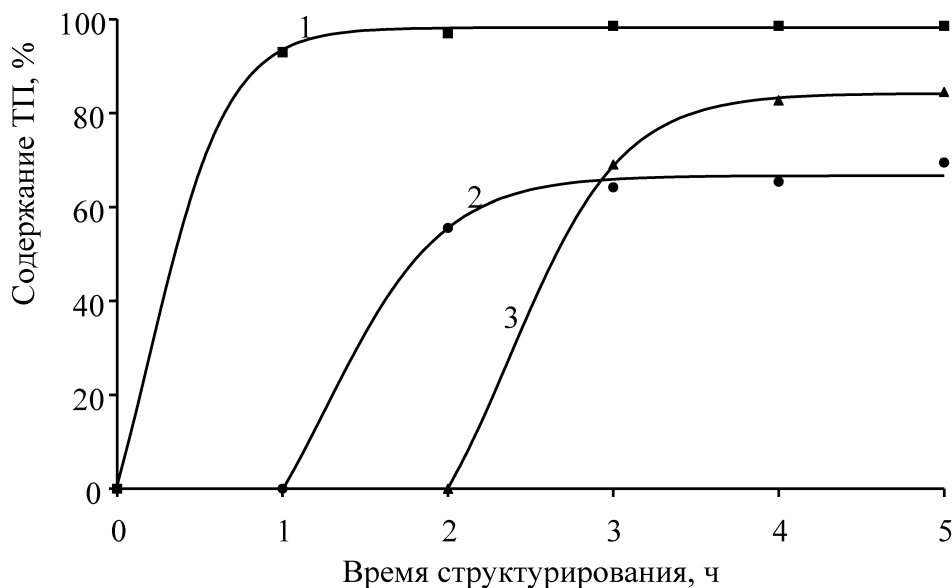


Рис. 2. Зависимость содержания ТП от времени структурирования ОБ при введении $[\text{ML}_1\text{Br}_2]$: 1 — $[\text{CoL}_1\text{Br}_2]$; 2 — $[\text{ZnL}_1\text{Br}_2]$; 3 — KRASOL LB-2000

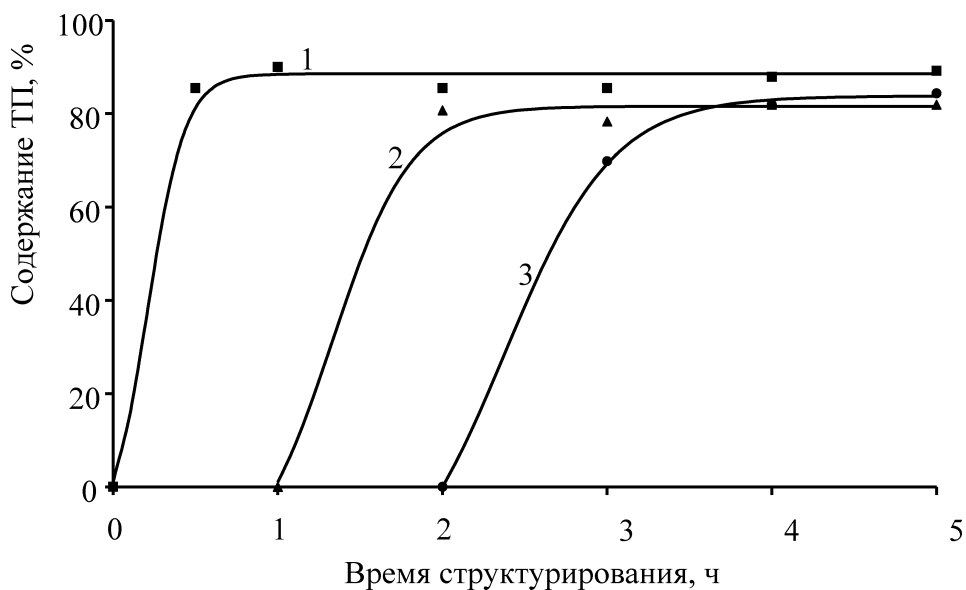


Рис. 3. Зависимость содержания ТП от времени структурирования ОБ при введении [ML₂Br₂]: 1 — [CoL₂Br₂]; 2 — [ZnL₂Br₂]; 3 — KRASOL LB-2000



Рис. 4. Зависимость содержания ТП от времени структурирования ОБ при введении [ML₃Br₃]: 1 — [CoL₃Br₂]; 2 — [ZnL₃Br₂]; 3 — KRASOL LB-2000

Установлено, что кобальтсодержащие комплексы оказались более активными каталитическими добавками, чем цинксодержащие. Обнаружено, что каталитическая активность соединений увеличивается в ряду $[\text{CoL}_3\text{Br}_2] < [\text{CoL}_2\text{Br}_2] < [\text{CoL}_1\text{Br}_2]$. Следовательно, композиции на основе олигобутадиена с добавлением $[\text{CoLBr}_2]$ могут быть эффективно использованы для получения лакокрасочных покрытий горячей сушки.

Таким образом, проведенное исследование открывает перспективы для промышленного применения комплексов кобальта(II) и цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами в качестве смесей как первичных ($[\text{CoLBr}_2]$), так и вторичных ($[\text{ZnLBr}_2]$) сиккати-вов.

Литература

1. Коваль И. В. Синтез и применение сульфенамидов // Успехи химии — 1996. — Т. 64, № 5. — С. 452–472.
2. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. — Л.: Химия, 1972. — 560 с.
3. Игнатов В. А., Пирогов П. А., Жоркин Н. В., Акчурина Р. А. Химия производных сульфеновых кислот. Номенклатура, синтез, физические и химические свойства амидов сульфеновых кислот. — М.: НИИТЭХИМ, 1970. — 75 с.
4. Могилевич М. М., Тузов Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. Жидкие углеродные каучуки. — М.: Химия, 1983.
5. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 4: Пер. с нем. // Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 447 с.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. — М.: Изд-во иностр. литер., 1958. — 519 с.
7. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
8. Хитрич Г. Н., Сейфуллина И. И., Хитрич Н. В. // Вісник Одеського національного університету. Хімія. — 2007. — Т. 12. № 1. — С. 78.
9. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — Изд. 2-е доп. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
11. Коваль С. М., Пушкарёв Ю. М. та ін. Термоокиснювальне структурування олігобутадієнів у присутності ацетилацетонатів металів // Укр. хім. журн., 2007. — Т. 73. — № 7. — С. 61–64.
12. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — V. 7, No. 1. — P. 81–122.
13. Хитрич Г. Н. Синтез, строение и свойства координационных соединений Co(II), Cu(II) и Zn(II) с тиокарбамоилсульфенамидами // Тез. докл. XI конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины. — Одесса, 2008. — С. 35.

Г. М. Хитрич¹, О. Ю. Лебедева², І. Й. Сейфулліна¹,
Ю. М. Пушкарёв²

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

² Одеський національний політехнічний університет, хімічний факультет,
кафедра органічних та фармацевтичних технологій,
пр. Шевченка, 1, Одеса, 65044, Україна

ВПЛИВ БРОМІДНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II) ТА ЦИНКУ(II) З N-ЗАМІЩЕНИМИ ТІОКАРБАМОІЛ-N'- ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМІДАМИ НА ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНУ СТРУКТУРИЗАЦІЮ ОЛІГБУТАДІЕНА

Резюме

Синтезовані комплекси MBr_2 ($M = Co, Zn$) з N-заміщеними тіокарбамоїл-N'-пентаметиленсульфенамідами (L) складу $[MLBr_2]$ та вивчений їх вплив на термоокиснювальну структуризацію олігобутадієна марки KRASOL LB-2000. Показана можливість одержання покриттів лакофарбного типу в процесі термічного затвердження олігобутадієна при використанні у якості каталізаторів комплексів $[CoLBr_2]$.

Ключові слова: сикатив, тіокарбамоїлсульфенамід, структуризація олігобутадієна, піперидин.

G. N. Khitrich¹, E. Yu. Lebedeva², I. I. Seifullina¹, Yu. N. Pushkarev²

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

² Odessa National Polytechnic University, Chemical Faculty,
Department of Organic and Pharmaceutical Technologies,
pr. Shevchenko, 1, Odessa, 65044, Ukraine

INFLUENCE OF BROMIDE COMPLEXES OF COBALT(II) AND ZINC(II) WITH N-SUBSTITUTED THIOCARBAMOYL-N'- PENTAMETHYLENESULPHENAMIDES ON THERMOOXIDATIVE STRUCTURIZATION OF OLIGOBUTADIENE

Summary

The complexes of MBr_2 ($M = Co, Zn$) with N-substituted thiocarbamoyl-N'-pentamethylenesulphenamides (L) of composition $[MLBr_2]$ are synthesized and their influence on thermooxidative structurization of oligobutadiene of brand KRASOL LB-2000 is studied. Possibility of reception of varnish and paint type coverages is shown in the process of thermal hardening of oligobutadiene at the use of complexes $[CoLBr_2]$ as catalysts.

Key words: siccative, thiocarbamoylsulfenamide, structurization of oligobutadiene, piperidine.

ЗМІСТ

Н. В. Шматкова, О. Ю. Зінченко, І. Й. Сейфулліна, Т. О. Філіпова, В. С. Подуст	
Вплив ізонікотиноїлгідрозона 2-гідроксибензальдегіду та його комплексів на ріст умовно-патогенних бактерій.....	67
Н. В. Русакова	
Вплив природи аніону солі лужного металу на спектрально-люмінесцентні властивості f-s-гетероядерних комплексів на основі краун-порфіринів	74
Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко, О. І. Іоргов	
Оптимізація параметрів іонітної пртигазової шихти для поглинання сірководня і аміаку.....	81
А. С. Труба	
Низькотемпературний розклад озону комплексами Cu(II), Co(II) и Mn(II) з гексаметилентетраміном.....	88
І. І. Романовська, Ю. А. Шестеренко, О. В. Севастьянов	
Використання тирозинази грибів <i>Agaricus bisporus</i> для розділення сумішей фенольних сполук.....	95
О. М. Нікіпелова	
Властивості глибоководних осадів Чорного моря.....	102
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк	
Інтенсифікація флотаційного виділення тонкоемульгованого трибутилфосфату за допомогою аніонних збирачів.....	108
О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, І. С. Волошановський	
Синтез макрохелатів з β-дикетонатними фрагментами.....	119
А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Л. В. Скрипнік	
Особливості ініціювання полімеризації стиrolу, ініційованої гідропероксидом кумола в присутності ацетилацетонату міді(II).....	127
Інформація для авторів	136

СОДЕРЖАНИЕ

Н. В. Шматкова, О. Ю. Зинченко, И. И. Сейфуллина, Т. О. Филиппова, В. С. Подуст	
Влияние изоникотиноилгидразона 2-гидроксибензальдегида и его комплексов на рост условно-патогенных бактерий	67
Н. В. Русакова	
Влияние природы аниона соли щелочного металла на спектрально-люминесцентные свойства f-s-гетероядерных комплексов на основе краун-порфиринов	74
Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко, А. И. Иоргов	
Оптимизация параметров ионитовой противогазовой шихты для поглощения сероводорода и аммиака	81
А. С. Труба	
Низкотемпературное разложение озона комплексами Cu(II), Co(II) и Mn(II) с гексаметилентетрамином	88
И. И. Романовская, Ю. А. Шестеренко, О. В. Севастьянов	
Использование тирозиназы грибов <i>Agaricus bisporus</i> для разделения смесей фенольных соединений	95
Е. М. Никипелова	
Свойства глубоководных осадков Черного моря	102
В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк	
Интенсификация флотационного выделения тонкоэмульгированного трибутилфосфата с помощью анионных собирателей	108
О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский	
Синтез макрохелатов с β -дикетонатными фрагментами	119
А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина, Л. В. Скрыпник	
Особенности инициирования полимеризации стирола гидропероксидом кумола в присутствии ацетилацетоната меди(II) ...	127
Информация для авторов	136

УДК 582.282.23.045

**Н. В. Шматкова¹, О. Ю. Зінченко², І. Й. Сейфулліна¹, Т. О. Філіпова²,
В. С. Подуст²**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
¹хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
e-mail: lborn@ukr.net, тел.(0482)32-61-70

²біологічний факультет, кафедра мікробіології і вірусології,
e-mail: farmikr@mail.ru, тел.(0482)68-79-64
Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ВПЛИВ ІЗОНІКОТИНОЇЛГІДРАЗОНА 2-ГІДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГІДУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ НА РІСТ УМОВНО-ПАТОГЕННИХ БАКТЕРІЙ

Досліджено вплив ізонікотиноїлгідрозона 2-гідроксibenзальдегіду (H_2Is , I) і комплексів на його основі — германію $[Ge(Is)_2]$ (II) та стануму $[SnCl_3(Is-H)]$ (III) на ріст умовно-патогенних бактерій. Показано, що досліджені сполуки у концентраціях 25, 50 та 100 мкг/мл здатні значно пригнічувати накопичення біомаси тест-штамів. Найвищу активність щодо більшості мікроорганізмів виявила сполука I. За концентрації даної речовини 100 мкг/мл повністю пригнічувалося накопичення біомаси деяких тест-штамів.

Ключові слова: ізонікотиноїлгідрозон, комплекси германію(IV), комплекси стануму(IV), умовно-патогенні бактерії, антимікробний ефект.

Широке використання антибіотиків у клінічній медицині, тваринництві та інших галузях господарства призвело до появи стійких до антибіотиків форм мікроорганізмів. Спрямований синтез структур зі специфічною активністю є одним із найбільш перспективних шляхів подолання мікробної резистентності.

Відомо, що координаційні сполуки біометалів та гідрозонів виявляють різноманітну фізіологічну дію, яка обумовлена синергізмом дії присутніх в них відповідних складових [1–3]. Є інформація, що комплекси 3d-металів з бензоїлгідрозонами похідних саліцилового альдегіду характеризуються антибактеріальними властивостями, на які суттєво впливає природа центрального атому та наявність і положення замісника в молекулі гідрозона [4, 5]. Для комплексів тих же металів, але вже з піридиноїлгідрозонами ароматичних альдегідів в результаті біологічних досліджень доведено, що вони є перспективними в плані застосування в медицині як протитуберкульозні препарати [6]. На відміну від d- , для p-елементів подібні дані в літературі практично відсутні.

За останні роки нами вперше було синтезовано великий ряд координаційних сполук представників p- металів (Ge(IV), Sn(IV)) з різними гідрозонами ароматичних альдегідів. Отримана їх повна фізико-хімічна характеристика, визначена просторова будова [7]. З метою встановлення закономірностей в ланцюгу склад-будова-властивості, зокрема біологічна

активність, раніше було проведено дослідження комплексів Ge(IV) з R-бензоїлгідразонами (R=2-, 3-, 4-Cl; 2-, 3-, 4-OH; 2-, 3-, 4-NO₂) та виявлена їх протизапальна активність [8, 9].

Зважаючи на це, а також на подібність комплексоутворюючих властивостей GeCl₄ та SnCl₄ і біологічну активність комплексів останнього з N,O-вмісними органічними молекулами [10], була сформульована мета даної роботи — визначити вплив ізонікотиноїлгідразону саліцилового альдегіду та вперше синтезованих комплексів на його основі — германію(IV) і стануму(IV) на ріст умовно-патогенних бактерій.

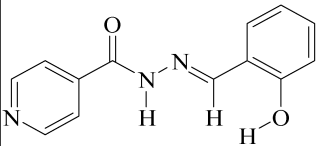
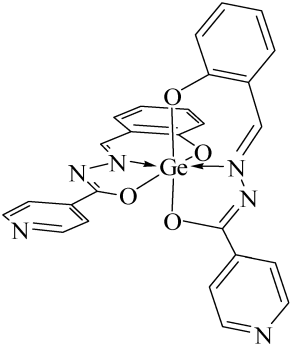
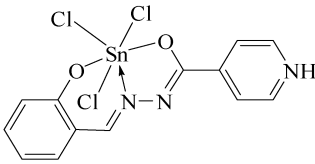
Ці дослідження проведені сумісно на кафедрах загальної хімії та полімерів і мікробіології ОНУ імені І. І. Мечникова.

Матеріали та методи дослідження

Ізонікотиноїлгідразон (H₂Is) отримано реакцією конденсації гідразиду ізонікотинової кислоти з саліциловим альдегідом за загальною методикою [11]. Комплекси германію(IV) і стануму(IV) складу [Ge(Is)₂] (II) та [SnCl₃(Is·H)] (III) вперше синтезовано на кафедрі загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І. І. Мечникова взаємодією GeCl₄ та SnCl₄ з H₂Is [7]. Отримані сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження: ІЧ та ПМР спектроскопія, мас-спектрометрія, електропровідність, термогравіметрія, рентгено-структурний аналіз (комплекс III) [7]. Схеми їх будови наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Будова гідразону і відповідних комплексів германію(IV) та стануму(IV)

		
H ₂ Is (I)	[Ge(Is) ₂] (II)	[SnCl ₃ (Is·H)] (III)

При вивченні антибактеріальних властивостей досліджених сполук як тест-мікроорганізми використовували штами бактерій *Staphylococcus*

aureus ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Proteus vulgaris* ATCC 6896, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus subtilis* ATCC 6633 та *Micrococcus luteus* ATCC 4698, отримані з музею культур мікроорганізмів Інституту епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л. В. Громашевського АМН України. Зберігання тест-штамів здійснювали на поверхні скошеного м'ясо-пептонного агару (МПА) за температури 4 °С. Для досліджень використовували добові культури, вирощені в пробірках на скошеному МПА при 37 °С.

Для визначення антибактеріальної активності сполук I–III готували робочі розчини, які містили по 5,0 мг, 2,5 мг та 1,25 мг кожної речовини в 1 мл диметилсульфоксиду. У дослідні пробірки відбирали по 20 мкл робочих розчинів та доводили об'єм до 1 мл рідким середовищем Гісса з глюкозою без індикатора Андреде. Таким чином, кінцева концентрація сполук у середовищі становила 25, 50 та 100 мкг. Кількість паралелей для кожної концентрації дорівнювала 5. Пробірки з середовищем стерилізували в автоклаві при 0,5 атм [12]. Усі експерименти проводили у 3 повторях.

Культури тест-мікроорганізмів, вирощені на скошеному МПА в пробірках, змивали стерильним фізіологічним розчином. Концентрацію отриманої суспензії визначали за калібрувальною кривою, вимірюючи оптичну густину за допомогою спектрофотометру «Spekol-10» (Німеччина). Суспензію клітин розводили фізіологічним розчином до концентрації $2 \cdot 10^4$ клітин/мл. З отриманого інокуляту відбирали по 50 мкл та вносили до кожної експериментальної пробірки, отримуючи кінцеву концентрацію $1 \cdot 10^3$ КУО/мл.

Культури інкубували в термостаті при температурі 37 °С протягом 24 годин. Інтенсивність росту тест-штамів визначали за оптичною густиною культури, яку вимірювали на спектрофотометрі «Spekol-10» при довжині хвилі 540 нм. За контроль правили культури мікроорганізмів, паралельно вирощені в середовищі Гісса без додавання досліджуваних речовин.

Результати досліджень та їх обговорення

У результаті дослідження виявлено досить високу чутливість усіх тест-мікроорганізмів до сполуки I. Ізонікотиноїлгідрозон 2-гідроксibenзальдегіду у максимальній з використаних концентрацій спричиняв уповільнення накопичення біомаси усіх тест-штамів. Найбільш значне пригнічення спостерігалось у культурах *S. aureus* (100 %), *M. luteus* (96,9 %) та *P. vulgaris* (100 %). В той же час, для *B. subtilis*, *E. coli* та *P. aeruginosa* цей показник був на рівні 76,5 %, 79,3 % та 44,1 % відповідно.

Слід відмітити, що інгібуючий вплив на *M. luteus* та *P. vulgaris* зберігався і при концентрації 50 мкг/мл, тоді, як у культурі стафілокока він знижувався до 36 % (рис. 1). При цьому пригнічувальний ефект на *M. luteus* (до 22 %) спостерігався також при концентрації 25 мкг/мл.

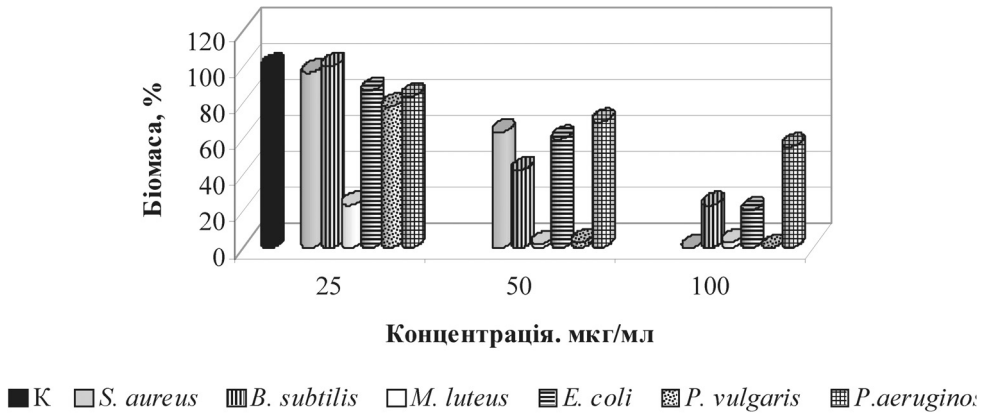


Рис. 1. Накопичення біомаси тест-штамів за присутності сполуки І

За присутності германієвого комплексу значної інгібуючої дії в більшості варіантів не спостерігали (рис. 2). Найбільш помітно пригнічувалося накопичення біомаси у культурі *M. luteus* (48,9–73,0 %), причому при концентрації 50 мкг/мл він реєструвався на рівні 67,4%. У культурах *P. vulgaris* та *E. coli* інгібування росту на 63,7 % та 44,9 % відповідно відзначено тільки за максимальної концентрації. У решті варіантів інгібуючий ефект не перевищував 30 % (рис. 2).

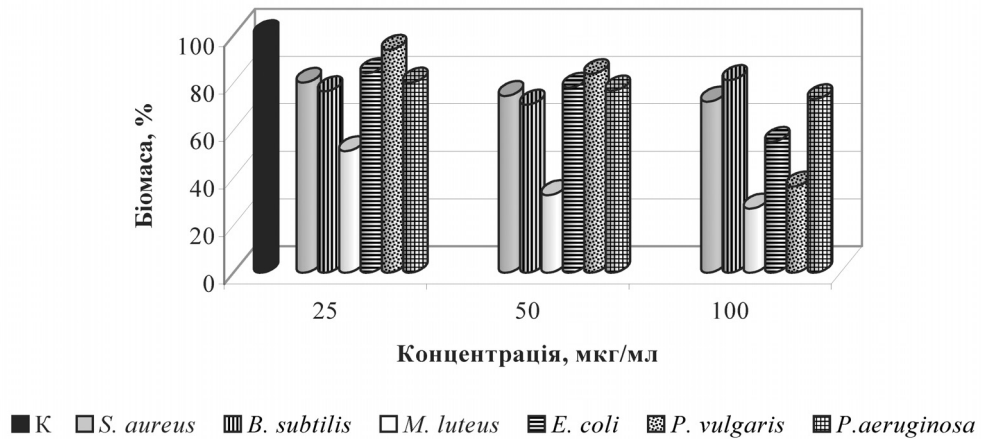


Рис. 2. Накопичення біомаси тест-штамів за присутності сполуки ІІ

При додаванні до поживного середовища 100 мкг/мл комплексу стануму (сполука ІІІ) реєстрували затримку накопичення біомаси тест-штамів на 50,5–94,8 % залежно від виду мікроорганізму (рис. 3). Найбільшу чутливість (на рівні 94,8 %, 89,4 %, 81,5 %) виявили клітини *E. coli*, *P. vulgaris* та *M. luteus* відповідно. При зменшенні концентрації інгібуюча дія сполуки зберігалася лише щодо *P. vulgaris* та *M. luteus*.

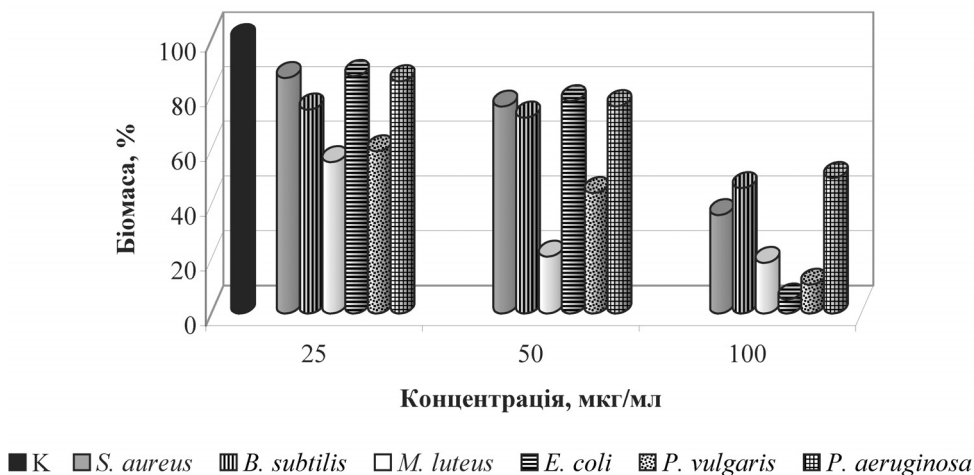


Рис. 3. Накопичення біомаси тест-штамів за присутності сполуки III

Таким чином, з'ясовано, що досліджені сполуки здатні пригнічувати ріст умовно-патогенних мікроорганізмів. Причому найбільш високу антибактеріальну активність та найширший її спектр зареєстровано у ізонікотиніолгідразону 2-гідроксибензальдегіду. За присутності у середовищі 100 мкг/мл цієї сполуки спостерігалася значна затримка біомаси усіх обраних тест-штамів (рис. 1). Схожий ефект виявлено у випадку комплексу Sn(IV) (сполука III), але чутливість окремих штамів була дещо нижчою, ніж до сполуки I. Найменший вплив на ріст культур спричиняв комплекс Ge(IV) (сполука II).

У літературі є дані про активність гідразонів переважно щодо грампозитивних бактерій [1]. Нами не зареєстровано чітких відмінностей у дії досліджених сполук на тест-штами з різною будовою клітинної стінки. Вірогідно, наявність бензольного кільця, що надає молекулі ліпофільних властивостей, сприяє полегшенню надходженню досліджених сполук через клітинну стінку як грампозитивних бактерій, так і грамнегативних.

Оскільки досліджені сполуки виявили достатньо високий рівень антибактеріальної активності, є доцільним поглиблене вивчення їх властивостей, зокрема, механізму дії.

Література

1. Зеленин К. Н. Физиологически активные комплексы гидразонов // СОЖ. — 1996. — № 12. — С. 41–46.
2. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. — М.: Наука, 1974. — С. 381–401.
3. Зеленин К. Н., Хорсеева Л. А., Алексеев В. В. Физиологически активные комплексы гидразонов // Хим.-фарм. журн. — 1992. — Т. 26, № 5. — С. 30–36.
4. Самусь Н. М., Присакаръ В. И., Цапков В. И., Бурачева С. А., Гуля А. П. Координационные соединения некоторых 3d-элементов с бензоилгидразами салицилового альдегида и их

- противомикробная активность // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии. — К.: ВПЦ «Київ. ун-т», 2003. — С. 356–357.
5. Самусь К. М., Цапков В. И., Бурденко Т. А., Бурачева С. А., Тонгай М. М., Сохан Ш. И. Синтез и противомикробная активность координационных соединений 3d-элементов с бензоилгидразом салицилового альдегида // Проблемы фармакологии. — 1990. — № 3. — С. 41–45.
 6. Цинцадзе М. Г., Куртанидзе Р. Ш., Цивцивадзе Т. И., Чантурия М. М. Исследование в координационной химии 3-d-металлов с гидразонами гидразидов пиридинкарбоновых кислот // Тез. XXI Междунар. Чуг. конф. по коорд. химии. — К.: КНУ, 2003. — С. 401.
 7. Сейфулліна І. Й., Шматкова Н. В. Новый этап в развитии координационной химии арил-(пиридиноил)гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Вісник ОНУ. — 2007. — Т. 13, № 2. — С. 5–26.
 8. Сейфулліна І. Й., Нікітін О. В., Галкін Б. М., Шматкова Н. В. та ін. Протизапальна активність комплексів германію з саліцилальгідразами нітробензойної кислоти // Одеськ. мед. журнал. — 2003. — № 3(77). — С. 21–23.
 9. Нікітін О. В., Галкін Б. М., Сейфулліна І. Й., Шматкова Н. В. Вивчення впливу комплексів германію (IV) з саліцилальгідразами хлорбензойної та гідроксibenзойної кислоти на ексудативне запалення, яке викликано різними флогогенними агентами // Biomedical and Biosocial Anthropology. — 2004. — № 3. — С. 81–83.
 10. Malhotra Rajesh, Kumar Sudhir, Dhindsa Kuldip Singh. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of organotin and organosilicon complexes of substituted hydrazones // Indian J. Chem. — 1997. — Vol. 4A. — P. 321–323.
 11. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
 12. Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования / Под ред. М. О. Биргера. — М.: Медицина, 1972. — С. 175–177.

Н. В. Шматкова¹, О. Ю. Зинченко², И. И. Сейфуллина¹, Т. О. Филиппова²,
В. С. Подуст²

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

¹химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,

²биологический факультет, кафедра микробиологии и вирусологии,

Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина.

ВЛИЯНИЕ ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНА 2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ НА РОСТ УСЛОВНО-ПАТОГЕННЫХ БАКТЕРИЙ

Резюме

Исследовано влияние изоникотиноилгидразона 2-гидроксibenзальдегида (H_2Is , I) и комплексов на его основе — германия $[Ge(Is)_2]$ (II) и олова $[SnCl_3(Is-H)]$ (III) на рост условно-патогенных бактерий. Показано, что исследованные соединения в концентрациях 25, 50 и 100 мкг/мл способны значительно подавлять накопление биомассы тест-штаммов. Наиболее активным в отношении большинства микроорганизмов оказалось соединение I. При концентрации данного вещества 100 мкг/мл полностью подавлялось накопление биомассы некоторых тест-штаммов.

Ключевые слова: изоникотиноилгидразон, комплексы германия(IV), комплексы олова(IV), условно-патогенные бактерии, антимикробный эффект.

**N. V. Shmatkova¹, O. Yu. Zinchenko², I. I. Seifullina¹, T. O. Philippova²,
V. S. Podust²**

Odesa National Mechnykov University

¹ Chemical Department, general chemistry and polymers chair

² Biological Department, microbiology and virology chair

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THE INFLUENCE OF IZONICOTINOILHYDRAZONE SALICYLIC ALDEHYDE AND ITS COMPLEXES ON OPPORTUNISTIC BACTERIA CROWTH

Summary

The influence of izonicotinoilhydrazone salicylic aldehyde and its complexes with germanium(IV) and stannum(IV) on the opportunistic bacteria growth has been investigated. It has been shown that studied compounds are able to suppress the test-strain biomass increase at concentrations 25, 50 and 100 µg per ml. The compound I has demonstrated the highest activity towards most used microorganisms. At the concentration of this compound 100 µg/ml the biomass increase of some test-strains has been suppressed completely.

Key words: izonicotinoilhydrazone, complexes of germanium(IV), complexes of stannum(IV), opportunistic bacteria, antimicrobial effect.

УДК 535.37: 541.49

Н. В. Русакова

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

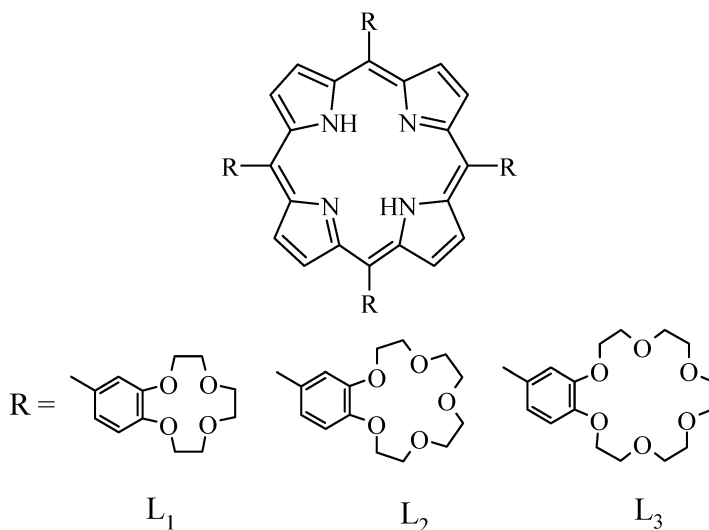
**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА СОЛИ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
F-S-ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ КРАУН-ПОРФИРИНОВ**

Получены гетероядерные комплексы на основе *мезо*-тетра-краун-эфир замещенных порфиринов «сэндвич»-типа, в которых оба иона иттербия координированы с порфириновыми макроциклами, а четыре катиона щелочных металлов (Na, K, Cs) находятся между полостей бензо-12-краун-4-, бензо-15-краун-5- и бензо-18-краун-6-эфиров, соответственно. Проанализировано влияние природы анионов солей (бромид, нитрат, тиоцианат) щелочных металлов на 4f-люминесценцию ионов Yb^{3+} в таких комплексах.

Ключевые слова: комплексы, иттербий, щелочные металлы, анионы, люминесценция.

Комплексные соединения металлов с порфиринами являются не только удобными моделями при изучении различных фотохимических и фотофизических эффектов, но и системами, находящими все более широкое применение [1, 2]. В частности, лантанид-порфирины обладают свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве перспективных зондов различного типа в биомедицине [3]. Однако в большинстве соответствующих исследований используются порфирины достаточно тривиального строения. В то же время является очевидным, что наличие различных по природе металлов (включая анионы их солей), связанных с порфириновым макрокольцом, может привести к проявлению новых и практически полезных качеств в такого рода веществах.

В настоящей работе получены иттербий-содержащие гетероядерные комплексы на основе порфиринов, все четыре *мезо*-положения которых заняты краун-эфирными заместителями — бензо-12-краун-4 (L_1), бензо-15-краун-5 (L_2) и бензо-18-краун-6 (L_3) (рис. 1), координированными с ионами щелочных металлов (Na, K, Cs). Проведен анализ зависимости спектрально-люминесцентных свойств гетероядерных комплексов от типа аниона соли щелочного металла (бромид, нитрат и тиоцианат).

Рис. 1. Формулы *мезо*-тетра-краун-эфир замещенных порфиринов

Материалы и методы исследования

На первом этапе работы по методике, предложенной ранее [4], был осуществлен синтез комплексов $L_n L_n \text{Acac}$ ($L_n = \text{Yb}, \text{Lu}$; Acac — ацетилацетон в качестве экстра-лиганда; $L_n = L_1-L_3$). В частности, были взяты эквимольные количества $L_n(\text{Acac})_3$, свободного основания порфирина L_n и кипячением в течение 4 ч в 1,2,4-трихлорбензоле (214°C , N_2) получены комплексы с выходом 62–71%. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil в системе растворителей хлороформ / метанол.

Элементный анализ проведен на анализаторе CHN-3. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексометрическим титрованием с индикатором арсенazo I. ИК-спектры записывали на спектрометре Specord IR-75 (таблетки с KBr), ПМР-спектры — на спектрометре Bruker AM-400. Спектры поглощения в УФ и видимой областях записывали с помощью спектрофотометра Specord M-40 UV/VIS. Спектры возбуждения люминесценции снимали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения — ксеноновая лампа ДКсШ-150). Спектры 4f-люминесценции ионов Yb^{3+} в комплексах регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (800–1100 нм, ФЭУ-62), используя в качестве источников возбуждения ртутно-кварцевую лампу ДРШ-250 (светофильтры — 365 и 546 нм). Спектры корректировали с учетом спектральной чувствительности фотоприемника. Величины энергий триплетных уровней (E_T) порфиринов определяли по методике [5] с помощью спектров низкотемпературной (77 К) фосфоресценции их комплексов с лютецием. Относительный квантовый выход 4f-люминесценции ионов Yb^{3+} в комплексах (ϕ) определяли по методике [6],

используя в качестве эталона раствор Zn-тетрафенилпорфирина в этаноле ($\varphi=0.0315$). Спектрально-люминесцентные эксперименты проводились при 20–25°C в среде диметилформамида.

Результаты и их обсуждение

Все лиганды образуют комплексы, содержащие один ион Yb^{3+} в порфириновом макрокольце, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и типичные изменения в спектрах поглощения, наблюдающиеся при комплексообразовании (табл. 1). А именно, четыре так называемые Q-полосы в спектрах свободных лигандов трансформируются в две при образовании комплексов, а наиболее интенсивная из полос (полоса Core) претерпевает батохромный сдвиг. Очевидно, отсутствие комплексообразования иона лантанида по краун-эфирным фрагментам можно объяснить тем, что в условиях высокотемпературного синтеза (214°C) лантанид-краун-эфирные комплексы разлагаются [7].

Близость характера спектров поглощения и возбуждения люминесценции комплексов, а также значительно погашенная в них молекулярная люминесценция (8–14% от таковой в лигандах), свидетельствуют о том, что реализуется перенос энергии с T-уровней лигандов ($E_T = 13775\text{--}13955\text{ см}^{-1}$) на резонансный $^2F_{5/2}$ -уровень Yb^{3+} (10200 см^{-1}). Во всех изученных комплексах наблюдается 4f-люминесценция ионов Yb^{3+} ($\lambda_{\text{макс.}} = 980\text{ нм}$), характеристики которой находятся на уровне одних из наиболее высоких для иттербий-порфиринов (табл. 1).

Таблица 1

Спектрофотометрические и люминесцентные характеристики краун-порфиринов L_1 - L_3 и их комплексов с иттербием

Лиганд / комплекс	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм (lg } \varepsilon)$					$\varphi \times 10^3$
	Полоса Core	Q-полосы				
		IV	III	II	I	
L ₁	420.5(5.39)	517.8(3.98)	553.3(3.74)	594.1(3.60)	651.3(3.45)	
Yb-L ₁	424.5(5.78)		554.5(4.30)	594.1(3.89)		1.9
L ₂	421.0(5.60)	517.8(4.13)	553.8(3.96)	592.7(3.76)	648.0(3.65)	
Yb-L ₂	426.7(5.64)		557.0(4.29)	596.9(3.83)		2.7
L ₃	421.7(5.60)	518.2(4.17)	554.5(3.97)	592.7(3.75)	649.6(3.78)	
Yb-L ₃	426.0(5.68)		554.5(4.25)	594.1(3.86)		2.5

Очевидно, что наличие в лигандах L_1 - L_3 , (являющихся по существу поли-топными) краун-эфирных-заместителей создает предпосылки для получения на их основе гетероядерных комплексов, а учитывая характер заместителей,

прежде всего, f-s-комплексов. Ранее были получены комплексы иттербия с этими же лигандами, в которых использовались хлориды натрия, калия и цезия [8]. Однако полностью неизученным до сих пор остается вопрос о влиянии природы аниона щелочного металла на спектрально-люминесцентные свойства гетероядерных f-s-комплексов. Исходной предпосылкой проведения исследования является факт того, что к конформационной перестройке краун-лигандов приводит не только вхождение катиона M^+ в краун-полость, но и замена в комплексах анионов. В свою очередь, такая перестройка неизбежно должна сказаться на эффективности 4f-люминесценции в лантанидсодержащих комплексах. Ввиду изложенного, в настоящей работе предпринята попытка соответствующий пробел компенсировать. С этой целью были получены гетероядерные f-s-комплексы $Yb-L_1$ с бромидом (нитратом, тиоцианатом) натрия, $Yb-L_2$ — с такими же солями калия, а $Yb-L_3$ — цезия. При выборе щелочного металла учитывалось соответствие между ионными радиусами ионов M^+ и диаметрами полостей соответствующих краун-эфиров, которое однозначно приводит к так называемым «полностью инкапсулированным» комплексам M^+ -краун-эфир = 1:2 [9]. Синтез гетероядерных комплексов был проведен по методике, аналогичной той, которая используется для получения комплексов лантанидов с краун-эфирами [10], с той разницей, что для полного «закомплексовывания» краун-полостей были взяты четырехкратные избытки солей щелочных металлов.

Данные ИК-спектров указывают на комплексообразование ионов M^+ с краун-заместителями во всех трех L_1-L_3 лигандах. В частности, интенсивные полосы колебаний $\nu_s(C_{Ph}OC)$ и $\nu_{as}(C_{Ph}OC)$ в области $1200-1300\text{ см}^{-1}$ в спектрах L_1 -комплексов смещены в низкочастотную область на $15-20\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром лиганда. При этом минимальное понижение этих частот по сравнению с L_1 наблюдается для тиоцианатного комплекса калия. Полосы валентных колебаний связи $M-O$, наблюдающиеся при $465-490\text{ см}^{-1}$, являются более интенсивными по сравнению с находящимися в этой же области внутрилигандными колебаниями краун-эфирных заместителей.

Анализ ПМР-спектров гетероядерных комплексов также позволил получить доказательства их образования (в данном случае в качестве Ln^{3+} -иона комплексообразователя был использован Lu^{3+} , как обладающий диамагнитными свойствами). Так, в присутствии всех без исключения солей M^+ сигнал ароматических протонов смещается в сильное поле ($\delta H_{Ar}=8.77\text{ м.д.}$). Это согласуется с предполагаемым строением димера, поскольку при коаксиальном расположении порфириновых колец ароматические протоны одной молекулы попадают в зону экранирования кольцевого тока другой молекулы. Как и следовало ожидать, наибольшее изменение ПМР-спектров происходит в области сигналов метиленовых протонов краун-эфирных фрагментов ($-CH_2-CH_2-O-$): область сигналов протонов CH_2 -групп ($3.98-5.07\text{ м.д.}$) смещена в слабое поле по сравнению с исходным спектром ($3.74-4.76\text{ м.д.}$).

В спектрах поглощения гетероядерных комплексов Q-полосы претерпевают bathochromный сдвиг ($8-12\text{ нм}$), а также более существенный гип-

сохромный сдвиг полосы Core (9–17 нм), что свидетельствует [11] об образовании димеров «сэндвич»-типа (четыре катиона M^+ связывают два иттербий-содержащих порфириновых макрокольца) — $(Yb-L_n)_2M_4$ (рис. 2).

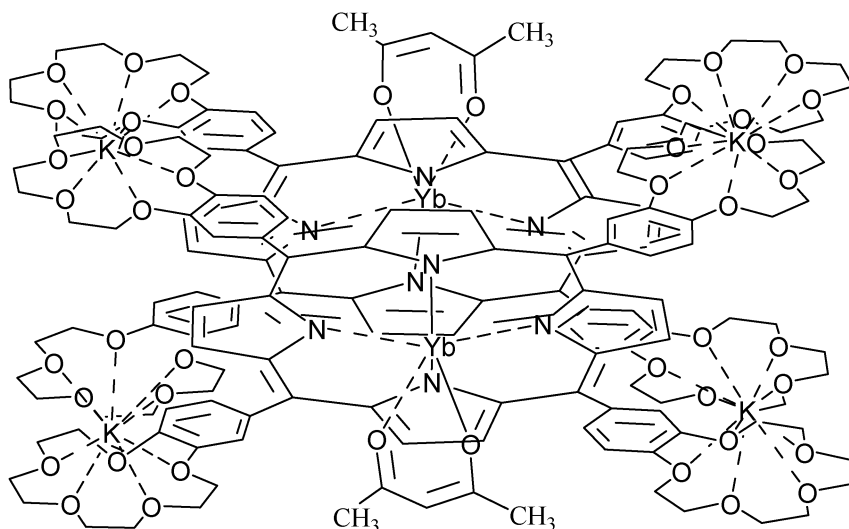


Рис. 2. Схематичная формула димерного гетероядерного комплекса $(Yb-L_2)_2K_4$ (для простоты интерпретации тип аниона не указан)

То, что образуются димерные комплексы указанного типа, было подтверждено с помощью метода молекулярной механики (ММ⁺-метод, программа HYPERCHEM 7.01). Оказалось, что краун-заместители расположены пропеллерообразно, экстра-лиганды (Acac) двух ионов иттербия расположены аксиально к порфириновым кольцам, а анионы соответствующего щелочного металла являются внешнесферными. Расстояние Yb–Yb (r, Å) наименьшее в случае L_2 -содержащих комплексов, а также при наличии в молекулах сферических анионов Br[–] (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики гетероядерных $(Yb-L_n)_2M_4$ комплексов

Анион	$\varphi \times 10^3$ (r, Å)		
	L_1 (Na ⁺)	L_2 (K ⁺)	L_3 (Cs ⁺)
Br [–]	2.6 (6.5)	9.4 (6.1)	6.7 (6.4)
NO ₃ [–]	2.3 (7.0)	8.3 (6.7)	5.4 (6.8)
NCS [–]	2.0 (7.5)	7.0 (7.3)	4.4 (7.4)
Cl [–] *	2.8 (6.6)	9.8 (6.2)	7.0 (6.3)

* Данные из работы [8] приведены для сравнения.

Принципиальным является то, что практически во всех гетероядерных комплексах молекулярная люминесценция порфириновых фрагментов полностью отсутствует, в отличие от гомоядерных Yb–L_{1,3} комплексов. Именно этим и объясняются их более низкие значения квантовых выходов 4f-люминесценции по сравнению с таковыми для гетероядерных комплексов (табл. 2).

Анализ полученных значений ϕ позволяет сделать следующие выводы:

- анионы щелочных металлов влияют, хотя и в незначительной степени, на величину 4f-люминесценции в изученных гетероядерных комплексах;
- квантовый выход 4f-люминесценции выше в случае сферических анионов Br[−] и Cl[−], наличие которых приводит к более плотной «упаковке» комплексов, а следовательно, и к сближению порфириновых хромофоров с Yb-излучающими центрами. Для комплексов с NO₃[−] и NCS[−]-анионами расстояние Yb–Yb оказывается несколько больши́м;
- более высокие значения ϕ наблюдаются в ряду (Yb)₂-K₂(L₂)₄ комплексов, что ранее наблюдалось для таких же комплексов, но с ионом хлора, в качестве аниона щелочного металла [8]. Тем более справедливо тогда же высказанное предположение о том, что данный эффект связан с большей комплиментарностью иона калия с полостями бензо-15-краун-5-мезо-заместителей.

Литература

1. Березин Б. Д. Теоретические и прикладные проблемы химии порфиринов // Ж. неорган. химии. — 1992. — Т. 37, № 6. — С. 1260–1287.
2. Li Z., Pan J. Advances in synthesis and application of the derivatives of porphyrin as reagents in analytical chemistry // Rev. Analyt. Chem. 2002. — Vol. 21. — P. 167–231.
3. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry // Coord. Chem. Rev. — 2002. — Vol. 226. — P. 227–234.
4. Wong C.-P., Venteicher R.F., Horrocks Jr. W.DeW. Lanthanide porphyrin complexes. A potential new class of nuclear magnetic dipolar probe // J. Am. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96, № 22. — P. 7149–7150.
5. Tsvirko M. P., Stelmakh G. F., Pyatosin V. E., Solovyov K. N., Kachura T. F. Fluorescence from upper $\pi\pi^*$ electronic states of lanthanide-porphyrin complexes // Chem. Phys. Lett. — 1980. — Vol. 73, № 1. — P. 80–83.
6. Tsvirko M. P., Stelmakh G. F., Pyatosin V. E., Solovyov K. N., Kachura T. F., Piskarskas A. S., Gadonas R. A. Fast electronic relaxation in lanthanide porphyrins // Chem. Phys. — 1986. — Vol. 106. — P. 467–476.
7. Seminara A., Gurrieri S., Siracusa G., Cassol A. Thermal decomposition of metal complexes. V. Lanthanide (III) complexes of benzo-15-crown-5 // Thermochim. Acta. — 1975. — Vol. 12, № 2. — P. 173–178.
8. Korovin Yu., Zhilina Z., Rusakova N., Kuz'min V., Vodzinsky S., Ishkov Yu. Spectral-luminescent effects in heterometallic complexes of crown-porphyrins // J. Porphyrins Phthalocyanines. — 2001. — Vol. 5. — P. 481–485.
9. Цицадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторский В. Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. — М.: Наука, 1991. — 397 с.
10. Rogers R. D., Rollins A. N., Benning M. M. f-Element / crown ether complexes. Preparation and structural characterization of lanthanide chloride complexes of 12-crown-4 // Inorg. Chem. — 1988. — Vol. 27, № 21. — P. 3826–3835.
11. Collman J. P., Bencosme S., Durand R. R., Kreh R. P., Anson F. C. Mixed-metal face-to-face porphyrin dimers // J. Am. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105, № 9. — P. 2699–2703.

Н. В. Русакова

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

**ВПЛИВ ПРИРОДИ АНІОНУ СОЛІ ЛУЖНОГО МЕТАЛУ НА
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ F-S-
ГЕТЕРОЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ КРАУН-ПОРФІРИНІВ**

Резюме

Отримано гетероядерні комплекси на основі *мезо*-тетра-краун-естер заміщених порфіринів «сендвич»-типу, в яких обидва іони ітербію координовані з порфіриновими макроциклами, а чотири катіони лужних металів (Na, K, Cs) знаходяться між порожнинами бензо-12-краун-4-, бензо-15-краун-5- та бензо-18-краун-6-естерів, відповідно. Проаналізований вплив природи аніонів солей (броміду, нітрату, тиоціанату) лужних металів на 4f-люмінесценцію іонів Yb³⁺ у таких комплексах.

Ключові слова: комплекси, ітербій, лужні метали, аніони, люмінесценція.

N. V. Rusakova

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

**THE INFLUENCE OF ANION NATURE OF ALKALINE METAL
SALT ON SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF F-S-
HETERONUCLEAR COMPLEXES ON THE BASE OF CROWN-
PORPHYRINS**

Summary

The heteronuclear complexes on the base of *meso*-tetra-crown-ether substituted porphyrins of «sandwich»-type which two ytterbium ions coordinated with porphyrin macrocycles, and four cations of alkaline metals (Na, K, Cs) situated between the cavities of benzo-12-crown-4-, benzo-15-crown-5- and benzo-18-crown-6-ethers, respectively, were obtained. The influence of anion nature of salts (bromide, nitrate, thiocyanate) on 4f-luminescence of Yb³⁺ ions in these complexes were analyzed.

Key words: complexes, ytterbium, alkaline metals, anions, luminescence.

УДК 543.514: 542.743.1

Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко, А. И. Иоргов

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики,
ул. Пастера, 27, Одесса, 65082, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ИОНИТОВОЙ ПРОТИВОГАЗОВОЙ ШИХТЫ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И АММИАКА

В равновесных и динамических условиях исследована сорбция сероводорода макропористым сульфокатионитом КУ-23-15/100 в медной форме, содержащим аммиак в виде медноаммиачного комплекса. Изучено влияние на этот процесс температуры, наличия кислорода и паров воды, а также обсужден возможный механизм связывания молекул сероводорода активными центрами. По результатам исследований предложен оптимальный состав ионитовой индикаторной противогазовой шихты для поглощения сероводорода и аммиака в противогазовых коробках марки «КД».

Ключевые слова: сорбция, сероводород, аммиак, шихта.

В настоящее время в качестве шихты для снаряжения фильтрующе-поглощающих противогазовых коробок марки «КД» [1], предназначенных для защиты органов дыхания человека от воздействия сероводорода и аммиака, используется активный уголь, импрегнированный солями металлов.

Перспективными адсорбентами для улавливания данных газов являются синтетические иониты, которые нашли применение в промышленной санитарной очистке отходящих газов химических производств [2], и в фильтрах подготовки газовых проб в аналитическом приборостроении [3].

На основе ионитов разработана индикаторная противогазовая шихта для поглощения аммиака и аминов [4], которая представляет собой макропористый сульфокатионит марки КУ-23-15/100, содержащий 8 мас % катионов меди. По величине динамической сорбционной емкости по аммиаку она существенно превосходит угольную, однако, уступает последней при поглощении сероводорода, что не дает возможности произвести её полноценную замену при использовании в коробках марки «КД».

Целью настоящей работы является оптимизация состава ионитовой шихты для повышения ее динамической сорбционной емкости по сероводороду до уровня, превышающего соответствующий показатель угольной.

Одним из возможных способов интенсификации процесса улавливания сероводорода пористыми адсорбентами в практике промышленной газоочистки является введение в очищаемый воздух небольшого количества аммиака являющегося катализатором окисления [5]. Однако, такой технический прием при использовании адсорбентов в составе шихты для средств индивидуальной защиты органов дыхания неприемлем, поэтому было предложено использование связанного аммиака, вводимого в структуру шихты в виде медноаммиачного комплекса состава $R_2-Cu(NH_3)_n$, где

R — сульфостирольная матрица катионита, n — количество молекул аммиака, координируемое катионом меди. Необходимо отметить, что число n должно быть таким, чтобы обеспечивать следующие требования, предъявляемые к шихте:

- введенный аммиак должен быть надежно связан и отсутствовать в очищаемом воздухе;
- динамическая сорбционная емкость по аммиаку и сероводороду должна быть больше, чем у существующей угольной.

В рамках работы проводились исследования влияния модифицирующей добавки (NH_3) на сорбционные характеристики шихты по сероводороду, а также влияние температуры, кислорода и паров воды на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава.

Образцы ионитовой противогазовой шихты с различным содержанием аммиака получали путем обработки в статических условиях сульфокатионита КУ-23-15/100, содержащего 8 мас % катионов меди, водными растворами аммиака различной концентрации в течение 1 часа в емкости с мешалкой. Далее проводилась сушка на воздухе при температуре 298 К до остаточного содержания влаги 20 мас %. Количество аммиака в шихте определялось по разнице его содержания в водном растворе до и после обработки по результатам титрования 0,1 М раствором HCl. Динамическая сорбционная емкость шихты по сероводороду и аммиаку определялась с помощью лабораторной динамической установки принципиальная схема, которой приведена на рисунке 1.

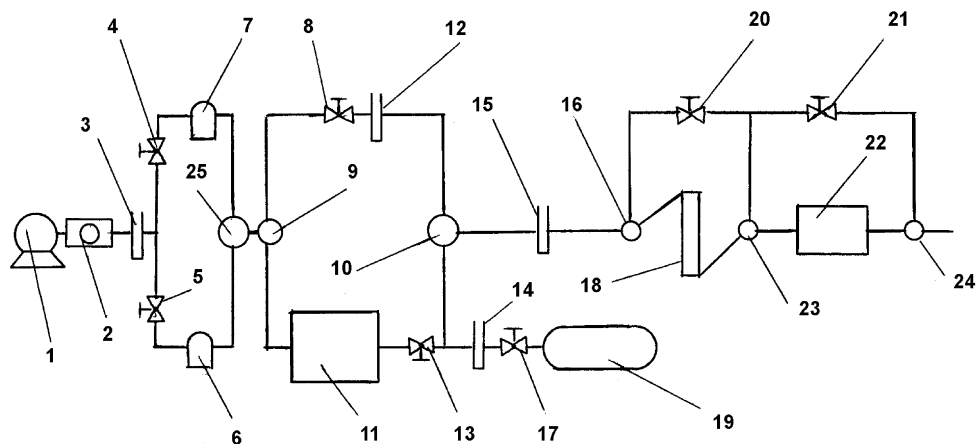


Рис. 1. Принципиальная схема динамической установки:

- 1 — побудитель расхода; 2 — стабилизатор расхода; 3, 12, 14, 15 — расходомеры; 4, 5, 8, 13, 17, 20, 21 — вентили регулировочные; 6 — увлажнитель воздуха; 7 — осушитель воздуха; 9 — гигрометр; 10, 25 — смесители; 11 — генератор газовых смесей; 16, 23, 24 — двухходовые краны; 18 — фильтр с адсорбентом; 19 — баллон с газом; 22 — газовый сенсор

Образцы шихты помещались в специальную колонку из прозрачной пластмассы диаметром 20 мм. Высота слоя составляла 40 мм, температура 298 К, концентрация сероводорода (аммиака) в газоздушных смесях (ГВС) поддерживалась на уровне $2 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$, объемная скорость пропускания ГВС была равна 95 мин^{-1} , что соответствует условиям эксплуатации противогазовых коробок. Относительная влажность ГВС поддерживалась на уровне 50 % и определялась при помощи пьезосорбционного гигрометра «Волна-5». Измерение содержания аммиака и сероводорода на входе и выходе колонки осуществлялось по известным методикам [6]. В тех же условиях проводились испытания угольной шихты. Динамическая сорбционная емкость, выраженная в $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$, определялась как отношение количества поглощенного газа за период до момента появления сероводорода (аммиака) за слоем сорбента к его общей массе. Результаты исследования влияния содержания модифицирующей добавки на величину динамической сорбционной емкости шихты по сероводороду и аммиаку приведены на рисунке 2.

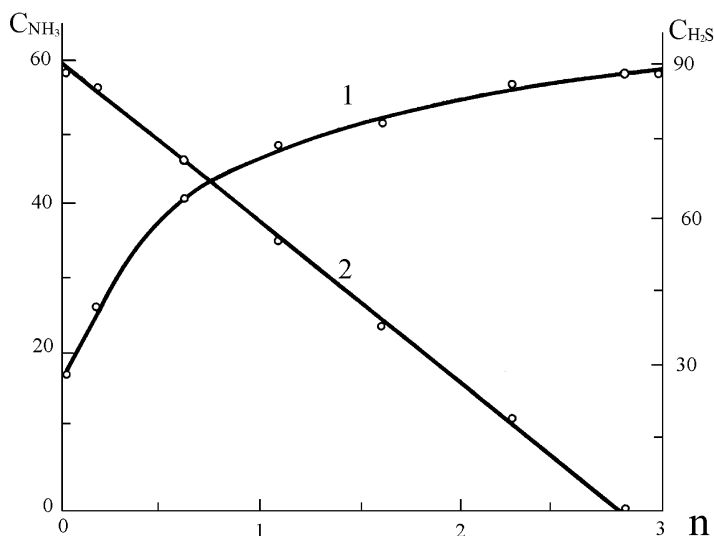


Рис. 2. Зависимость динамической сорбционной емкости ионитовой шихты по сероводороду (1) и аммиаку (2) от состава аминокомплекса меди:

$C_{\text{H}_2\text{S}}$ — емкость по сероводороду ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$), C_{NH_3} — емкость по аммиаку ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$), n — мольное отношение аммиака и меди

Как видно из рисунка оптимальное соотношение аммиака и меди должно быть равно 0,8. При этом условия динамическая сорбционная емкость ионитовой шихты по сероводороду превышает аналогичный показатель угольной в 1,3 раза, а по аммиаку в 1,5 раза.

Характер влияния наличия кислорода и паров воды на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава исследовался в статическом режиме с помощью адсорбционной вакуумной установки с пружинными кварцевыми весами типа Мак-Бена-Бакра [7]. Образцы ших-

ты помещали в установку, состоящую из четырех секций и выдерживали до постоянной массы, которая достигалась в результате установления сорбционного равновесия при 293 К и остаточном давлении 0,133 Па. Измерения проводили при помощи катетометра марки В-630.

В первой секции к образцам шихты постадийно подавался чистый осушенный сероводород. Во второй секции сначала подавался осушенный кислород (20 об %), затем после установления сорбционного равновесия постадийно — осушенный сероводород. В третью секцию вначале подавались пары воды до установления сорбционного равновесия при значении относительного давления ($p / p_s = 0,5$), затем постадийно — сероводород. В четвертую секцию вначале — пары воды ($p / p_s = 0,5$), затем — кислород (20 об %) и затем после установления сорбционного равновесия постадийно — сероводород. Результаты исследования влияния кислорода и паров воды на процесс поглощения сероводорода шихтой приведены на рисунке 3.

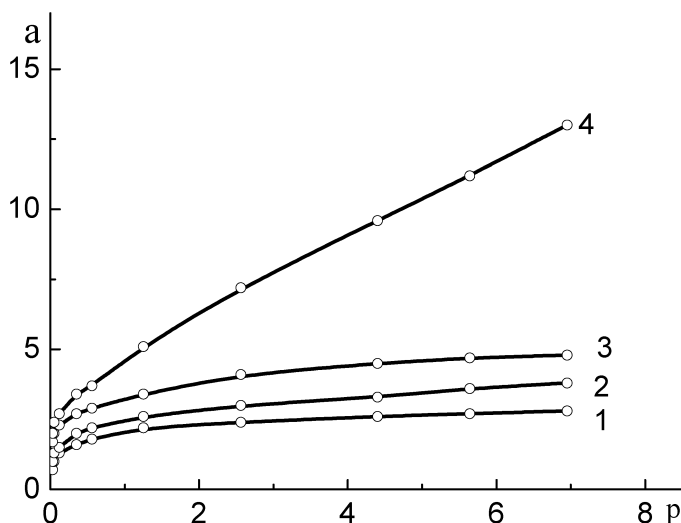


Рис. 3. Изотермы сорбции сероводорода ионитовой противогазовой шихтой из газовых смесей различного состава:

1 — H_2S ; 2 — $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$; 3 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 a — адсорбция ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), p — давление (кПа)

В зависимости от состава газовой фазы процесс связывания сероводорода на внешней и внутренней поверхности гранул адсорбента можно свести к протеканию следующих химических реакций:



где R — сульфостирольная матрица ионита.

При отсутствии кислорода в газовой фазе, реализуются только реакции 1 и 2 (кривая 1). Добавка кислорода (кривая 2) приводит к увеличению адсорбции за счет протекания реакций 3 и 4. Наличие в системе паров воды, (кривые 3 и 4), резко интенсифицирует протекания всех реакций, что связано с увеличением доступности реакционноспособных активных центров адсорбента за счет набухания его гранул, кроме того вода, находящаяся в фазе ионита в качестве гидратных оболочек и в виде так называемой «свободной воды» [8], является промежуточной диффузионной средой, способствующей протеканию окислительных и обменных процессов между газовой и твердой фазами. Роль аммиака, находящегося в составе аминокомплекса меди не ограничивается только участием в реакции 2, кроме этого он, очевидно, связывает серную кислоту, образующуюся по реакции 4, подавляя, таким образом, возможный обратный процесс образования сероводорода при взаимодействии ее с сульфидами, образующимися по реакциям 1 и 2.

Влияние температуры на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава в интервале значений от 320 К до 190 К изучалось с помощью динамической установки, указанной ранее. Колонку с адсорбентом диаметром 15 мм и газоздушную смесь, с содержанием сероводорода $2 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$, охлаждали при помощи паров жидкого азота в специальном термостате [9]. Воздух, используемый для приготовления ГВС, осушался путем пропускания его через патрон с силикагелем. Для каждого значения температуры соответствующего точкам на кривой, приведенной на рисунке 4, определялась величина динамической сорбционной емкости.

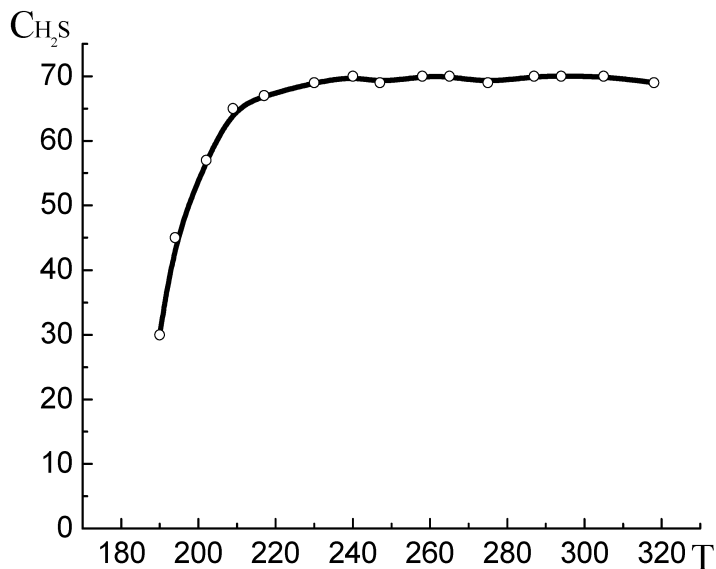


Рис. 4. Зависимость динамической сорбционной емкости ионитовой шихты по сероводороду от температуры:

C_{H_2S} — емкость по сероводороду (мг·г⁻¹), T — температура (К)

Как видно из рисунка, в интервале от 320 К до 220 К температура существенного влияния на поглощение сероводорода не оказывает. При дальнейшем понижении температуры происходит резкое снижение динамической сорбционной емкости, что на наш взгляд может быть связано с ухудшением доступности активных центров внутри гранул шихты ввиду изменения состояния воды находящейся в капиллярах. Хотя с практической точки зрения это существенного значения не имеет, так как нижний температурный предел эксплуатации противогазов находится значительно выше.

Величина относительной влажности ГВС (исследования проводились в интервале значений от 10 до 95 %), практически не влияет на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава, что свидетельствует о том, что для реализации всех механизмов его связывания достаточно того количества воды, которое находится в фазе ионита.

Технические характеристики ионитовой шихты для поглощения сероводорода и аммиака приведены в таблице.

Таблица

Характеристики шихты

Диаметр гранул, мм	Насыпная масса, г·см ⁻³	Влажность, мас %	Содержание ионов меди, мас %	Содержание аммиака, мг·г ⁻¹	Динамическая сорбционная емкость, мг·г ⁻¹ (не менее)	
					по H ₂ S	по NH ₃
0,5–1,0	0,5–0,6	20	8	15	60	40

Еще одним преимуществом ионитовой шихты по сравнению с угольной является послойное изменение цвета гранул при поглощении газов. По мере насыщения сероводородом шихта изменяет свой первоначальный голубой цвет на черный, а при насыщении аммиаком на темно-синий, что делает возможным визуальный контроль степени отработки адсорбента в корпусе противогазовой коробки из прозрачного ударопрочного пластика.

ВЫВОДЫ

1. Введение в состав активных центров ионитовой шихты молекул аммиака приводит к увеличению динамической сорбционной емкости по сероводороду.
2. Наличие паров воды и кислорода интенсифицирует процессы поглощения сероводорода.
3. Изменение температуры в интервале от 320 К до 220 К и относительной влажности ГВС в интервале от 10 до 95 % не оказывает существенного влияния на величину динамической сорбционной емкости.
4. Благодаря изменению цвета гранул ионитовой шихты в процессе поглощения сероводорода и аммиака имеется возможность визуального контроля степени отработки противогазовых коробок.

Список литературы

1. *Промышленные противогазы и респираторы*. Каталог. — Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1974. — 64 с.
2. *Аширов А.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия, 1983. — 295 с.
3. *Кац Б. М., Длубовский Р. М., Шевченко В. Н.* Индикаторные фильтры для газовых сенсоров // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. — 2006. №3. — С. 101–112.
4. *Кац Б. М., Олонцев В. Ф., Вихлянцева А. В.* Ионитовый фильтрующий противогаз с визуальной индикацией степени отработки шихты // Гигиена труда и профессиональные заболевания. — 1983. — № 7. — С. 55–56.
5. *Родионов А. И., Клушин В. Н., Торочешников Н. С.* Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989. — 512 с.
6. *Муравьева С. И., Буковский М. И., Прохорова Е. К.* Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М.: Химия, 1991. — 368 с.
7. *Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии* / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 448 с.
8. *Гантман А. И.* Основные закономерности сорбции воды полимерными ионитами // Журн. физ. химии. 1992. — Т. 66, № 7. — С. 1713–1735.
9. *Кац Б. М., Длубовский Р. М., Лазарев М. Ю.* Динамика сорбции аммиака сульфокатионитом КУ-23 при пониженных температурах // Ионный обмен и хроматография / Под ред. Г. В. Самсонова. — Л.: Наука, 1984. — С. 135–137.

Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко, О. І. Іоргов

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

Науково-дослідний інститут фізики,

вул. Пастера, 27, Одеса, 65082, Україна

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ІОНІТНОЇ ПРОТИГАЗОВОЇ ШИХТИ ДЛЯ ПОГЛИНАННЯ СІРКОВОДНЯ І АМІАКУ

Резюме

Досліджена сорбція сірководню полімерним адсорбентом, який містить у складі активного центру мідноаміачний комплекс. Вивчений вплив на цей процес температури, наявності кисню і пари води. За наслідками досліджень запропонований оптимальний склад іонітної індикаторної протигазової шихти для поглинання сірководню і аміаку.

Ключові слова: сорбція, сірководень, аміак, шихта.

R. M. Dlubovski, V. N. Shevchenko, A. I. Iorgov

Odessa I. I. Mechnikov National University, Physical Research Institute,

27 Pastera St., Odessa 65082, Ukraine

THE PARAMETERS OPTIMIZATION OF IONIT GAS-MASK CHARGE FOR THE HYDROGEN SULPHIDE AND AMMONIA ADSORPTION

Summary

The hydrogen sulphide adsorptions by a polymeric adsorbent containing a copperammonia complex in composition an active center have been studied. It has been shown the influence on this process of temperature, oxygen and steams of water. As results researches optimum composition of ionit indicator gas-mask charge for absorption of the hydrogen sulphide and ammonia is offered.

Key words: adsorption, hydrogen sulphide, ammonia, charge.

УДК 542.924:541.127:546.26

А. С. Труба

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА КОМПЛЕКСАМИ
Cu(II), Co(II) И Mn(II) С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ**

Впервые установлено, что комплексы состава $MCl_2 \cdot ГМТА \cdot xH_2O/SiO_2$ ($M = Cu(II), Co(II), Mn(II)$), в которых молекула гексаметилентетрамина (ГМТА) слабо связана с центральным атомом, в диапазоне C_M от $5,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г катализируют разложение озона. Их активность и число каталитических циклов во много раз выше, чем для ацидокомплексов $MCl_2 \cdot xH_2O/SiO_2$.

Ключевые слова: металлокомплексы, гексаметилентетрамин, катализатор, озон, разложение.

Известно, что гексаметилентетрамин и хлориды $Cu(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$, закрепленные на силикагеле, самостоятельно разлагают озон [1–5]. Как следует из анализа литературных данных [1], очень часто комплексообразование между ионами переходных металлов и молекулой органического соединения приводит к усилению каталитических свойств комплексов в реакции разложения озона.

Цель настоящей работы — изучить кинетику разложения озона комплексами состава $MCl_2 \cdot ГМТА \cdot xH_2O/SiO_2$ и сравнить их активность с активностью комплексов $MCl_2 \cdot xH_2O/SiO_2$ ($M = Cu(II), Co(II), Mn(II)$).

Методика эксперимента

Образцы $MCl_2/ГМТА/SiO_2$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$), во избежание гидролиза солей металлов в растворе ГМТА, получали методом ступенчатого импрегнирования. На первой стадии носитель SiO_2 пропитывали раствором соли, на второй — водным раствором ГМТА. Изменение порядка нанесения компонентов не влияет на активность образцов в реакции разложения озона.

Методика исследования кинетики разложения озона описана в работах [1–5]. Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{\omega(C_{O_3}^H - C_{O_3}^K)}{m}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}) \quad (1)$$

Константу скорости реакции первого порядка по озону определяли графическим методом в координатах линейного уравнения

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{O_3}^H}{C_{O_3}^K}, \text{ с}^{-1}, \quad (2)$$

Эффективную константу скорости на 180 минуте протекания реакции рассчитывали по формуле

$$k_{\text{эф}} = W_{180}/C_M, \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

Количество прореагировавшего озона ($Q_{\text{оп}}$, моль O_3) рассчитывали с учетом экспериментальной функции $\Delta C_{O_3} - \tau$.

Стехиометрические коэффициенты определяли из соотношений $n_L = Q_{\text{оп}}/Q_L$, $n_M = Q_{\text{оп}}/Q_M$, где Q_L, Q_M — количество моль ГМТА и иона металла, соответственно, взятых для реакции.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Разложение озона образцами $CuCl_2$ /ГМТА/ SiO_2 . Проведены исследования по влиянию C_{CuCl_2} и $C_{ГМТА}$ на кинетику разложения озона и определена та область концентраций компонентов, при которых обнаруживается влияние меди(II) на активность совместной системы. Из данных рис. 1 видно, что вкладом реакции разложения озона образцами $CuCl_2$ / SiO_2 можно пренебречь при содержании меди(II) не более $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г (кривые 2, 3). Положительный эффект меди(II) выразительнее всего проявляется при $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (кривые 4, 5).

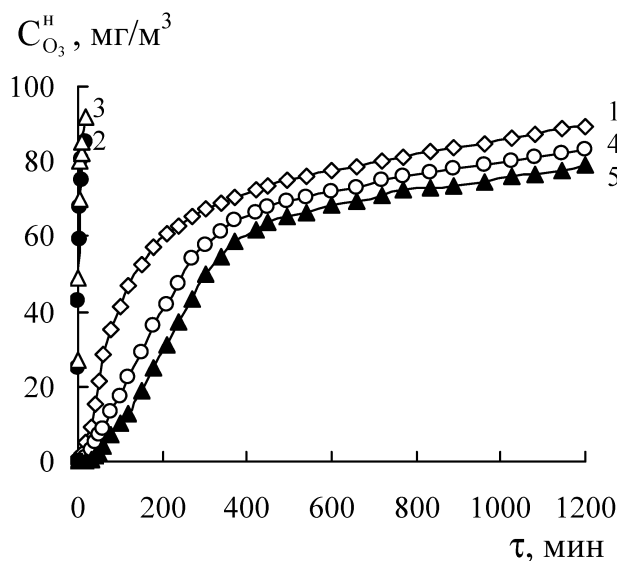


Рис. 1. Изменение $C_{O_3}^н$ во времени при разложении озона образцами: ГМТА/ SiO_2 (1); $CuCl_2$ / SiO_2 (2, 3); $CuCl_2$ /ГМТА/ SiO_2 (4, 5) при $C_{CuCl_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 — 0; 2 и 4 — 1,0; 3 и 5 — 5,0 ($C_{O_3}^н = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 мг/м³); $C_{ГМТА} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Установлено, что как для индивидуальных, так и совместных систем $C_{O_3}^н$ со временем возрастает. Как показал эксперимент, тормозящее дейст-

вие оказывает накапливающаяся в ходе реакции вода; образцы частично утрачивают свою активность после первой сушки при 90 °С и практически не изменяют после второй, что свидетельствует о минимальном вкладе свободного лиганда в реакцию и, по сути, в разложении озона участвует непосредственно комплекс меди(II) с ГМТА.

Разложение озона образцами $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$. В отличие от меди(II), растворенные и гетерогенизированные ацидокомплексы кобальта(II) эффективно катализируют разложение озона [1, 3]. Хотя в совместной системе $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ положительное влияние кобальта(II) проявляется в широком диапазоне концентраций ($5,0 \cdot 10^{-7}$ – $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г), однако, чтобы минимизировать вклад непосредственно кобальта(II) в суммарную скорость разложения озона, для сравнения представлены данные при $C_{\text{Co(II)}}$ равными $5,0 \cdot 10^{-7}$; $1,0 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г (рис. 2).

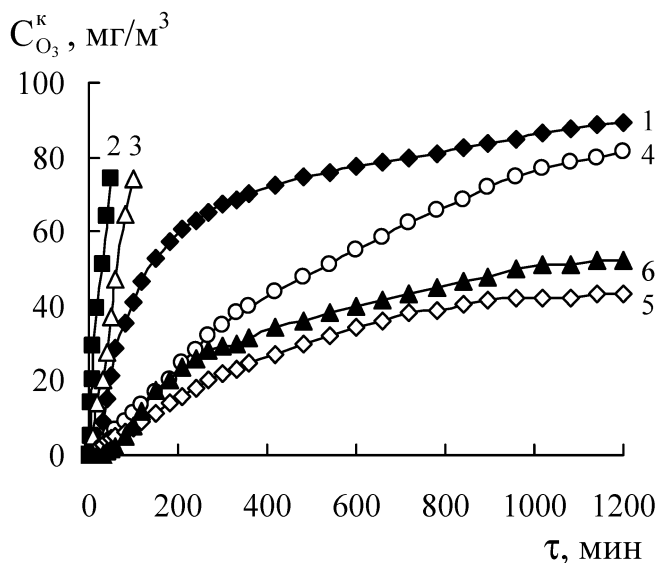
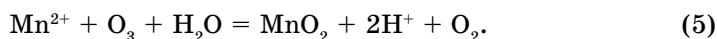
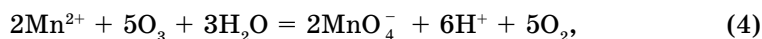


Рис. 2. Изменение $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ во времени при разложении озона системами: ГМТА/ SiO_2 (1); $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ (2, 3); $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ (4, 5, 6) при $C_{\text{CoCl}_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 – 0; 2 и 5 – 1,0; 3 и 6 – 5,0; 4 – 0,5 ($C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 мг/м³); $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Видно, что нарастание $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ при совместном присутствии Co(II) и ГМТА происходит намного медленнее, чем в индивидуальных системах; обнаруживается тенденция к установлению стационарного режима примерно при 40-50% разложения озона. В ходе опыта образцы утрачивают свою светлоголубую окраску и восстанавливают ее, а также активность, после прекращения подачи озono-воздушной смеси; после сушки образцы на начальном

этапе реакции даже улучшают свои свойства — возрастает время, в течение которого на выходе из реактора не обнаруживается озон.

Разложение озона образцами $\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$. Особенность разложения озона марганцем(II) как в водных растворах, так и закрепленным на носителях различного происхождения, состоит в изменении стехиометрии реакции в зависимости от соотношения концентраций $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{O}_3]$:



Представленные на рис. 3 данные по изменению $C_{\text{O}_3}^k$ во времени свидетельствуют о том, что марганец(II) незначительно улучшает разложение озона по сравнению с $\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$. Хотя с увеличением содержания Mn(II) начальный участок нулевой концентрации озона возрастает, однако при $C_{\text{Mn(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г кривые 1 и 4 практически накладываются.

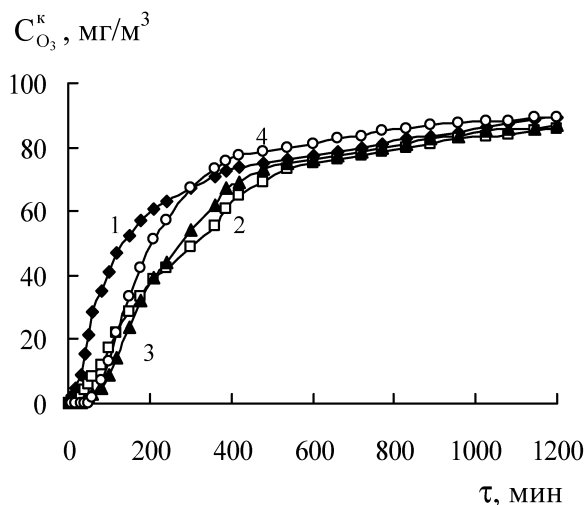


Рис. 3. Изменение $C_{\text{O}_3}^k$ во времени при разложении озона системой $\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ при $C_{\text{MnCl}_2} \cdot 10^6$, моль/г: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 5,0 ($C_{\text{O}_3}^h = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (100 мг/м³)); $C_{\text{ГМТА}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

По мере пропускания ОВС окраска образцов изменялась от бесцветной до желтовато-бурой, что может указывать на протекание реакции по схеме (5). Индивидуальные образцы $\text{MnCl}_2/\text{SiO}_2$ в указанной области концентраций марганца(II) разлагают озон по реакции (4); в этом случае окраска образцов изменяется от бесцветной до розовато-фиолетовой, характерной для MnO_4^- -иона.

Одна из причин понижения степени разложения озона — накопление влаги по мере пропускания ОВС через образец. После сушки образец становится бесцветным, и разложение озона осуществляется аналогично исходному образцу.

Активность комплексов $\text{MCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в реакции разложения озона. На основании спектральных и термогравиметрических исследований показано [6], что на гидратированной поверхности SiO_2 между хлоридами Cu(II) , Co(II) , Mn(II) и ГМТА формируются комплексы общей формулы $\text{MCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$, в которых центральный атом связан с поверхностной OH -группой и молекулой ГМТА посредством водородных связей, формируемых с участием молекул воды. Несмотря на то, что в поверхностных комплексах реализуются сравнительно слабые связи, кинетические данные указывают на существенное влияние природы M(II) на кинетические и стехиометрические параметры реакции, а также способность комплексов к регенерации после потери активности. Кинетический и стехиометрический анализ полученных данных представлен в таблице.

Таблица

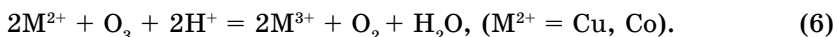
Кинетический и стехиометрический анализ данных по разложению озона комплексами $\text{MCl}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ при разных $C_{\text{M(II)}}$ ($C_{\text{O}_3}^0 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$C_{\text{M(II)}} \cdot 10^6$, МОЛЬ/Г	$C_{\text{ГМТА}} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Г	$\tau_{1/2}$, с	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{1/2} \cdot 10^4$, МОЛЬ O_3	$Q_{\text{оп}} \cdot 10^4$, МОЛЬ O_3	n_L	$n_{\text{M(II)}}$ на моль M(II)
ГМТА/SiO_2							
0	1,0	12900	0,19	2,60	7,70	0,77	–
CuCl_2/ГМТА/SiO_2							
1,0	–	150	–	–	0,08	–	0,8
5,0	–	120	–	–	0,07	–	0,1
1,0	1,0	15000	22,40	3,28	8,65	0,87	86,5
5,0	1,0	18000	5,26	3,96	9,94	0,99	19,9
CoCl_2/ГМТА/SiO_2							
1,0	–	1800	–	0,9	1,7	–	17,0
5,0	–	3600	–	1,2	2,1	–	4,2
0,5	1,0	31200	56,0	6,38	11,40	1,14	228,0
1,0	1,0	–*	30,3	–*	16,80	1,68	168,0
5,0	1,0	57600	5,5	11,9	15,20	1,52	30,4
MnCl_2/ГМТА/SiO_2							
0,5	–	600	–	–	0,4	–	8,0
1,0	–	900	–	–	0,8	–	8,0
5,0	–	4080	–	1,4	2,3	–	4,6
0,5	1,0	19200	46,8	3,53	8,42	0,84	168,4
1,0	1,0	16200	25,6	3,97	8,11	0,81	81,1
5,0	1,0	12600	4,43	2,68	6,76	0,68	13,5

* Опыт прекратили при $C_{\text{O}_3}^0 = 40 \text{ мг/м}^3$.

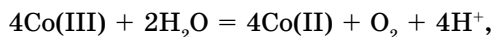
Поскольку начало кинетических кривых разложения озона совместными системами характеризуется горизонтальным участком, рассчитать константу скорости первого порядка по озону (k_1) не представляется возможным. О влиянии природы ионов металла, а также их концентрации на процесс разложения озона судили по величине времени полупревращения озона ($\tau_{1/2}$) и эффективной константы скорости ($k_{эф}$), рассчитанной через 180 мин протекания реакции по формуле (3). Видно, что в совместных системах $\tau_{1/2}$ увеличивается по сравнению с индивидуальными системами, а для $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ при $C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г опыт прекратили при $C_{\text{O}_3}^k = 40$ мг/м³. В этом случае концентрация озона на выходе из реактора повышалась медленно, что позволяет говорить о режиме реакции, близком к стационарному. С увеличением содержания марганца(II) в системе $\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ время полупревращения озона сокращается и становится практически таким же, как для $\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$.

Стехиометрический коэффициент n_L , рассчитанный с учетом количества моль ГМТА, возрастает по сравнению с индивидуальной системой и в случае $\text{CoCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$ становится больше единицы. Рассчитан также коэффициент n_M с учетом стехиометрии реакций (5) и (6)



Как видно (табл.), этот коэффициент намного выше единицы, что указывает на многократное участие иона металла в реакции. Кроме того, он намного выше, чем для комплексов $\text{MCl}_2/\text{SiO}_2$. Последнее свидетельствует об усилении каталитического эффекта MCl_2 в присутствии гексаметилентетрамина. С увеличением $C_{\text{M(II)}}$ число каталитических циклов сокращается, что не противоречит данным по разложению озона комплексами $\text{MCl}_2/\text{SiO}_2$ [1–4].

Судя по значениям $k_{эф}$, ряд активности 3d-металлов при $C_{\text{M(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г выглядит таким образом: $\text{Co(II)} > \text{Mn(II)} \approx \text{Cu(II)}$, а при $C_{\text{M(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г – $\text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Mn(II)}$. Хотя марганец(II) и медь(II) по активности близки, однако, воспроизводимость свойств совместных систем при повторном их использовании в реакции с озоном лучше у $\text{MnCl}_2/\text{ГМТА}/\text{SiO}_2$. Повышенная активность кобальта(II), по нашему мнению, обусловлена свойственной только кобальту(II) способностью в разбавленных водных растворах формировать комплексы с ГМТА [7], а также легкостью восстановления окисленных форм Co(III) водой по реакции



что создает предпосылки для протекания истинно каталитического процесса.

Литература

1. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 1999. — Т. 42, вып. 4. — С. 3–18.
2. Низкотемпературные Cu(II)-содержащие катализаторы разложения озона / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Эннан // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2008. — Т. 13, вип. 2. — С. 73–92.
3. Раскола Л. А. Вплив хлорид-іонів на активність $\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторів розкладу озону // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2007. — Т. 12, вип. 2. — С. 176–181.
4. Ракитська Т. Л., Раскола Л. А., Бандурко О. Ю. Окиснення озоном нанесеного на силікагель мангану(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 5–6. — С. 3–13.
5. Взаимодействие нанесенного на силикагель гексаметиленetetрамина с озоном // Т. Л. Ракитская, А. С. Подмазко, Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, А. Ю. Бандурко, В. В. Лобанов // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. — 2001. — Т. 44, вып. 4. — С. 135–138.
6. Состояние закрепленного на оксидных носителях гексаметиленetetрамина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Mn(II) / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, С. Э. Самбурский, Л. В. Короева // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2007. — Т. 12, вип. 9. — С. 41–47.
7. Взаимодействие гексаметиленetetрамина с хлористым кобальтом в водных растворах / У. Исаева, Л. И. Лукина, С. Т. Актанова, Л. А. Щедрова, В. И. Иманакунов // Изв. АН Киргиз.ССР. — 1979. — № 1. — С. 33–34.

А. С. Труба

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

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ РОЗКЛАД ОЗОНУ КОМПЛЕКСАМИ Cu(II), Co(II) И Mn(II) З ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Резюме

Вперше встановлено, що комплекси складу $\text{MCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}$), в яких молекула гексаметилентетраміну (ГМТА) слабо зв'язана з центральним атомом, в діапазоні C_M від $5,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г каталізують розклад озону. Їх активність та число каталітичних циклів в багато разів вище, ніж для ацидокомплексів $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Ключові слова: металокомплекси, гексаметилентетрамін, катализатор, озон, розклад.

A. S. Truba

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

LOW-TEMPERATURE OZONE DECOMPOSITION BY COMPLEXES OF Cu(II), Co(II) AND Mn(II) WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

Summary

First, the complexes $\text{MCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}$) with hexamethylenetetramine (HMTA) molecule weakly bound with a central M atom (C_M ranging from $5.0 \cdot 10^{-7}$ to $5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/g) have been found to catalyse the ozone decomposition. Their activity and turnover number exceeded much those for $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ acido complexes.

Key words: metal complexes, hexamethylenetetramine, catalyst, ozone, decomposition.

УДК 665.58.002.39 (088.8)

И. И. Романовская, Ю. А. Шестеренко, О. В. Севастьянов
Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дор., 86, Одесса, 65080, Украина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИРОЗИНАЗЫ ГРИБОВ *AGARICUS BISPORUS* ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Разработан новый способ разделения смесей фенольных соединений в растворах путем окисления одного из компонентов смеси с использованием иммобилизованной в ПВК частично очищенной тирозиназы и дальнейшим удалением продуктов окисления с помощью алюмокалиевых квасцов. Полученный биокатализатор осуществлял окисление фенола или пирокатехина ($0,5\text{--}10$ ммоль/дм³) с количественной степенью биоконверсии в присутствии не окисляющихся резорцина или гидрохинона, либо *n*-нитрофенола с сохранением в растворе их исходных концентраций ($35\text{--}56$ ммоль/дм³) на протяжении 4-х циклов в реакторе периодического действия.

Ключевые слова: тирозиназа, *Agaricus bisporus*, разделение смесей, фенольные соединения, иммобилизация

Тирозиназа грибов *Agaricus bisporus* — фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий окисление фенольных субстратов и ароматических аминов в присутствии молекулярного кислорода [1].

Известно, что тирозиназа обладает высокой специфичностью в отношении катализа окисления ряда производных фенола и пирокатехина, тогда как производные резорцина, гидрохинона, а также нитрофенолы не подвергаются окислительной трансформации [2], поэтому использование тирозиназы может стать альтернативой традиционным методам удаления фенолов из водных растворов, содержащих нефенольные соединения [3], а также разделения смесей фенольных соединений.

Однако применение фермента ограничено высокой стоимостью коммерческих препаратов, однократностью применения, а также нестабильностью, поэтому целесообразно получение частично очищенных иммобилизованных препаратов тирозиназы.

В процессе окисления фенолов, катализируемого тирозиназой, образуются растворимые темно-окрашенные олигомерные продукты, для удаления которых используют дорогостоящие полимеры природного и синтетического происхождения, однако их применение в ряде случаев не дает полного удаления продуктов реакции [4, 5].

Поэтому целью данного исследования была разработка нового способа разделения смесей фенольных соединений путем окисления одного из компонентов в присутствии иммобилизованной тирозиназы с последующим удалением продуктов окисления неорганическими коагулянтами, для получения растворов не окисляющихся фенольных соединений.

Методика эксперимента

В работе использовали частично очищенный препарат тирозиназы из грибов *Agaricus bisporus*, выделенный согласно модифицированному нами методу Коэна [6]. В полученном препарате определяли содержание белка по методу Лоури в модификации Хартри [7], содержание меди [8], активность по тирозину [4].

Иммобилизацию тирозиназы осуществляли, прибавляя 7 %-ный раствор поли-N-винилкапролактама (ПВК), содержащий фермент (500 ед/г носителя), к раствору резорцина, гидрохинона или *n*-нитрофенола (в концентрациях 35–56 ммоль/дм³) — стабилизаторов гранулообразования, при *t* 40 °С. Иммобилизованный фермент в форме гранул помещали в раствор, содержащий смесь фенольных соединений, для их разделения.

Влияние фенолов и тирозиназы на вискозиметрические характеристики растворов ПВК определяли, измеряя вязкость водных растворов полимера в диапазоне концентраций 0,05–0,15 %, и вязкость растворов ПВК при добавлении соответствующего количества фенольного соединения и фермента с помощью вискозиметра Оствальда (диаметр капилляра 0,73 мм).

Характеристическую вязкость определяли, используя график зависимости приведенной вязкости раствора полимера от его концентрации по отрезку, отсекаемому экстраполированной прямой на оси ординат [9].

рН-Оптимум реакции окисления фенола определяли, используя равные по активности пробы свободной и иммобилизованной тирозиназы, и буферные растворы с различными значениями рН (4–10).

Температурный оптимум изучали в интервале 2–70 °С при рН 6,5 и концентрации субстрата 0,5 ммоль/дм³.

Определение термостабильности ферментного препарата проводили, инкубируя равные по активности пробы свободной и иммобилизованной тирозиназы в соответствующем буферном растворе при температуре 50 °С в течение 90 мин, с последующим определением фенолоксидазной активности. Константы термоинактивации находили по тангенсу угла наклона прямой графика зависимости натурального логарифма величин остаточной активности препаратов тирозиназы от времени методом линейной регрессии.

Разделение смесей фенола, пирокатехина (0,5–10 ммоль/дм³) и резорцина, гидрохинона или *n*-нитрофенола (35–56 ммоль/дм³), осуществляли с использованием иммобилизованной тирозиназы в реакторе периодического действия при рН 6,5, температуре 25 °С в течение 30 мин.

Концентрации фенольных соединений определяли спектрофотометрически [10].

Удаление продуктов ферментативного окисления фенола и пирокатехина проводили с помощью алюмокалиевых квасцов (2,2–29,5 ммоль/дм³). Степень удаления продуктов окисления определяли спектрофотометрически по снижению оптической плотности растворов при 510 нм [4].

Результаты и их обсуждение

С помощью модифицированного нами метода Е. Коэна из грибов *Agaricus bisporus* выделен частично очищенный препарат тирозиназы, с выходом по

белку 0,67 мг/г грибов, содержанием ионов меди 0,19 %, удельной активностью 500 ед/мг·мин.

Основанием для изучения иммобилизации тирозиназы в поли-N-винил-капролактаме послужили работы о связывании ПВК в ходе термоосаждения различных БАВ (белки, ферменты, аллергены) с помощью фенолов как стабилизаторов гранулообразования [11].

Взаимодействие тирозиназы и ПВК подтверждено изменениями характеристической вязкости растворов (табл. 1) и может быть обусловлено как механическим включением фермента в сетку полимера, так и возможным образованием водородной связи между карбонильной группой капролактама и гидроксильными группами белка [12].

Таблица 1

Влияние тирозиназы и *n*-нитрофенола на характеристическую вязкость полимера

Образец	Характеристическая вязкость, см ³ /г
ПВК	0,884
ПВК + тирозиназа	0,808
ПВК + тирозиназа + <i>n</i> -нитрофенол	0,422

Для оптимизации условий применения иммобилизованных препаратов тирозиназы были изучены их физико-химические свойства. Выявлено, что рН-оптимум иммобилизованного фермента не отличается от такового для свободного биокатализатора и составляет 6,5, однако показано расширение рН-профиля активности тирозиназы в область кислых и щелочных значений, что свидетельствует о создании более благоприятного рН-микроокружения фермента в процессе иммобилизации.

При изучении зависимости активности тирозиназы от температуры выявлено, что термооптимум свободной и иммобилизованных форм тирозиназы составляет 40 °С (рис. 1).

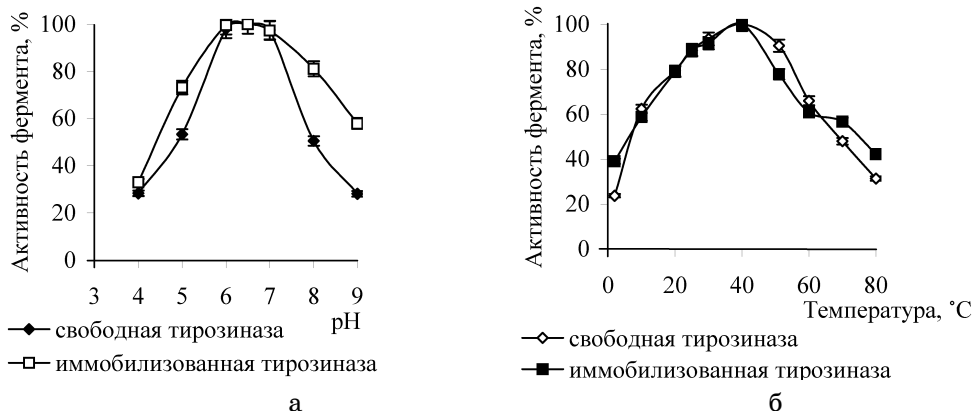


Рис. 1 Зависимость активности свободной и иммобилизованной тирозиназы от рН (а) и температуры (б) инкубационной среды (С фенола 0,5 ммоль/дм³, *t* 40 °С, τ инкубации 30 мин)

Изучение термостабильности иммобилизованной тирозиназы свидетельствует о стабилизации фермента в условиях высокой температуры, на что указывает уменьшение константы термоинактивации для иммобилизованной формы ($k_{ин}$ составили $1,87 \cdot 10^{-2}$ и $0,58 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, соответственно).

Высокая специфичность биокатализа позволяет разделять смеси окисляющихся и не окисляющихся в присутствии тирозиназы фенольных соединений (рис. 2).

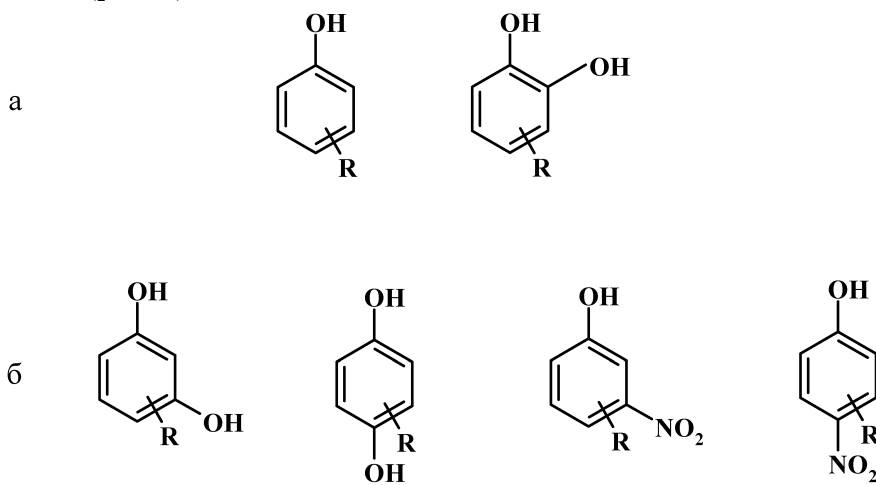


Рис. 2 Фенольные соединения, окисляющиеся (а) и не окисляющиеся (б) в присутствии тирозиназы, где R: H, Cl, Br, NH_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, COOH , $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, CN, SCN [1]

Так, нами осуществлено разделение смесей фенола, пирокатехина (субстраты фермента) и резорцина, гидрохинона и *п*-нитрофенола (не окисляющиеся фенольные соединения).

В табл. 2 представлена активность фермента, необходимая для разделения смесей фенолов в различных концентрациях. Следует отметить, что для окисления пирокатехина, в отличие от фенола, необходима значительно меньшая активность фермента, поскольку лимитирующей стадией в процессе тирозиназного окисления является введение OH-группы в *о*-положение молекулы фенола, тогда как пирокатехин минует эту стадию [1].

Поскольку фенолы, не являющиеся субстратами тирозиназы, оказывают на фермент ингибирующее действие [2], для окисления субстратов тирозиназы необходимо значительное увеличение активности фермента.

Установлено, что иммобилизация в ПВК частично защищает фермент от ингибирующего действия *п*-нитрофенола (рис. 3), гидрохинона, резорцина, что способствует увеличению активности иммобилизованной ТИР в 2–3 раза по сравнению со свободной.

Таблица 2

**Активность тирозиназы, необходимая для разделения смесей
фенольных соединений**

№	Субстрат тирозиназы		Не окисляющееся фенольное соединение	Активность фермента, ед/см ³	Степень конверсии, %
	Соединение	С, ммоль/дм ³			
1	фенол	0,5	<i>n</i> -нитрофенол	45	99,5
2				23	51,2
3		2,0		180	99,2
4				90	50,3
5		1,0	гидрохинон	90	98,9
6	23			26,4	
7	0,5	10		99,7	
8		3		33,6	
9	2,0	40		99,4	
10		30		75,2	
11	пирокатехин	1,0	резорцин	20	98,8
12				7	34,7
13		10,0		200	98,6
14				100	49,7

* рН 6,5, *t* 40 °С, τ 30 мин, концентрация резорцина, гидрохинона, *n*-нитрофенола 35 ммоль/дм³.

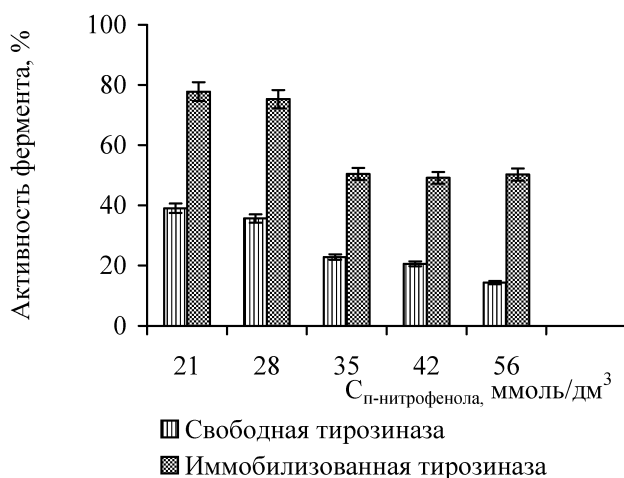


Рис. 3. Влияние концентрации *n*-нитрофенола на сохранение активности свободной и иммобилизованной тирозиназы (τ 1 ч, рН 6,5, *t* 37 °С)

Показано, что полученный биокатализатор осуществлял окисление фенола или пирокатехина ($0,5\text{--}10\text{ ммоль/дм}^3$) с количественной степенью биоконверсии в присутствии не окисляющихся резорцина или гидрохинона, либо *n*-нитрофенола с сохранением в растворе их исходных концентраций ($35\text{--}56\text{ ммоль/дм}^3$). Препарат иммобилизованной тирозиназы эффективно функционировал на протяжении 4-х циклов в реакторе периодического действия (рис. 4).

Продукты окисления фенола и пирокатехина удаляли с помощью алюмокалиевых квасцов по предложенной нами методике [13].

Таким образом, разработан способ разделения смесей фенольных соединений с помощью выделенной тирозиназы *Agaricus bisporus*, иммобилизованной в поли-N-винилкапролактам, с последовательным 4-кратным использованием препарата.

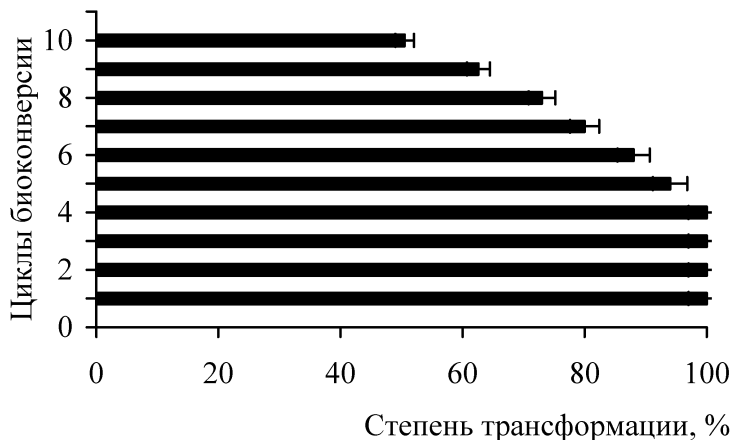


Рис. 4. Кратность конверсии фенола с помощью иммобилизованной тирозиназы ($C_{\text{фенола}} 0,5\text{ ммоль/дм}^3$, $C_{n\text{-нитрофенола}} 35\text{--}56\text{ ммоль/дм}^3$; $\tau 30\text{ мин}$; $\text{pH } 6,5$; $t 37\text{ }^\circ\text{C}$)

Литература

1. Solomon E., Sundaram U., Machonkin T. Multicopper oxidases and oxygenases // Chem. Rev. — 1996. — Vol. 96, N 7. — P. 2563–2605.
2. Halaouli S., Asther M., Sigoillot J.-C. et al. Fungal tyrosinases: new prospects in molecular characteristics, bioengineering and biotechnological applications // J. Appl. Microbiol. — 2006. — Vol. 100, № 2. — P. 219–232.
3. Gregory F. P., Sun W.-Q., Afshin S. Chitosan adsorption for selectively removing phenols from aqueous mixtures // Biotechnol. and Bioeng. — 1992. — Vol. 40, № 9. — P. 1011–1018.
4. Ikehata K., Nicell J. Color and toxicity removal following tyrosinase-catalyzed oxidation of phenols // Biotechnol. Prog. — 2000. — Vol. 16, N 4. — P. 533–540.
5. Wada, S., Ichikawa H., Tatsumi K. Removal of phenols and aromatic amines from wastewater by a combination treatment with tyrosinase and a coagulant // Biotechnol. and Bioeng. — 1993. — Vol. 45. — P. 304–309.
6. Пат. 2 956929 США, МКИ 195-68 / E. M. Cohen, L. L. Lerner. Tyrosinase concentrate and extractant and method for making same — Заявл. 24.04.1958. Оpubл. 18.10.1960.
7. Hartree E. F. Determination of protein: a modification of the Lowry method, that gives a linear photometric response // Anal. Biochem. — 1972. — Vol. 48, № 1. — P. 422–427.

8. Stark G. R., Dawson C. R. Spectrophotometric microdetermination of copper in copper oxidas-es using oxalyldihydrazide // Analytical Chemistry. — 1958. — Vol. 30, № 2, P. 191–194.
9. Барте́ньев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. — Ленинград.: Химия, 1990. — 332 с.
10. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соедине-ний. — М.: Химия, 1975. — 368 с.
11. Романовская И. И., Давиденко Т. И., Арбид И., Пухлик Б. М., Пухлик С. М. Включение ал-лергенов пыльцы ржи и белка куриного яйца в поли-N-винилкапролактамы // Фізіологічно — активні речовини. — 2002. — Т. 34, № 2. — С. 87–90.
12. Давиденко Т. И., Романовская И. И., Осейчук О. В., Декина С. С. Структура и образование комплексов включения фенолов в поли-N-винилкапролактамы // Доповіді НАН України, 2005. — № 9. — С. 145–150.
13. Романовська І. І., Осійчук О. В., Шестеренко Ю. А., Севастьянов О. В. Ферментативні методи елімінації фенольних поліютантів // Мікробіологія та біотехнологія. — 2008. — Т. 2, № 1. — С. 72–78.

І. І. Романовська, Ю. А. Шестеренко, О. В. Севастьянов
Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Льютдорфська дор., 86, Одеса, 65080, Україна

ВИКОРИСТАННЯ ТИРОЗИНАЗИ ГРИБІВ *AGARICUS BISPORUS* ДЛЯ РОЗДІЛЕННЯ СУМІШЕЙ ФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК

Резюме

Розроблений новий спосіб розділення сумішей фенольних сполук в розчинах шляхом окиснення одного з компонентів суміші з використанням іммобілізованої в ПВК частково очищеної тирозинази і подальшим видаленням продуктів окиснення за допомогою алюмокалійових галунів. Отриманий біокаталізатор здійснював окиснення фенолу або пірокатехіну ($0,5\text{--}10\text{ ммоль/дм}^3$) з кількісним ступенем біоконверсії в присутності резорцину или гідрохінону, чи *p*-нітрофенолу, що не окиснюються, із збереженням в розчині їх у вихідних концентрацій ($35\text{--}56\text{ ммоль/дм}^3$) протягом 4-х циклів в реакторі періодичної дії.

Ключові слова: тирозиназа, *Agaricus bisporus*, розділення сумішей, фенольні сполуки, іммобілізація.

I. I. Romanovskaya, Yu. A. Shesterenko, O. V. Sevastyanov
A. V. Bogatsky's Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine,
Luystdorfskaya St., 86, Odessa, Ukraine, 65080

USAGE OF MUSHROOM *AGARICUS BISPORUS* TYROSINASE FOR SEPARATION OF PHENOLIC COMPOUNDS MIXTURES

Summary

The new method of phenolic compounds mixtures separation in solutions was developed, based on the oxidation of one of the mixture component using immobilized in PVC partially purified tyrosinase and the next removal of the oxidation products with a help of potassium alum. The biocatalyst obtained had carried out oxidation of phenol or pyrocatechol ($0,5\text{--}10\text{ mmol/dm}^3$) with quantitative degree of bioconversion in the presence of resorcinol, hydroquinone or *p*-nitrophenol, which are not oxidized, with reservation of their initial concentrations ($35\text{--}65\text{ mmol/dm}^3$) in solution, during 4 cycles in batch reactor.

Key words: tyrosinase, *Agaricus bisporus*, separation of mixtures, phenolic compounds, immobilization.

УДК 615.838.7.074: 54

О. М. Нікіпелова

Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології

Український державний центр стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів,

провулок Лермонтовський, 6, Одеса, 65014, Україна,

e-mail: center@kurort.odessa.net

ВЛАСТИВОСТІ ГЛИБОКОВОДНИХ ОСАДІВ ЧОРНОГО МОРЯ

Вивчено основні фізико-хімічні властивості, склад грязьового розчину, хімічний склад за схемою Щукарева, гранулометричні показники відкладень і остову, вміст органічних речовин та визначено перспективність використання глибоководних донних осадів (пелоїдів) Чорного моря у лікувальній практиці.

Ключові слова: глибоководні осади Чорного моря, фізико-хімічні властивості, хімічний склад.

Вступ

Раніше було показано [1–3], що до складу донних осадів шельфу Чорного моря входять біологічно активні компоненти та сполуки у поєднанні з мінеральною частиною на основі алевритів, кварцу, польових шпатів та черепашника. Разом вони дають унікальний комплекс з потенційно можливими лікувальними властивостями. Тому дослідження властивостей глибоководних відкладень Чорного моря необхідні для визначення можливості їх використання у лікувальній практиці.

Матеріали та методи дослідження

Проби донних відкладень Чорного моря відібрано під час експедиції за участю співробітників Інституту геологічних наук НАН України у 2003–2005 рр. з глибини приблизно 2000 м. Нами було досліджено 4 проби (точки відбору 5, 6, 8, 24).

Головні фізико-хімічні показники (рН, Eh, засміченість частками діаметром більше 250 мкм, питома теплоємність, вміст сірководню, $C_{\text{орг}}$), повний хімічний аналіз за схемою Щукарева, гранулометричний аналіз відкладень та остову, органічні речовини (бітум А, бітум С, гумінові речовини, у т.ч. гіматомеланові кислоти, вуглеводи) досліджували за методиками [4, 5].

Результати дослідження та їх аналіз

Результати визначення основних фізико-хімічних показників донних відкладень представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні показники донних відкладень Чорного моря

Точка відбору	pH, од.рН	Eh, mV	Масова частка вологи, %	Об'ємна вага, г/см ³	Липкість, Па	Напрута зсуву, Па	Засміченість частками діаметром більше 250 мкм	Питома теплоємність, кДж/кг·К	Вміст H ₂ S, %	Вміст C _{орг} , %
5	7,35	-165	64,21	1,30	833	490	0,067	2,99	0,023	2,02
6	7,52	-175	51,19	1,50	971	552	0,036	2,55	0,024	0,96
8	7,40	-150	71,25	1,23	944	674	0,042	3,23	0,016	3,34
24	7,05	-10	77,04	1,20	555	184	0,013	3,42	0,030	3,26

Це темно-сірі та чорні пластичні мазкі мули, з запахом сірководню. Мають слабколожну реакцію. Від'ємні значення окиснювально-відновного потенціалу свідчать про перевагу відновних процесів у відкладеннях. Масова частка води досліджених проб знаходиться у межах значень, дозволених для мулових пелоїдів (25 %–75 %).

Досліджені відкладення глибоководні, тому на масову частку води та об'ємну вагу значно впливають структура і ступень їх діагенетичного ущільнення, яка визначається, в основному, глибиною залягання шару.

Донні відкладення характеризуються високою напругою зсуву та пластичною в'язкістю, що підвищує силу зчеплення субстанції пелоїдів з шкірним покривом людини. Засміченість донних відкладень частками діаметром більше 250 мкм незначна. Вміст C_{орг} відповідає значенням, які характерні для мулових пелоїдів (1 %–5 %) — табл.1.

Пелоїди представляють собою складну рухому фізико-хімічну систему із трьох взаємозв'язаних компонентів: грязьового розчину (рідка фаза), грубодисперсного (глинистий остів, кальцієво-магnezіальний скелет) та тонкодисперсного (гідрофільний колоїдний комплекс). Результати їх повного хімічного аналізу за схемою Щукарева представлено в табл. 2.

Основна маса розчинених солей представлена іонами хлору (0,92 %) та сумою натрію і калію (0,53 %). Головними компонентами кальцієво-магnezіального скелету є карбонат кальцію та фосфат кальцію. Тверда основа містить також частки діаметром більше 1 мкм. Це, в основному, кристали солей, шматочки гіпсу, залишки мікрорівтварин і рослин. Підвищені концентрації карбонатів в осадах залежать від вмісту в них залишків черепашок і тільки частково від випадання карбонатних солей із грязьового розчину при діагенезі. При бальнеологічній оцінці пелоїдів звертають увагу на вміст в них гіпсу, великі кристали якого можуть викликати опік шкіри при відпуску лікувальної процедури. В пелоїдах вміст гіпсу незначний — 0,12 %.

Таблиця 2

Повний хімічний аналіз донних відкладень Чорного моря за схемою Щукарева

Компоненти пелоїдів	%
Рідка фаза	75,83
Грязьовий розчин, у т.ч. вода	74,05
Іони розчинених солей:	1,73
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0,53
Ca^+	0,03
Mg^{2+}	0,06
SO_4^{2-}	0,15
Cl^-	0,92
CO_3^{2-}	0,002
HCO_3^-	0,04
Тверда фаза	24,22
I Кристалічна частина	17,87
1. Кальцієво-магnezіальний скелет, у т.ч.:	9,94
$\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,12
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,39
CaCO_3	9,19
MgCO_3	0,24
2. Глинистий остів (силікатні частки діаметром >1 мкм)	7,93
II Гідрофільний колоїдний комплекс	6,35
1. Силікатні частки діаметром < 1 мкм	2,28
2. Речовини, розчинні у 10 % HCl, у т. ч.:	2,62
SiO_2	0,22
Al_2O_3	1,55
Fe_2O_3	0,47
FeO	0,35
MnO	0,03
P_2O_5	—
3. Гідротроїлліт	0,06
4. Органічні речовини, у т.ч. Сорг.	1,29
5. Поглинені іони	0,10

Тонкодисперсна частина пелоїдів або їх колоїдний комплекс включає частки діаметром менше 1 мкм, які складаються із розкладеної органічної речовини, мінеральних сполук (сірчане залізо, сульфіді заліза, кремнієва кислота тощо). В складі гідрофільного колоїдного комплексу досліджених осадів переважають речовини мінерального походження, серед них найбільш впливають на в'язкість пелоїдів колоїдні гідрати сірчаного заліза, гідротроїлліт та оксиди заліза. Слід відмітити практичну відсутність P_2O_5 в пелоїдах, та присутність в незначних концентраціях SiO_2 — 0,22 % та оксиду алюмінію — 0,47 %.

Велике значення (нарівні з тепловим фактором) для лікувальних властивостей пелоїдів має їх фракційний склад. Результати гранулометричного аналізу складу відкладень та остову відкладень представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати гранулометричного аналізу твердої частини донних відкладень (I) та остову (II), %

Розмір часток, діаметром, $\cdot 10^{-3}$ м									
> 0,25		0,25—0,10		0,10—0,01		0,01—0,001		< 0,001	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0,01	—	1,28	0,92	6,33	2,74	14,10	4,27	6,23	2,28

Як показали результати досліджень (табл.3), частки діаметром більше 250 мкм у складі досліджених осадів майже відсутні і складають 0,01 %, в той час як вміст цінних у бальнеологічному відношенні часток діаметром менше 1 мкм в досліджених осадах складає 6,23 %.

Таким чином, для донних осадів характерний підвищений вміст масової частки води, а також досить висока пластична в'язкість, що обумовлюється наявністю тонких фракцій і є важливим у випадку практичного використання пелоїдів.

Ряд речовин органічної природи характеризуються здібністю справляти терапевтичну дію на організм хворого під час лікувальної процедури. В зв'язку з цим проведені дослідження кількісного вмісту органічних речовин донних відкладень. Встановлено, що загальний вміст органічних речовин у складі досліджених пелоїдів становить 5,61 % (табл. 4). Сума органічних речовин, які добуваються із пелоїдів органічними розчинниками і представляють собою по хімічній структурі рідкі, а іноді і тверді вуглеводні, органічні кислоти, їх ангідриди, а також ефіри та альдегіди, представлена в пробах вільним бітумом А. Зв'язаний бітум С — це сума органічних речовин, які добуваються із пелоїдів після порушення зв'язків з мінеральною частиною осаду 10 % розчином HCl. Порівнюючи отримані дані, слід відмітити перевагу бітума С.

Таблиця 4

Компонентний склад органічних речовин донних відкладень, %

Органічні речовини	Загальний вміст бітумів		У тому числі				Гумінові речовини		У тому числі гіматомеланові кислоти		Вуглеводи, ·10 ⁻³	
			Вільний бітум А		Зв'язаний бітум С							
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
5,61	0,82	14,62	0,39	6,95	0,43	7,66	3,29	58,68	1,27	22,64	4,20	0,07

Примітка:

1. Вміст досліджених компонентів органічної речовини в перерахунку на повітряно-суху речовину;
2. Відсотковий вміст досліджених компонентів до сумарного вмісту органічних речовин пелоїдів.

Аналізуючи отримані дані, слід відмітити, що у складі органічних речовин пелоїдів спостерігається домінуюча кількість гумінових речовин, що є цінним для біостимулюючої дії пелоїдів.

Важливою складовою пелоїдів є також вуглеводи, тому що вуглеводний комплекс органічної речовини пелоїдів впливає на цілий ряд біологічних і біохімічних процесів. Останні протікають в пелоїдах, справляючи істотний вплив на їх лікувальні властивості.

Таким чином, аналіз отриманих результатів свідчить, що за своїми основними фізико-хімічними показниками, повним хімічним аналізом за схемою Щукарева, складом грязьового розчину, вмістом органічних речовин, результатами гранулометричного аналізу відкладень та остову глибоководні донні осади Чорного моря після проведення необхідного комплексу доклінічних досліджень та клінічних випробувань можуть використовуватися у лікувальній практиці. Тому такі дослідження доцільно продовжувати, враховуючи при цьому можливі наслідки модифікування складу пелоїдів під впливом навколишнього середовища та наступний вплив на їх лікувальні властивості.

Література

1. Макарова К. І. Деякі фізико-хімічні властивості мулів північно-західної частини Чорного моря та можливість їх використання як лікувальних грязей // Геологія узбережжя і дна Чорного та Азовського морів у межах УРСР. — К.; Одеса: Вища школа, 1975. — вип. 8. — С. 39–42.
2. Колесникова А. А., Плисова Л. А., Нікіпелова Е. М. Фізико-хімічні властивості донних відкладень та перспективи можливого використання їх для грязелікування // Курортное, физическое лечение и реабилитация больных с заболеваниями суставов и позвоночника. — К.; Славянск, 1977. — С. 68–70.
3. Ставицкая С. С., Картель Н. Т., Цыба Н. Н., Ковтун М. Ф., Петренко Т. П. Изучение минерального, химического состава, структурно-сорбционных свойств донных осадков

как основных компонентов энтеросорбентов и аппликационных материалов // Ж. прикл. химии.— 2007.— Т. 80, вып. 3.— С. 381—387.

4. *Методи дослідження природних та преформованих лікувальних засобів: мінеральних природних столових, лікувально-столових, лікувальних вод; пелоїдів; розсолів та препаратів на їх основі* // Постанова Головного державного лікаря України про погодження методик дослідження від 28.04.2001 р № 14.
5. *Нікіпелова О. М., Солодова Л. Б.* Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі — Ч. 1: Фізико-хімічні дослідження.— Одеса; К.: Укр. видавнича спілка ім. Юрія Липи, 2008.— 100 с.

Е. М. Никипелова

Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии,
Украинский государственный центр стандартизации и контроля качества
природных и преформированных средств
пер. Лермонтовский, 6, Одесса, 65014, Украина
e-mail: center@kurort.odessa.net

СВОЙСТВА ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

Резюме

Изучены физико-химические свойства глубоководных осадков (пелоидов) Черного моря. Установлен их химический и гранулометрический состав, содержание органических компонентов (растворимые в органических растворителях, битумы А и С) и содержание сульфидов. Показано перспективность использования глубоководных осадков Черного моря в бальнеологической практике.

Ключевые слова: глубоководные осадки Черного моря, физико-химические свойства, химический состав

О. М. Nikipelova

Ukrainian Research Institute for Medical Rehabilitation and Resort Therapy,
Ukrainian state center of standartization and control of quality of natural and
preformed facilities
side-street of Lermontovskiy, 6, Odessa, 65014, Ukraine
e-mail: center@kurort.odessa.net

PROPERTIES OF DEEP-SEA SEDIMENTS OF THE BLACK SEA

Summary

Physical-chemical properties of the deep-sea sediments (peloids) of the Black Sea studied. Their chemical and granulometric composition, content of organic compounds (A and C bitumen soluble in organic solvents) and sulphide content have been determined. Availability of balneological use of deep-sea sediments of the Black Sea was showed.

Key words: deep-sea sediments of the Black Sea, physical-chemical properties, chemical composition

УДК 544.77.052.5:544.773.3:547-315

В. Ф. Сазонова¹, М. А. Кожемяк²

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

Кафедра физической и коллоидной химии

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

E-mail: ¹ v.sazonova@onu.edu.ua, ² marina_kozhemyak@onu.edu.ua**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
ТОНКОЭМУЛЬГИРОВАННОГО ТРИБУТИЛФОСФАТА С ПОМОЩЬЮ
АНИОННЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ**

Установлено положительное влияние добавок анионных собирателей — алкилкарбоксилатов калия (АКК) на процесс флотационного выделения трибутилфосфата (ТБФ) из его эмульсий. Оптимальный расход АКК составляет 14 мг/дм³. Наиболее эффективным собирателем является миристалат калия, в присутствии которого максимальная степень извлечения ($\alpha_{\max}$) при заданных условиях эксперимента равна 90%. Большая часть ТБФ (75–95% от $\alpha_{\max}$) извлекается за первые 10 мин флотации. Кинетика процесса флотации описывается уравнением первого порядка. Значения констант скорости лежат в пределах 0,04–0,08 мин⁻¹. Время, необходимое для достижения $\alpha_{\max}$ составляет 20–25 мин. Наиболее полно ТБФ извлекается из щелочных сред (рН 9–12).

Ключевые слова: флотация, эмульсия, трибутилфосфат, анионный собиратель, алкилкарбоксилат калия.

Проблема поиска высокоэффективных и надежных способов разделения фаз разбавленных эмульсий экстрагентов, пригодных для обработки больших объемов эмульсий, имеет большое значение для практики. Это обусловлено, с одной стороны, широким использованием экстракционных технологий в гидрометаллургии (выщелачиванию все в большей степени подвергаются бедные руды и другое промышленное сырье типа пылей, шлаков, зол [1]), а с другой — недостаточно высокой эффективностью существующих методов очистки сточных вод и технологических растворов, содержащих экстрагенты в молекулярно растворенном и эмульгированном состоянии.

В последнее время для выделения эмульгированных органических жидкостей (растительных масел, нефти, нефтепродуктов и др.) успешно применяют флотационный метод, основанный на адсорбции (гетерокоагуляции [2]) капель поверхностью пузырьков газа. В ряде работ [3, 4, 5] было установлено, что процесс флотационного выделения тонкоэмульгированных в воде органических жидкостей может быть интенсифицирован путем введения в эмульсию небольших (несколько мг/л) количеств специально подобранных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Наиболее часто для этой цели используют катионные ПАВ [3, 4]. Однако многие катионные ПАВ являются дорогостоящими, токсичными и труд-

но разлагаемыми биологическими методами веществами. В то же время, в литературе [5, 6] имеются немногочисленные сведения об использовании анионных ПАВ для выделения тонкоэмульгированных органических веществ. Анионные ПАВ, в отличие от катионных, значительно менее токсичные, сравнительно недорогие и легко разлагаются биологическими методами [7].

Целью данной работы явилось выяснение возможности использования алкилкарбоксилатов калия (АКК) для интенсификации флотационного выделения трибутилфосфата (ТБФ) из его высокодисперсных эмульсий.

Трибутилфосфат ($(C_4H_9)_3PO$) относится к классу нейтральных экстрагентов [8] и широко используется в практике выделения и разделения редких металлов [9, 10]. Проблема состоит в том, что в процессе экстракции ТБФ в результате растворения в водной фазе ($S_{ТБФ} = 400$ мг/л [8]) и капельного уноса попадает в технологические растворы и сточные воды. Это, в свою очередь, требует затрат на восполнение его потерь, затрудняет переработку технологических растворов и создает угрозу загрязнения открытых водоемов при попадании в них ТБФ ($ПДК_{ТБФ} = 0,01$ мг/дм³ [8]) с неочищенными сточными водами.

Объекты исследования и методики эксперимента

Объектами исследования служили 0,03 %-ные эмульсии ТБФ, полученные путем ультразвукового диспергирования ТБФ в воде в течение 10 мин. Источником ультразвука служил ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц. Эмульсии ТБФ непосредственно после их приготовления имели рН 6,4.

Размер (радиус) капель полученной эмульсии, определенный микроскопически [11] с помощью бинокулярного микроскопа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного камерой Горяева, лежал в пределах 5–25 мкм, причем максимум на кривой распределения капель по размерам соответствовал наивероятнейшему радиусу (r_n [12]) 15 мкм.

Электрокинетический (ζ) потенциал капель определяли методом микроэлектрофореза в прямоугольной электрофоретической ячейке (типа ячейки Абрамсона-Дорфмана [13]) с зазором между пластинами 1 мм. Ячейка была снабжена двумя медными электродами, опущенными в раствор сульфата меди и изолированными от эмульсии агар-агаровыми пробками. Постоянное напряжение (120 В) на измерительную ячейку подавали с помощью источника питания ПВЭФ-1. Силу тока измеряли микро- и миллиамперметрами типа М903/1 и М903/2. Путь, пройденный частицами, отмечали по шкале окуляра, калиброванной по объект-микрометру. Для наблюдения за частицами использовали микроскоп марки БИОЛАМ Р2У4.2 (ЛОМО). Поскольку основным условием точного измерения скорости электрофореза частиц является учет электроосмоса, то измерение проводили на 1/5 глубины ячейки (стационарный, ближний к наблюдателю, уровень), где скорость электроосмоса равна нулю [14, 15]. Расчет ζ -потенциала осуществляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского.

В качестве собирателей дисперсной фазы эмульсий ТБФ использовали 0,07 %-ные водные растворы АКК — калиевых солей каприновой ($C_9H_{21}COON$), лауриновой ($C_{11}H_{23}COON$), миристиновой ($C_{13}H_{27}COON$), пентадекановой ($C_{15}H_{31}COON$), пальмитиновой ($C_{17}H_{35}COON$) и стеариновой ($C_{18}H_{37}COON$) кислот. Концентрация АКК в эмульсиях была ниже их критической концентрации мицеллообразования (ККМ). (Для предотвращения гидролиза растворы АКК подщелачивали до pH 11,7.)

Растворы собирателей добавляли в эмульсии при тщательном перемешивании с помощью магнитной мешалки за 1–2 мин до начала флотации. Концентрацию АКК в эмульсиях изменяли от 2 до 20 мг/дм³.

Флотацию осуществляли на установке для флотации пневматического типа [16]. Диспергатором воздуха, подаваемого с помощью компрессора типа УК 25-1,6 М, служила пористая стеклянная пластинка ПС4, которая одновременно являлась дном флотационной колонки диаметром 40 и высотой 120 мм. Размер пор ПС4 равнялся 5–15 мкм, избыточное давление, при котором пластинка, покрытая слоем дистиллированной воды в 5 мм, начинала пропускать первые пузырьки газа, составляло 19,3–57,8 кПа. При расходе воздуха 30 см³/мин наивероятнейший радиус пузырьков воздуха, образующихся в эмульсиях, содержащих АКК, колебался от 200 до 250 мкм [17].

Об эффективности процесса флотации судили по степени извлечения ТБФ $\alpha = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0$, где C_0 и C — соответственно начальная и остаточная (после флотации) концентрация ТБФ. Концентрацию ТБФ определяли по стандартной методике [18]. Суть методики состояла в окислительном разложении ТБФ персульфатом калия при температуре 100 °С в кислой среде и переводе образующихся при разложении фосфат-ионов в фосформolibденовые гетерополикислоты, дающих при добавлении восстановителя, приготовленного путем смешения водных растворов метола и метабисульфита калия, интенсивную синюю окраску. Оптическую плотность полученных растворов измеряли с помощью фотометра лабораторного ЛМФ-72М с красным светофильтром ($\lambda = 720$ нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 мм. Точность определения концентрации ТБФ составляла ± 4 %.

Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) АКК в воде брали из справочной литературы [19], а в ТБФ определяли турбодиметрически [11] с помощью фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2 МП.

Значения pH эмульсий и растворов контролировали с помощью иономера типа ЭВ-74 и изменяли путем добавления к ним 0,1 М растворов КОН и HCl.

Результаты исследования и их анализ

Проведенные исследования показали (рис. 1), что флотационная обработка эмульсий, не содержащих добавок АКК, не приводит к сколько-нибудь существенному извлечению ТБФ (степень извлечения не превышает 43%). Ведение в эмульсию уже небольших количеств (2–6 мг/дм³) АКК, выполняющих роль собирателей ТБФ, заметно увеличивает степень фло-

тационного извлечения ТБФ. С увеличением длины углеводородного радикала собирателя расход его, необходимый для достижения одинаковой степени извлечения, сначала уменьшается при переходе от каприната к миристату калия, а затем увеличивается при переходе от миристата к стеарату калия. Например, для достижения степени извлечения, равной 50%, в эмульсию необходимо ввести следующие количества (q) собирателя, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость количества (q) собирателя от длины его углеводородного радикала

Собиратель (число атомов С в молекуле)	10	11	12	14	15	16	18
q , мг/дм ³	8	5	2	1,5	4	8	16

Одновременно с ростом степени извлечения отрицательный ζ -потенциал капель ТБФ и пузырьков воздуха сначала увеличивается в результате адсорбции АКК на границах раздела фаз жидкость-жидкость и жидкость-газ, а затем уменьшается вследствие сжатия двойного электрического слоя.

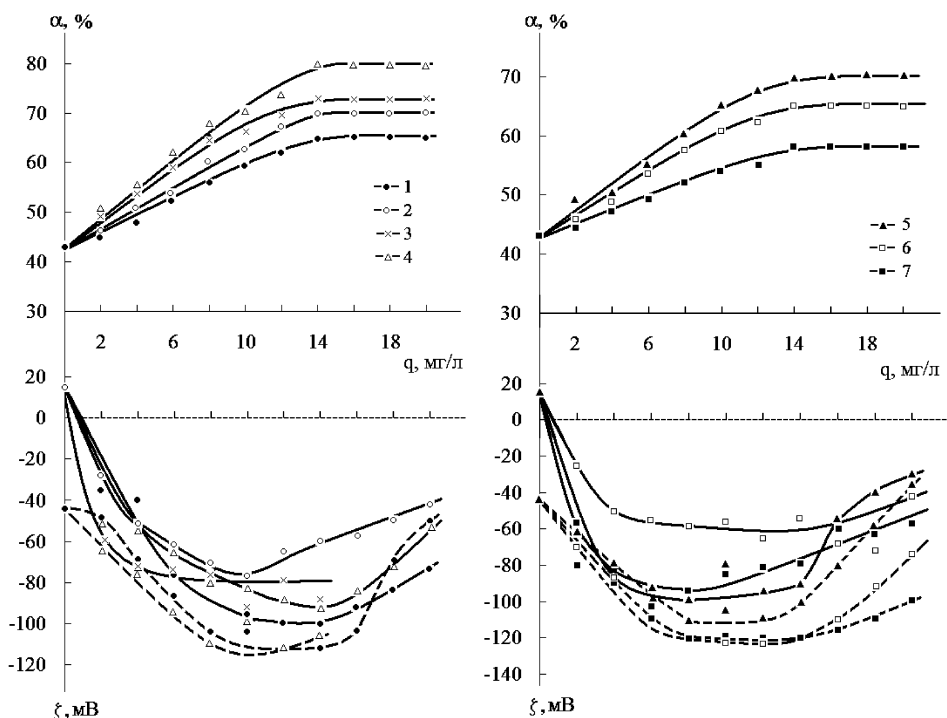


Рис. 1. Влияние расхода (q) каприната (1), ундеканата (2), лаурата (3), миристата (4), пентадеканата (5), пальмитата (6) и стеарата (7) калия на степень (α) флотационного извлечения ТБФ и электрокинетический (ζ) потенциал капель ТБФ (—) и пузырьков воздуха (- - -). Значение рН 6.

Механизм повышения эффективности флотационного извлечения ТБФ в присутствии АКК связан, на наш взгляд, со следующими процессами, протекающими в эмульсии:

- 1) с адсорбцией АКК на пузырьках воздуха и каплях эмульсии, которая приводит к образованию на их поверхности достаточно прочных мономолекулярных пленок [20], благодаря которым и происходит прилипание (адсорбция) капель ТБФ к поверхности пузырьков;
- 2) с гидрофобным взаимодействием молекул АКК с молекулами ТБФ, в результате чего поверхностная активность ТБФ значительно возрастает, что способствует его адсорбции на поверхности пузырьков воздуха и удалению из эмульсии. Этот процесс, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации ТБФ в дисперсионной среде и, как следствие, к растворению эмульгированного ТБФ. Движущей силой перехода эмульгированного ТБФ в молекулярно растворенный является выравнивание химических потенциалов в двух смежных (взаимно насыщенных) жидких фазах. При достаточной длительности процесса флотации из эмульсии может быть полностью удален эмульгированный ТБФ как за счет его растворения, так и за счет адсорбции капель на пузырьках воздуха.

Время, необходимое для максимально полного флотационного извлечения ТБФ, собранного с помощью АКК ($\alpha_{\max}$), не превышает 20 мин (рис. 2). Кинетика процесса флотации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка

$$\lg(A - \alpha) = \lg A - \frac{K}{2,303} \cdot t, \quad (1)$$

где A – максимальное количество ТБФ, которое может быть выделено при заданных условиях проведения флотационного процесса; α — количество ТБФ, выделенное из эмульсии за время t , в процентах от его максимального значения; K — константа скорости процесса.

Значения константы скорости, найденные путем графического решения уравнения (1), лежат в пределах 0,04–0,08 мин⁻¹. Характерно, что большая часть ТБФ (75–95% от $\alpha_{\max}$) извлекается за первые 10 мин флотации.

Наиболее подходящим собирателем ТБФ является миристант калия ($\alpha_{\max} = 90\%$, рис. 1–3). Объяснить характер влияния длины углеводородного радикала АКК на эффективность выделения ТБФ можно с помощью представлений об адсорбционно-мицеллярном энергетическом соотношении (АМЭС) ПАВ [21], представляющим собой отношение свободной энергии адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАВ на поверхности пузырьков воздуха к свободной энергии мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) его в растворе:

$$\text{АМЭС} = \frac{\Delta G_{\text{адс}}^0}{\Delta G_{\text{миц}}^0}. \quad (2)$$

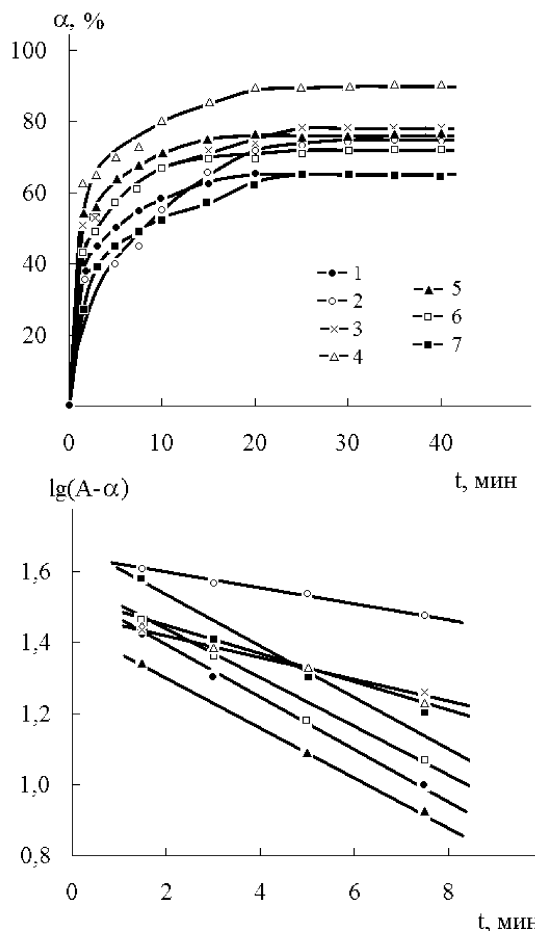


Рис. 2. Влияние времени (t) флотации на степень (α) флотационного извлечения ТБФ, собранного с помощью АКК и величину $\lg(A-\alpha)$.
Расход АКК 14 мг/л

Целесообразность использования АМЭС АКК в качестве критерия их способности собирать капли ТБФ обусловлена тем, что АМЭС ПАВ в общем случае является мерой термодинамической предпочтительности протекания адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость–газ или мицеллообразования его в объеме раствора [22]. Поэтому АМЭС ПАВ служит надежным критерием их флотационной активности. Максимальной флотационной активностью (способностью флотироваться) обладают ПАВ, АМЭС которых близко к единице. Эти ПАВ являются сбалансированными: у них одинаково ярко выражены как гидрофильные, обусловленные природой и количеством полярных групп, так и гидрофобные, связанные с наличием углеводородных радикалов, свойства. Нарушение баланса свойств в ту или иную сторону (отклонение АМЭС от единицы) уменьшает флотационную активность ПАВ.

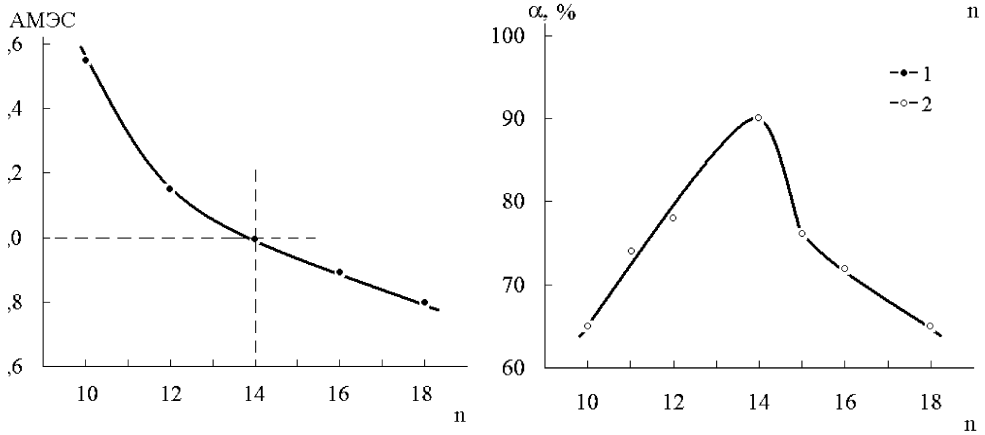


Рис. 3. Влияние длины углеводородного радикала АКК на его адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение (АМЭС) и степень (α) флотационного извлечения ТБФ

Для гомологического ряда АКК сбалансированным ПАВ (АМЭС = 1) является миристалат калия [23]. Поэтому он является наиболее эффективным собирателем ТБФ. АКК с меньшей длиной углеводородного радикала хуже адсорбируются на границах раздела фаз жидкость-газ и жидкость-жидкость и не способны создать на поверхности пузырьков воздуха и капель ТБФ прочные мономолекулярные пленки, также как и АКК с большей, чем у миристалата калия длиной углеводородного радикала. Первые в процессе распределения между водной и органической фазами переходят преимущественно в водную фазу, а вторые — в органическую (ТБФ) (табл. 2).

Таблица 2

Распределение АКК между органической и водной фазами

Собиратель (число атомов С в молекуле)	12	14	16	18
ККМ^{O} , моль/дм ³	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
ККМ^{B} , моль/дм ³	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
K_p	0,056	0,984	1695	156250

Коэффициент распределения рассчитывали по уравнению

$$K_p = \frac{\text{ККМ}^{\text{O}}}{(\text{ККМ}^{\text{B}})^2}, \quad (3)$$

где ККМ^{O} и ККМ^{B} — ККМ АКК соответственно в органической и водной фазе; 2 — показатель степени, учитывающий диссоциацию АКК в водной фазе на два иона.

У всех членов гомологического ряда АКК, у которых $K_p < 1$ преобладают гидрофильные свойства, а у которых $K_p > 1$ — гидрофобные. АКК, у которого $K_p = 1$, является сбалансированным [24].

Уравнение (3) выражает известное эмпирическое правило [25], согласно которому, в том случае, когда соприкасающиеся жидкие фазы плохо растворимы друг в друге, а третий (распределяющийся между жидкими фазами) компонент плохо растворим в них, коэффициент распределения равен или близок отношению растворимости третьего компонента в жидких фазах. При этом принимали, что ККМ АКК равняется его молекулярной (ионной) растворимости в любой жидкой фазе.

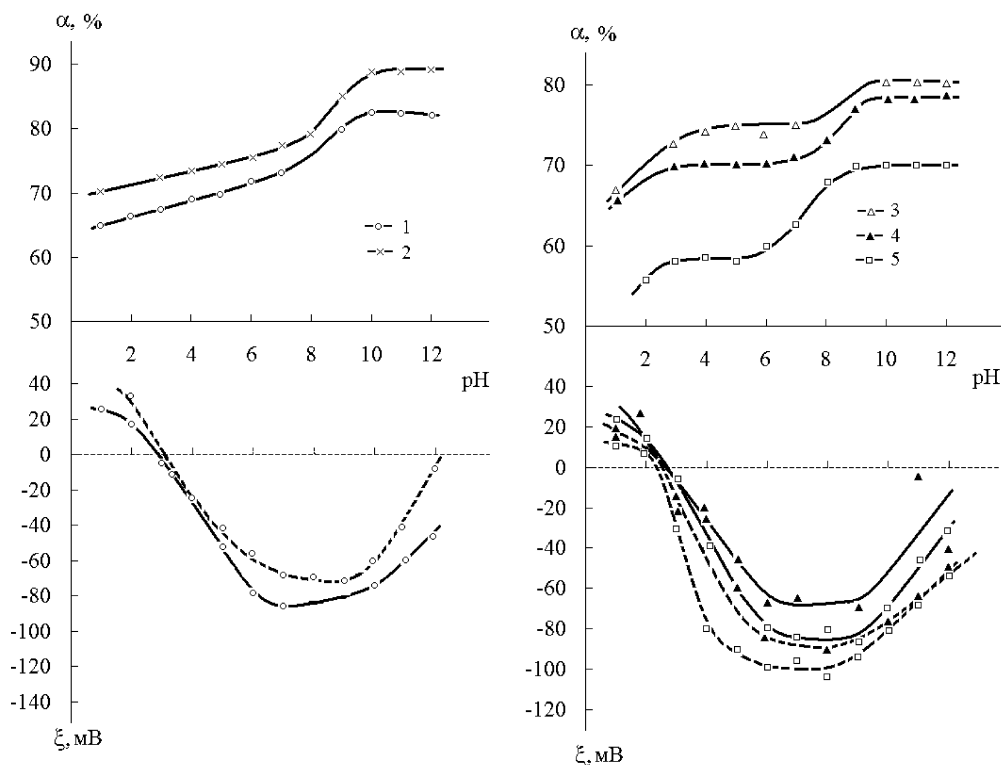


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на степень (α) флотационного извлечения ТБФ, собранного с помощью ундеканата (1), миристата (2), пентадеканата (3), пальмитата (4) и стеарата (5) калия; электрокинетический (ζ) потенциал капель ТБФ (—) и пузырьков воздуха (- - -). Расход АКК 14 мг/дм³

Наиболее полно флотационное извлечение ТБФ (рис. 4) происходит в щелочных средах (pH 9–12). При уменьшении pH степень извлечения снижается. Это можно объяснить тем, что при уменьшении pH происходит подавление диссоциации ионогенных групп АКК, приводящее к образованию жирных кислот (так, если при pH 7 в дисперсионной среде содержится

всего лишь 9% жирной кислоты, то при pH 4–91% [24]). При увеличении кислотности изменяется структура адсорбционных слоев капель и пузырьков воздуха: гелеобразные поверхностные пленки мыл жирных кислот, имеющие изотропную структуру и способствующие гетерокоагуляционному взаимодействию капель с пузырьками, переходят в менее эластичные пленки жирных кислот, легко разрушающиеся под действием касательных напряжений (возникающих, например, при столкновении капель друг с другом или капель с всплывающими пузырьками).

Капли ТБФ и пузырьки воздуха во всем исследуемом интервале pH имеют одинаковый заряд. До pH 3,5 ζ -потенциал капель и пузырьков имеют положительные значения, а в интервале pH 3,5–12,0 — отрицательные. При увеличении pH от 3,5 до 6,0–6,5 отрицательный ζ -потенциал увеличивается вследствие увеличения доли ионной формы АКК и концентрации ионов OH^- , а при дальнейшем увеличении pH от 6,5 до 12 — уменьшается вследствие сжатия двойного электрического слоя.

Взаимодействие одноименно, но неодинаково заряженных капель ТБФ и пузырьков воздуха, представляет собой сложный случай гетерокоагуляционного взаимодействия, описанный Дерягиным [26]. Согласно Дерягину, в том случае, когда знак зарядов поверхностей частиц одинаков, но различны величины их штерновских потенциалов (приблизительно их можно принять равными ζ -потенциалам [27]), характер взаимодействия зависит от расстояния между поверхностями: на сравнительно далеких расстояниях действуют силы отталкивания, которые по мере утоньшения прослойки дисперсионной среды между частицами сменяются «неограниченно» возрастающими силами притяжения. Причем величина максимального отталкивания определяется значением только меньшего из потенциалов частиц. Следовательно, эффективность прилипания капель ТБФ к пузырькам воздуха определяется как структурой их адсорбционных слоев, образованных АКК, так и комплексом сил отталкивания и притяжения, действующих между каплями ТБФ и пузырьками воздуха.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность и достаточно высокая эффективность использования АКК в качестве собирателей тонкоэмульгированного и молекулярно растворенного ТБФ. Найдены рациональные условия извлечения ТБФ: расход собирателей 14 мг/дм³, продолжительность флотации 20–25 мин, значения pH среды 9–12. Сделано предположение о механизме влияния АКК на повышение эффективности флотационного извлечения ТБФ.

Литература

1. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. — М.: Наука, 1984. — 144 с.
2. Скрылев Л. Д., Небеснова Т. В., Сазонова В. Ф. Гетерокоагуляционная модель флотационного выделения тонкоэмульгированных растительных масел // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1997. — №4. — С. 59–63.
3. Гольман А. М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
4. Перлова О. В., Небеснова Т. В., Тымчук А. Ф., Скрылев Л. Д. Флотация тонкоэмульгирован-

- ного трибутилфосфата с помощью катионных ПАВ // Сб. науч. тр. «Обработка дисперсных материалов и сред». — Одесса: НПО «ВОТУМ». — 1997. — Вып. 7. — С. 82–84.
5. *Скрылев Л. Д., Осоков В. К.* Интенсификация процесса флотационного выделения нефтепродуктов, эмульгированных в воде с помощью алифатических аминов // Укр. хим. журн. — 1976. — Т. 42, № 6. — С. 587–589.
 6. *Николаев А. В., Афанасьев Ю. А., Старостин А. Д.* Энергия связи Р=О и экстракционная способность фосфорорганических соединений // Химия процессов экстракции. — М.: Наука, 1972. — С. 62–65.
 7. *Ставская С. С.* Биологическое разрушение анионных ПАВ. — К.: Наук. думка, 1981. — 116 с.
 8. *Справочник по экстракции: В 3-х томах* / Под ред. А. М. Розена, Т. И. Николотова З. И., Карташова Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. — М.: Атомиздат, 1976. — 597 с.
 9. *Ежовска-Тришебятовска Б., Копач С., Миккульский Т.* Редкие элементы. — М.: Мир, 1979. — 369 с.
 10. *Изучение процесса очистки технологических растворов от ТБФ* / Б. Е. Михлин, В. Н. Никонов, Н. Н. Триодина, Г. Л. Вакс // Научн. тр. гос. н.-и. и проект. ин-та редкомет. пром-сти (ГИРЕДМЕТ). — 1981. — Вып. 104. — С. 33–37.
 11. *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии* / Под ред. Воюцкого С. С., Панича Р. М. — М.: Химия, 1974. — 224 с.
 12. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* / Под ред. Фролова Ю. Г., Гродского А. С. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
 13. *Руководство к практическим работам по коллоидной химии* / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина и др. — М.; Л.: Химия. — 1964.
 14. *Айвазов Б. В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции — М.: Высшая школа. — 205 с.
 15. *James A. M.* Electrophoresis of Particles in Suspension / Surface and Colloid Sci. 1979. — Vol. 11. — P. 121–185.
 16. *Мацнев А. И.* Очистка сточных вод флотацией — К.: Будівельник, 1976. — 132 с.
 17. *Влияние концентрации растворов ПАВ на размеры пузырьков газа, генерируемые в них с помощью пористых перегородок* / Скрылев Л., Пурич А., Ососков В. и др. // ЖПХ. — 1977. — С. 1410–1412.
 18. *Пан Л., Гребенщиков В.* Определение трибутилфосфата в водных растворах // Заводская лаборатория. — 1976. — 42, № 7. — С. 792–793.
 19. *Поверхностно-активные вещества: Справочник* / Абрамзон А., Бочаров В., Гаевой Г. и др. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
 20. *Скрылев Л. Д., Скрылева Т. Л., Колтыкова Г. Н.* Адсорбционно-мицелярная модель процесса флотационного выделения ионов тяжелых металлов в форме труднорастворимых осадков первого рода // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1998. — № 3. — С. 3–6.
 21. *Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л.* Влияние длины цепи углеводородного радикала ПАВ на эффективность их флотационного выделения из растворов // Химия и технология воды. — 1984. — Т. 6, № 1. — С. 22–24.
 22. *Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф., Скрылева Т. Л.* Значение pH среды и оптимальная длина углеводородного радикала флотационных собирателей ионов // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1984. — № 5. — С. 7–11.
 23. *Стрельцова О. О.* Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод / Одес. держ. ун-т. — Одеса: Астропринт, 1997. — 140 с.
 24. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М.: Химия, 1977. — 200 с.
 25. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2006. — 527 с.
 26. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. — М.: Наука, 1985.
 27. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.

В. Ф. Сазонова¹, М. А. Кожемяк²

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

E-mail:¹ v.sazonova@onu.edu.ua,²marina_kozhemyak@onu.edu.ua

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ФЛОТАЦІЙНОГО ВИДІЛЕННЯ ТОНКОЕМУЛЬГОВАНОГО ТРИБУТИЛФОСФАТУ ЗА ДОПОМОГОЮ АНІОННИХ ЗБИРАЧІВ

Резюме

Встановлений позитивний вплив добавок аніонних збирачів — алкілкарбоксилатів калію (АКК) на процес флотаційного виділення трибутилфосфату (ТБФ) з його емульсій. Оптимальна витрата АКК складає 14 мг/дм³. Найбільш ефективним збирачем є міристант калію, у присутності якого максимальний ступінь виділення ($\alpha_{\max}$) за заданих умов експерименту рівний 90 %. Велика частина ТБФ (75–95% від $\alpha_{\max}$) виділяється за перших 10 хв флотації. Кінетика процесу флотації описується рівнянням першого порядку. Значення констант швидкості знаходиться в межах 0,04–0,08 мин⁻¹. Час, необхідний для досягнення $\alpha_{\max}$ складає 20–25 хв. Найповніше ТБФ виділяється з лужних середовищ (рН 9–12).

Ключові слова: флотація, емульсія, трибутилфосфат, аніонний збирач, алкілкарбоксилат калію.

V. F. Sazonova¹, M. A. Kozhemyak²

Odessa I. I. Mechnikov National University,

Department of Physical and Colloidal Chemistry,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

E-mail:¹ v.sazonova@onu.edu.ua,²marina_kozhemyak@onu.edu.ua

INTENSIFICATION OF FLOTATION ISOLATION FINE-EMULSIFIED OF THE TRIBUTYL PHOSPHATE BY MEANS OF ANIONIC COLLECTORS

Summary

Positive effect of anion collectors additives — alkylcarboxylates potassium (ACP) on process of tributylphosphate (TBP) flotation isolation from its emulsions is positioned. Optimum ACP is 14 mg/dm³. The most effective collector is potassium myristate in which presence the maximum degree of extraction ($\alpha_{\max}$) desired conditions of experiment is 90 %. Bulk TBP (75–95 % from $\alpha_{\max}$) is extraction for the first 10 min of a flotation. The kinetics of flotation process is described by the equation of the first order. Values of kinetic constants lay within 0,04–0,08 min⁻¹. The time necessary for achievement $\alpha_{\max}$ is 20–25 min. The fullest TBP is extraction from alkaline medium (pH 9–12).

Key words: flotation, emulsion, tributylphosphate, anion collector, alkylcarboxylate potassium.

УДК 541.64:542.952.6

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
e-mail: volis15@ukr.net

СИНТЕЗ МАКРОХЕЛАТОВ С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Методом комплексообразования полимерного лиганда с солью металла получены макрохелаты, содержащие в цепи фрагменты 5-метил-5-гексен-2,4-дионата меди (II). Найдены оптимальные условия получения таких макрохелатов. Показана возможность использования этих соединений как макроинициаторов радикальной полимеризации для процессов синтеза привитых сополимеров.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, макрохелаты, комплексообразование, макроинициаторы, радикальная полимеризация.

Ранее нами были получены полимеры, содержащие в цепи β -дикетонатные фрагменты, которые затем использовали в качестве макроинициаторов (МИ) для получения привитых сополимеров [1,2]. Такой тип МИ нами был получен впервые и в литературе не описан. МИ были синтезированы методом сополимеризации винил- β -дикетонатов металлов со стиролом или метилметакрилатом (ММА), при этом винил- β -дикетонаты одновременно выступали и инициаторами полимеризации. При получении МИ были отмечены некоторые особенности процесса, приводящие к снижению их эффективности. Использование больших концентраций металлосодержащего мономера приводит к возникновению ингибирующего эффекта [3], что не позволяет получать полимеры с высоким содержанием β -дикетонатных групп в цепи. Кроме того, во вторичных процессах прививки невозможно точно установить количество активных центров, т.к. часть из них может прореагировать на стадии синтеза и впоследствии не участвовать в прививке боковых цепей. В связи с этим возникла необходимость поиска альтернативного метода синтеза МИ, который позволил бы получать МИ с большим числом β -дикетонатных фрагментов, и при этом все группы сохраняли бы свою активность. Задачей настоящей работы явилась разработка методики синтеза макрохелатов β -дикетонатного типа с использованием реакции комплексообразования полимерного лиганда с солью металла.

Материалы и методы исследования

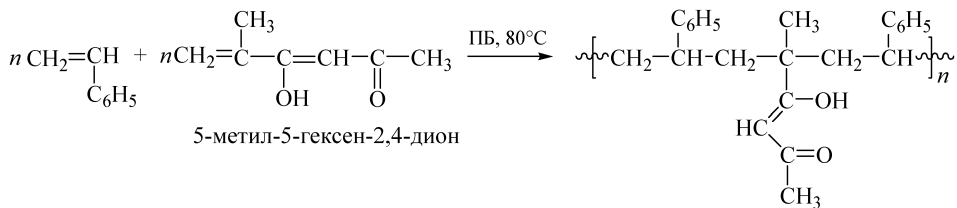
В качестве объекта исследования использовали винил- β -дикетон 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД), синтезированный по методике [4]. ИК спектры сополимеров (полимерная пленка) сняты на спектрометре «Specord IR-75»

в диапазоне 600-4000 см⁻¹. Спектры ¹H ЯМР сополимеров были сняты на спектрометре «Bruker WM-400», растворитель CDCl₃. Скорость полимеризации изучали методом дилатометрии. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметрически при 25°C. Содержание металла в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн».

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для получения макрохелатов реакцией комплексообразования необходимо получить полимерный лиганд с фрагментами МГД в цепи. Для этого провели сополимеризацию МГД со стиролом при 80°C и иницировании ПБ с концентрацией 1·10⁻² моль/л. При этом тенденция к замедлению процесса наблюдается в случае, когда концентрация МГД в 5 раз превышает концентрацию стирола (рис.1). При меньших концентрациях МГД зависимость носит прямолинейный характер, что говорит об отсутствии ингибирования.

Схему сополимеризации можно представить следующим образом:



Известно, что для максимальной эффективности комплексообразования необходимо, чтобы комплексообразующие группы были удалены друг от друга на 5-10 метиленовых фрагментов [5]. Добиться такого расположения групп

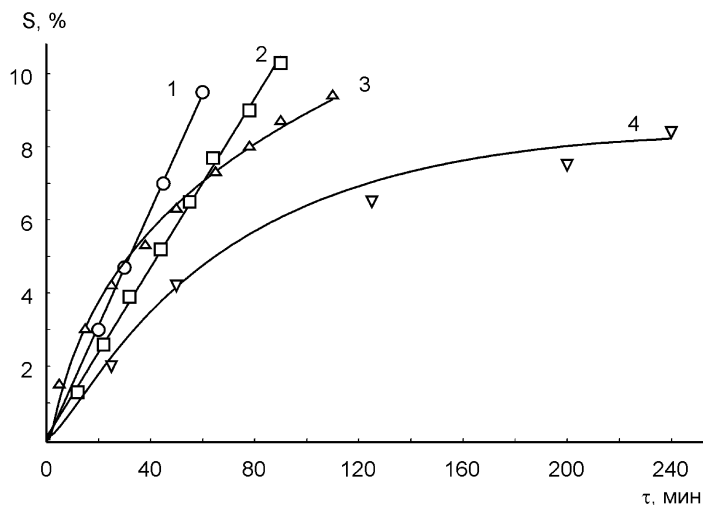


Рис. 1. Зависимость глубины сополимеризации стирола с МГД от времени.

T = 80°C, C_{ПБ} = 1·10⁻² моль/л. Соотношение МГД:стирол:

1 — 1:10; 2 — 1:5; 3 — 1:1; 4 — 5:1

можно, изменяя состав мономерной смеси с учетом констант сополимеризации. Используя значения констант сополимеризации из работы [6] ($r_{\text{стирола}} = 0,09$; $r_{\text{МГД}} = 1,70$) было рассчитано, что таким оптимальным соотношением МГД:стирол будет 1:30. Была проведена сополимеризация стирола с МГД при этом соотношении мономеров. Инициатор полимеризации ПБ, скорость полимеризации составила $17,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Полученный сополимерный макролиганд был выделен на глубине 10% и подвергнут двукратному пересажению в этаноле.

Вхождение МГД в полимерную цепь было подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией. На рис. 2 приведен ИК спектр сополимера МГД:стирол. В спектре сополимера присутствует интенсивная полоса в области 1728 см^{-1} , которая соответствует дикарбонильной форме МГД. Полоса енольной формы, находящаяся в области $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ маскируется полистирольными полосами. Наличие енольной формы в сополимере подтверждается методом ЯМР-спектроскопии.

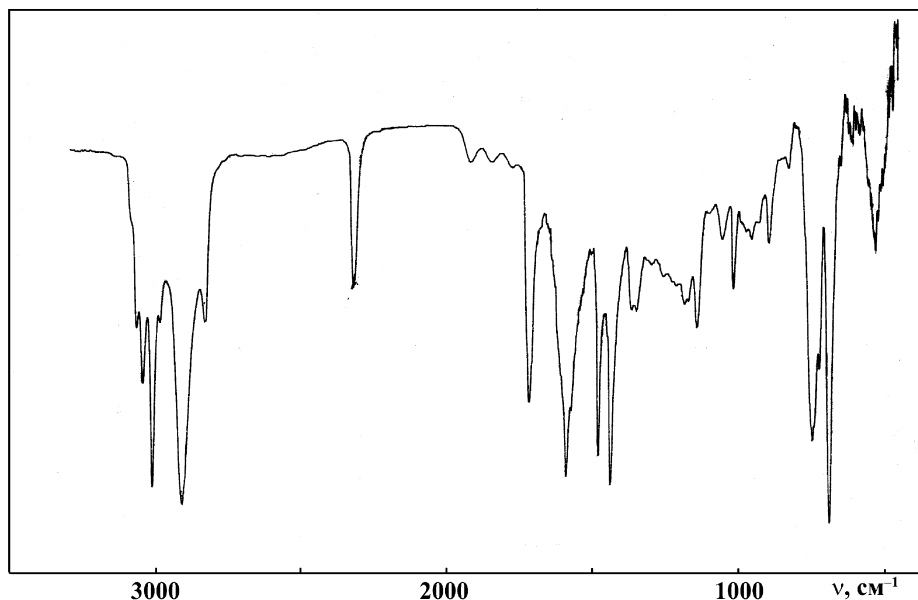


Рис. 2 ИК-спектр сополимера МГД со стиролом при соотношении мономеров 1:30

На рис. 3 приведен ЯМР-спектр сополимера МГД:стирол, в котором положение енольного протона находится в области 15,4–15,8 м.д., что соответствует литературным данным [7]. Степень енолизации при этом составляет 60%, что значительно больше, чем для гомополимера МГД (30%). Это связано с тем, что в гомополимере МГД существует сильное взаимодействие между соседними хелатными группами, которое оказывает существенное влияние на степень енолизации [8]. Наличие двух типов енольных прото-

нов (два максимума на рис.3) говорит о присутствии еноль-енольной таутомерии, что подтверждается результатами работы [9]. Необходимо отметить, что для сополимера МГД:стирол 5:1 степень енолизации равна всего лишь 13%. Это также подтверждает то, что основным фактором, определяющим степень енолизации является взаимодействие близкорасположенных β -дикарбонильных фрагментов.

Таким образом, используя данные значений констант сополимеризации и результаты ЯМР спектроскопии, было показано, что для получения макрохелатов необходимо использовать сополимерный лиганд, полученный при оптимальном соотношении сомономеров МГД:стирол, которым является 1:30. Такое соотношение обеспечивает высокие скорости полимеризации, а выделенный макролиганд имеет высокое содержание енольной формы, что играет ключевую роль в синтезе полимерных β -дикетонатов.

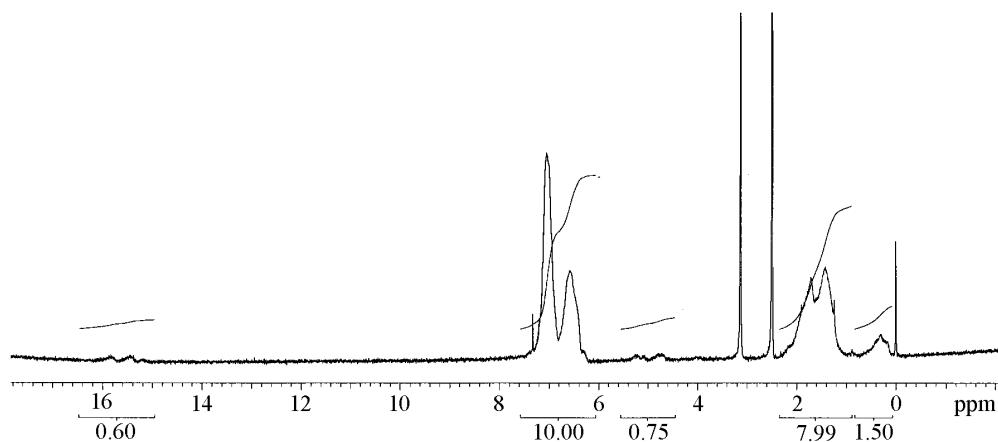


Рис 3. Спектр ^1H ЯМР сополимера МГД со стиролом при соотношении мономеров 1:30

Реакция комплексообразования мономерных β -дикетонатов лучше всего проходит с ионами Cu^{2+} . Она не требует специальных условий, дает хелаты с хорошими выходами и используется для выделения β -дикетонатов из реакционной среды в процессе синтеза [4]. Исходя из этого, отработку методики синтеза полимерных β -дикетонатов также осуществляли на реакции с Cu^{2+} .

За основу была взята методика синтеза полимерных металлокомплексов из работы [5]. Готовили 1% раствор полимера в диоксане (0,2 г сополимера в 20 мл диоксана) и при сильном перемешивании добавляли по каплям водный раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 30 мин и выливали в 200 мл этанола. Макрохелаты отфильтровывали через фильтр Шотта, сушили на воздухе. Перед использованием в процессах полимеризации пересаждали из бензольно-диоксанового (1:2) раствора в этанол.

Расчет количества ацетата меди проводили следующим образом. Исходя из констант сополимеризации стирола и МГД, было рассчитано, что 0,2 г сополимера содержат ~0,04 г лигандных групп. Поскольку на 1 моль металла приходится 2 моль лигандных групп, то 0,08 г соли меди будет обеспечивать соотношение 1:1. Обычно для синтеза мономерных β -дикетонатов берут двух- или трехкратный избыток соли металла. Поэтому ацетата взяли соответственно 0,16 г (1:2) и 0,24 г (1:3). Такие количества соли оказались растворимы в 3 мл воды. Также попробовали в эксперименте увеличить количество воды (6 мл + 0,16 г ацетата меди). Во всех случаях в выделенных хелатах было определено содержание меди. Результаты представлены в табл.1. В процессе синтеза образуется значительное количество гель-фракции, что приводит к снижению выхода макрохелатов после двукратного переосаждения. Кроме того, было замечено, что увеличение количества воды в системе повышает гетерофазность.

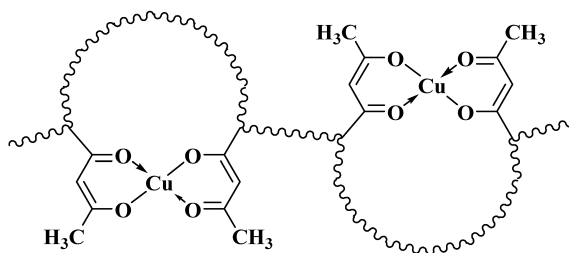
Таблица 1

Условия синтеза макрохелатов Cu (II), полученных методом комплексообразования и их некоторые характеристики. $m_{\text{сопол.}} = 0,2 \text{ г}$; $[\eta]_{\text{сопол.}} = 0,51 \text{ дл/г}$; $V_{\text{диокс}} = 20 \text{ мл}$

Усл. обозн.	$m_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$w_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мас. \%}$	Выход макрохелата после двукратного переосаждения		$w_{\text{Cu}}^{\text{MX}}, \text{ мас. \%}$	$[\eta], \text{ дл/г}$
				г	%		
Cu-1	0,240	3,0	13,0	0,1314	65,0	2,7	0,37
Cu-2	0,160	3,0	13,0	0,1114	56,0	2,4	0,22
Cu-3	0,160	6,0	23,0	0,1090	55,0	1,9	0,30
Cu-4	0,025	1,0	5,0	0,1478	74,0	1,9	0,41

$w_{\text{Cu}}^{\text{MX}}$ — массовая доля меди в макрохелате.

Были определены значения характеристической вязкости как для безметалльного лиганда ($[\eta] = 0,51 \text{ дл/г}$) так и для полученных макрохелатов (табл.1). Величины характеристической вязкости макрохелатов более низкие, чем для исходного безметалльного сополимера, что позволяет предположить образование комплексов с участием хелатных групп одной и той же макромолекулы. В результате могут образовываться структуры типа:



которые будут сильно клубконизированы и пространственно затруднены. Это, уменьшает размеры полимерной молекулы в растворе и, следовательно, приводит к уменьшению вязкости. Поэтому, очевидно, что вязкость раствора металлохелатов не будет отражать их истинную молекулярную массу. С другой стороны, хелатные группы, которые оказались внутри клубка, будут стерически недоступны комплексообразованию, что приводит к уменьшению содержания металла в полимере. При взаимодействии хелатных групп разных макромолекул могут образовываться сшитые полимеры. Вероятно, в процессе синтеза реализуются оба варианта: как межмолекулярное, так и внутримолекулярное взаимодействие. Значения характеристической вязкости характеризуют растворимую часть макрохелата (с преобладающей внутримолекулярной координацией), нерастворимая часть (гель-фракция с межмолекулярной координацией) отделяется при пересаживании.

Один из образцов синтезированных макрохелатов (Cu-1), который содержит наибольшее количество металла, был использован в качестве МИ для полимеризации стирола и ММА. Образец растворили в стироле или ММА с концентрацией 0,2 вес.% и полимеризовали при температуре 85°C. Такие низкие концентрации макрохелата использовали потому, что их растворимость в мономере была низкой, а вязкость этих растворов высокой. Последнее, возможно, связано с тем, что наличие клубков приводит к проникновению в них мономеров, при этом образуется гель. Необходимо подчеркнуть, что во всех случаях инициирования МИ, независимо от их типа существенную роль будут играть стерический и диффузионный факторы. Результаты полимеризации, инициированной макрохелатом Cu-1 приведены на рис. 4. из которого видно, что полимеризация стирола идет с достаточно высокой скоростью ($V_{\text{пол}} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)), однако при глубине ~8% процесс резко замедляется и практически останавливается. Для ММА зависимость имеет другой вид. Наблюдается значительный индукционный период, затем полимеризация идет с высокой скоростью до больших глубин.

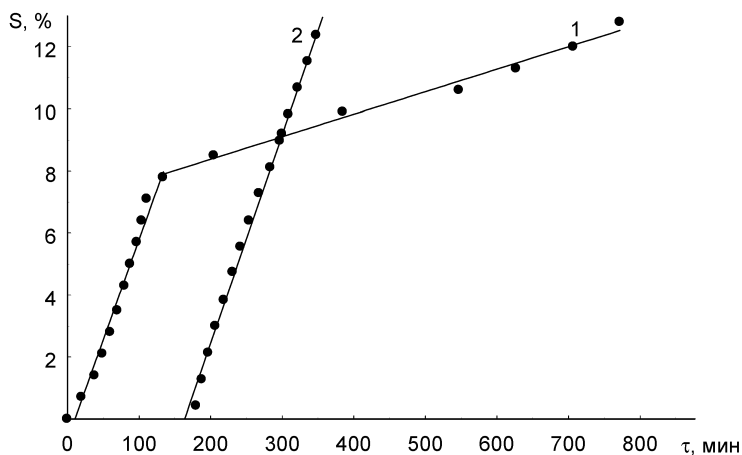


Рис. 4. Зависимость глубины полимеризации от времени при иницировании макроинициатором Cu-1. Мономер: 1 — стирол; 2 — ММА. $T = 85^\circ\text{C}$

В работе [10] нами была исследована полимеризация стирола и метил-метакрилата, инициированная мономерным 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом меди (II) (МГД-См). Было показано, что особенностью полимеризации, инициированной МГД-См, является то, что при глубине ~4% происходит выпадение осадка, после чего полимеризация практически прекращается. Причем это явление наблюдается как при полимеризации стирола, так и при полимеризации ММА. Попытка возобновить процесс полимеризации, после выпадения осадка, добавлением новой порции хелата или бензоилпероксида не дает положительных результатов, что свидетельствует об образовании соединений, ингибирующих радикальный процесс. Использование МГД-См, иммобилизованного на полимерной матрице, как видно из рис. 4, приводит к тому, что для стирола увеличивается значение конверсии (до ~8%), при которой происходит замедление процесса, а для ММА остановки полимеризации вообще не происходит. Этот факт говорит о том, что ингибирующее воздействие β -дикетонатов, закрепленных на полимерной цепи, значительно меньше, чем их мономерных аналогов.

Таким образом, в ходе проведенных исследований был разработан метод синтеза макрохелатов с помощью комплексообразования полимерного лиганда, содержащего в цепи β -дикетонатные фрагменты, с солью металла. Оптимизированы условия получения как самого лиганда, так и металло-комплексов и показано, что такие полимерные хелаты являются эффективными МИ радикальной полимеризации. Использование таких МИ открывает широкие перспективы для модификации полимерных материалов методом прививочной полимеризации.

Литература

1. Шевченко О. В., Волошановский И. С., Бербат Т. И., Захария А. Н. Винил- β -дикетонаты кобальта (II) — полифункциональные компоненты радикальной полимеризации // Вопросы хим. и хим.технологии. — 2003. — № 6. — С. 111–115.
2. Шевченко О. В., Буренкова Е. В., Волошановский И. С. Новые макроинициаторы с β -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомол. соединения. Сер.А. — 2006. — Т. 48, № 9, — С. 1573–1578.
3. Шевченко О. В., Бербат Т. И., Буренкова Е. В., Захария А. Н. β -Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов // Вісник ОНУ. Хімія. — Т. 11, вип. 1–2. — 2006. — С. 106–111.
4. Teyssie Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacroylacetone // Makromol. Chem. — 1958. — V. 26, N 3. — P. 245–251.
5. Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Платэ Н. А. Комплексы 3d-переходных металлов с макромолекулярными лигандами β -дикарбонильного типа // Ж. неорганической химии. — 1975. — Т. 20, № 7. — С. 1867–1871.
6. В. В. Копейкин, Е. Ф. Пакарин, И. С. Милевская Таутомерное равновесие и полимеризационная активность метакрилолацетона // Высокомол. соед. — 1977. — Т. 19А, № 4. — С.861–866.
7. Волошановский И. С. Функциональные полимеры на основе β -дикетонов и порфиринов: Дис... докт. хим. наук: 02.00.06/ОНУ. — Одесса, 2001. — 300 с.
8. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений. — Рига: Зинатне, 1977. — 448 с.

9. А. И. Кольцов, Ю. А. Игнатъев, В. В. Копейкин, Е. Ф. Панарин О внутрixelатной енол-енольной таутомерии β -дикетонів // Журн. орг. химии. — 1976. — Т. 12, вып. 9. — С. 2036–2037.
10. Бербат Т. И., Шевченко О. В., Волошановский И. С. Медные комплексы винил- β -дикетонів в процессах радикальной полимеризации // Вісник ОНУ. Хімія. — Т. 10, вип. 1. — 2005. — С. 64–71.

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, И. С. Волошановський

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

кафедра органічної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

email: volis15@ukr.net

СИНТЕЗ МАКРОХЕЛАТІВ З β -ДИКЕТОНАТНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Резюме

Комплексоутворенням полімерного ліганду з сіллю металу одержані макрохелати, які містять у ланцюгу фрагменти 5-метил-5-гексен-2,4-діонату купруму (II). Знайдені оптимальні умови синтезу макрохелатів. Показана можливість використання цих сполук як макроініціаторів радикальної полімеризації для процесів синтезу прищеплених кополімерів.

Ключові слова: виніл- β -дикетонати, макрохелати, комплексоутворення, макроініціатори, радикальна полімеризація.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, I. S. Voloshanovsky

I. I. Mechnikov Odessa National University,

Organic Chemistry Department,

Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

email: volis15@ukr.net

SYNTHESIS OF MACROCHELATES CONTAINING β -DIKETONATE FRAGMENTS

Summary

Macrochelates containing in the chain fragments of copper (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionates were obtained by complex formation of copolymer ligand with the metal salt. The optimum conditions of such macrochelates preparation were found. The possibility of using of these polymers as macroinitiators for obtaining of the grafting copolymers is shown.

Key words: vinyl- β -diketonates, macrochelates, formation of complex, macroinitiators, radical polymerization.

УДК 544.473-039.63-386:546.733:547.496.2:547.538

**А. В. Грекова, П. А. Иванченко, И. Й. Сейфуллина,
Л. В. Скрыпник**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ(II)

Изучена кинетика блочной полимеризации стирола, инициированная гидропероксидом кумола, ацетилацетонатом меди(II) и системой гидропероксид кумола — ацетилацетонат меди(II) в температурном диапазоне 333–363 К. Определены кинетические параметры полимеризационного процесса. Показано, что система гидропероксид кумола — ацетилацетонат меди(II) по своей инициирующей способности в 5–6 раз эффективнее по сравнению с применением ее индивидуальных компонентов. Из полученных данных следует, что снижение энергии активации инициирования от 110 кДж/моль для гидропероксида кумола до 87 кДж/моль при использовании изученной системы обусловлено участием мономера в предварительном комплексобразовании, облегчающем образование свободных радикалов.

Ключевые слова: ацетилацетонат меди(II), стирол, гидропероксид кумола.

β -дикетонаты d-металлов по сравнению с другими комплексными соединениями привлекают внимание исследователей своей способностью выступать в роли, как катализаторов, так и инициаторов различных химических реакций [1].

Особый интерес в этом плане вызывают реакции между пероксидами и β -дикетонатами металлов [2, 3] для стимулирования полимеризации в относительно мягких условиях. Необходимость совершенствования инициирующих систем предопределила наш интерес к изучению процессов разложения третичных гидропероксидов в среде мономера при полимеризации виниловых мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов.

Задача данной работы состояла в изучении кинетики полимеризации стирола, инициированной системой на основе гидропероксида кумола с использованием незначительных количеств ацетилацетоната меди.

Объекты и методы исследования

Мономер. Мономером служил стирол. Очистку технического стирола проводили согласно методике [4, 5]. Высушенный над хлористым кальцием стирол подвергали вакуумной перегонке с применением ректификационной колонки в атмосфере азота при 10–15 мм. рт. ст. и температуре 313–318 К.

Инициатор. В качестве инициатора использовали гидропероксид кумола [ГПК], который очищали согласно методике [6]. Концентрацию ГПК определяли йодометрическим методом. Содержание основного продукта составляло 98,2%. Константы стирола ($n_D^{20} = 1,5465$; $d_4^{20} = 0,9062$ г/см³) и гидропероксида кумола ($n_D^{20} = 1,5250$, $d_4^{20} = 1,0612$ г/см³) соответствовали литературным данным [7].

Ацетилацетонат меди(II). Синтез ацетилацетоната меди(II) [Cu(acac)₂] проводили по методике, описанной в [8]. Комплекс прекристаллизовывали из смеси гексан — хлороформ и выдерживали при пониженном давлении и температуре 70 — 80 °С. Результаты элементного анализа (в %): С — 45,92 (теорет. 45,89), Cu — 24,35 (теорет. 24,45), Н — 5,41 (теорет. 5,39).

Метод дилатометрии. Кинетику полимеризации стирола в массе, инициированной ГПК в присутствии Cu(acac)₂, изучали методом дилатометрии. Конверсию превращения мономера в полимер рассчитывали по формуле:

$$S = \Delta V \cdot 100 / g(1/d_m - 1/d_p),$$

S — конверсия мономера, %

ΔV — изменение объема в полимеризационной среде, см³

g — масса мономера, г

$1/d_m$ — $1/d_p$ — плотность мономера и полимера соответственно при температуре полимеризации.

По значениям конверсии во времени строили кинетические кривые $S = f(t)$ и по тангенсу угла их наклона на начальной стадии рассчитывали скорость полимеризации при соответствующих условиях.

Метод вискозиметрии. Молекулярные массы полимеров определяли с помощью экспресс-метода — вискозиметрии. Образцы полимеров были высажены этиловым спиртом при достижении 10 % конверсии из бензольных растворов, дважды переосаждены и высушены в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Вязкость бензольных растворов полимеров измеряли вискозиметром Оствальда с внутренним разбавлением. Молекулярные массы полимеров рассчитывали по уравнению Марка — Хаувинка — Штаудингера $\eta = kM^\alpha$, где η — характеристическая вязкость, k и α — константы равные $1,23 \cdot 10^{-4}$ и 0,66 соответственно для системы полистирол — бензол при $T = 398$ К.

Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния ацетилацетоната меди(II) на процесс разложения гидропероксида кумола в условиях полимеризующегося мономера была изучена кинетика полимеризации стирола, инициированной ГПК и системой ГПК — Cu(acac)₂.

Содержание ГПК составляло $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Cu(acac)₂ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На рис. 1 приведены кинетические кривые $S = f(t)$, полученные при температуре 343 К.

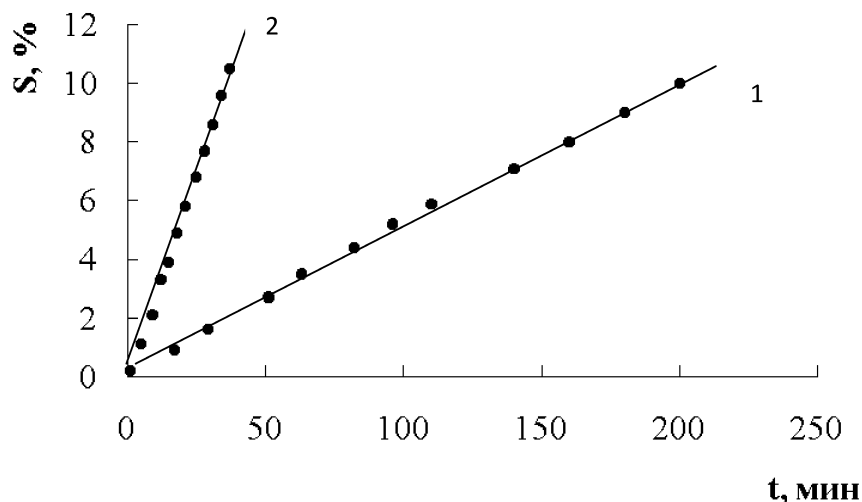


Рис. 1 Кинетические кривые полимеризации стирола (инициатор ГПК(1) и система ГПК — Cu(асас)₂ (2)).
 [ГПК] = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [Cu(асас)₂] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T = 343 К.
 $V_{\text{пол}(1)} = 0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, $V_{\text{пол}(2)} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с

Из рис. 1 видно, что совместное применение незначительных количеств Cu(асас)₂ с ГПК существенно увеличивает скорость полимеризации стирола.

Известно, что β-дикетонаты металлов могут выступать не только в роли активаторов разложения гидропероксидов, но также и быть источником свободных радикалов [1]. Поэтому представляло интерес выяснить вклад иницирующего влияния компонентов на кинетику полимеризации при их раздельном и совместном применении.

Для сравнительной оценки иницирующей активности исследуемых объектов в табл. 1 помещены значения скоростей иницирования, рассчитанные из формулы $V_{\text{пол}} = K \cdot V_{\text{ин}}^{1/2} [M]$, выведенной с учетом обрыва цепей при полимеризации стирола преимущественно по рекомбинационному механизму.

Исходя из анализа данных табл. 1 видно, что значения скоростей полимеризации стирола в присутствии системы ГПК — Cu(асас)₂ не являются аддитивными величинами, полученными при использовании отдельных компонентов системы, а также термополимеризации, во всем интервале температур. Этот факт указывает на то, что система ГПК — Cu(асас)₂ обладает более высокой иницирующей активностью, чем ее компоненты.

На основе аррениусовской зависимости были рассчитаны значения эффективной энергии активации иницирования полимеризации при использовании ГПК, ГПК — Cu(асас)₂. Сравнительный анализ полученных данных свидетельствует о снижении энергии активации от 110 кДж/моль в случае ГПК до 87 кДж/моль — при применении системы ГПК — Cu(асас)₂.

В табл. 1 приведены значения скоростей полимеризации стирола, обеспечиваемых ГПК, $\text{Cu}(\text{асас})_2$ и системой ГПК — $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в температурном диапазоне 333–363 К.

Для сравнения влияния $\text{Cu}(\text{асас})_2$ на разложение пероксидов разной природы исследовано взаимодействие ацетилацетоната меди с симметричными диацильными пероксидами, в частности с пероксидом бензоила, при том же мольном соотношении 1:100. Показано, что система пероксид бензоила — ацетилацетонат меди(II) не оказывает влияние на кинетику полимеризации стирола. По-видимому, полярность молекул пероксида, является одним из факторов, ответственных за формирование иницирующей системы, способной генерировать свободные радикалы.

Таблица 1

Результаты изучения полимеризации стирола, иницируемой ГПК, $\text{Cu}(\text{асас})_2$ и системой ГПК — $\text{Cu}(\text{асас})_2$ $[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Cu}(\text{асас})_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Т, К	Термо полимеризация		ГПК		$\text{Cu}(\text{асас})_2$		ГПК — $\text{Cu}(\text{асас})_2$	
	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^8$, моль/л·с	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^7$, моль/л·с	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^7$, моль/л·с	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$V_{\text{иниц.}} \cdot 10^6$, моль/л·с
333	0,01	0,04	0,3	0,4	0,3	0,34	1,7	1,0
343	0,06	0,07	0,7	0,8	0,5	0,6	4,0	3,5
353	0,15	0,30	1,4	2,4	1,9	4,4	7,0	6,0
363	0,30	0,60	3,0	4,6	2,7	4,6	14,0	12,4
$E_{\text{пол.}}$, кДж/моль	120		80		73		60	
$E_{\text{иниц.}}$, кДж/моль	160		110		91		87	

Для получения дополнительной информации о механизме взаимодействия ацетилацетоната меди(II) с гидропероксидом кумола в ходе полимеризации стирола методом Вант-Гоффа были определены значения порядка реакции по компонентам иницирующей системы.

Порядок реакции по гидропероксиду кумола рассчитывали исходя из зависимости полимеризации стирола от концентрации инициатора в диапазоне 0,01–0,22 моль/л при постоянном содержании ацетилацетоната меди(II) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2, кривая 1). Было установлено, что порядок реакции по гидропероксиду является величиной, значение которой 0,5, наблюдается лишь в определенной области концентраций $(3,70\text{--}8,25) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Такой же порядок наблюдается при индивидуальном применении ГПК для иницирования радикальной полимеризации (рис. 2, кривая. 2).

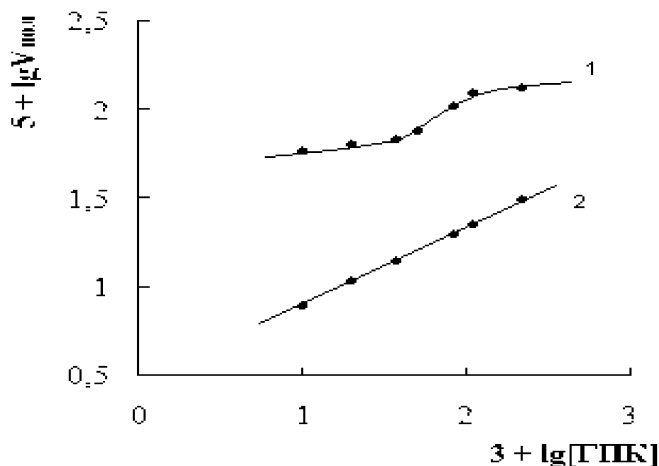


Рис. 2. Логарифмическая кривая $\lg V_{\text{пол}} = f(\lg [\text{Cu}(\text{acac})_2])$ при полимеризации стирола.

$[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л = const; $T = 353$ К;

1 — $[\text{ГПК}] = 0,01-0,22$ моль/л, 2 — $[\text{ГПК}] = 0,01-0,22$ моль/л

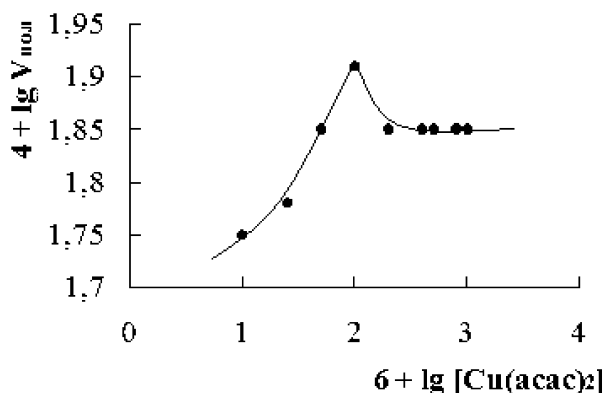


Рис 3. Логарифмическая анаморфоза $\lg V_{\text{пол}} = f(\lg [\text{ГПК}])$ при полимеризации стирола.

$[\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л = const, $[\text{Cu}(\text{acac})_2] = (0,1-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 353$ К

При содержании ГПК $(1,0-3,7) \cdot 10^{-2}$ моль/л порядок по инициатору составляет 0,1, а выше $8,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость полимеризации стирола не зависит от концентрации ГПК и порядок становится нулевым.

При определении порядка реакции по ацетилацетонату Cu(II) было обнаружено, что логарифмическая анаморфоза (рис. 3) имеет сложный характер в области концентраций $(0,1-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Порядок по $\text{Cu}(\text{acac})_2$ равен 0,22 в области $(0,1-1) \cdot 10^{-4}$ моль/л и становится нулевым в области $(2,0-10,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л, т.е. скорость полимеризации стирола практически не зависит от содержания $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в реакционной системе.

Дробные порядки по компонентам иницирующей системы указывают, во-первых, на цепной механизм, а во-вторых, на наличие комплексообразования между инициатором и катализатором, которое способствует возникновению свободных радикалов. Исходя из рис. 2 и 3, следует, что обеспечить оптимальные условия полимеризации стирола можно только при определенном соотношении инициатора и катализатора.

С целью проверки участия в комплексообразовании не только инициатора и катализатора, но и мономера, в среде которого осуществляется полимеризация, была изучена кинетика полимеризации стирола в растворе этилбензола, иницированной системой ГПК — $\text{Cu}(\text{асас})_2$. Установлено, что в области концентраций мономера 3,5–7,0 моль/л порядок реакции по нему составляет 1,4.

Наряду с этим, удалось обнаружить экспериментально, что разложение ГПК в присутствии $\text{Cu}(\text{асас})_2$ не происходит, в то время как при добавлении незначительного количества стирола начинается процесс активного разложения ГПК. Эти факты подтверждают участие мономера в реакции разложения ГПК по радикальному механизму.

Таким образом, из кинетических данных для иницирующей системы ГПК — $\text{Cu}(\text{асас})_2$ при оптимальных условиях получено следующее уравнение скорости полимеризации: $V_{\text{пол}} = K \cdot [\text{Cu}(\text{асас})_2]^{0,2} \cdot [\text{ГПК}]^{0,5} \cdot [\text{Ст}]^{1,4}$

Изучение кинетики полимеризации стирола в зависимости от концентрации ацетилацетоната меди(II) в диапазоне $(0,25\text{--}2,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре 353К позволило обнаружить (рис. 4), что вид кривых $S = f(t)$ в значительной мере определяется содержанием инициатора в мономере.

Результаты, связанные с расчетом скорости на различных стадиях процесса в зависимости от содержания $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в реакционной системе, представлены в табл. 2.

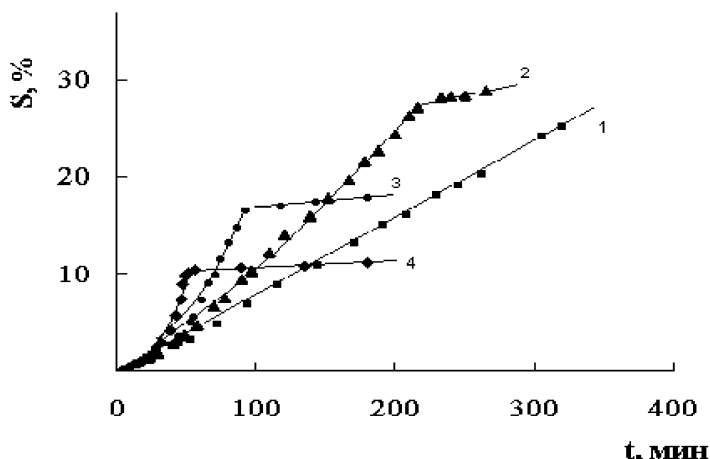


Рис. 4. Влияние концентрации ацетилацетоната меди на кинетику полимеризации стирола при температуре 353 К:

- | | |
|---|--|
| 1 — $[\text{Cu}(\text{асас})_2] = 0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; | 3 — $[\text{Cu}(\text{асас})_2] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; |
| 2 — $[\text{Cu}(\text{асас})_2] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; | 4 — $[\text{Cu}(\text{асас})_2] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л |

На начальном участке кривой $S=f(t)$ (до 2–3% конверсии) при концентрации Cu(асас)_2 равной $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость полимеризации в 5 раз больше, чем скорость термополимеризации. С увеличением содержания Cu(асас)_2 от $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л начальная скорость полимеризации стирола незначительно повышается от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, а затем существенно возрастает. Следует отметить, что ход кинетических кривых (рис. 4, кривые 2, 3, 4) существенно меняется в зависимости от содержания Cu(асас)_2 : с ростом его концентрации максимальная скорость достигается быстрее, но при более низких степенях конверсии.

Визуально наблюдается постепенный переход окраски полимеризационной системы на различных этапах иницирования от светло-голубого до желто-зеленого, а затем к лимонному, что указывает на сложный характер взаимопревращений Cu(асас)_2 , обусловленный, вероятно, изменением валентного состояния иона меди.

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации ацетилацетоната меди (II). $T = 353 \text{ K}$.

$[\text{Cu(асас)}_2] \cdot 10^3$, моль/л	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с (на различных участках)		
	I уч.	II уч.	III уч.
0	0,2	—	—
0,25	1,0	1,7	—
0,50	1,1	1,9	0,24
1,00	1,2	4,1	0,18
2,00	1,3	6,8	0,10

Увеличение скорости полимеризации стирола с повышением концентрации ацетилацетоната меди и дальнейшее торможение процесса, по-видимому, может быть объяснено, с одной стороны индуцированным разложением комплекса, а, с другой — появлением ингибирующего эффекта в результате обрыва цепей на нем при больших концентрациях. Последнее заключение подтверждается тем, что в диапазоне $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость полимеризации на последней стадии близка к скорости термополимеризации стирола, а при содержании Cu(асас)_2 $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л — ниже ее в 2 раза и коррелирует с данными [9] о том, что ацетилацетонаты металлов могут выступать не только в роли инициаторов, но и ингибиторов, в зависимости от их содержания в полимеризационной системе.

Совокупность данных, полученных при определении молекулярных масс полимеров, синтезированных в присутствии ГПК, Cu(асас)_2 и ГПК — Cu(асас)_2 , приведена в табл. 3.

Таблица 3

**Сравнительная оценка молекулярных масс полимеров, полученных
в присутствии ГПК, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и системы ГПК— $\text{Cu}(\text{acac})_2$**

$$[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, [\text{ГПК}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, T_{\text{пол}} = 353 \text{ К}$$

Иницирующая система	$V_{\text{пол.}} \cdot 10^4$, моль/л·с	$M \cdot 10^{-3}$
ГПК	1,4	330
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	1,9	230
ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$	7,0	90

Из нее следует, что $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), обеспечивает более высокую скорость полимеризации, чем индивидуальный ГПК ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и позволяет получать полимер с относительно высокой молекулярной массой. Это объясняется тем, что система ГПК — $\text{Cu}(\text{acac})_2$ более активно генерирует свободные радикалы, чем отдельные инициаторы ГПК и $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Уменьшение молекулярных масс полимеров находится в антибатной зависимости от скорости полимеризации, что является подтверждением радикального механизма иницирования полимеризационного процесса $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и ГПК— $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Литература

1. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. — К., Наукова думка, 1983. — 128 с.
2. Аль Садик Абдалла Альмосрати. Иницирование полимеризации виниловых мономеров системами на основе третичных гидропероксидов и ацетилацетонатов марганца и кобальта: Дис... канд. хим. наук. — Одесса, 1995. — 179 с.
3. Грекова А. В., Скрыпник Л. В. Особенности кинетики полимеризации стирола, инициированной системой гидропероксид кумола — ацетилацетонат меди (II) // VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. — Дніпропетровськ, 2009 — С. 130.
4. Уоллинг И. Свободные радикалы в растворе: Перев. с англ. — М.: ИЛ, 1961. — 154 с.
5. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. — К.: Вища школа, 1987. — 160 с.
6. Вацулик П. Химия полимеров: Пер. с англ. Т 1. — М.: ИЛ, 1960. — 738 с.
7. Карножицкий В. В. Органические перекиси / Под ред. А. Н. Несмеянова — М.: Изд-во ин. лит-ры, 1961. — 154 с.
8. Гусева Г. Б., Антина Е. В., Березин М. Б. и др. Энтальпии растворения ацетилацетонатов кобальта(II) и меди(II) в органических растворителях. // Журн. физ. хим. — 2005. — Т. 79, № 6. — С.1048–1051.
9. Бемфорд К. Металлорганические производные переходных металлов как инициаторы свободнорадикальной полимеризации. // В кн.: Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров. — М.: Мир, 1977. — С. 114–135.

А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Л. В. Скрипник

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

ОСОБЛИВОСТІ ІНІЦЮВАННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ, ІНІЦІЙОВАНОЇ ГІДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА В ПРИСУТНОСТІ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ МІДІ(II)

Резюме

Вивчена кінетика блочної полімеризації стиролу ініційованої гідропероксидом кумола, ацетилацетонатом міді(II) і системою гідропероксид кумола — ацетилацетонат міді(II) в температурному діапазоні 333–363 К. Визначені кінетичні параметри полімеризаційного процесу. Показано, що система гідропероксид кумола — ацетилацетонат міді(II) здатна ініціювати в 5–6 разів ефективніше в порівнянні із застосуванням її окремих компонентів. Отримані дані свідчать, що зниження енергії активації ініціювання від 110 кДж/моль для гідропероксиду кумолу до 87 кДж/моль при використанні дослідженої системи, може бути обґрунтовано участю мономера в комплексоутворенні, що сприяє виникненню вільних радикалів.

Ключові слова: ацетилацетонат міді(II), стирол, гідропероксид кумола.

A. V. Grekova, P. A. Ivanchenko, I. I. Seifullina, L. V. Skrypnik

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

FEATURES OF INITIATION OF STYRENE POLYMERIZATION BY CUMENE HYDROPEROXIDE IN PRESENCE OF ACETYLACETONATE OF COPPER(II)

Kinetics of sectional styrene polymerization initiated by cumene hydroperoxide, acetylacetonate of copper(II) and by the system of cumene hydroperoxide — acetylacetonate of copper(II) in a temperature range 333–363 K is studied. Kinetic parameters of polymerization process are determined. It is shown, that system of cumene hydroperoxide — acetylacetonate of copper(II) is in 5-6 times more effective on the initiating ability comparatively to application of its individual components. From findings ensues that decline of energy of activating of initiation from 110 kJ/mol to 87 kJ/mol for cumene hydroperoxide at the use of the studied system is caused with participating of monomer in preliminary complexation facilitating formation of free radicals.

Key words: acetylacetonate of copper(II), styrene, cumene hydroperoxide.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

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

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

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

1.3. Мови видання — українська, російська, англійська.

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

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

2. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку.

3. Експертний висновок.

4. Відомості про авторів.

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

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ — ОBOB’ЯЗKOBІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

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

2.5. Висновки (у разі необхідності).

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

2.7. Ключові слова (до п’яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISY. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОBOB’ЯЗKOBИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

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

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

1. УДК — зліва.

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

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

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

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

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

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

8. Далі йде текст статті і список літератури.

9. Резюме 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 абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

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

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

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері. 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 підрисуючих підписів.

При об'єднанні декількох рисунків або 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 посилається 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. *Organic Analysis* / I. L. Yungnickel, E. D. Peter, A. Polgar, E. T. Weiss. — Vol. 1. — New York, 1953. — P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

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

Збірки

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

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

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

Автореферати дисертацій

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

Депоновані наукові роботи

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

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

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

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

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

Згідно додатку до постанови президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 1-05/1 збірник наукових праць “Вісник Одеського національного університету. Серія хімія” входить до переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

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

Наукове видання

Odesa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

•

Том 14 • Випуск 3—4 • 2009

Хімія

Науковий журнал

Українською, російською та англійською мовами

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

Підписано до друку 29.05.2009. Формат 70х108/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Шкільна». Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12,25.
Тираж 100 прим. Вид. № 138. Зам. № 331.

Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-24-26, 33-07-17, 37-14-25
www.astroprint.odessa.ua; www.fotoalbom-odessa.com
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.